



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENG. DE ALIMENTOS
DEPTO. DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO DE MILHO (*Zea mays*, L.) POR ULTRAFILTRAÇÃO.

MÁRCIA PEREIRA DE SOUZA
Engenheira de Alimentos

PROF. DR. LUIZ ANTONIO VIOTTO
Orientador

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

Campinas/SP
Abril 2004

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

So89d Souza, Márcia Pereira de
Degomagem de miscela de óleo de milho (*Zea mays* L.) por
ultrafiltração / Márcia Pereira de Souza. – Campinas, SP: [s.n.],
2004.

Orientador: Luiz Antonio Viotto
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Ultrafiltração. 2.Óleo de milho. 3.Membranas (Tecnologia).
4.Fosfolipídio. I.Viotto, Luiz Antonio. II.Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

Banca Examinadora

Dr. Luiz Antonio Viotto
(Orientador)

Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Membro)

Dr. Antônio José Meireles
(Membro)

Dra. Leila Peres
(Membro)

“Tudo posso n’Aquele que me fortalece.”

(Fl 4, 13)

*Dedico este trabalho as minhas
“amigas-irmãs” Lucielen, Veridiana
e Tatiane, pelo apoio e amizade no
momento mais necessário. Sem vocês,
eu não estaria aqui!*

Agradecimentos

A Deus por Sua presença constante e pela perseverança e força em realizar meu sonho.

Agradeço ao meu pai Feijó (Tata) pelo apoio e interesse, à minha mãe Antonieta pela dedicação e orações imprescindíveis para a minha calma na realização deste trabalho e à minha amada irmã Cíntia pela sua amizade e compreensão. Às minhas tias Marina e Leozina pelo carinho a mim dedicado.

Agradeço de forma muito especial ao meu orientador Luiz Antonio Viotto, que hoje é meu amigo. Obrigada pela sua paciência, compreensão, carinho, amizade e confiança depositados em mim.

À Prof.^a Lireny que sempre me incentivou, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e também pelas suas valiosas sugestões dadas durante a realização deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora, Prof. Antonio José e Prof.^a Leila pelas críticas e sugestões tão importantes para o enriquecimento deste trabalho e do meu conhecimento.

Aos técnicos, estagiárias e funcionários do Laboratório de Óleos e Gorduras em especial ao Renato, Hector, Fabiana, Alaíde e Camila, pela disponibilidade em ajudar e pela receptividade em me acolher.

Aos amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras especialmente a Marinalda, Bei, Juliana e Ana Paula pelo incentivo, força e acolhida tão importantes para a execução deste trabalho.

Aos amigos Lucielen, Veri, Flávio, Tati, Hélio, Bia, Machadinho, Camila, Otávio, Chris, Rodi, Cíntia, Lineu e Paulinho, por serem a minha família aqui em Campinas.

À minha amiga de infância e colega de graduação Lucinha, que apesar da distância sempre me incentivou e me deu forças para concluir esta etapa de uma forma feliz.

A todos alunos de TA-837 (2º semestre de 2003) pela oportunidade de me ensinar a aprender com vocês e pelo carinho oferecido por esta turma tão querida e inesquecível.

Agradeço aos colegas da FEA Olga, Chiquinho, Luciana, Jaqueline, Maristela Fabio e Ângela pela convivência e pelos momentos de descontração.

A Netzsch do Brasil, especialmente ao Mauricio e Idemilson, pela concessão da membrana e empenho em ver este trabalho concretizado.

A Kowalski Alimentos Ltda., por sua disponibilidade em fornecer o óleo de milho utilizado no trabalho.

A Unicamp, em especial a Faculdade de Engenharia de Alimentos pelas facilidades recebidas.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

A todos que de uma forma ou de outra, contribuíram e incentivaram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xiii
RESUMO	xvi
SUMMARY	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ÓLEO DE MILHO	4
3.1.1 Processamento do Óleo de Milho	7
3.1.1.1 Refino Químico	9
3.1.1.2 Refino Físico	10
3.2 SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	10
3.2.1 Fluxo de Permeado	13
3.2.2 Modelo da Resistência em Série	15
3.3 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS	16
3.3.1 Degomagem	19
3.3.2 Remoção de Ceras	24
3.3.3 Remoção de Pigmentos	25
3.3.4 Recuperação de Solvente	26
3.3.5 Separação de Ácidos Graxos	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 MATÉRIA-PRIMA	29
4.2 EQUIPAMENTOS	29
4.2.1 Equipamento Utilizados nos Ensaio de Ultrafiltração	29
4.2.2 Equipamentos Utilizados nas Determinações Analíticas	32

4.3	METODOLOGIA	32
4.3.1	Condicionamento da Membrana	32
4.3.2	Experimentos de Ultrafiltração de Miscela de óleo Bruto de Milho	33
4.3.2.1	Limpeza das Membranas	36
4.3.3	Análises Físico-químicas	36
4.3.4	Parâmetros de Desempenho da Membrana	37
4.3.5	Planejamento Experimental e Análise dos Resultados	38
4.3.6	Procedimento de Cálculos para o Modelo de Resistências em Série	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	PROPRIEDADES DAS MICELAS	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA	42
5.3	EFEITO DA TEMPERATURA NA DEGOMAGEM	44
5.4	EFEITO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO NA DEGOMAGEM	47
5.5	ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DA MISCELA NA DEGOMAGEM	50
5.6	CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO NA DEGOMAGEM	52
5.6.1	Modelo da Resistência em Série	59
5.7	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	61
5.7.1	Planejamento Completo para a Resposta Fluxo de ermeado	61
5.7.2	Planejamento Completo para a Resposta Retenção de Fósforo	65
5.8	CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO BRUTO DE MILHO PROCESSADO POR MEMBRANA	72
5.8.1	Variação de Cor	72
5.8.2	Ceras	73
6	CONCLUSÕES	74
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma de processamento de óleo de milho, onde as etapas pontilhadas são opcionais. Fonte: HUI, 1996.	8
Figura 3.2: Efeito da polarização da concentração. Fonte : Gekas, <i>et al.</i> (1998).	13
Figura 3.3: Estágios do declínio do fluxo de permeado durante a ultrafiltração. Fonte: Marshall & Daufin (1995).	14
Figura 4.1: Esquema da unidade piloto de ultrafiltração utilizada (TQ=tanque de alimentação, BB=bomba de deslocamento positivo, M=manômetro, Ba=bombona, BL=balança, T=termômetro, V1,V2, V3=válvulas borboletas, VD=válvula diafragma).	31
Figura 4.2: Fotografia da unidade piloto de ultrafiltração utilizada.	31
Figura 5.1: Fluxo de hexano em função da temperatura a 0,5 bar e 1,7 m/s.	43
Figura 5.2: Fluxo de permeado da miscela de 35% de óleo processado a 1,5 bar, 2,4m/s.	44
Figura 5.3: Efeito da temperatura sobre o teor de fósforo dos permeados, da miscela com 35% de óleo processada a 1,5 bar e 2,4 m/s até Fc de 4.	46
Figura 5.4: Composição mássica dos permeados e retentados processados a 1,5 bar, 2,4 m/s e 35% de óleo na miscela até Fc 4 em diferentes temperaturas de processo.	46
Figura 5.5: Fluxo de permeado do Experimento A obtido a 0,5 bar através, 1,2 m/s e 30% de óleo na miscela.	47
Figura 5.6: Fluxo de permeado obtido a 0,5 bar através do Experimento A, 1,2 m/s e 30% de óleo na miscela e do Experimento B, 2,4 m/s e 35% em diferentes fatores de concentração.	48
Figura 5.7: Teor de fósforo nos permeados processados a 0,5 bar do Experimento A, 1,2m/s e 30% de óleo na miscela.	49
Figura 5.8: Porcentagem de óleo e hexano nos permeados e retentados processados a 0,5 bar, 2,4 m/s, 35% de óleo na miscela (experimento B) em diferentes fatores de concentração.	50

Figura 5.9: Porcentagem de Óleo nos permeados e retentados processados segundo o planejamento experimental.	52
Figura 5.10: Fluxo de permeado a pressão transmembrana de 1,0 bar, velocidade tangencial de 1,9 m/s e concentração de óleo na miscela de 30% na temperatura de 40°C.	53
Figura 5.11: Fluxo de permeado a 0,5 bar de pressão transmembrana na temperatura de 40°C	54
Figura 5.12: Fluxo de permeado a 1,5 bar de pressão transmembrana na temperatura de 40°C.	56
Figura 5.13: Curvas de permeação na temperatura de 40°C e 25% de óleo na miscela.	57
Figura 5.14: Fluxo de permeado a 35% de óleo na miscela na temperatura de 40°C.	58
Figura 5.16: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.	65
Figura 5.17: Gráfico Pareto para os efeitos das variáveis.	68
Figura 5.18: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis % óleo na miscela e velocidade.	70
Figura 5.19: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis % óleo na miscela e pressão transmembrana.	70
Figura 5.20: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis velocidade e pressão transmembrana.	71
Figura 5.21: Fotografia do óleo bruto de milho e do óleo bruto de milho processado por ultrafiltração.	72
Figura 5.22: Fotografia do óleo bruto centrifugado após o teste de frio.	73
Figura 5.23: Fotografia das ceras obtidas através do óleo bruto processado por ultrafiltração e centrifugado após o teste de frio.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Produção de milho no Brasil	4
Tabela 3.2: Composição em ácidos graxos do óleo de milho.	6
Tabela 3.3: Fluxos de permeado encontrados na literatura para o refino de óleos vegetais	18
Tabela 3.4: Clarificação de óleo de soja em membrana cerâmica e PS.	19
Tabela 4.1: Variáveis estudadas no planejamento experimental completo com seus níveis reais e codificados. (PTM = pressão transmembrana; Velocidade = velocidade tangencial de escoamento; % óleo = porcentagem de óleo na miscela).	38
Tabela 4.2: Níveis utilizados, para cada ensaio, no planejamento experimental. (PTM = pressão transmembrana; Velocidade = velocidade tangencial de escoamento; % de óleo = porcentagem de óleo na miscela).	39
Tabela 5.1: Propriedades físicas das misturas de alimentação.	41
Tabela 5.2: Propriedades físicas dos retentados e permeados a Fc 4.	42
Tabela 5.3: Composição mássica dos permeados e retentados.	51
Tabela 5.4: Número de Reynolds para cada experimento.	55
Tabela 5.5: Valores de fluxo para o cálculo das resistências.	59
Tabela 5.6: Valores de resistências para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho.	60
Tabela 5.7: Matriz codificada do planejamento experimental 2^3 com a resposta de fluxo de permeado (J) a Fc de 4.	61
Tabela 5.8: Análise Estatística para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.	62
Tabela 5.9: Tabela de ANOVA, para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.	64
Tabela 5.10: Matriz codificada do planejamento experimental 2^3 com as resposta de Retenção de fósforo.	66

Tabela 5.11: Análise Estatística para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta porcentagem de retenção de fósforo. _____67

Tabela 5.12: Tabela de ANOVA, para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo. _____69

Tabela 5.12: Variação de cor Lovibond do óleo de milho processado por ultrafiltração (Y = amarelo, R = vermelho). _____72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

A	área de permeação [m ²]
AGL	ácidos graxos livres
B	coeficiente de permeabilidade
Ba	bombona
BB	bomba de deslocamento positivo
BL	balança
C _{alim}	concentração de fósforo na alimentação [mg.kg ⁻¹]
C _b	concentração da alimentação
C _i	concentração na corrente de alimentação
C _m	concentração da camada gel polarizada
C _p	concentração do permeado
C _{Rf}	concentração de cor final no retentado
C _{Ri}	concentração de cor inicial no retentado
D	coeficiente de difusão
Da	Dalton
d _p	diâmetro do poro [m]
F _c	fator de concentração
GL	graus de liberdade
J	fluxo de permeado [kg/m ² .h]
J ₀	fluxo inicial da membrana [kg/m ² .h]
J _c	fluxo dos componentes que formam a camada gel polarizada [kg/m ² .h]
k _c	constante cinética do modelo
M	manômetro (Figura 4.1)

M	membrana (Figura 3.2)
M_{ac}	massa de permeado acumulada [kg]
MF	microfiltração
MQ	média quadrática
N	número de poros
NF	nanofiltração
OI	osmose inversa
PC	fosfatidilcolina
P_E	pressão de entrada da membrana [bar]
PES	polietersulfona
PES	polietersulfona
P_f	massa final de retentado [kg]
P_i	massa da miscela de alimentação [kg]
PI	poliimida
PS	polisulfona
P_s	pressão de saída da membrana [bar]
PTM	pressão transmembrana [bar]
$PTM_{Cod.}$	pressão transmembrana codificada
PVDF	polifluoreto de vinilideno
PVP	polivinilpirrolidona
R_F	resistência do “fouling”
R_M	resistência intrínseca da membrana
R_P	resistência da camada gel polarizada
R_T	resistência total
SQ	soma quadrática

T	temperatura [°C]
t	tempo [h]
T	termômetro (Figura 4.1)
TQ	tanque de alimentação
UF	ultrafiltração
v	velocidade [m/s]
V*	volume de permeado por unidade de área da membrana [m ³ /m ²]
V1, V2, V3	válvulas borboletas
V _{Cod.}	velocidade codificada
VD	válvula diafragma
W _f	massa do retentado final
W _i	massa do retentado inicial
%Óleo _{Cod.}	porcentagem de óleo codificada
%R	porcentagem de retenção de fósforo
θ	fração de sólidos (eq. 4.2)
ρ	massa específica
ε	porosidade (eq. 3.1)
μ	viscosidade [cP]
μ _h	viscosidade do hexano puro [cP]
Δx	espessura da membrana [m]

RESUMO

O óleo bruto de milho possui substâncias indesejáveis que afetam a qualidade do produto final, estando entre elas estão os fosfolipídios, os pigmentos, as ceras e os ácidos graxos livres, sendo que algumas delas podem ser separadas, pelo menos parcialmente, por ultrafiltração. Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos aplicando esta tecnologia na degomagem de óleos vegetais, retirada de fosfolipídios, com razoável sucesso em relação à retenção porém nem sempre com bom fluxo de permeado. Desta forma os processos de separação por membranas apresentam-se como uma alternativa tecnológica de grande interesse uma vez que esta é considerada uma tecnologia limpa.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização da ultrafiltração (UF), para degomagem da miscela de óleo bruto de milho, através uma membrana cerâmica multicanal (19) de alumina, diâmetro de poro de 0,05 microns, área de permeação de 0,2 m². Foi verificado o efeito da temperatura e estudada a influência da pressão transmembrana, da velocidade tangencial e da porcentagem de óleo na miscela através de um planejamento experimental completo 2³, cujas respostas foram a retenção de fósforo e o fluxo de permeado.

Foi observada uma alta repetibilidade dos ensaios de UF e os fluxos de permeado com o fator de concentração (Fc) de 4 variaram entre 40 e 120 kg/hm², valores estes expressivos e ainda não encontrados na literatura. A temperatura melhorou o fluxo de permeado entretanto diminuiu muito pouco a retenção de fósforo. Foi verificada uma grande influência negativa da porcentagem de óleo na miscela seguida pela influência positiva da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado. A pressão transmembrana não interferiu significativamente. Quanto à retenção de fósforo, esta foi superior a 65% chegando a 93,5 %, resultando num teor de fósforo entre 22 e 124 mg.Kg⁻¹ para o óleo permeado a Fc 4. Também foi verificado que a pressão transmembrana e a porcentagem de óleo na miscela exerceram um efeito positivo sobre a porcentagem de retenção, enquanto a velocidade tangencial de escoamento apresentou uma influência negativa.

PALAVRAS CHAVE: Ultrafiltração, óleo de milho, degomagem, membranas, miscela, fosfolipídios.

SUMMARY

Crude corn oil possess undesirable substances that affect the quality of the final product, among them are phospholipids, pigments, waxes and free fatty acids, Where some of them can be separate, at least partially, through ultrafiltration. Some works have been developed applying this technology in degumming of vegetable oils, and removal of phospholipids, with reasonable success related to retention although not always with a good permeate flux. In this way the membrane separation processes present themselves as a technological alternative of great interest once this is considered a clean technology.

So the goal of this work was to evaluate the usage of ultrafiltration (UF), for the degumming of crude corn oil micelle, through a multichannel (19) alumina ceramic membrane, pore diameter 0.05 microns and penetration area of 0.2 m². The temperature effect was verified, the transmembrane pressure influence, tangential velocity and the percentage of oil in the micelle were studied through a complete experimental design 2³, which responses were the retention of phosphorous and permeate flux.

A high UF assays repeatability was observed and the permeate fluxes with a concentration factor (FC) of 4 varied between 40 and 120 kg/hm², expressive and not yet found on the literature values. The temperature has improved the permeate flux although it has decreased very little the phosphorous retention. It was verified a great negative influence of the micelle oil percentage followed by the positive influence of the tangential velocity over the permeate flux. The transmembrane pressure has not significantly interfered. While the phosphorous retention was superior to 65% reaching 93.5%, resulting in a phosphorous content between 22 and 124 mg.Kg⁻¹ for the permeate oil FC 4. It was also verified that the transmembrane pressure and the micelle oil percentage exercised a positive effect upon the retention percentage, whereas the outflow tangential velocity presented a negative influence.

KEY WORDS: Ultrafiltration, corn oil, degumming, membranes, micella, phospholipids.

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras vegetais são amplamente disponíveis porém, raramente o óleo bruto pode ser imediatamente utilizado após a etapa de extração e normalmente necessita de um processamento extensivo antes de ser comercializado. Este processamento tem a finalidade de melhorar a aparência, odor e sabor pela remoção de alguns componentes do óleo bruto (ROHR, 1981).

O processo de degomagem utilizando a tecnologia de membranas é considerado extraordinariamente simples (SUBRAMANIAN, *et al.*, 1999). Desta forma esta técnica apresenta-se como uma alternativa tecnológica interessante para substituir total ou parcialmente as etapas do refino tradicional de óleos vegetais, permitindo a retenção de nutrientes e a retirada de outros compostos indesejáveis (PAGLIERO, C. *et al.* 2003; CHERYAN, 1998). Portanto, o interesse na aplicação de membranas no processamento de óleos e gorduras tem crescido muito nos últimos anos porque pode tornar o processo menos dispendioso, tecnologicamente superior, além de preservar as características nutricionais da matéria prima, com a vantagem de diminuir o consumo de produtos químicos e de água, além da redução de carga de efluentes (SNAPE & NAKAJIMA, 1996).

Adicionalmente o consumo global de energia do processo convencional de extração e refino de óleos vegetais é muito elevado. Desta forma a substituição do processo tradicional pela tecnologia de membranas poderia, por exemplo, acarretar nos Estados Unidos uma economia de 15 a 21 trilhões Btu/ano correspondente ao refino de óleo e 2 trilhões Btu/ano somente em relação à etapa de recuperação do solvente. Como consequência haveria um lucro devido a menor perda de óleo neutro e economia na aquisição de insumos, tal como a terra clarificante (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

Triglicerídeos e fosfolipídios têm massas moleculares semelhantes, em torno de 900 Da, apresentando, teoricamente, dificuldades de separação utilizando tecnologia de membranas. Por outro lado os fosfolipídios são surfactantes naturais, podendo formar micelas tanto em meio hidrofóbico como hidrofílico. Em meio não aquoso as micelas

formadas são reversas ou inversas, isto é com a parte polar voltada para dentro do núcleo da micela. Ambas micelas têm massas moleculares maior que 20000 Da, facilitando a separação dos fosfolipídios por membrana (LIN *et al.*, 1997).

Parmentier *et al.* (2001) discutem de uma forma questionadora e muito interessante a pesquisa de membranas aplicada à área de óleos. Apesar das várias possibilidades de aplicação desta tecnologia, a sua transferência para o setor produtivo ainda é muito baixa quando comparada a outras áreas, conforme levantamento da década de 90. Os autores apontam a falta de conhecimento sobre alguns aspectos relativos ao processamento deste produto, tais como: meio hidrofóbico; papel do solvente; surgimento, e não aplicação ainda, de novos materiais de membrana; mecanismos de interação e dificuldades de passagem da escala laboratorial para escala piloto. Assim, concluem que esta área necessita de maior dedicação a pesquisas mais específicas no sentido de um maior desenvolvimento científico e tecnológico.

Sabe-se que vários fatores afetam o fluxo de permeado, como a natureza do fluido, seus componentes, a interação entre o fluido e a membrana e as condições de operação tais como: temperatura, pressão transmembrana, velocidade tangencial e concentração. Assim, é interessante e necessário o estudo da ultrafiltração de miscela de óleo de milho, enfocando a influência destes parâmetros para a obtenção de um processo produtivo e eficiente, isto é, com elevado fluxo de permeado e óleo com baixo teor de fósforo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a influência da pressão transmembrana, da velocidade de escoamento e da porcentagem de óleo na miscela sobre o fluxo de permeado e sobre a retenção de fósforo, no processo de ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho, utilizando uma unidade piloto com capacidade de 40 litros de miscela e membrana cerâmica de alumina multicanal (19) com diâmetro médio de poro de 0,05 micron e área de permeação de 0,2 m².

Assim os objetivos específicos deste trabalho são:

- estudar o efeito da temperatura no processo de degomagem;
- avaliar o desempenho da membrana em termos de fluxo de permeado e retenção de fósforo;
- o cálculo das resistências da membrana, da camada de gel polarizada e do "fouling", a partir dos dados experimentais;
- estimar modelos preditivos para o fluxo de permeado e porcentagem de retenção de fósforo em função das variáveis estudadas;
- avaliar a composição de óleo e solvente das misturas do permeado e retentado e as características (cor e teor de ceras) do óleo degomado por ultrafiltração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresentará três tópicos principais. O primeiro abordará aspectos relativos ao óleo de milho e seu processamento, e os outros dois tratarão, respectivamente, da teoria da tecnologia de membrana e da aplicação desta tecnologia no processamento de óleos vegetais.

3.1 ÓLEO DE MILHO

O milho, *Zea mays* L., é uma planta da família das gramíneas. Devido a evidências arqueológicas acredita-se que este procedeu do México, e a América foi o primeiro continente a cultivá-lo, sendo posteriormente introduzido na Europa, África e Ásia, tornando-se um alimento essencial para a sobrevivência das civilizações antigas e um ingrediente base de vários produtos industrializados da civilização moderna (HUI, 1996).

Este cereal de fácil manejo necessita de cinco meses entre o plantio e a colheita. Na maioria dos estados brasileiros a primeira safra ocorre nos meses de abril e maio, enquanto que a colheita da segunda safra (safrinha) verifica-se nos meses de setembro e outubro (BAHIA, 1995). A produção de milho brasileira apresenta-se com tendência de aumento, conforme apresenta a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Produção de milho no Brasil

Ano	Produção (ton)
1998	30.187.800
1999	32.393.400
2000	31.640.500
2001	42.289.700
2002	35.739.200
2003	36.455.945

Fonte: Abimilho, 2003.

O grão do milho contém entre 3,1 – 5,7% da massa em óleo, dos quais 83% encontram-se concentrados no gérmen (embrião), que representa 9% do grão. O restante do óleo está distribuído no endosperma (15%), farelo (1,3%) e extremidade (0,7%). Então para facilitar a extração do óleo, o gérmen deve ser separado do grão (HUI, 1996).

O óleo bruto de milho, de cor âmbar avermelhado escuro, é isolado do gérmen pela combinação do prensagem contínua e da extração por solvente. Este óleo normalmente contém em torno de 3% de ácidos graxos livres e teor de fósforo na faixa de 300 a 1000 mg.Kg⁻¹ (GUNSTONE *et al.* 1994). Já o óleo refinado contém menos que 3 mg.Kg⁻¹ de fósforo, 1 mg.Kg⁻¹ de magnésio e de cálcio, 0,2 mg.Kg⁻¹ de ferro e 0,02 mg.Kg⁻¹ de cobre, e sua cor apresenta-se amarelada (HUI, 1996). E de acordo com a Resolução 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde (1999), os óleos refinados no Brasil não devem conter mais do que 0,3% de ácidos graxos livres (oléico) e 50 mg.Kg⁻¹ de sabões (oleato de sódio).

A Tabela 3.2 apresenta a composição em ácidos para o óleo de milho, segundo o Codex Alimentarius (1989). A alta qualidade do óleo de milho tem sido associada ao seu alto teor de ácido linoleico. A vantagem do óleo de milho em relação ao óleo de soja é o seu menor teor de ácido linolênico tri-insaturado (C18:3), muito suscetível à oxidação (WEBER, 1978).

O óleo de milho é conhecido pela excelente estabilidade oxidativa em várias aplicações, incluindo a fritura. Esta alta estabilidade deve-se à presença de antioxidantes naturais como tocoferóis, tocotrienóis, ácido ferúlico e ubiquinonas (coenzima Q), à sua composição em ácidos graxos, ao fato dos ácidos graxos insaturados ocuparem a posição dois nos triglicerídeos e à ausência de clorofila (MORETTO & FETT, 1998; LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983; HUI, 1996).

Outros componentes minoritários presentes são os fosfolipídios, glicolipídios e a fração insaponificável constituída principalmente de tocoferóis, esteróis e carotenóides representando menos de 3% do óleo (GUNSTONE, 1994).

Tabela 3.2: Composição em ácidos graxos do óleo de milho.

Ácido graxo	Composição (%)
<12:0	0-0,3
14:0	0-0,3
16:0	8,6-16,5
16:1	0-0,4
18:0	1,0-3,3
18:1	20,0-42,2
18:2	39,4-62,5
18:3	0,5-1,5
20:0	0,3-0,6
20:1	0,2-0,4
20:2	0-0,1
22:0	0-0,5
22:1	0-0,1
24:0	0-0,4

Fonte: Codex Alimentarius (1989).

Normalmente, óleo de milho desodorizado contém 0,08 a 0,12% de tocoferóis totais, sendo na faixa de 70 a 80% de γ , 20 a 25% de α e de 3 a 5% de δ -tocorefol. Conseqüentemente, o óleo de milho é considerado uma boa fonte de vitamina E (HUI, 1996).

Os fosfolipídios são considerados impurezas nos óleos e gorduras pelos problemas que geram no refino como por exemplo o escurecimento devido ao emprego de altas temperaturas. Por outro lado são constituintes importantes da membrana celular que possuem na sua estrutura grupos polares e apolares (LIST *et al.*, 1978).

Desta forma os fosfolipídios são classificados como hidratáveis e não-hidratáveis. O principal componente dos fosfolipídios hidratáveis é a fosfatidilcolina. Já os fosfolipídios não-hidratáveis se constituem dos sais de cálcio e magnésio, do ácido fosfático e da fosfatidiletanolamina (GUNSTONE, 1994). Segundo Weber (1978), a fosfatidilcolina é o fosfolipídio predominante (63,8%), seguido pelo fosfatidilinositol (10,8%), difosfatidilglicerol (8,4%), fosfatidiletanolamina (7,4%) e pelo lisofosfatidilcolina

(7,1%).

As ceras são constituídas em sua maioria por hidrocarbonetos, ésteres, aldeídos e álcoois, que se dispersam com os pigmentos e emulsionam-se com água, estas propriedades dependem da sua estrutura e do seu tamanho molecular. A solubilidade das ceras depende da temperatura, sendo que baixos valores de temperatura provocam a cristalização das ceras causando turbidez nos óleos, permitindo assim a sua retirada (AKOH & MIN, 1998).

Por todas estas razões, o óleo refinado de milho é utilizado como óleo de cozinha, para a elaboração de margarinas, maioneses, molhos para saladas e uma pequena quantidade para resinas, plásticos, lubrificantes e óleos similares e pela indústria farmacêutica (HUI, 1996).

3.1.1 Processamento do Óleo de Milho

A fim de viabilizar o potencial e aplicações da tecnologia de membranas em óleo de milho é necessário relembrar as etapas de extração e o processamento convencional de refino do óleo de milho.

O milho é recebido para a industrialização já debulhado, passando pela etapa de desgerminação, onde ocorre a separação do gérmen que pode ser por via úmida ou seca. Esta etapa é importante, porque nele concentra-se cerca de 83% do óleo. Ainda na desgerminação o gérmen passa por um tratamento térmico para inativar as enzimas responsáveis pela oxidação (BAHIA, 1995).

Para a extração do óleo, o gérmen é moído e extrusado o que provoca sua aglutinação, assim é possível a extração do óleo existente, com o uso do hexano, resultando em uma corrente de miscela composta por hexano-óleo bruto e uma outra corrente de farelo (BAHIA, 1995). Para o refino do óleo de milho o hexano é separado do óleo bruto por evaporação, que requer uma quantidade razoável de energia (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

O óleo bruto de milho obtido pelo processo convencional de extração possui componentes indesejáveis, como ácidos graxos livres, fosfolipídios, pigmentos, ceras e componentes insolúveis. Este óleo pode conter também produtos de oxidação, micotoxinas e resíduos de pesticidas e inseticidas. Todas estas impurezas podem ser removidas satisfatoriamente através das etapas de refino produzindo um óleo estável (HUI, 1996). Este processamento é necessário, pois para fins alimentícios, o óleo de milho necessita da remoção total de fosfolipídios para que a desodorização possa ser eficiente e possibilite a redução dos ácidos graxos livres. Já a redução do teor de ceras é necessária para evitar a opacidade do óleo ao longo do tempo. A Figura 3.1 ilustra as etapas do refino do óleo de milho que serão explicadas a seguir.

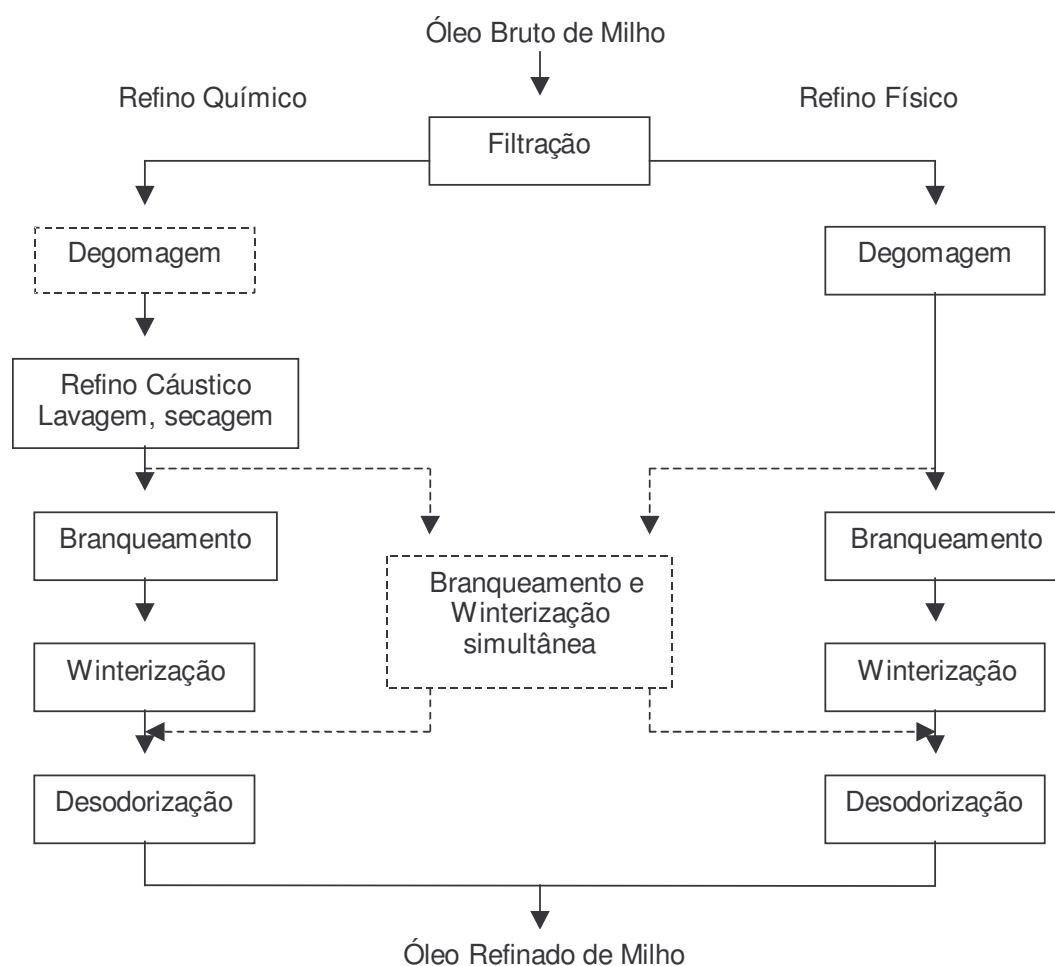


Figura 3.1: Fluxograma de processamento de óleo de milho, onde as etapas pontilhadas são opcionais. Fonte: HUI, 1996.

3.1.1.1 Refino Químico

O óleo bruto é degomado através de adição de água ou ácido fosfórico para separar os fosfolipídios hidratáveis e não-hidratáveis através de precipitação, removendo fosfolipídios e mucilagens, cuja temperatura de reação é geralmente ao redor de 60 e 75°C (HUI, 1996).

Em seguida, o óleo é neutralizado com soda cáustica formando uma pasta de refino (sabões) que é removida por centrifugação. A neutralização remove os ácidos graxos livres, arrastando por oclusão fosfolipídios, metais, tocoferóis e pigmentos. Uma parte do óleo neutro fica ocluído na borra, representado perdas no processo (ROHR, 1981).

O óleo neutro deve ser lavado para remover sabões para posteriormente ser seco e branqueado para remoção dos pigmentos indesejáveis. Esses pigmentos são adsorvidos por terra branqueadora e separada em uma etapa de filtração. O branqueamento também remove carotenos, fosfolipídios, metais residuais, peróxidos e sabões residuais (HUI, 1996).

Após o branqueamento o óleo é “winterizado”. Este processo consiste na redução da temperatura (5 a 10°C) por 24 horas sem o emprego de agentes químicos, onde ocorre a formação dos cristais de cera por nucleação, ao final da qual ocorre a separação dos mesmos por filtração ou centrifugação à mesma temperatura (ROHR, 1981).

A seguir, o óleo é desodorizado para remover compostos responsáveis pelo odor e sabor, tais como ácidos graxos livres, compostos voláteis decorrentes da oxidação e pesticidas, gerando um produto adequado para o consumo. Durante esta etapa ocorrem fenômenos químicos e físicos como decomposição térmica dos produtos de oxidação e redução de cor pela destruição de pigmentos instáveis, além da destilação de voláteis, ácidos graxos livres, glicerídeos parciais, pesticidas e esteróis (CARR, 1989).

As principais desvantagens do refino químico englobam as perdas de óleo neutro devido à saponificação dos triglicerídeos e ao arraste de óleo neutro com a borra de neutralização, além da necessidade da utilização de agentes químicos que acarreta em problemas ecológicos com águas residuais (GUNSTONE, 1994).

3.1.1.2 Refino Físico

O refino físico é o processo mais viável para o óleo de milho, pois é de responsabilidade da degomagem e branqueamento a remoção de componentes insolúveis, fosfolipídios, pigmentos, micotoxinas e outros compostos não voláteis, uma vez que os compostos voláteis como os ácidos graxos livres, pesticidas e produtos de oxidação são removidos na etapa de desodorização (destilador) por arraste de vapor sob alto vácuo (HUI, 1996). Para evitar o escurecimento do óleo deve-se controlar os teores de fósforo e ferro nesta última etapa, que é considerada a mais importante deste processo.

As principais vantagens do refino físico em relação ao químico são: maior rendimento de óleo neutro; melhor qualidade de ácidos graxos obtidos, quanto à pureza e cor; eliminação das etapas de conversão de sabões em ácidos graxos e de lavagem, e conseqüentemente, redução de custos no tratamento de águas residuais (LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

3.2 SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

A filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de um fluxo de fluido. Em termos convencionais, refere-se à separação sólido-fluido, na qual se força o fluido líquido ou gasoso a atravessar um material poroso que retém o sólido. A separação por membranas estende esta aplicação ainda mais, para incluir a separação de solutos dissolvidos em correntes fluidas (CHERYAN, 1998).

Os métodos de filtração utilizados nos processo de separação por membranas são: convencional (dead end), quando um fluido escoar perpendicular à superfície da membrana; e tangencial (crossflow filtration), quando o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana e a altas velocidades, possibilitando o arraste dos solutos que tendem a se acumular na sua superfície (RENNER e ABD EL-SALAN, 1991).

Segundo Cheryan (1998), membranas podem ser definidas como barreiras seletivas entre duas fases, que permitem a passagem ou não de certos componentes e retêm outros componentes de uma mistura. A tecnologia de separação por membranas baseia-se no princípio de que os componentes de misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, podem passar seletivamente através de uma determinada membrana, movidos por uma força motriz que varia segundo os diferentes processos. Esta força motriz pode existir devido a diferenças de: concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura (GEKAS, *et al.*, 1998).

No momento, os processos com membranas de maior interesse para a indústria de alimentos são a osmose inversa (OI), a ultrafiltração (UF), e a microfiltração (MF). Estes processos diferem basicamente no tamanho médio dos poros das membranas filtrantes utilizadas em cada um deles, o que implica na necessidade de diferentes faixas de pressão transmembrana.

Renner & Abd El-Salan (1991), definem a pressão transmembrana como sendo o gradiente entre a pressão do lado do retentado e do permeado. Porém, na prática é calculada como a média das pressões de entrada e saída da membrana. O termo fator de concentração (F_c) é definido como o volume ou massa de alimentação pelo volume ou massa de retentado.

De acordo com Cheryan (1998), as membranas são classificadas quanto à sua estrutura, natureza e configuração. As suas estruturas podem ser: homogêneas, assimétricas ou compostas. As homogêneas são constituídas por um único material, possuindo poros de tamanho uniforme. As assimétricas apresentam uma diferença no tamanho de poro perpendicular à superfície, a camada com poros menores é responsável pela permeabilidade e a camada com poros maiores pela sustentação mecânica da

membrana. As compostas são consideradas assimétricas, sendo constituídas por mais de um material.

Quanto à natureza as membranas podem ser de primeira geração, membranas de acetato de celulose que apresentam limites em relação ao pH (3 a 8) e temperatura (50°C), além de sensibilidade a microrganismos e agentes sanitizantes; de segunda geração, constituídas de polímeros sintéticos, mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e a temperatura (100°C); e de terceira geração, de materiais cerâmicos à base de zircônio ou alumina depositados sobre um suporte de grafite, apresentam maior resistência mecânica a altas pressões (20 bar) e suportam altas temperaturas, até 400°C, além de tolerarem toda a faixa de pH. As configurações de sistemas com membranas podem ser do tipo: tubular, quadro e placas, espiral e fibra-oca ou capilar (CHERYAN, 1998).

Existem nos processos de membranas dois fenômenos limitantes, a polarização da concentração e o “fouling” (deposição). Ambos fenômenos são devido à presença de espécies no fluido de alimentação que não podem passar para o permeado. Estes dois fenômenos diferem pois na polarização da concentração, as espécies acumuladas na parede da membrana encontram-se dispersas na solução, enquanto que no “fouling”, as espécies se depositam na superfície da membrana ou dentro da matriz da mesma. Então pode se distinguir entre o “fouling” externo e o “fouling” interno, sendo que ambos os tipos de “fouling” podem coexistir em certas aplicações (GEKAS, *et al.*, 1998).

Sempre que se usa uma barreira semipermeável impede-se a passagem de certos componentes da mistura o que produz um acúmulo na superfície desta barreira daqueles componentes que não a atravessam. Este acúmulo adquire a forma de um gradiente de concentração adjacente à barreira, denominada camada gel polarizada (GEKAS, *et al.*, 1998). Este fenômeno está ilustrado na Figura 3.2, onde C_b , C_m e C_p são respectivamente, a concentração da alimentação, da camada gel polarizada e do permeado, M é a membrana, J_c é o fluxo dos componentes que formam a camada gel polarizada e D é a coeficiente de difusão dos componentes da camada gel polarizada em função do eixo X (perpendicular à membrana).

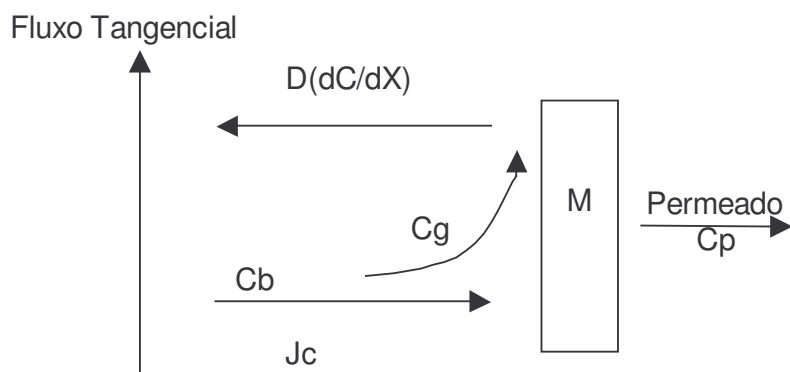


Figura 3.2: Efeito da polarização da concentração. Fonte : Gekas, *et al.* (1998).

A formação do "fouling" produz uma alteração das propriedades de separação da membrana durante o seu funcionamento, devido à deposição de materiais tanto na superfície da membrana como dentro de seus poros. As razões para esta deposição são físico-químicas e químicas. As físico-químicas são devido à adsorção de moléculas sobre o material constituinte da membrana. E as químicas ocorrem pela solubilidade limitada na camada gel polarizada ou insolubilidade devido à mudança das condições mecânicas (bloqueio dos poros, ou elementos rugosos na superfície) e hidrodinâmicas, resultando em um fluxo demasiadamente baixo (GEKAS, *et al.*, 1998).

3.2.1 Fluxo de Permeado

De acordo com Cheryan (1998), existem 4 fatores principais que afetam o fluxo de uma membrana: pressão de operação, temperatura de ultrafiltração, velocidade de escoamento do fluido e concentração da alimentação. Para a micro e ultrafiltração, a pressão transmembrana proporciona um aumento no valor do fluxo de permeado, até que se atinja um valor limite no qual qualquer aumento na pressão acarretará apenas um aumento da camada gel polarizada e do "fouling", mantendo o fluxo constante em função a pressão. O aumento da temperatura diminui a viscosidade do fluido e aumenta a difusividade, portanto melhora o fluxo de permeado, porém em temperaturas muito altas pode haver precipitação de sais na superfície da membrana, intensificando o "fouling" e conseqüentemente diminuindo o fluxo.

Ainda segundo Cheryan (1998), um acréscimo na velocidade de escoamento ou na turbulência do fluido a ser ultrafiltrado causa o arraste das partículas retidas na superfície da membrana, diminuindo a espessura da camada gel polarizada, provocando o aumento do fluxo de permeado. O fluxo decresce exponencialmente com a concentração de alimentação, devido ao aumento na viscosidade.

De acordo com Marshall & Daufin (1995), o declínio no fluxo de permeado durante o processo de ultrafiltração ocorre em três etapas, como indicado na Figura 3.3. Nos primeiros minutos ocorre uma rápida diminuição no fluxo devido à polarização da concentração (estágio I). Em seguida, ocorre uma etapa intermediária (estágio II) que é conhecida como “fouling” e posteriormente tem-se uma terceira etapa (estágio III), que apresenta um lento declínio do fluxo, determinado pela consolidação do “fouling”.

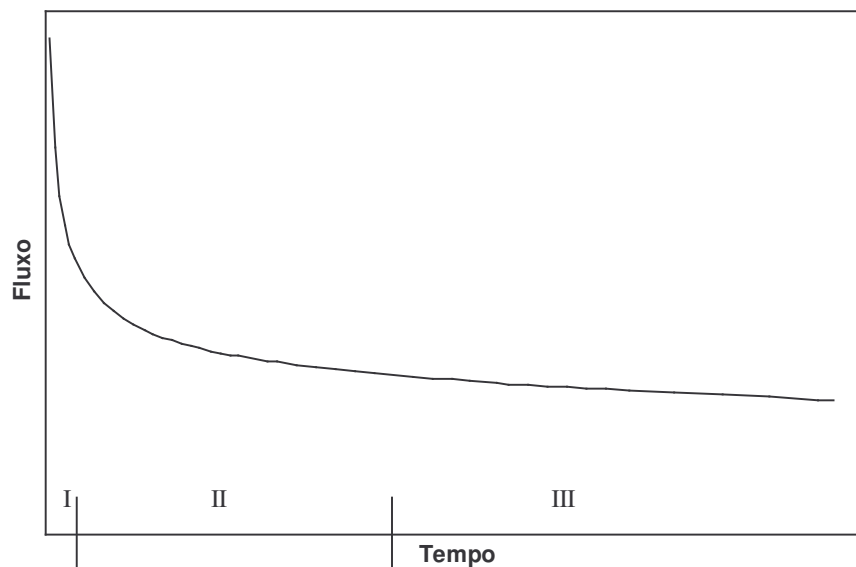


Figura 3.3: Estágios do declínio do fluxo de permeado durante a ultrafiltração. Fonte: Marshall & Daufin (1995).

3.2.2 Modelo da Resistência em Série

Segundo Cheryan (1998), existe uma correlação entre o tamanho de poro com o fluxo de solvente. Então a taxa de solvente através dos poros da membrana pode ser relacionada com o diâmetro do poro (d_p), o número de poros (N), a porosidade (ϵ), a pressão aplicada (PTM), a viscosidade do solvente (μ), e a espessura da membrana (Δx). Este modelo descreve o fluxo através dos poros quando a pressão controla o fenômeno baseado no modelo de Hagen-Poiseuille (eq. 3.1).

$$J = \frac{\epsilon \cdot d_p^2 \cdot PTM}{32 \cdot \Delta x \cdot \mu} \quad (\text{eq.3.1})$$

Para uma solução de alimentação e membrana ideais a equação 3.1 pode ser reescrita, aproximando-se do conceito de “resistência em série” utilizado na transferência de calor (eq.3.2), onde B é o coeficiente de permeabilidade que inclui o termo característico da membrana e μ é a viscosidade do permeado.

$$J = B \cdot \frac{PTM}{\mu} \quad (\text{eq.3.2})$$

Para uma alimentação em particular (solvente puro) à uma dada condição, o valor do coeficiente de permeabilidade pode ser reescrito por $1/R_M$, onde R_M é a resistência intrínseca da membrana (eq.3.3).

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_M} \quad (\text{eq.3.3})$$

O valor de R_M depende das condições operacionais e da unidade onde a membrana está inserida. Geralmente em uma aplicação real, a resistência da membrana é uma pequena parte da resistência total. Quando o “fouling” na membrana é significativo, pois há interação da membrana com o soluto, esta resistência aumenta e portanto mais um termo, R_F , resistência devido ao “fouling”, é adicionado na equação 3.3, resultando na

equação 3.4

$$J = \frac{PTM}{\mu.(R_M + R_F)} \quad (\text{eq.3.4})$$

Para levar-se em consideração a resistência oferecida pela polarização da concentração, isto é, a camada gel polarizada, deve ser adicionado um outro termo, R_P , a resistência da polarização é função dos parâmetros de operação. A influência de todos estes parâmetros está expressa através da equação 5.5.

$$J = \frac{PTM}{\mu.(R_M + R_F + R_P)} \quad (\text{eq.3.5})$$

Lin *et al* (1997) estudando a permeação de óleo de algodão em membrana polimérica de 1000 Da encontraram que a resistência da polarização da concentração é responsável pela parcela de maior contribuição em relação às outras resistências. Já Kim *et al.* (2002) no estudo da performance das membranas de poliimidas para a separação de fosfolípidios da miscela de óleo de soja observaram que o valor da resistência do “fouling” representou de 50 a 70% do valor da resistência total e a resistência da polarização da concentração de 30 a 45%. A hipótese levantada pelos autores é que este valor pode incluir multi-camadas de adsorção nos poros da membrana e o “fouling” em sua superfície.

3.3 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NO PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

As principais vantagens dos processos com membranas na clarificação de produtos alimentícios líquidos, de acordo com Petrus (1997), são: a alta eficiência na clarificação, o baixo consumo de energia, possibilidade de automatização completa da unidade, eliminação das etapas intermediárias comuns aos processos de filtração convencional, eliminação de coadjuvantes de filtração e esterilização simultânea do

produto. Porém as desvantagens, comparativamente aos processos convencionais são: o fluxo de permeado é reduzido, o que requer uma grande superfície filtrante, tempo relativamente longo destinado ao programa de limpeza e sanitização da unidade e requisição de mão de obra especializada para a operação.

Subramanian *et al.* (1998b) realizaram experimentos objetivando a melhora da qualidade dos óleo de girassol e amendoim utilizando membranas poliméricas densas. A pressão transmembrana, temperatura e agitação foram mantidas em 30 bar de 40°C e 400 rpm, respectivamente. O teor de fosfolipídios para todos os óleos foi inferior a 360mg/Kg, a máxima redução dos valores de cor Lovibond de amarelo e vermelho foram 76,6 e 50% no óleo de amendoim e 77,9 e 77,8% no óleo de girassol. A rejeição dos produtos de oxidação permaneceu na faixa de 26,5 a 40,3%. Houve uma permeação preferencial de tocoferóis, bem como dos ácidos graxos livres. Estes resultados sugerem que o refino de óleo por membranas pode ser executado em uma única etapa, obtendo-se um óleo com qualidade tipo “premium”, porém para a adoção industrial deste processo necessita-se uma melhora substancial do fluxo de permeado.

O fluxo de permeado é um fator limitante para a transferência da tecnologia de membranas para o setor produtivo, este fato é confirmado pelos baixos fluxos encontrados na literatura. Analisando a Tabela 3.3 percebe-se que quando são utilizadas mistelas os valores de fluxos aumentam consideravelmente. Os autores destacados em **negrito** trabalharam com mistelas (óleo-hexano), e as porcentagens estudadas de óleo estão indicadas.

Tabela 3.3: Fluxos de permeado encontrados na literatura para o refino de óleos vegetais

Autores	Membrana	Tipo de óleo	T (°C)	PTM (bar)	Agitação (rpm)	J
Subramanian <i>et al.</i> (2001)	Poliimida, plana (OR)	Girassol	40	3	400	0,971*
				4		0,125*
				6		0,132*
Subramanian <i>et al.</i> (1998a)	NTGS-1100	Soja	40	3	800	0,22*
	NTGS-2100					0,75*
Subramanian <i>et al.</i> (1998b)	NTGS-1100	Girassol Amendoim	40	30	400	1,65* 2,97*
Reddy <i>et al.</i> (2001)	NTGS-1100	Girassol-hexano 50%	40	5	400	15,7*
		Girassol		45		0,47*
		Soja-hexano 40%		5		4,13*
		Soja		40		0,60*
Aliciero <i>et al.</i> (2000)	Polisulfona (100 KDa)	Soja	60	1,5		11,6*
	Cerâmica (0,01µm)		50	6		4,0*
Wu & Lee (1999)	Cerâmica, plana (0,02µm)	Soja-hexano 33%	25	2	60 120	120,0** 228,0**
De <i>et al.</i> 1998	Cerâmica, plana (3-180 nm)	Arroz	30	2,94 3,92		8,8** 13,4**
Kumar & Browmickd (1996)	Poliimida (NF)	Amendoim-hexano		7		67,4**
Moura <i>et al.</i> (2003)	Poliestersulfona (70 KDa)	Soja-hexano 33%	50	0,5		67,4**
		Soja				8,98**
Hasegawa (2000)	Polipropileno (0,2µm)	Milho	50	2		42,0**
	PVDF (150 KDa)					5,5**
Kim <i>et al.</i> (2002)	Poliimida (20 KDa)	Soja-hexano 20%	25	1	150	110,0**
		Soja-hexano 30%				80,0**
		Soja-hexano 40%				60,0**
Lin <i>et al.</i> (1997)	DS-7 (1000 Da)	Algodão	40	20,7	220***	26,78**
Pagliero <i>et al.</i> (2001)	Poliimida (20 KDa)	Soja-hexano 25%	35	2	250	9,4**
	PVDF (6 KDa)					47,5**

* Fluxo de permeado (J) em Kg/m².h; ** Fluxo de permeado (J) em L/m².h; *** vazão volumétrica em L/h.

3.3.1 Degomagem

Hasegawa (2000) processou óleo de milho bruto através de membranas de microfiltração de polipropileno com tamanho de poros de 0,2µm e de ultrafiltração de polifluoreto de vinilideno de 150 KDa, sem a adição de solventes orgânicos. Verificou-se que nos sistemas de micro e ultrafiltração houve retenção de fosfolipídios de até 69% e 56%, respectivamente. Foi observada a redução da cor do óleo em unidades de vermelho e a pouca influência sobre a retenção de ácidos graxos livres e ceras no óleo de milho. Também foi verificada a influência positiva da temperatura e da pressão transmembrana, sobre o fluxo de permeado.

Aliciero, *et al.* (2002) avaliaram a ultrafiltração de óleo de soja usando membrana tubular cerâmica ($\alpha\text{-Al}_2\text{/TiO}_2$) de tamanho de poro de 0,01µm e membrana de fibra oca de polisulfona (PS) de 100 KDa, em unidade da Netzsch e verificaram que o fluxo de permeado da membrana cerâmica foi menor que o da membrana PS, sendo o melhor fluxo da membrana cerâmica em torno de 4 Kg/m².h à temperatura de 50°C e pressão transmembrana de 6 bar, e o da membrana PS foi praticamente o triplo (11,6 Kg/m².h) a 60°C e 1,5 bar. Porém as melhores retenções ocorreram com a membrana cerâmica, como apresenta a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Clarificação de óleo de soja em membrana cerâmica e PS.

Análises	Retenção da membrana cerâmica, %	Retenção da membrana PS, %
AGL*	54,45	34,39
Sabões	97,91	85,81
Fósforo	99,14	73,37
Clorofila	22,34	20,91
Cor	42,00	37,50

* AGL, ácidos graxos livres. Fonte: Aliciero, *et al.* (2002).

Quando membranas de poliimidas foram testadas por Kim *et al.* (2002), com miscela de óleo de soja e hexano (30°C) foi verificado que o fluxo aumentou com o aumento da pressão transmembrana, e após 3 bar o fluxo de permeado permaneceu

constante, provavelmente devido à camada de polarização formada. O fluxo também aumentou com o acréscimo da temperatura e isto ocorreu por que a viscosidade do retentado diminuiu, sendo recomendado pelos autores a utilização da maior temperatura possível, respeitando os limites impostos pelo fluido a ser filtrado e pelas características da membrana. Foi observado que a velocidade influencia positivamente o fluxo de permeado principalmente por acarretar a diminuição dos solutos acumulados na superfície da membrana. Segundo os autores, a retenção dos fosfolipídios foi superior a 90%, quando o fator de concentração alcançou a 10 e estes também verificaram que estas membranas são resistentes a vários solventes orgânicos (água, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexano, e acetona), porém o maior fluxo encontrado foi com hexano, devido a sua baixa viscosidade, constante dielétrica e tensão superficial conjugado ao seu alto volume molar.

Visando a aplicação da tecnologia de membranas para a degomagem de óleos vegetais, Subramanian *et al.* (1999) estudaram a degomagem de óleo de soja e colza em membranas poliméricas de polietileno (30 nm), politetrafluoretileno (100 e 1000 nm) e polifluoreto de vinilideno (450 nm). A condição de operação estudada foi pressão transmembrana de 30 bar, temperatura de 40°C e agitação de 400 rpm. A redução de fosfolipídios no óleo de soja foi na faixa de 85,8 e 92,8%, tendo-se o teor de fósforo entre 20 e 58 mg.kg⁻¹. O óleo bruto de colza continha uma alta quantidade de fosfolipídios não hidratáveis desta forma a rejeição foi baixa, na faixa 66,4 e 83,2%. Com a adição de fosfolipídios hidratáveis a eficiência da degomagem melhorou.

Em outro estudo conduzido por Subramanian *et al.* (2001), foi observado a permeabilidade do óleo de girassol e outros constituintes como o fosfatidilcolina e a clorofila, em membranas hidrofóbicas densas de silicone e poliimida com agitação de 400rpm e variando a pressão de 30 a 60 bar e temperatura de 30 a 50°C. O fluxo de permeado total variou entre 74,6 e 168 g/m².h, e no caso da fosfatidilcolina (PC) a rejeição foi superior a 98% (conteúdo de PC entre 6 e 92 mg.kg⁻¹ e de fósforo na faixa de 0,2 a 3,6 mg.kg⁻¹) e esta redução não variou significativamente com a concentração de fosfolipídios na alimentação ou com as condições de operação (temperatura e pressão transmembrana). A membrana reteve completamente a clorofila em todos os casos.

Koris & Vatai (2002) estudaram a degomagem dos óleos de soja e girassol em membranas de ultrafiltração. Foram estudadas três membranas, uma tubular de polipropileno com tamanho de poro de 0,2µm e duas membranas planas com massa molecular de corte de 55 kDa e 15 kDa. Os experimentos ocorreram à temperatura de 40 e 60°C, vazão de 0,3 a 0,4m³/h e pressão transmembrana de 2 a 5 bar, sendo observado que para a microfiltração com o óleo de soja na membrana tubular a retenção de fosfolipídios foi baixa, em torno de 20%. Os experimentos com óleo de soja e girassol mostraram que o fluxo de permeado aumentou com o aumento da pressão, porém a retenção de fosfolipídios permaneceu entre 70 e 77% na membrana de 15kDa. Já com a membrana de 55kDa, a retenção apresentou-se mais baixa (63%) para o óleo de soja. Com a adição de 1% de água na alimentação de óleo de girassol com a membrana de 15kDa foi observada uma melhora significativa na retenção de fosfolipídios, aumentando para 97%, isto provavelmente devido à formação de micelas dos fosfolipídios com a água.

MOURA *et al.* (2003), utilizaram uma membrana de polietersulfona (PES), com ponto de corte de aproximadamente 70kDa, e testaram o fluxo permeado, retenção de fosfolipídios e estabilidade frente ao hexano. A porcentagem de rejeição de fósforo foi calculada pela equação 3.6, assumindo que esta foi constante durante cada experimento.

$$\%R = \frac{100(C_{a\ lim} - C_{per})}{C_{a\ lim}} \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde: C_{alim} e C_{per} são a concentração de fósforo na alimentação e no permeado respectivamente. A ultrafiltração do óleo de soja bruto e da miscela (óleo-hexano) foi realizada à 50°C em uma célula de ultrafiltração perpendicular sob agitação e pressurização com N₂, com pressões entre 0,5 e 5 bar. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto foi de 56% e apresentou fluxo permeado entre 8,98 a 10,55 L/h.m², enquanto que nas filtrações das mistelas obteve-se retenção máxima de fósforo na ordem de 84% e fluxo de permeado, após 15 horas de ultrafiltração, de 67,38 L/h.m², e 90% para a miscela duplamente ultrafiltrada.

Teoricamente, triglicerídeos e fosfolipídios têm massas moleculares semelhantes, em torno de 900 Da, apresentando dificuldades de separação utilizando

tecnologia de membranas. Por outro lado os fosfolipídios são surfactantes naturais, podendo formar micelas tanto em meio hidrofóbico como hidrofílico. Em meio não aquoso as micelas formadas são reversas ou inversas, isto é com a parte polar voltada para dentro do núcleo da micela. Ambas micelas têm massas moleculares maior que 20000 Da, facilitando a separação dos fosfolipídios por membrana (LIN *et al.*, 1997).

Ochoa *et al.* (2001), testaram membranas poliméricas quanto ao fluxo de permeado, à retenção de fosfolipídios e estabilidade em hexano durante a degomagem de miscela de hexano/óleo bruto do grão de feijão (25%). A degomagem ocorreu à pressão de 2 e 3 bar, sob agitação em membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), polietersulfona (PES) e polisulfona (PS). As membranas mostraram-se estáveis ao solvente. No princípio da ultrafiltração, ocorreu uma diminuição acelerada do fluxo com tempo. Este comportamento é explicado em termos da polarização da concentração e do “fouling” externo e interno pois, a membrana de PES e de PS têm uma diminuição inicial maior que a de PVDF. Quanto à retenção de fosfolipídios esta variou entre 60 e 99,3%, dependendo da membrana utilizada, o que representa um teor de fósforo no óleo permeado de 8 a 480 mg.Kg⁻¹, uma vez que óleo bruto inicialmente continha 1200mg.Kg⁻¹.

Pagliero, *et al.* (2001) avaliaram a eficiência da degomagem de miscela de hexano-óleo bruto de soja utilizando membranas planas poliméricas comerciais (poliimida, PI, 20 KDa) e preparada em laboratório (polifluoreto de vinilideno - PVDF, 6 KDa). Os experimentos ocorreram em um sistema com capacidade de 300 mL, a pressões entre 2 e 5 bar, temperatura entre 25 e 45°C, com agitação constante de 250 rpm. Em todos os experimentos foi observado que o componente vermelho da cor foi reduzido significativamente, já o componente amarelo permaneceu constante. Em relação à seletividade de fósforo, as membranas retiveram mais de 99%, em todos os experimentos, equivalente a uma faixa de 1,6 a 12 mg.Kg⁻¹ de fósforo no óleo permeado. Em relação ao fluxo de hexano puro, verificaram que este aumenta minimamente com a temperatura, porém com a pressão este aumento é linear entre 0,5 e 3 bar, indicando que a estrutura da membrana não se altera com nestes níveis de pressão, para a membrana PI a permeabilidade permaneceu entre 14,6 e 20 L/h.m².bar e para membrana PVDF estes valores variaram entre 89,9 e 117,4 L/h.m².bar.

Durante os experimentos de degomagem, Pagliero, *et al.* (2001) observaram que o fluxo de permeado de miscela de hexano-óleo bruto de soja diminui com o tempo em todos os casos, e mais significativamente no início do processo, até os primeiros 20 minutos, sugerindo que o “fouling” na membrana é um importante fator do processo de permeação. O declínio do fluxo é menos pronunciado em tempos mais longos. Esta tendência indica que a camada de gel polarizada pode afetar a membrana no estágio final do processo. Neste sentido, também foi observado que o fluxo diminui mais rapidamente em pressões menores (2-4 bar). Este resultado sugere que em altas pressões o fenômeno de polarização começa a exercer um importante papel no processo de permeação, levando a uma diminuição sensível do fluxo de permeado. Em resumo, em altas pressões, a camada gel polarizada deposita-se na superfície da membrana, e o escoamento do fluxo de permeado depende da consolidação desta camada.

Dando continuidade a este trabalho, Pagliero, *et al.* (2003), estudaram a degomagem de mistelas de hexano e óleo bruto (soja e girassol) utilizando membranas de PVDF (polidifluoreto de vinilideno, 6 KDa) e PVP (polivinilpirrolidona) como aditivo, sendo avaliado o desempenho da membrana em termos de fluxo de permeado, retenção de fosfolípidios e variação de cor. Os experimentos ocorreram no mesmo equipamento experimental do trabalho anterior com a temperatura entre 30 e 50°C, pressão entre 2 e 5 bar com agitação constante de 750 rpm. Como observado anteriormente o fluxo de permeado diminuiu mais rapidamente no início e suavemente em tempos mais longos. Segundo os autores este comportamento pode ser explicado pelo modelo de filtração de tortas (eq. 3.7).

$$\frac{t}{V^*} = \frac{k_c A^2}{2} V^* + \frac{1}{J_0} \quad (\text{eq. 3.7})$$

onde: t é o tempo de processo, V^* é o volume de permeado por unidade de área da membrana, k_c é a constante cinética do modelo e J_0 é o fluxo inicial da membrana. Esta equação foi utilizada para o cálculo da constante cinética. Os valores da constante variaram entre 15,9 e 47,8 h/l², para o óleo de soja, e 27,5 a 290,6 h/l², para o óleo de girassol. O aumento da temperatura conduziu a uma diminuição da constante cinética, devido a um menor entupimento, uma vez que houve diminuição da viscosidade da

solução e aumento da difusividade dos fosfolipídios. O aumento da pressão transmembrana resultou em um aumento de k_c devido a uma maior concentração de fosfolipídios na superfície da membrana. Em termos da variação de cor, esta redução foi significativa para o componente vermelho (maior que 70%) para ambos os óleos e para o componente amarelo a redução foi significativa somente para o óleo de girassol, enquanto que a porcentagem de retenção de fosfolipídios foi superior a 95% em todos os experimentos, obtendo-se um teor de fósforo inferior a $15,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

3.3.2 Remoção de Ceras

Watanabe & Chayamizu (1991) citados por Nakajima & Snape (1996) reportaram o uso de membrana polimérica tipo fibra oca com tamanho de poro de $0,2\mu\text{m}$ para remoção de ceras de óleo de girassol, mantendo a temperatura de processo entre 5 e 10°C , através 5 a 20 ciclos de microfiltrado que duraram entre 15 e 60 minutos, tempo definido em função do aumento da viscosidade. A injeção de gás inerte foi necessária a fim de manter o fluxo de permeado dentro dos limites aceitáveis. Ao final de cada microfiltração um refluxo com óleo quente (80°C) a 3 bar foi aplicado para remover a cera depositada na superfície da membrana cujo fluxo de óleo atingiu valores de até $27 \text{ L/m}^2.\text{h}$. Neste processo, o óleo inicialmente continha 700mg/L de ceras e ao final o óleo permeado apresentou um teor de ceras inferior a 20 mg/L .

A comparação entre as etapas de degomagem e winterização através de membranas cerâmicas planas e o processo convencional passando pelo branqueamento e refino físico ou químico foi estudado para o óleo de arroz por De *et al.* (1998). O óleo emulsionado com água em diferentes concentrações (0, 5, 10 e 20%) foi filtrado em membrana polimérica com diâmetro de poro entre 3 e 180 nm à temperatura de 30°C e pressão transmembrana variando entre 3,92 e 5,30 bar. As características do óleo refinado obtido pelos métodos foram comparáveis e satisfatórios. O conteúdo de ceras e gomas foi reduzido de 3,5% para 1,2, 0,18, 0,53 e 0,61% quando adicionado 0, 5, 10 e 20% de água, respectivamente. Sendo a recuperação de óleo uma etapa muito importante para a economia das indústrias de refino, o processo com membranas foi considerado superior pois recuperou aproximadamente 3% a mais de óleo que o processo

convencional, além de resultar em um óleo com qualidade final aceitável.

3.3.3 Remoção de Pigmentos

Reddy, *et al.* (2001), estudaram os níveis de rejeição de pigmentos da cor em misturas de óleo e hexano usando membranas poliméricas hidrofóbicas de osmose reversa, com óleos de soja e girassol em diferentes estágios de processamento (bruto, branqueado, desacidificado, desodorizado e hidrogenado). A temperatura e a agitação foram mantidas constantes em 40°C e 400 rpm, respectivamente enquanto que a pressão transmembrana variou entre 2 e 35 bar. A porcentagem de rejeição foi calculada pela equação 3.8, assumindo que esta foi constante durante cada experimento.

$$\%R = \frac{100(\ln(C_{RF} / C_{RI}))}{\ln(W_i / W_f)} \quad (\text{eq. 3.8})$$

onde: C_{RI} e C_{RF} são os valores da concentração de cor inicial e final no retentado e W_i e W_f são as massas do retentado inicial e final. Os autores concluíram que as membranas utilizadas foram eficientes na remoção de pigmentos, pois o processamento de óleo bruto vegetal com membranas resultou em uma substancial redução da cor total, principalmente na remoção de carotenóides e clorofila. Também concluíram, que o fluxo de permeado de óleo pode ser melhorado quando o óleo é diluído em hexano, porém isto resulta em uma diminuição no nível de rejeição da cor (de 95% de rejeição para 65,9%). Utilizando uma membrana de microfiltração foi observado que a rejeição de pigmentos também é menor (3,1%), entretanto este processamento pode ser utilizado como um pré-tratamento do óleo bruto vegetal. Outra vantagem do processamento de óleo vegetal com membranas, segundo os autores, é que este não somente previne a formação de dienos e trienos como também reduz o conteúdo destes no óleo.

Utilizando membranas polisulfona e poliimida planas, Subramanian *et al.* (1998a) conduziram um estudo para processar óleo de soja e colza a temperatura de 40°C, pressão transmembrana de 20 e 30 bar e agitação de 800 rpm. A redução dos produtos de oxidação e substâncias responsáveis pela cor do óleo de soja permaneceram na faixa de 74 a 80% e entre 50 e 87%, respectivamente. O espectro UV sugeriu que

certas mudanças indesejáveis que ocorrem no processo convencional devido a oxidação foram eliminadas. O aumento do teor de tocoferóis no permeado foi em média de 13,5%. Os experimentos de longa duração (97 dias) indicaram boa estabilidade da membrana. Porém os autores concluíram ainda que este processo não separou os ácidos graxos livres dos triglicerídeos e que o fluxo precisa ser melhorado.

De *et al.* (1998), trabalhando com membranas cerâmicas planas com diâmetro de poro entre 3 e 180 nm com óleo de arroz à temperatura de 30°C e pressão transmembrana entre 2,92 e 5,30 bar obtiveram uma redução de cor de 35Y/8R (cor Lovibond medida em cubeta de 1') para 13Y/1,4R, mostrando uma boa eficiência deste processo.

3.3.4 Recuperação de Solvente

O entendimento das interações polímeros-solvente é um ponto crítico para o desenvolvimento de materiais convenientes para uma separação efetiva de solventes e para uma predição eficiente dos mecanismos de transporte. Assim Bhanushali, *et al.* (2001) investigaram teórica e experimentalmente as interações entre os materiais das membranas poliméricas de nanofiltração e osmose reversa (hidrofóbicas e hidrofílicas) e os solventes puros (polares e apolares). Os fluxos dos solventes polares em membranas hidrofílicas foram de 8 a 10 vezes maiores que os fluxos com solventes apolares. Nas mesmas condições operacionais, os fluxos de solventes apolares em membranas hidrofóbicas foram de 2 a 4 vezes maiores. Por exemplo, o fluxo de hexano a 13 bar em membrana de NF de silicone (hidrofóbica) foi de aproximadamente $6.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$, enquanto que para o solvente metanol, totalmente polar, obteve-se um fluxo de $3.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$, na mesma pressão. O contrário, metanol em membrana hidrofílica de osmose reversa (RO) a 13 bar apresentou um fluxo de $5.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$, já o fluxo de hexano na mesma condição foi de $0,7.10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$. Os autores concluíram que esta interação é crucial para eficiência deste processo logo é necessário o conhecimento das propriedades físicas, químicas e de transporte do solvente (difusividade, viscosidade e volume molecular) e da membrana.

Dando continuidade a este trabalho Bhanushali *et al.* (2002), estudaram a rejeição de triglicerídeos na nanofiltração com o intuito de estudar a eficiência do mecanismo de transporte de solventes simulando uma aplicação potencial deste sistema na separação de hexano da miscela de óleos vegetais. Pôde-se observar que a rejeição da tripalmitina (MM 807) foi superior à da tricaprina (MM 554), este comportamento pode ser explicado pela diferença na massa molecular pois a rejeição de triglicerídeos aumentou com a massa molecular.

Wu & Lee (1999) estudaram membranas cerâmicas porosas para ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto/hexano (33%). Foram utilizadas membranas planas com diâmetro de poro de 0,02 μm . A melhor condição de separação foi obtida à pressão de 4 bar e agitação de 120rpm, quando a concentração de óleo decresceu de 33% na alimentação para 27% no permeado, resultando em somente cerca de 20% de rejeição de óleo. Os autores concluíram que poros menores são essenciais para uma maior eficiência da separação do solvente. Isto nos indica que na região de ultrafiltração deve-se visar a separação de outros componentes, como os fosfolipídios e as ceras.

A aplicação da tecnologia de membranas na recuperação de solvente foi abordada nesta Revisão Bibliográfica com o intuito de esclarecer as interações que ocorrem entre a membrana e o solvente e devido ao seu acentuado destaque na literatura e sua importância no ponto de vista do processamento de óleos vegetais.

3.3.5 Separação de Ácidos Graxos

A desacidificação é a etapa de maior impacto econômico na produção de óleos vegetais. Tal fato justifica o estudo da tecnologia de membranas visando sua melhora e sua simplificação. Segundo Cheryan (1998), em teoria esta técnica poderia revolver este problema pois, os ácidos graxos têm em média um terço da massa molecular dos triglicerídeos, podendo, assim, serem separados do óleo.

Cheryan (1998) ainda sugere para o processo tradicional neutralização do óleo a utilização de uma membrana de nanofiltração hidrofóbica, a partir da qual obtém-se

um retentado pobre em ácidos graxos livres. Esta corrente é neutralizada com soda e nanofiltrada em uma outra membrana, hidrofílica, para a separação dos sabões formados na neutralização, evitando a geração de efluentes provenientes originários da lavagem do óleo neutro.

Kumar & Browmickd (1996) testaram a nanofiltração de uma mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polisulfona e poliamida em planta piloto; obtendo para a membrana de poliamida os seguintes resultados: fluxo de $67,36 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ à pressão de 7 bar, 86,82% de ácidos graxos livres no permeado e 61,71% de ácidos graxos livres no retentado. Segundo os autores, esta membrana apresentou a melhor separação dos triglicerídeos de ácidos graxos livres e álcool, pelo fato de serem membranas menos hidrofílicas e sujeitas a menor compactação.

Em diferentes tipos de membranas poliméricas de osmose reversa para separação de gases, Koike *et al.* (2002) verificaram a habilidade na retenção de ácidos graxos livres, a 60 bar e 40°C, para óleo de girassol diluído em hexano e etanol. A membrana de poliamida-silicone apresentou uma retenção de 70% de ácidos graxos livres e de 94% para os triglicerídeos em mistelas com hexano. Já utilizando-se etanol como solvente, a retenção da membrana de acetato de celulose foi de 98% para os triglicerídeos e de 50 a 70% para os ácidos graxos livres. Os dados nos revelam que um poro muito fechado não garante uma boa permeação de ácidos graxos livres, demonstrando que a nanofiltração pode vir a ser mais eficiente para este tipo de separação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Utilizou-se 150 litros de óleo bruto de milho, gentilmente, cedidos pela indústria Kowalski Alimentos Ltda. (Apucarana, PR), a partir do qual procedeu-se a formação das mistelas (em porcentagem mássica). Este óleo bruto de milho continha $350 \pm 4 \text{ mg.Kg}^{-1}$ de fósforo.

O solvente utilizado para a obtenção das mistelas foi Hexano P.A., marca Alquimia e Merck. Assim, a partir de misturas adequadas de óleo bruto e hexano obteve-se 13 bateladas de mistelas que foram ultrafiltradas até Fc 4, para retirada de fosfolípidios.

4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1 Equipamento Utilizados nos Ensaios de Ultrafiltração

O processamento foi efetuado na unidade piloto de ultrafiltração montada no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos (DTA/FEA).

A Figura 4.1 mostra, esquematicamente, os componentes da unidade piloto de ultrafiltração, cuja descrição detalhada é seguinte:

- membrana cerâmica assimétrica multicanal (19) com diâmetro de poro de $0,05 \mu\text{m}$, constituída de alumina – Al_2O_3 (suporte e elemento filtrante), cada canal com 3,3 mm de diâmetro interno e 1 m de comprimento, resultando em $0,2 \text{ m}^2$ de área de permeação, do fabricante Schulumberger;
- tanque de alimentação de aço inoxidável AISI 304, encamisado, com

capacidade de 40 litros, com tampa para evitar evaporação do solvente;

- bomba de lóbulos de deslocamento positivo em aço inoxidável AISI 316 com acionamento elétrico do variador de rotações e pressão máxima de 4 bar, marca Netzsch, modelo R47 AM 100;

- rotâmetro (400 a 5000 L/h), calibrado para mistura de óleo de soja e hexano a 30°C, 0,8 g/cm³ e 2 cP, marca Gemu;

- válvulas borboletas sanitárias com diâmetro 1" e de controle tipo diafragma em aço inoxidável AISI 316 com 1";

- conexões sanitárias em aço inoxidável AISI 304;

- termômetro, 0 a 100 °C, marca Zürich;

- manômetros, 0 a 10 bar, marca Zürich;

- cronômetro marca Fisher Scientific;

- banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, marca MGW Lauda, modelo C20; e

- balança digital com capacidade para 20 kg e precisão de 0,001 kg, marca MARTE, modelo LC20.

Na Figura 4.2 pode-se observar a fotografia da referida unidade piloto mostrada com coifa para a exaustão dos vapores do solvente.

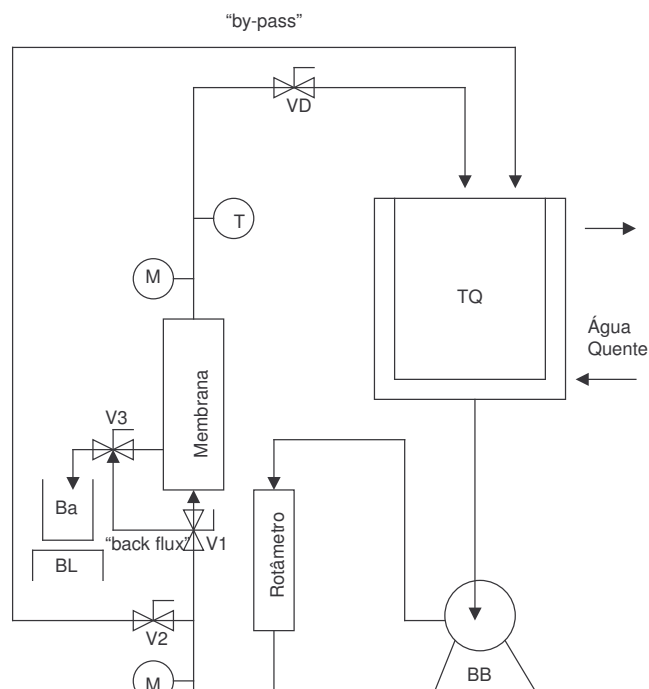


Figura 4.1: Esquema da unidade piloto de ultrafiltração utilizada (TQ=tanque de alimentação, BB=bomba de deslocamento positivo, M=manômetro, Ba=bombona, BL=balança, T=termômetro, V1,V2, V3=válvulas borboletas, VD=válvula diafragma).



Figura 4.2: Fotografia da unidade piloto de ultrafiltração utilizada.

4.2.2 Equipamentos Utilizados nas Determinações Analíticas

Para a determinação da densidade das misturas de alimentação, permeados e retentados foram utilizados, além do material comum de laboratório, os seguintes densímetros:

- densímetro na faixa de 0,70 a 0,75 marca DIN 12791 série L50-070; e
- densímetro na faixa de 0,75 a 0,80 marca DIN 12791 série L50-075.

Para o acompanhamento da performance do processo de ultrafiltração (cor, teor de ceras e fósforo), dos óleos da alimentação, permeados e retentados foram utilizados, além do material comum de laboratório, os seguintes equipamentos:

- balança analítica com capacidade para 210 g e precisão de 0,0001 g, marca Ohaus, modelo Adventurer;
- banho térmico, faixa de trabalho de -30 a $199,9^{\circ}\text{C}$, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, marca MGW Lauda, modelo C20;
- centrífuga, marca Heraeus Sepatech, modelo Suprafuge 22;
- colorímetro automático marca Lovibond, modelo PFX 995 Tintometer, com cubeta de 1 polegada;
- espectrofotômetro UV/Visível, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20; e
- mufla, temperatura até 1300°C , marca Heraeus, modelo Eletronic.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Condicionamento da Membrana

Esta etapa fez-se necessária após a constatação de que, a membrana originalmente limpa, a qual havia entrado em contato somente com água, não apresentou fluxo de permeado quando foi colocado hexano como solvente.

Foi considerada a possibilidade de contato com água (polar), álcool (menos polar) e hexano (apolar) de forma suave e gradativa. Foi utilizado um condicionamento com água pura, água+álcool etílico, álcool etílico, álcool etílico+hexano, hexano puro. As soluções nos dois casos apresentaram porcentagens de 30, 50 e 70% para em seguida atingir 100%. A membrana permaneceu imersa em cada uma destas soluções dentro da “housing” por 24 horas, à temperatura ambiente, totalizando nove dias de condicionamento. Após este procedimento verificou-se o fluxo de permeado com hexano puro.

4.3.2 Experimentos de Ultrafiltração de Miscela de óleo Bruto de Milho

O início do experimento foi feito com a circulação de hexano, com massa conhecida e exata para a formação da miscela a ser ultrafiltrada, com a membrana previamente limpa, à temperatura ambiente. Fez-se aquecimento gradativo do hexano, (para não haver choque térmico na membrana) através da circulação de água do banho pela camisa do tanque até atingir a temperatura de operação do experimento (40°C). Nesta condição, fixava-se a pressão transmembrana e a velocidade tangencial do experimento, ajustando-se simultaneamente a válvula de controle (VD) e a vazão da bomba através do inversor de frequência. O valor da pressão transmembrana (PTM), calculada através da equação 4.1 (RENNER & ABD EL-SALAN, 1991), foi observada pelas leituras dos manômetros de entrada (P_E) e saída (P_S), enquanto a velocidade tangencial foi correlacionada com a vazão volumétrica lida no rotâmetro.

$$PTM = \frac{P_E + P_S}{2} \quad (\text{eq.4.1})$$

Com a bomba desligada, fecha-se a válvula borboleta (V1) que leva o hexano à membrana e abre-se outra (V2) que o leva diretamente ao tanque de alimentação. Então adiciona-se no tanque uma massa conhecida do óleo bruto de milho ao hexano, depositado no tanque. A formação da miscela é feita através da recirculação pelo “by-pass” para completa homogeneização durante um minuto.

Após a homogeneização retira-se a amostra da alimentação e abrem-se as válvulas V1 e V3 que leva a mistura à membrana e a que libera o permeado respectivamente, e imediatamente fecha-se a válvula do “by-pass” (V2). Para dar início à aquisição dos dados experimentais de ultrafiltração propriamente dito, aciona-se o cronômetro, quando a “1ª gota” de permeado for coletada no recipiente da balança, neste instante. Imediatamente reajustam-se os valores da pressão transmembrana, da vazão volumétrica e da temperatura do sistema para os valores previamente definidos conforme o planejamento experimental (item 4.3.4), para cada experimento. Os dados para a construção das curvas de permeação foram obtidos através do monitoramento da massa de permeado coletada em intervalos de tempo conhecidos, até um fator de concentração igual a 4.

Amostras para as análises também foram retiradas do retentado e do permeado quando foi atingido o fator de concentração de 4. Imediatamente após cada experimento, foi realizado o procedimento de limpeza da membrana para retornar o valor do fluxo característico de permeado.

A Figura 4.3 mostra o fluxograma do procedimento executado em cada experimento.

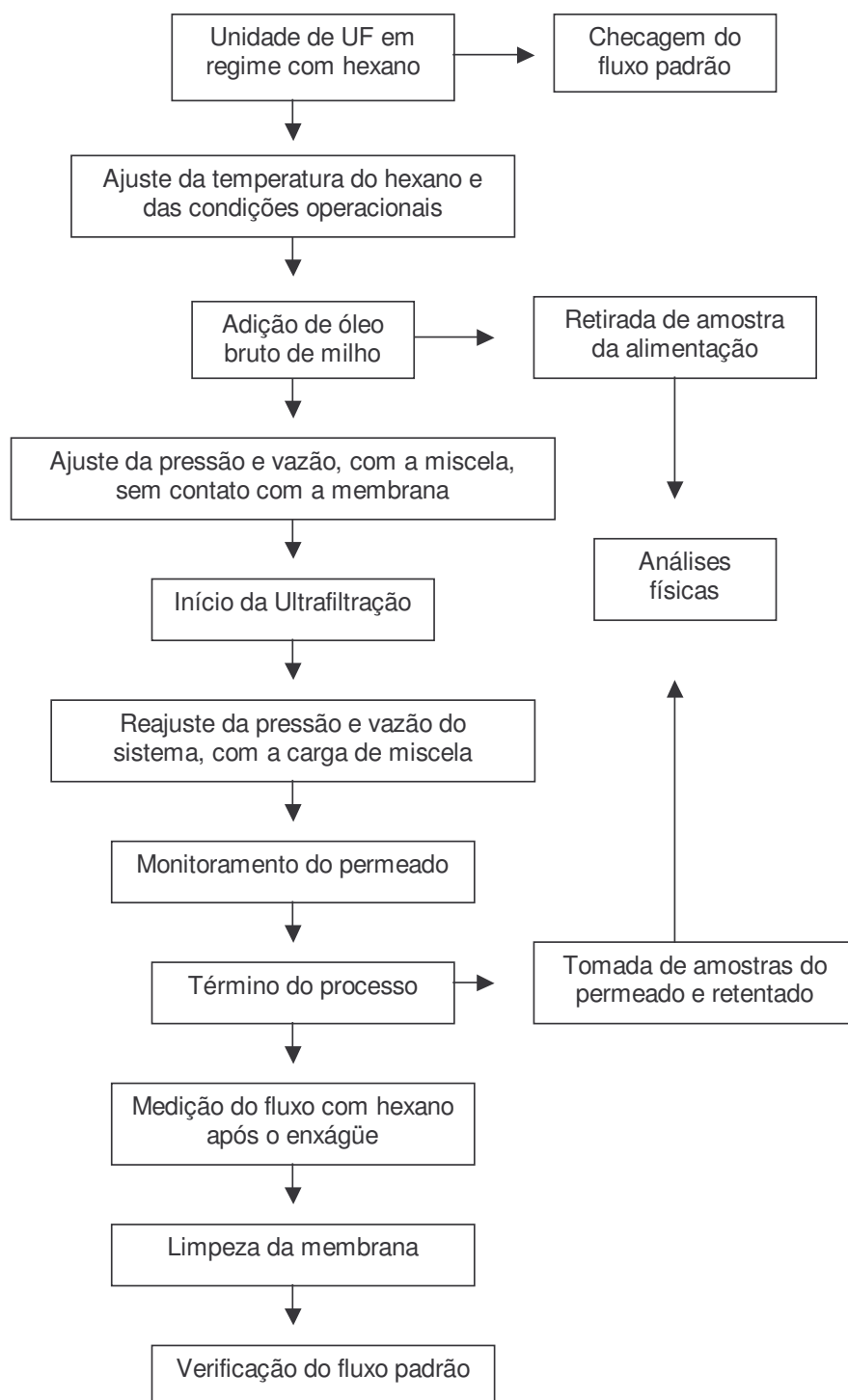


Figura 4.3: Fluxograma do procedimento experimental.

4.3.2.1 Limpeza das Membranas

Após cada experimento realizou-se a limpeza da membrana, para o retorno do valor característico do fluxo de permeado medido com hexano puro. Esta operação constitui-se de uma etapa de enxágüe na qual circula-se hexano puro (em torno de 2 L) sem retorno, para a retirada da maior parte do material depositado na superfície da membrana. Então, com novo volume de hexano puro (10 L) media-se o fluxo de hexano nas condições operacionais do experimento, para o cálculo da resistência do “fouling”. O hexano foi recirculado por 40 minutos a uma temperatura de 40°C, com a válvula do permeado (V3) fechada. A seguir executou-se a metodologia de “back flux”, na qual hexano (10 L) entrando pelo lado do permeado recirculou pelo sistema por 40 minutos.

Após esta etapa verificou-se o fluxo de permeado na condição padrão (pressão transmembrana de 0,5 bar, velocidade tangencial de 1,7 m/s e temperatura de 40°C). Para economia de material reutilizou-se todo o hexano empregado na etapa de limpeza para a formação da miscela da próxima corrida.

4.3.3 Análises Físico-químicas

Para as misturas de alimentação, retentados e permeados foi realizada a determinação da densidade, através de densímetro. A composição destas misturas, foi obtida segundo Petrochemicals (1964), cujo monograma correlaciona a sua respectiva composição em termos de óleo e hexano a uma dada temperatura à densidade da mistura. A viscosidade aparente das mesmas, foi calculada segundo Hiemenz (1986), citado por Cheryan, 1998, através da equação 4.2, que é a equação linear de Einstein para soluções diluídas.

$$\frac{\mu}{\mu_h} = 1 + 2,5\theta + 10\theta^2 \quad (\text{eq.4.2})$$

onde μ_h é a viscosidade do hexano puro a 40°C (temperatura de processo) e θ é a fração de solutos, sendo $\theta < 0,40$.

Analisou-se os óleos da alimentação, retentados e permeados, segundo a metodologia da AOCS (1993), quanto a:

- cor Lovibond, método AOCS Cc 13e-92;
- teor de fósforo, método AOCS Ca 19-86 e adaptado por ANTONIASSI & ESTEVES (1995); e
- Cold test (ceras), método AOCS Cc 11-53 (não-quantitativo).

4.3.4 Parâmetros de Desempenho da Membrana

a) Fluxo de permeado (J): é a quantidade de permeado em massa (Kg) dividida pelo produto da área de permeação (m^2) e o tempo (h), $[Kg/m^2.h]$ calculada pela equação 4.3.

$$J = \frac{M_{ac}(Kg)}{A(m^2).t(h)} \quad (eq. 4.3)$$

onde M_{ac} é a massa de permeado acumulada em um dado tempo (t) e A é a área de permeação da membrana.

b) Fator de concentração (F_c): razão entre a massa da miscela de alimentação (P_i) e massa final de retentado (P_f) e é calculada pela equação 4.4, segundo Renner & Abd El-Salan (1991).

$$F_c = P_i/P_f \quad (eq. 4.4)$$

c) Coeficiente de retenção ou rejeição de fósforo (%R): é calculado pela equação 4.5, segundo Hasegawa (2000).

$$\%R = (1 - C_p/C_i).100 \quad (eq. 4.5)$$

onde C_i e C_p são, respectivamente, a concentração de fósforo na corrente de alimentação de fósforo e sua concentração no permeado, em um determinado fator de concentração.

d) Porcentagem de variação de cor (% Cor): é calculada pela equação 4.6, de acordo com Hasegawa (2000).

$$\% \text{ Cor} = [(Cor_{\text{Permeado}} - Cor_{\text{Alimentação}}) / Cor_{\text{Alimentação}}] \cdot 100 \quad (\text{eq. 4.6})$$

4.3.5 Planejamento Experimental e Análise dos Resultados

Através de ensaios preliminares com circulação de hexano puro foram determinadas as faixas operacionais do equipamento de ultrafiltração, em relação à pressão transmembrana e velocidade tangencial de escoamento.

As condições operacionais e a composição da miscela para cada corrida foram variadas de acordo com o planejamento experimental completo 2^3 , ou seja, os 3 fatores (pressão transmembrana, velocidade tangencial de escoamento e porcentagem massica de óleo na miscela) variados em 2 níveis para a verificação da influência destes parâmetros nas variáveis resposta (retenção de fósforo e fluxo de permeado).

As faixas estudadas de pressão transmembrana, velocidade tangencial de escoamento e porcentagem de óleo na miscela, com seus respectivos níveis utilizados no planejamento, estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Variáveis estudadas no planejamento experimental completo com seus níveis reais e codificados. (PTM = pressão transmembrana; Velocidade = velocidade tangencial de escoamento; % óleo = porcentagem de óleo na miscela).

Nível	PTM (bar)	Velocidade (m/s)	% óleo
-1	0,5	1,37	25
0	1,0	1,88	30
+1	1,5	2,39	35

Realizou-se, em ordem aleatória, onze corridas compostas por oito pontos fatoriais e três pontos centrais, a partir das quais, através de análises estatísticas, foram estudados os efeitos dos fatores nas respostas. Estes experimentos foram realizados de acordo com a Tabela 4.2.

Para a análise estatística dos resultados, utilizou-se o software Statistica 5.0, através de gráficos e análise de variância ANOVA e teste p-level, com nível de significância de 95%.

Tabela 4.2: Níveis utilizados, para cada ensaio, no planejamento experimental. (PTM = pressão transmembrana; Velocidade = velocidade tangencial de escoamento; % de óleo = porcentagem de óleo na miscela).

Experimento	Ordenação	PTM	Velocidade	% óleo
1	6 ^o	-1	-1	+1
2	10 ^o	+1	-1	+1
3	7 ^o	-1	+1	+1
4	1 ^o	+1	+1	+1
9	2 ^o	0	0	0
10	3 ^o	0	0	0
11	4 ^o	0	0	0
5	11 ^o	-1	-1	-1
6	8 ^o	+1	-1	-1
7	5 ^o	-1	+1	-1
8	9 ^o	+1	+1	-1

4.3.6 Procedimento de Cálculos para o Modelo de Resistências em Série

A miscela de alimentação foi concentrada até um fator de concentração de 4, e o fluxo de permeado pôde ser descrito pela equação 4.7, segundo Kim *et al.* (2002).

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_T} \quad (\text{eq. 4.7})$$

Sendo J o fluxo de permeado em m/s, PTM a pressão transmembrana em Kg.m⁻¹.s⁻², μ é viscosidade da miscela em Kg.m⁻¹.s⁻¹, e R_T a resistência total em m⁻¹. De acordo com Kim *et al.* (2002), a resistência total foi definida segundo a equação 4.8. O

seu valor, neste trabalho, foi considerado a F_c 4 uma vez que este depende das condições operacionais e das propriedades da miscela.

$$R_T = R_M + R_P + R_F \quad (\text{eq. 4.8})$$

Onde R_M é a resistência da membrana limpa, R_P é a resistência da camada gel polarizada e R_F é a resistência do “fouling”.

A resistência da membrana limpa foi calculada através do fluxo com hexano puro (J_h) nas condições experimentais de cada corrida, pela equação 4.9.

$$J_h = \frac{PTM}{\mu_h \cdot R_M} \quad (\text{eq. 4.9})$$

Ao final de cada experimento, o retentado foi drenado para posterior enxágue do sistema e remoção parcial das partículas depositadas na membrana. Então foi medido o fluxo com hexano puro (J'_h) da membrana suja, que define a resistência do “fouling” (equação 4.10) na mesma condição da corrida. E por diferença foi calculada a resistência da camada gel polarizada.

$$J'_h = \frac{PTM}{\mu_h \cdot (R_M + R_F)} \quad (\text{eq. 4.10})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES DAS MICELAS

O óleo utilizado para a formação das misturas de alimentação da ultrafiltração apresentou teor de fósforo de $350 \pm 4 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Este parâmetro é uma medida quantitativa de fosfolípidios a qual é obtida pela multiplicação de um fator de 30,1, portanto, o teor de fosfolípidios desta amostra é equivalente a 10535 mg.Kg^{-1} .

A massa específica (ρ) do hexano, utilizado neste trabalho, medida por densímetro é de $0,6670 \text{ g/cm}^3$ (a 25°C) e segundo Perry (1995), a sua viscosidade (μ) é de 0,38 e 0,33 cP a 28 e 40°C , respectivamente, apresentando um comportamento não-linear. E a massa específica do óleo de milho a 25°C é de $0,91875 \text{ g/cm}^3$ e a sua viscosidade a 40°C é de 30,80 cP, de acordo com Hui, (1996). Neste sentido, a Tabela 5.1 apresenta as propriedades físicas (massa específica e viscosidade) das misturas utilizadas na alimentação dos processos de ultrafiltração e a Tabela 5.2 as mesmas propriedades para os retentados e permeados obtidos pelo processo de ultrafiltração a Fc 4. Estas propriedades foram utilizadas para os cálculos de resistência em série, número de Reynolds e composição das misturas.

Tabela 5.1: Propriedades físicas das misturas de alimentação.

	ρ a 25°C (g/cm^3)	μ a 40°C (cP)
Alimentação 25%	0,7215	0,7425
Alimentação 30%	0,7285	0,8745
Alimentação 35%	0,7405	1,0230

Tabela 5.2: Propriedades físicas dos retentados e permeados a Fc 4.

Exp.	PTM (bar)	v (m/s)	% Óleo	Retentado		Permeado	
				ρ a 25°C (g/cm ³)	μ a 40°C (cP)	ρ a 25°C (g/cm ³)	μ a 40°C (cP)
1	1,5	2,4	35	0,7555	1,2256	0,7410	0,9616
2	0,5	2,4	35	0,7510	1,2794	0,7400	0,9467
3	1,5	1,4	35	0,7515	1,3347	0,7380	0,9319
4	0,5	1,4	35	0,7480	1,2256	0,7405	0,9616
5	1	1,9	30	0,7395	1,0555	0,7290	0,8197
6	1	1,9	30	0,7400	1,0555	0,7295	0,8197
7	1	1,9	30	0,7400	1,0082	0,7300	0,8332
8	1,5	2,4	25	0,7215	0,9008	0,7160	0,6943
9	0,5	2,4	25	0,7250	0,9446	0,7150	0,6827
10	1,5	1,4	25	0,7360	0,7786	0,7235	0,7302
11	0,5	1,4	25	0,7245	0,9446	0,7155	0,6827

Através da Tabela 5.2, percebe-se que a porcentagem de óleo presente na miscela de alimentação tem efeito positivo sobre a massa específica, medida por densímetro, e a viscosidade dos retentados e permeados, calculada através da equação 4.2, enquanto que a velocidade tangencial e a pressão transmembrana não apresentaram influência sobre estas propriedades.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Em geral, os fluidos submetidos ao processo por membranas apresentam um fluxo de permeado mais elevado com o aumento da temperatura pois, este efeito é decorrente da redução ocasionada na viscosidade do mesmo e da maior mobilidade das moléculas, ou seja, da difusividade. Este comportamento também foi apresentado pelo hexano puro obtido através da média das tréplicas, como mostra a Figura 5.1.

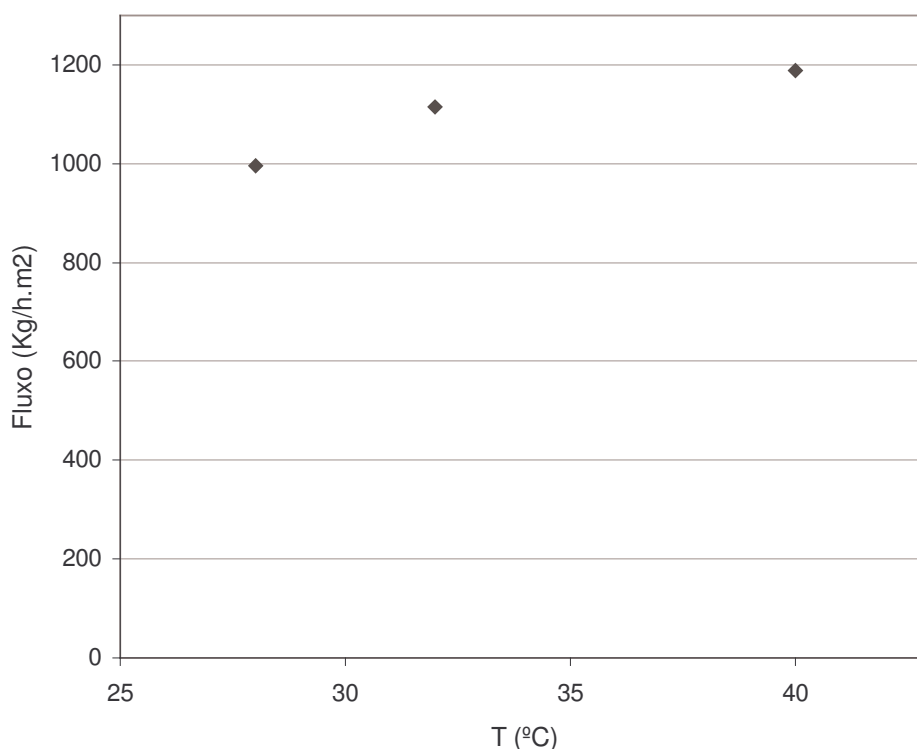


Figura 5.1: Fluxo de hexano em função da temperatura a 0,5 bar e 1,7 m/s.

Pode-se observar que a temperatura tem um efeito positivo no fluxo de hexano puro, porém este efeito foi mais pronunciado nas menores temperaturas, uma vez que o incremento de 4°C (de 28 para 32°C) proporcionou um aumento do fluxo de aproximadamente 120 Kg/m².h, enquanto que para um acréscimo de 8°C (de 32°C para 40°C) elevou-se o fluxo somente em 73 Kg/m².h. Pode-se dizer que foi menor a influência da redução da viscosidade do hexano no fluxo de permeado para o intervalo de temperatura maior. Comprova-se a influência direta da viscosidade do fluido sobre o fluxo de permeado, observando-se o comportamento do fluxo de permeado em função da temperatura, o qual apresentou-se não-linear, como a viscosidade do hexano em função da temperatura.

5.3 EFEITO DA TEMPERATURA NA DEGOMAGEM

A Figura 5.2 apresenta o fluxo de permeado da ultrafiltração da miscela de hexano e óleo bruto de milho a 35%, sob duas temperaturas distintas, 34 e 40°C, à pressão transmembrana de 1,5 bar e velocidade tangencial de 2,4 m/s. No início da corrida a 34°C (até 17 min), a temperatura de processo flutuou entre 32 e 36°C, resultando em uma variação no fluxo de permeado.

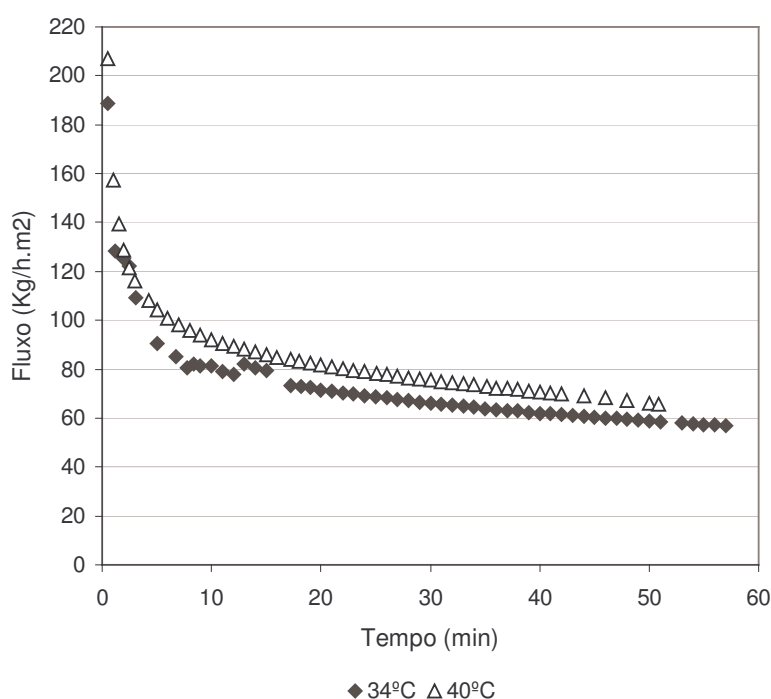


Figura 5.2: Fluxo de permeado da miscela de 35% de óleo processado a 1,5 bar, 2,4m/s.

O aumento de temperatura reduz a viscosidade e aumenta a difusividade da miscela na camada gel e na própria membrana. Portanto da mesma forma com que o fluxo de hexano puro foi influenciado pela temperatura, o fluxo da miscela também apresentou um efeito positivo, como mostra a Figura 5.2, porém a diferença de fluxo de miscela foi de 9 Kg/m².h, obtendo-se uma variação de 13,6%. Já para o fluxo de hexano puro, nesta mesma condição operacional e faixa de temperatura, este aumento foi de 73

Kg/m².h, resultando em uma variação de 3,2%. A diferença entre os fluxos de permeado é explicado pela incorporação da camada gel polarizada sobre a membrana, que não ocorre com o hexano puro. E a diferença na variação ocorreu pela presença de óleo no fluido de alimentação, assim pode-se supor que com esta adição de óleo aumenta-se a influência da temperatura sobre o fluxo de permeado.

O acréscimo no fluxo de permeado da miscela com a temperatura é considerado baixo, uma vez que Cheryan (1986) relata que em termos práticos é necessário um aumento de 30 para 45°C para dobrar o fluxo de permeado pois a energia de ativação e a viscosidade nesta região são similares. Entretanto, quando observado os valores de fluxos de permeado obtidos por Kim *et al.* (2002), a PTM de 3 bar e velocidade de 150 rpm, com miscela de óleo de soja (30%) e temperatura de 25, 30, 40 e 50°C percebe-se que a diferença entre os fluxos de permeado também é pequena (230 a 260 L/m².h), tendo inclusive tendência a tornar-se constante com o aumento da temperatura.

A Figura 5.3 mostra o teor de fósforo no permeado da miscela de alimentação com 35% de óleo processada a 1,5 bar e 2,4 m/s até Fc de 4. Pode-se perceber que com o aumento da temperatura de processo aumentou a permeação de fósforo, o que é inconveniente do ponto de vista do processo de refino. A variação de teor de fósforo foi de aproximadamente 14,9%, correspondendo a 4 mg.Kg⁻¹. Provavelmente devido à formação de uma camada gel menos densa que proporciona uma maior facilidade na passagem dos fosfolípidios.

A variação da composição mássica durante a ultrafiltração em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 5.4. A figura mostra uma tendência de maior permeação de óleo em temperaturas altas, devido à diminuição da viscosidade da miscela, e principalmente do óleo.

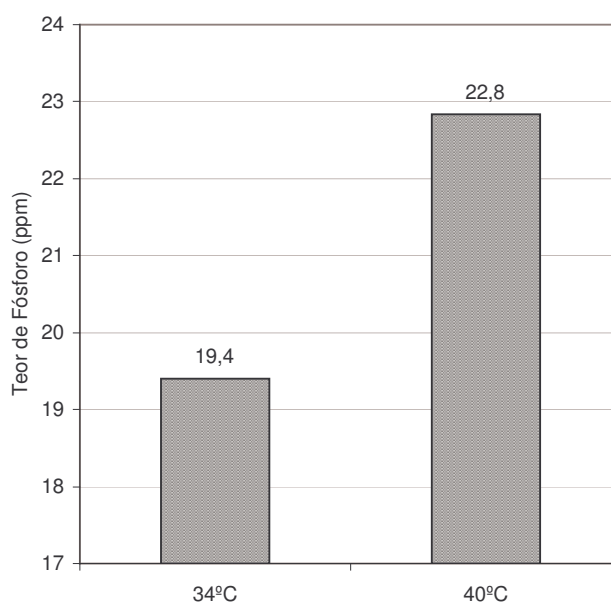


Figura 5.3: Efeito da temperatura sobre o teor de fósforo dos permeados, da miscela com 35% de óleo processada a 1,5 bar e 2,4 m/s até Fc de 4.

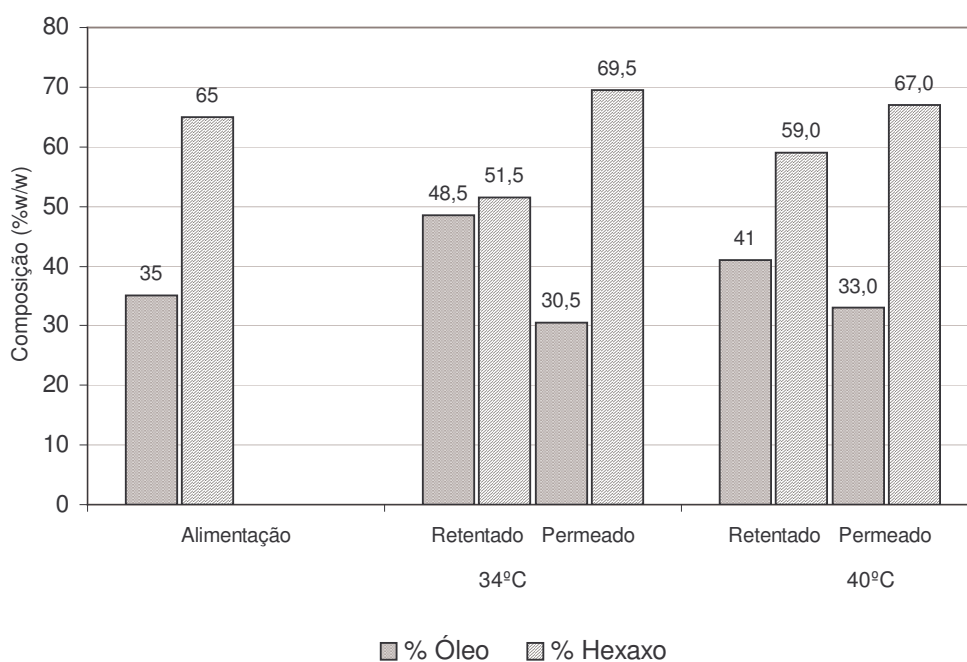


Figura 5.4: Composição mássica dos permeados e retentados processados a 1,5 bar, 2,4 m/s e 35% de óleo na miscela até Fc 4 em diferentes temperaturas de processo.

Para a realização dos experimentos foi escolhida a temperatura de 40°C, uma vez que nesta o fluxo é superior e o seu permeado é mais concentrado em óleo, e o controle temperatura do processo é mais eficiente, durante todo o processo.

5.4 EFEITO DO FATOR DE CONCENTRAÇÃO NA DEGOMAGEM

Vários fatores afetam o fluxo de permeado, como a natureza do fluido, seus componentes e as condições de operação – temperatura, pressão e velocidade (CHERYAN, 1986). O fator de concentração também influencia o fluxo de permeado, pois o aumento da concentração de sólidos provoca um aumento da camada gel polarizada e do “fouling” e altera as propriedades físicas da solução, diminuindo o fluxo exponencialmente. Através da curva de permeação do Experimento A (Figura 5.5) ilustra-se este comportamento.

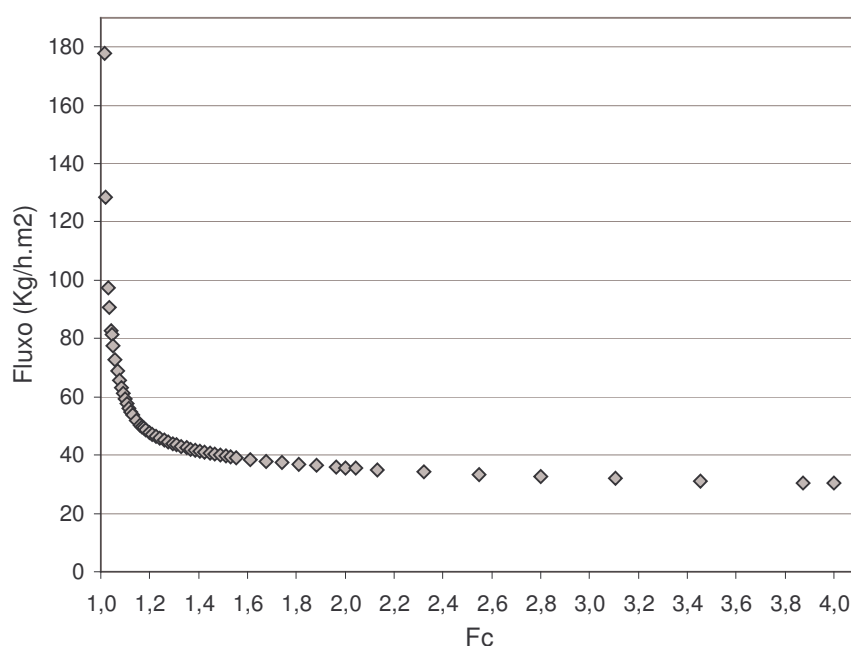


Figura 5.5: Fluxo de permeado do Experimento A obtido a 0,5 bar através, 1,2 m/s e 30% de óleo na miscela.

A Figura 5.6 ilustra a diferença de fluxo de permeado em dois fatores de concentração diferentes dos Experimentos A e B. O Experimento A foi realizado com um volume inicial de 30 litros de miscela a 40°C, e deste experimento realizou-se duas retiradas de amostras, uma com Fc até 2,0 e outra com Fc de 2 até 4 e as suas condições operacionais foram de 0,5 bar, 1,2 m/s e 30% de óleo na miscela. O Experimento B foi realizado duas vezes, uma até Fc 2,2 (B'' - experimento não utilizado no planejamento experimental) e outra até Fc de 4 (B' - experimento que compõe o planejamento experimental), ambos (B' e B'') nas mesmas condições operacionais de temperatura de 40°C, 2,4 m/s e 35% de óleo na miscela.

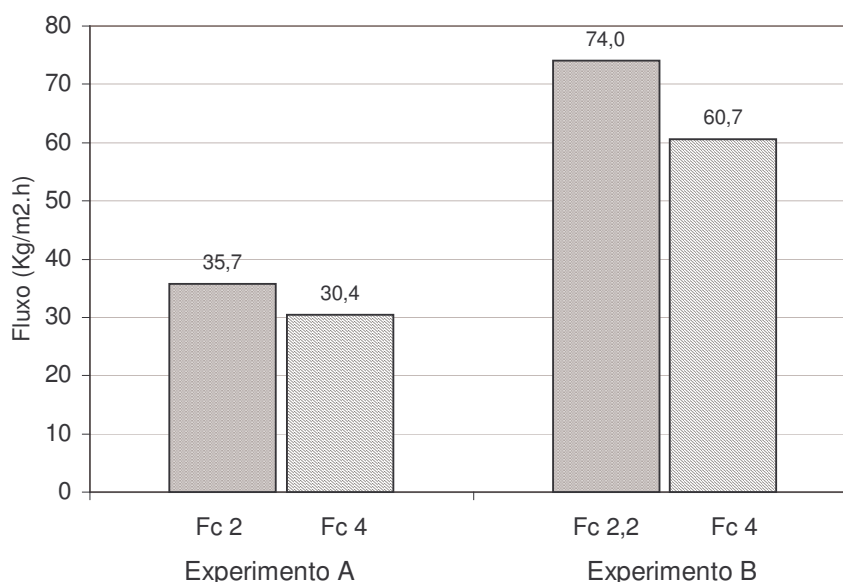


Figura 5.6: Fluxo de permeado obtido a 0,5 bar através do Experimento A, 1,2 m/s e 30% de óleo na miscela e do Experimento B, 2,4 m/s e 35% em diferentes fatores de concentração.

A Figura 5.7 apresenta o teor de fósforo nos permeados do Experimento A., a variação deste foi de aproximadamente 18,7% com uma diferença de 10,1 mg.Kg⁻¹ de fósforo mostrando uma tendência em permear menos fosfolipídios, com o decorrer do processo de ultrafiltração, devido a formação da camada gel polarizada.

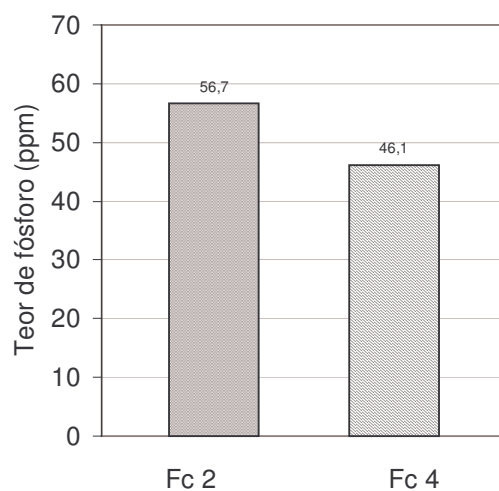


Figura 5.7: Teor de fósforo nos permeados processados a 0,5 bar do Experimento A, 1,2m/s e 30% de óleo na miscela.

As composições das mistelas em função do fator de concentração processada a 0,5 bar, 2,4 m/s e 35% de óleo na miscela (Experimento B) são mostradas na Figura 5.8. Nesta figura observa-se que o aumento do fator de concentração proporciona a permeação do óleo.

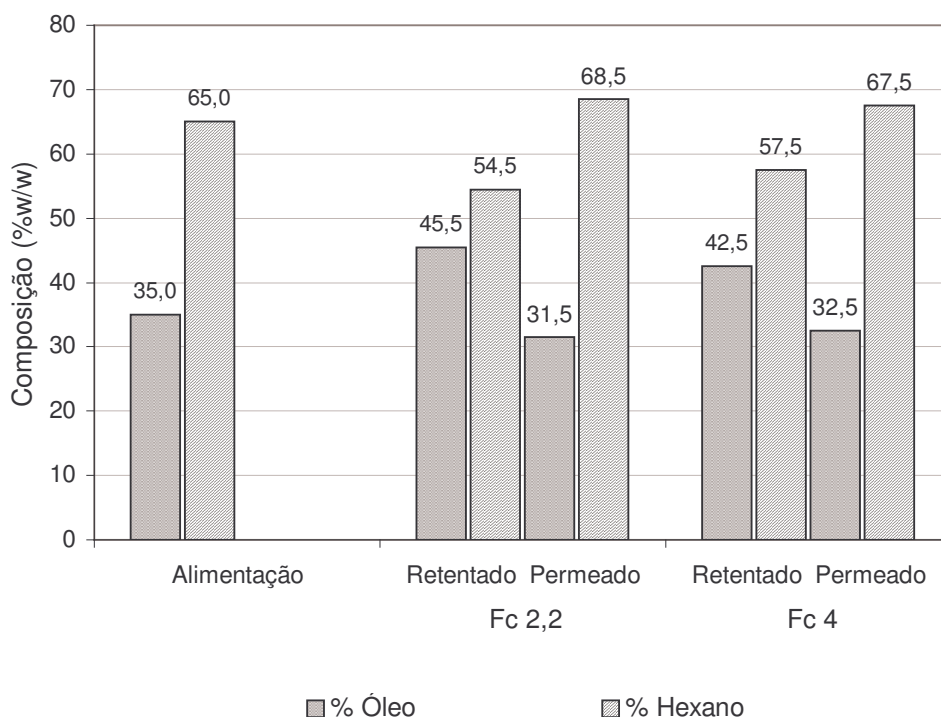


Figura 5.8: Porcentagem de óleo e hexano nos permeados e retentados processados a 0,5 bar, 2,4 m/s, 35% de óleo na miscela (experimento B) em diferentes fatores de concentração.

5.5 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DA MISCELA NA DEGOMAGEM

A composição das misturas, tanto permeadas como retidas, estão apresentadas na Tabela 5.3 e na Figura 5.9, bem como a redução de óleo no permeado em relação à alimentação.

Tabela 5.3: Composição mássica dos permeados e retentados.

Exp.	PTM (bar)	v (m/s)	% Óleo	Retentado		Permeado		% óleo perdida no permeado
				% óleo	% hexano	% óleo	% hexano	
1	1,5	2,4	35	41,1	58,9	33,0	67,0	5,7
2	0,5	2,4	35	42,6	57,4	32,5	67,5	7,1
3	1,5	1,4	35	44,1	55,9	32,0	68,0	8,6
4	0,5	1,4	35	41,1	58,9	33,0	67,0	5,7
5	1	1,9	30	36,0	64,0	28,0	72,0	6,7
6	1	1,9	30	36,0	64,0	28,0	72,0	6,7
7	1	1,9	30	34,5	65,5	28,5	71,5	5,0
8	1,5	2,4	25	30,9	69,1	23,0	77,0	8,0
9	0,5	2,4	25	32,4	67,6	22,5	77,5	10,0
10	1,5	1,4	25	26,4	79,6	24,5	75,5	2,0
11	0,5	1,4	25	32,4	67,6	22,5	77,5	10,0

Analisando a Tabela 5.3 e Figura 5.9, verifica-se que nas mesmas concentrações iniciais de alimentação, os valores de concentração de óleo nos permeados permaneceram em uma faixa estreita, ou seja, a pressão transmembrana e a velocidade tangencial não exerceram influência. Percebe-se também que este valor é sempre menor que o valor inicial, mostrando uma tendência de maior permeação de hexano, isto ocorreu devido à difusividade do hexano ($36,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, em membrana de $0,02 \text{ }\mu\text{m}$) ser maior do que a do óleo de soja ($6,82 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, na mesma membrana) (WU e LEE, 1999), o que é válido também para outros óleos.

A porcentagem de óleo perdida foi calculada a partir da equação 5.1, esta flutuou entre 2 e 10%, representando perdas na produtividade do processo de refino de óleos vegetais.

$$\% \text{ Perda} = [(\% \text{ óleo}_{\text{Alimentação}} - \% \text{ óleo}_{\text{Permeado}}) / \% \text{ óleo}_{\text{Alimentação}}] \cdot 100 \quad (\text{eq. 5.1})$$

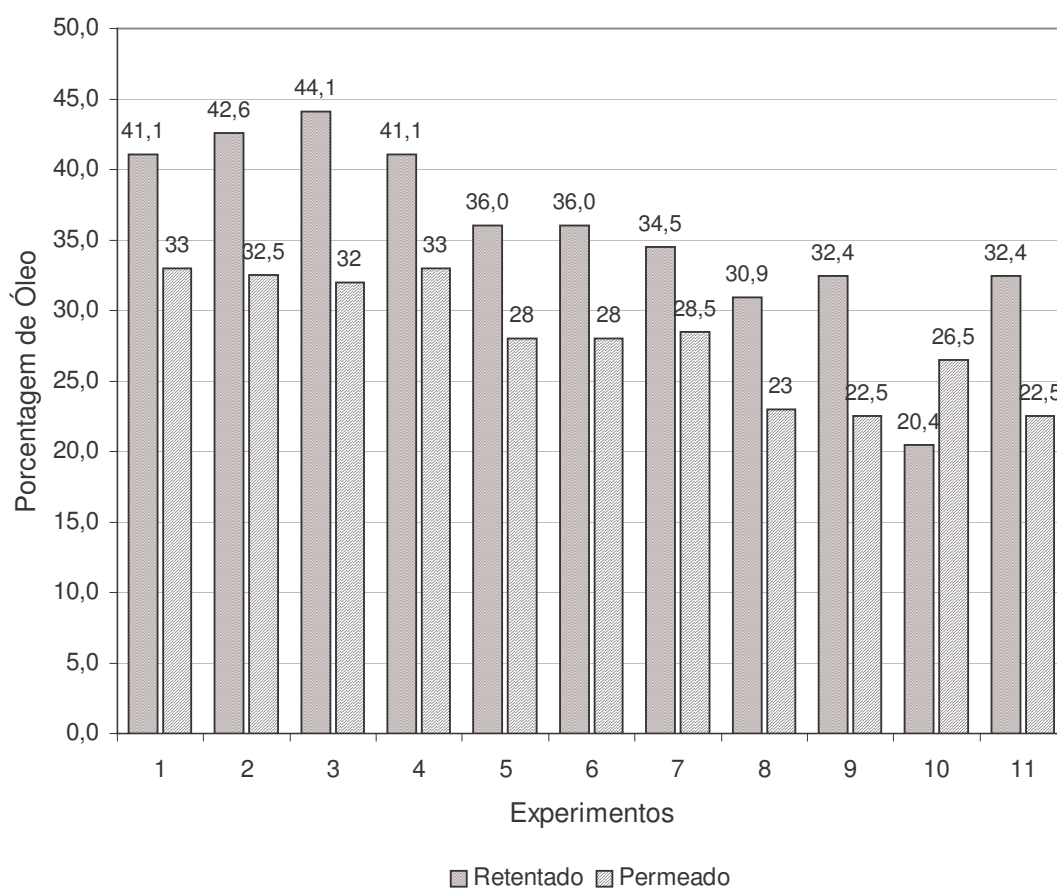


Figura 5.9: Porcentagem de Óleo nos permeados e retentados processados segundo o planejamento experimental.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO FLUXO NA DEGOMAGEM

Para a caracterização do fluxo durante a ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho com o objetivo de degomá-la, foram realizados experimentos segundo a matriz do planejamento experimental.

Observando-se as curvas da Figura 5.10, obtidas na ultrafiltração à temperatura de 40°C, pressão transmembrana de 1,0 bar, velocidade tangencial de 1,9 m/s e concentração de óleo na miscela de 30%, vemos a boa repetibilidade das tréplicas para o processo.

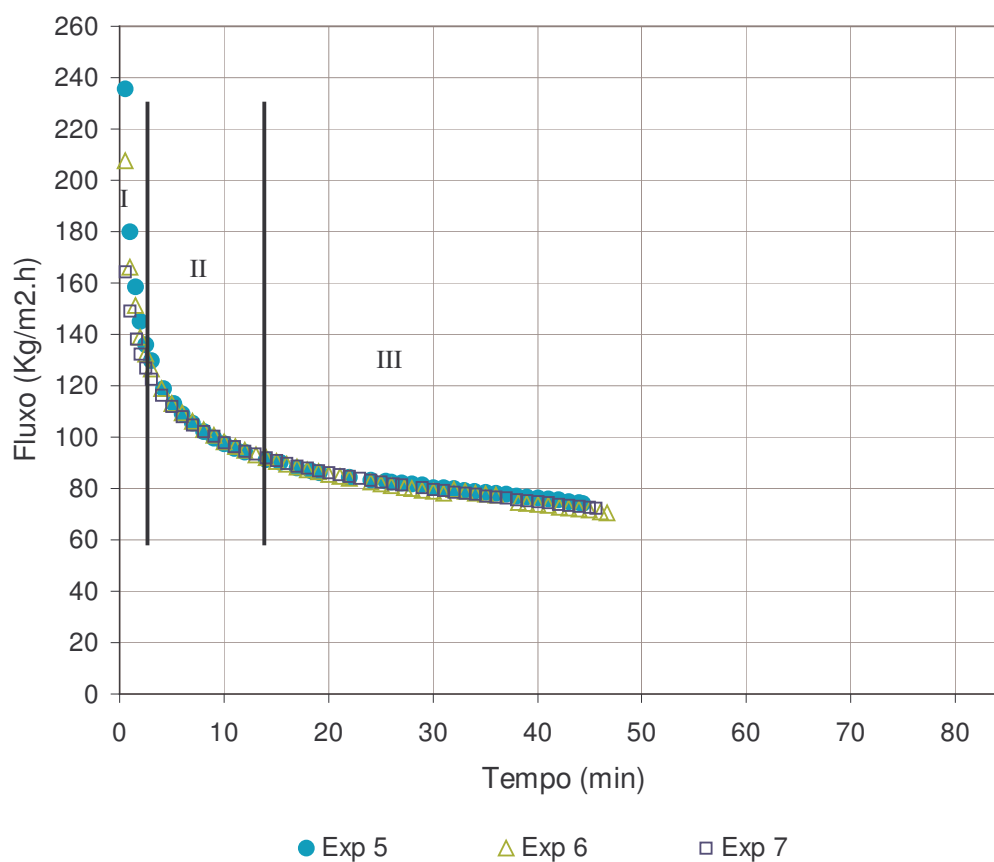


Figura 5.10: Fluxo de permeado a pressão transmembrana de 1,0 bar, velocidade tangencial de 1,9 m/s e concentração de óleo na miscela de 30% na temperatura de 40°C.

Analisando-se a Figura 5.10, vê-se que nos primeiros 3 minutos o fluxo diminui rapidamente, de uma forma linear, em seguida esta queda torna-se mais suave, tendendo à estabilidade. Assim, pode-se afirmar que estes dados experimentais caracterizam uma típica curva de permeação. O declínio abrupto –Fase I - ocorre devido à deposição de moléculas na superfície da membrana devido à polarização da concentração (sem a formação do “fouling”). A Fase II, o declínio mais suave do fluxo é a dada pela formação do “fouling” na superfície e no interior dos poros da membrana e a Fase III, a tendência de estabilização do fluxo, que é dada pela consolidação do “fouling” (MARSHALL & DAUFIN, 1995).

Pode-se analisar através das Figuras 5.11 e 5.12 o efeito da velocidade tangencial e porcentagem de óleo na miscela, respectivamente, sobre o fluxo de permeado.

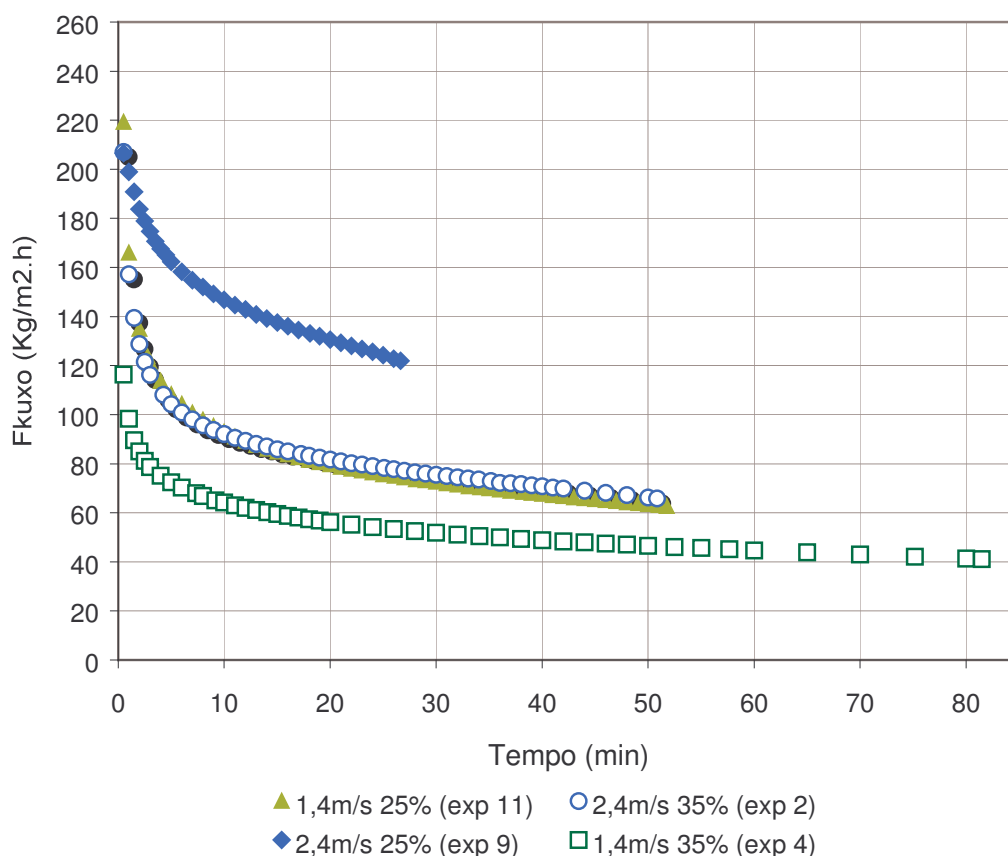


Figura 5.11: Fluxo de permeado a 0,5 bar de pressão transmembrana na temperatura de 40°C

A maior turbulência de corrente da maior velocidade tangencial, proveniente do bombeamento do fluxo, promove uma desorganização na concentração de solutos na superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada limite, podendo-se controlar o efeito da concentração por polarização (CHERYAN, 1986). Desta forma explica-se a influência positiva da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado, ou seja, quanto maior a velocidade aplicada, maior o fluxo de permeado obtido. Este fenômeno foi passível de ocorrer, pois na maioria dos experimentos o regime foi turbulento, com o

número de Reynolds variando entre 2600 e 6345, como mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Número de Reynolds para cada experimento.

Experimento	PTM (bar)	v (m/s)	% Óleo	Re	J (kg/m ² .h)
1	1,5	2,4	35	4882	65,83
2	0,5	2,4	35	4649	60,68
3	1,5	1,4	35	2601	41,09
4	0,5	1,4	35	2820	40,99
5	1	1,9	30	4393	74,35
6	1	1,9	30	4396	70,64
7	1	1,9	30	4602	72,26
8	1,5	2,4	25	6343	121,88
9	0,5	2,4	25	6079	113,63
10	1,5	1,4	25	4367	62,73
11	0,5	1,4	25	3544	70,34

Através da Tabela 5.4, verifica-se que somente os experimentos 3, 4 e 11 permaneceram na faixa de transição, entre os regimes laminar e turbulento, devido a velocidade utilizada ser a menor (1,4 m/s). Conseqüentemente, estes experimentos obtiveram os menores fluxos quando comparados com as mesmas porcentagens de óleo na miscela de alimentação, pois estes dependem diretamente da velocidade.

O aumento da concentração de óleo na mistelas de alimentação fez com que o fluxo de permeado diminuísse significativamente. Isto ocorreu por causa do aumento da viscosidade e da massa específica (Tabela 5.1), que faz com que a difusividade da miscela caia. Outro ponto importante, é que este aumento facilita a polarização da concentração devido a maior concentração de micelas de fosfolipídios e hexano, o que faz o fluxo diminuir. Este comportamento também foi observado por Kim *et al.* (2002), quando estudou a influência de três concentrações de mistelas com 20, 30 e 40% de óleo.

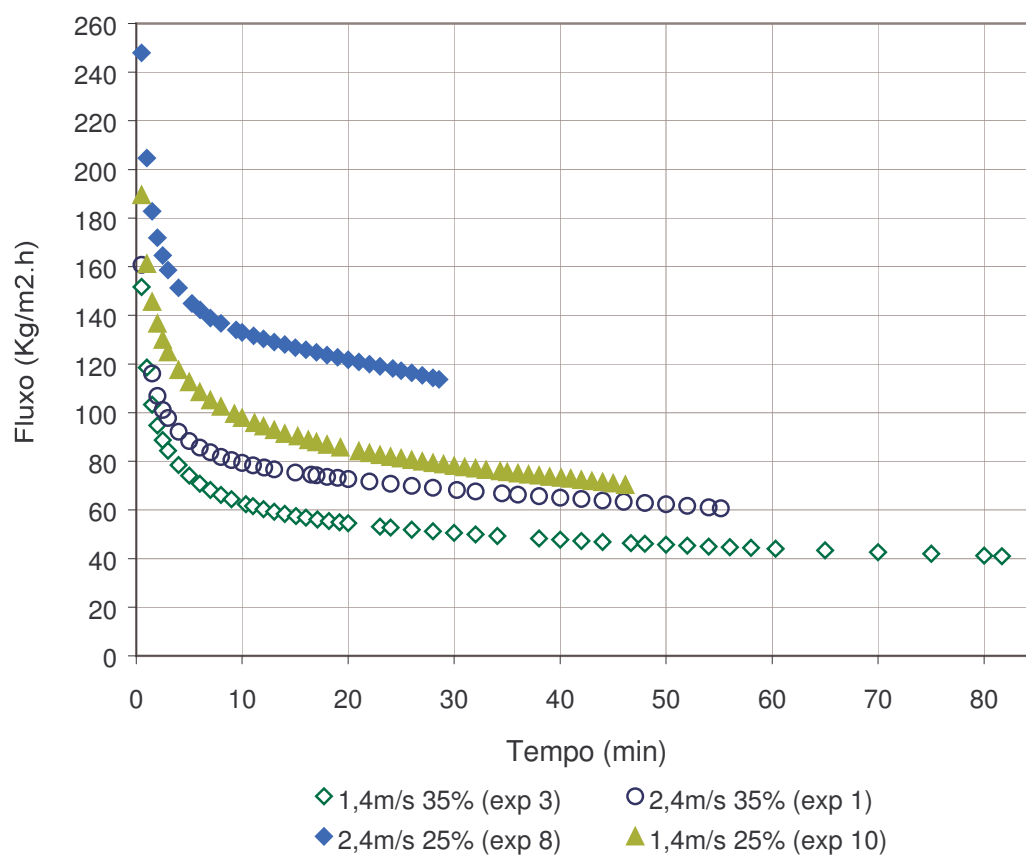


Figura 5.12: Fluxo de permeado a 1,5 bar de pressão transmembrana na temperatura de 40°C.

O efeito da pressão transmembrana pode ser analisado através das Figuras 5.13, e 5.14 nas quais se percebe que este parâmetro operacional não apresentou influência significativa sobre o fluxo de permeado.

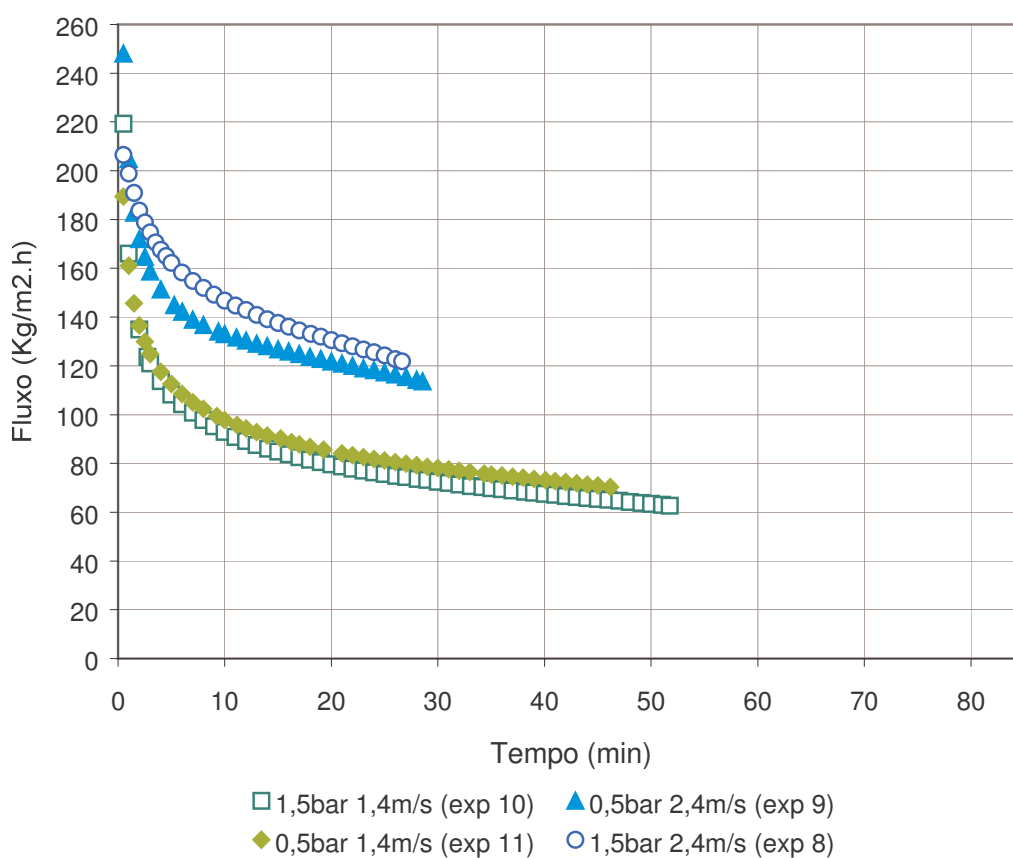


Figura 5.13: Curvas de permeação na temperatura de 40°C e 25% de óleo na miscela.

Observa-se, nas Figuras 5.13, e 5.14, que na maior velocidade (2,4m/s) a influência da pressão é pequena, mas com o comportamento esperado, quanto maior a pressão maior o fluxo de permeado. Entretanto, analisando a pressão nesta velocidade mais detalhadamente, verifica-se que se continuasse o processo por mais tempo as curvas iriam inverter de posição. Este comportamento é previsto por Cheryan (1986). Este autor explica que altas pressões podem formar uma densa camada gel polarizada, e discute que, em algumas ocasiões, é melhor manter um fluxo mais baixo em pressões baixas, para minimizar a formação da camada gel polarizada e do “fouling”.

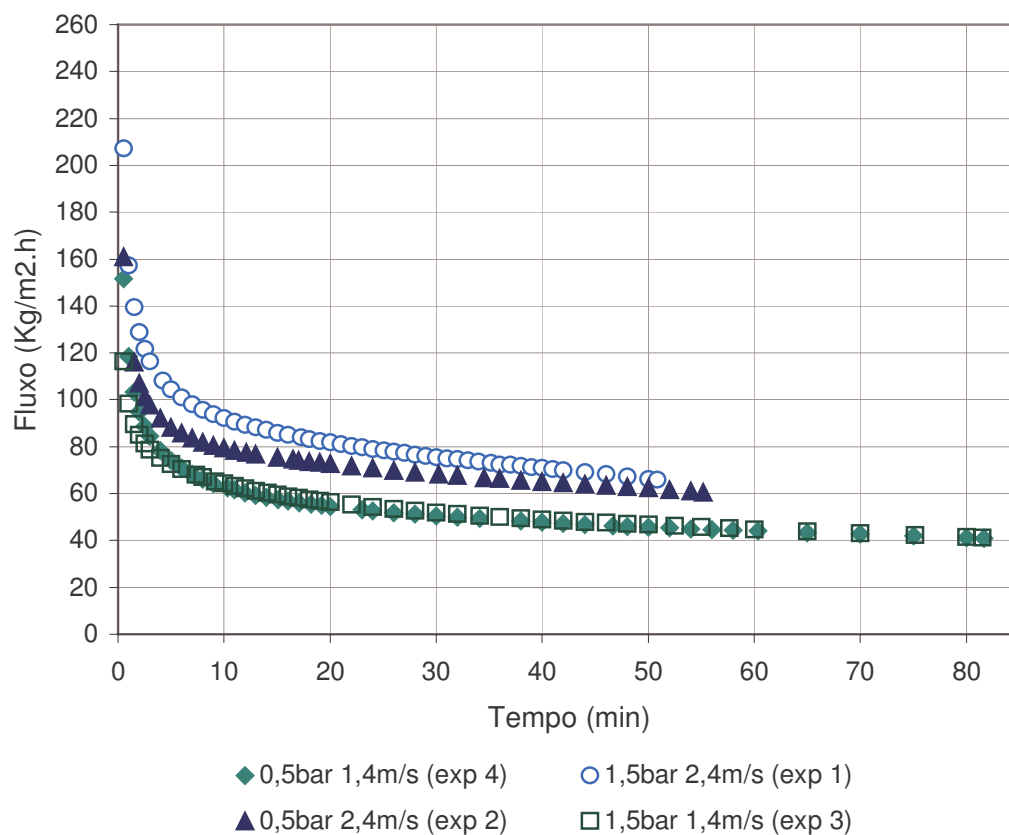


Figura 5.14: Fluxo de permeado a 35% de óleo na miscela na temperatura de 40°C.

A pressão não apresentou um efeito significativo sobre o comportamento dos fluxos de permeado na menor velocidade (1,4m/s), uma vez que as curvas de permeado apresentaram-se praticamente iguais na Figura 5.14, e na Figura 5.13 observa-se que a pressão tem comportamento inverso ao normalmente esperado (maior pressão, menor fluxo). Porém este comportamento pode ser explicado pela formação de uma camada gel polarizada mais compactada em baixas velocidades pela menor turbulência gerada.

5.6.1 Modelo da Resistência em Série

A Tabela 5.5 apresenta os seguintes valores experimentais a Fc 4 de fluxo de permeado obtido: experimentalmente a Fc 4 (J) e aplicado no cálculo da resistência total (eq. 4.7); o fluxo de hexano puro determinado após o enxágüe ao final do experimento (J'_h), utilizado para o cálculo da resistência do “fouling” (eq. 4.9); e o fluxo de hexano puro com a membrana limpa (J_h), que serviu de base para o cálculo da resistência intrínseca da membrana (eq. 4.10).

Tabela 5.5: Valores de fluxo para o cálculo das resistências.

% Óleo	V	PTM	J (kg/m ² .h)	J' _h (kg/m ² .h)	J _h (kg/m ² .h)
35	2,4	1,5	65,83	941,2	2953,4
		0,5	60,68	481,6	1206,2
	1,4	1,5	41,09	792,3	2745,1
25	2,4	1,5	121,88	1261,1	2953,4
		0,5	113,63	548,3	1206,2
	1,4	1,5	62,73	662,5	2745,1
		0,5	70,34	532,7	1039,9
30	1,9	1	70,64	603,1	2293,7
			72,26	647,0	2293,7

A Tabela 5.6 apresenta os valores obtidos da resistência total (R_T), da membrana (R_M), “fouling” (R_F) e da camada gel polarizada (R_P), em função das diferentes condições operacionais. E também é mostrada a porcentagem de cada resistência sobre a resistência total. Através desta tabela percebe-se que houve uma boa reprodutibilidade dos dados de resistência do total e do “fouling”, uma vez que com a repetição destes valores com 30% de óleo na miscela, verifica-se uma baixa variação devido a erro experimental.

Tabela 5.6: Valores de resistências para ultrafiltração de miscela de óleo bruto de milho.

% Óleo	v (m/s)	PTM (bar)	R_T ($\times 10^{12} \text{m}^{-1}$)	R_M ($\times 10^{11} \text{m}^{-1}$)	R_F ($\times 10^7 \text{m}^{-1}$)	R_P ($\times 10^{12} \text{m}^{-1}$)	% R_M	% R_F	% R_P
35	2,4	1,5	18,42	3,66	22,90	18,05	1,99	0,00124	98,01
		0,5	6,65	2,98	3,38	6,35	4,49	0,00051	95,51
	1,4	1,5	29,39	3,93	33,96	29,00	1,34	0,00116	98,66
25	2,4	1,5	9,61	3,66	11,95	9,25	3,80	0,00124	96,19
		0,5	3,43	2,98	1,74	3,13	8,70	0,00051	91,30
	1,4	1,5	18,87	3,93	21,80	18,48	2,08	0,00116	97,91
		0,5	5,55	3,46	2,43	5,20	6,24	0,00044	93,76
30	1,9	1	11,27	3,14	10,88	10,95	2,79	0,00097	97,21
			11,02	3,14	10,64	10,71	2,85	0,00097	97,15

Pode-se verificar que a resistência total aumenta com a pressão transmembrana e com a porcentagem de óleo na miscela, e diminui com o aumento da velocidade tangencial. Isto confirma o fato da pressão exercer influência na compactação da camada gel polarizada e da sua formação mais intensa em velocidades menores. Quanto mais óleo na miscela, a camada gel torna-se mais espessa, o que faz a sua resistência aumentar.

Verifica-se que a contribuição da resistência do “fouling” é muito pequena, uma vez que o procedimento de limpeza da membrana mostrou-se eficiente através de técnica relativamente simples, conforme está descrito em Material e Métodos. A resistência de maior contribuição foi a da camada gel (96 a 98,7%), devido ao fluxo de miscela ser razoavelmente menor que o fluxo com hexano puro na mesma condição, os quais são observado na Tabela 5.5.

Estes valores estão compatíveis com a literatura, pois Kim *et al.* (2002), trabalhando com membrana plana de poliimida (20KDa) e miscela de óleo de soja, encontrou valores de resistência total na faixa entre 25 e $62 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$, e resistência da membrana entre 3 e $5 \cdot 10^{12} \text{m}^{-1}$.

5.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com a finalidade de estudar a influência das variáveis pressão transmembrana, velocidade tangencial de escoamento e porcentagem de óleo na miscela, foi avaliado o comportamento da degomagem da miscela de óleo bruto de milho por ultrafiltração, através de um modelo estatístico, tendo-se como resposta a retenção de fósforo e o fluxo de permeado.

5.7.1 Planejamento Completo para a Resposta Fluxo de permeado

A Tabela 5.7 mostra a matriz codificada dos experimentos gerado pelo Planejamento Experimental Completo 2^3 , bem como as respectivas respostas de fluxo de permeado a Fc de 4, que serviram de base para a análise dos resultados experimentais. Este valor de Fc foi adotado para estabelecer uma condição padrão que representasse uma condição operacional limite porém adequada ao bom funcionamento do sistema.

Tabela 5.7: Matriz codificada do planejamento experimental 2^3 com a resposta de fluxo de permeado (J) a Fc de 4.

Experimento	PTM _{Cod.}	V _{Cod.}	% Óleo _{Cod.}	J (kg/m ² .h)
1	+1	+1	+1	65,83
2	-1	+1	+1	60,68
3	+1	-1	+1	41,09
4	-1	-1	+1	40,99
5	0	0	0	74,35
6	0	0	0	70,64
7	0	0	0	72,26
8	+1	+1	-1	121,88
9	-1	+1	-1	113,63
10	+1	-1	-1	62,73
11	-1	-1	-1	70,34

Realizando-se a análise estatística através do Microsoft Statística 5.0, obteve-se a Tabela 5.8, que mostra os valores dos coeficientes de regressão das variáveis estudadas para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , realizando esta análise pelo erro puro. Em negrito estão os efeitos estatisticamente significativos em um nível de confiança de 95%.

Tabela 5.8: Análise Estatística para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.

	Coef. de Regressão	Desvio padrão Erro puro	t(2)	p	Limite de Conf. (-95%)	Limite de Conf. (+95%)
Mean/Interc.	72,22	0,56	128,78	6,03E-05	69,81	74,63
(1)PTM	1,47	1,32	1,12	0,3793	-4,19	7,13
(2)V	36,72	1,32	27,92	0,0013	31,06	42,38
(3)%ÓLEO	-40,00	1,32	-30,41	0,0011	-45,66	-34,34
1*2	5,23	1,32	3,97	0,0579	-0,43	10,89
1*3	1,15	1,32	0,88	0,4733	-4,51	6,81
2*3	-14,50	1,32	-11,03	0,0081	-20,16	-8,84
1*2*3	-2,70	1,32	-2,05	0,1762	-8,36	2,96
$R^2 = 99,63$						

Pode-se observar pela Tabela 5.8 que os efeitos principais da velocidade e da porcentagem de óleo na miscela foram bastante pronunciados, e o Coeficiente de Regressão (R^2) obtido para o modelo foi de 99,63%. A Figura 5.15 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos observados para este planejamento.

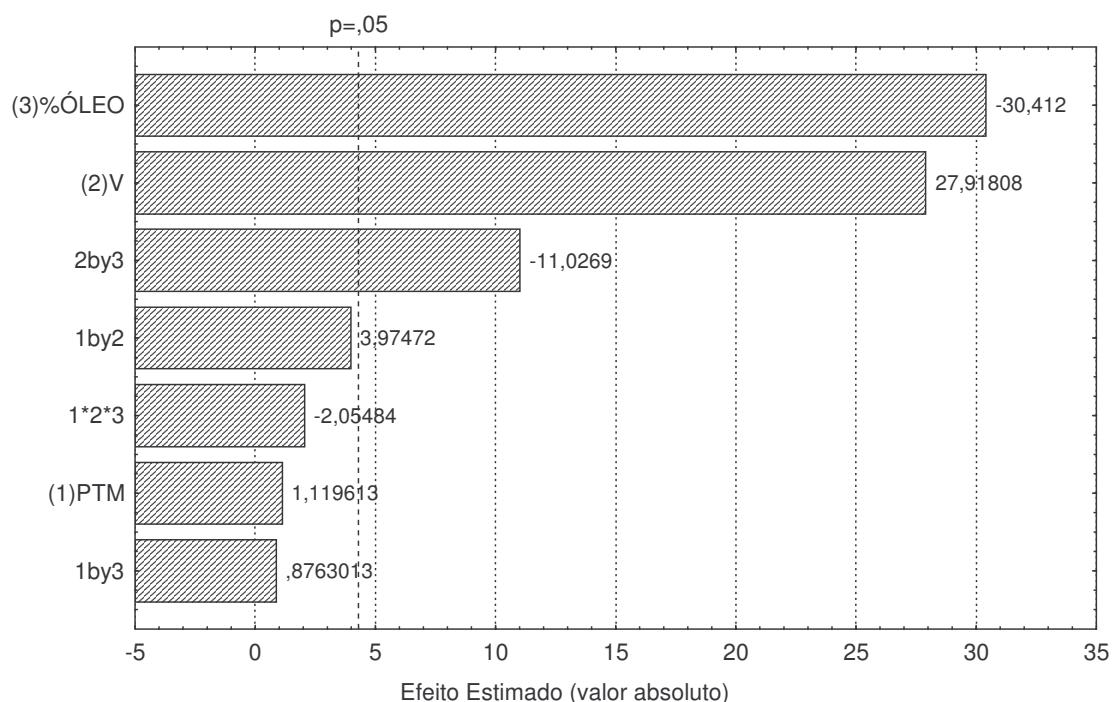


Figura 5.15: Gráfico Pareto para os efeitos das variáveis.

Através da Figura 5.15, pode-se perceber que a porcentagem de óleo na miscela foi o fator que mais influenciou o fluxo de permeado, seguido pela velocidade tangencial de escoamento. Das interações, e somente a interação entre as variáveis (2) velocidade e (3) porcentagem de óleo na miscela foi significativa na análise.

Podemos verificar se as variáveis influenciam a resposta positiva ou negativamente pelo sinal que o coeficiente de regressão recebeu, assim a velocidade influenciou positivamente, isto é quanto maior a velocidade maior o fluxo de permeado. Já para a porcentagem de óleo na miscela o efeito é contrário, quando aumenta-se a porcentagem de óleo na miscela diminui-se o fluxo de permeado.

A Tabela 5.9 apresenta a ANOVA que foi gerada retirando-se as variáveis não significativas. E através desta tabela obteve-se a validação do modelo codificado gerado, o qual encontra-se descrito na equação 5.2.

$$J = 72,22 + 36,72 V_{\text{Cod.}} - 40,00 \% \text{Óleo}_{\text{Cod.}} - 14,50 (V_{\text{Cod.}} \cdot \% \text{Óleo}_{\text{Cod.}}) \quad (\text{eq.5.2})$$

Tabela 5.9: Tabela de ANOVA, para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.

Fontes de Variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	6316,6	3	2105,53	176,94	4,35
Resíduos	83,33	7	11,90		
Falta de Ajuste	76,41	5	15,28	4,42	19,30
Erro Puro	6,92	2	3,46		
Total	6399,93	10	639,99		

$R^2 = 99,25\%$

No software Statística foram obtidos os valores da soma quadrática (SQ) apresentados na Tabela 5.9. Pela análise da coluna da SQ, pode-se observar que o erro puro é muito pequeno em relação ao total (0,12%), então podemos concluir que houve uma boa reprodutibilidade dos ensaios.

Observando-se o coeficiente de correlação da ANOVA percebe-se que quando retirou-se os parâmetros não significativos este coeficiente diminui, o que já era esperado, visto que quando retira-se algum parâmetro do modelo imediatamente este é adicionado à Falta de Ajuste.

A média quadrática (MQ) foi calculada pela divisão entre a soma quadrática (SQ) e os graus de liberdade (GL) de cada parâmetro. Os valores de $F_{calculado}$ foram obtidos pela divisão da MQ da regressão pela MQ dos resíduos e da MQ da falta de ajuste pela do erro puro respectivamente. Os valores de $F_{tabelado}$ foram obtidos na tabela A4 do apêndice de Barros, *et al.* (1995).

É possível garantir a validação do modelo obtido a 95% de significância uma vez que o $F_{calculado}$ deve ser maior que o $F_{tabelado}$ e no caso foi 40,5 vezes maior.

Confirma-se o efeito positivo da velocidade e negativo da porcentagem de óleo na miscela sobre o fluxo de permeado, analisando-se a superfície de resposta obtida (Figura 5.16).

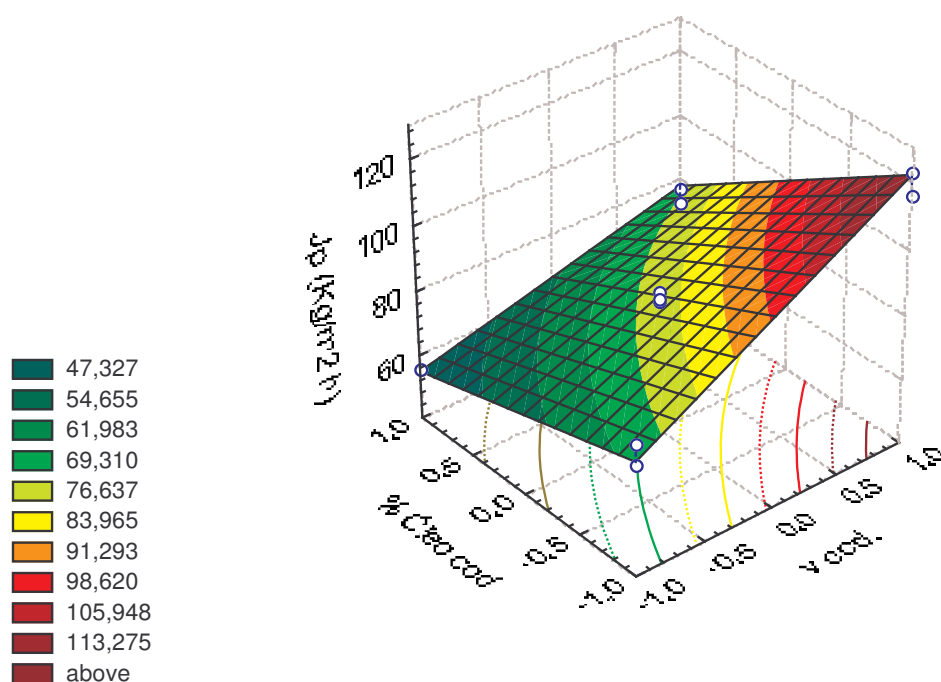


Figura 5.16: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta fluxo de permeado.

5.7.2 Planejamento Completo para a Resposta Retenção de Fósforo

A Tabela 5.10 mostra a matriz codificada dos experimentos gerado pelo Planejamento Experimental Completo 2^3 , bem como as respectivas respostas de retenção de fósforo, que serviram de base para a análise resultados experimentais.

Tabela 5.10: Matriz codificada do planejamento experimental 2^3 com as resposta de Retenção de fósforo.

Experimento	PTM _{Cod.}	V _{Cod.}	% Óleo _{Cod.}	% Retenção	P (mg.Kg ⁻¹)
1	+1	+1	+1	93,5	22,8
2	-1	+1	+1	71,5	99,9
3	+1	-1	+1	93,1	24,1
4	-1	-1	+1	78	77,0
5	0	0	0	88,2	41,4
6	0	0	0	85,5	50,8
7	0	0	0	86,7	46,3
8	+1	+1	-1	73,9	91,2
9	-1	+1	-1	64,7	123,6
10	+1	-1	-1	88,6	40,0
11	-1	-1	-1	69,2	108,0

Observando a Tabela 5.10 o valor máximo de retenção de fósforo obtido foi de 93,5%, equivalente a 23 mg.Kg⁻¹ de fósforo e 602 mg.Kg⁻¹ de fosfolipídios. Estes valores são considerados altos para a continuidade deste óleo no processo de refino quer seja por tecnologia de membranas ou pelo método tradicional. No processo convencional é impossível a obtenção de óleo com boa qualidade utilizando óleos degomados com teor de fósforo superior a 15 mg.Kg⁻¹, pois estes valores elevados causam o escurecimento dos óleos. No caso do refino por tecnologia de membranas, nas etapas posteriores provavelmente os fluxos de permeado seriam baixos, devido a presença de fosfolipídios, ainda que em pequena quantidades, na camada gel polarizada, o que certamente levaria a uma maior dificuldade de permeação.

Através destes resultados, verifica-se que o processo não foi totalmente eficiente, provavelmente devido à abertura dos poros da membrana. Pois presumidamente, é difícil separar triglicerídeo (massa molecular média de 900 Da) e fosfolipídio (massa molecular média 800 Da) por membrana de ultrafiltração devido a similaridade de suas massas moleculares. Entretanto, fosfolipídios tendem a formar micelas em meio a polar de hexano e óleo, o que facilita este processo (LIN, et al., 1997; WU e LEE, 1999).

Foi realizada a mesma análise estatística do planejamento anterior (erro puro), obteve-se a Tabela 5.11, que apresenta os valores dos coeficientes de regressão das variáveis estudadas para este planejamento. Em negrito estão os efeitos estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%

Tabela 5.11: Análise Estatística para o Planejamento Experimental Completo 2³, para a resposta porcentagem de retenção de fósforo.

	Coef. de Regressão	Desvio padrão Erro puro	t(2)	p	Limite de Conf. (-95%)	Limite de Conf. (+95%)
Mean/Interc.	81,17	0,41	199,01	0,00003	79,42	82,93
(1)PTM	8,21	0,48	17,17	0,0034	6,15	10,27
(2)V	-3,16	0,48	-6,61	0,0221	-5,22	-1,10
(3)%ÓLEO	4,96	0,48	10,38	0,0092	2,90	7,02
1 * 2	-0,41	0,48	-0,86	0,4793	-2,47	1,65
1 * 3	1,06	0,48	2,22	0,1564	-1,00	3,12
2 * 3	1,64	0,48	3,42	0,0757	-0,42	3,70
1*2*3	2,14	0,48	4,47	0,0466	0,08	4,20
$R^2 = 86,25\%$						

Pode-se observar pela Tabela 5.11 que os efeitos da pressão transmembrana, da velocidade e da porcentagem de óleo na miscela foram significativos ao nível de 95%, e o Coeficiente de Regressão (R^2) obtido foi de 86,25%. A Figura 5.17 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos observados para este planejamento.

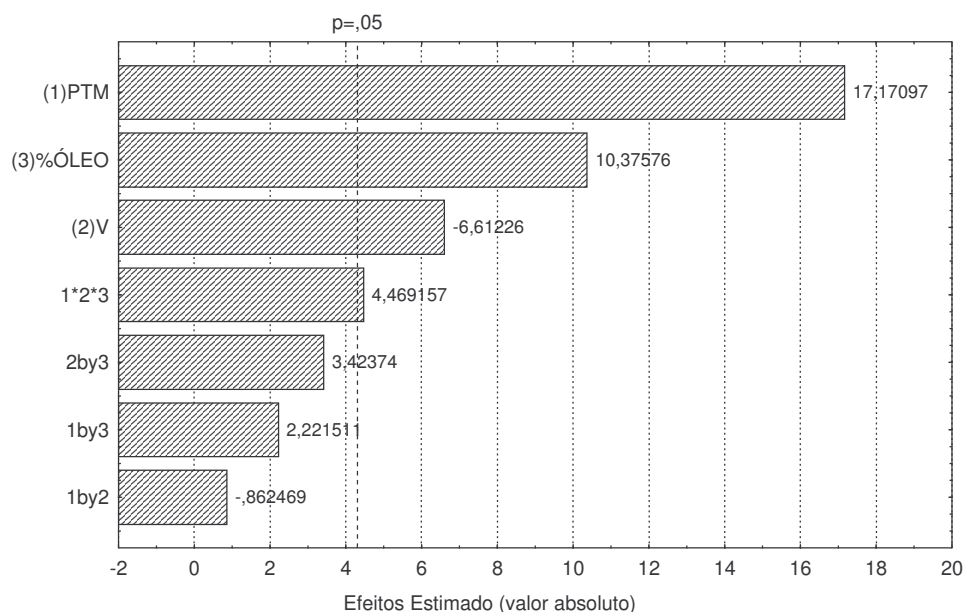


Figura 5.17: Gráfico Pareto para os efeitos das variáveis.

Através da Figura 5.17, pode-se perceber que pressão transmembrana foi o fator que mais influenciou a retenção de fósforo, seguido pela porcentagem de óleo na miscela e velocidade tangencial de escoamento, e somente a interação entre as variáveis (1) pressão transmembrana, (2) velocidade e (3) porcentagem de óleo na miscela foram significativas na análise.

A pressão transmembrana influenciou positivamente a degomagem por ultrafiltração, uma vez que o seu aumento melhora a retenção de fósforo, e o mesmo ocorreu com a porcentagem de óleo na miscela. Já para a velocidade tangencial, a influência é negativa, diminuindo-se a velocidade de escoamento aumenta-se a retenção do processo, pois este aumento de velocidade proporcionou que os fosfolípidios não aderissem a camada gel polarizada, o que facilitaria a sua permeação.

A Tabela 5.12 apresenta a ANOVA gerada somente com as variáveis significativas, e cujo modelo codificado foi validado, descrito pela equação 5.3.

$$\%R = 81,17 + 8,21 \cdot PTM_{Cod.} - 3,16 \cdot V_{Cod.} + 4,96 \cdot \%Óleo_{Cod.} + 2,14 (PTM_{Cod.} \cdot V_{Cod.} \cdot \%Óleo_{Cod.})$$

(eq. 5.3)

Tabela 5.12: Tabela de ANOVA, para o Planejamento Experimental Completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo.

Fontes de Variação	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{tab}
Regressão	853,14	4	213,29	7,70	4,53
Resíduos	166,13	6	27,69		
Falta de Ajuste	162,47	4	40,62	22,19	19,25
Erro Puro	3,66	2	1,83		
Total	1019,26	10	101,93		

$R^2 = 72,84\%$

Pela análise da Tabela 5.12, pode-se observar ainda que como o SQ do erro puro é muito pequeno em relação ao total (0,36%), pode-se dizer que houve uma boa reprodutibilidade dos ensaios. Também verifica-se que $F_{calculado}$ é 1,7 vez maior que $F_{tabelado}$ tornando o modelo válido ao nível de 95 % de significância.

Confirma-se o efeito positivo da pressão transmembrana e da porcentagem de óleo da miscela e um efeito negativo da velocidade tangencial sobre a porcentagem de retenção, analisando-se as superfícies de resposta obtidas (Figuras 5.17, 5.18 e 5.19). As variáveis não analisadas nas referidas figuras estão nos seus respectivos pontos centrais.

A Figura 5.18 apresenta a superfície de resposta para a porcentagem de retenção em função da porcentagem de óleo na miscela e da velocidade tangencial, percebe-se a forte influência positiva da porcentagem de óleo na miscela e influência negativa da velocidade tangencial um pouco mais suave. Já a Figura 5.19 mostra a superfície de resposta para a porcentagem de retenção em função dos dois fatores mais significativos, pressão transmembrana e porcentagem de óleo na miscela, pode-se verificar que com estes fatores em seus pontos máximos a porcentagem de retenção alcança 93% um valor bem próximo ao esperado que é de 99%, porém a porcentagem de óleo na miscela já está no nível industrial máximo o qual geralmente permanece em torno

de 25% e pode variar até 35%. Assim para alcançar a retenção desejada deve-se modificar os outros fatores.

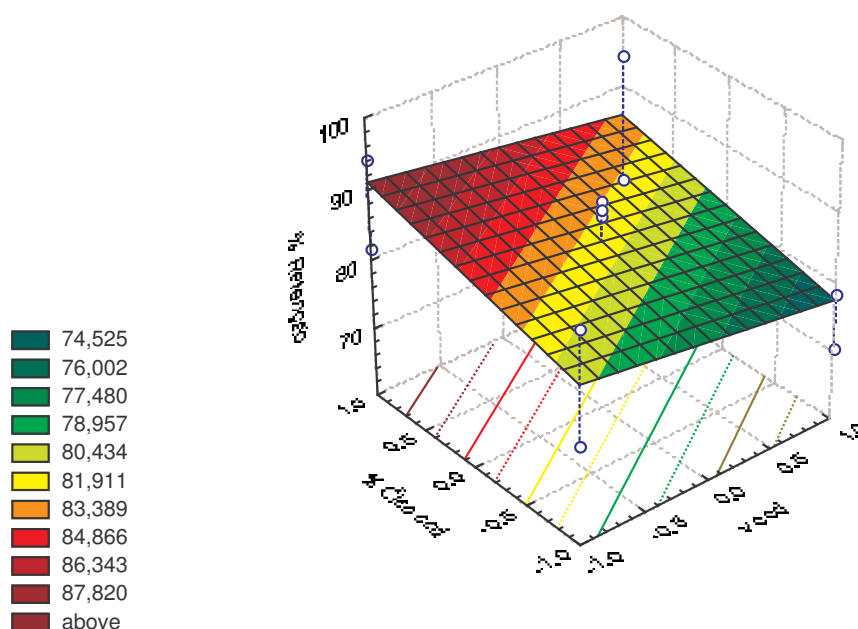


Figura 5.18: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis % óleo na mistura e velocidade.

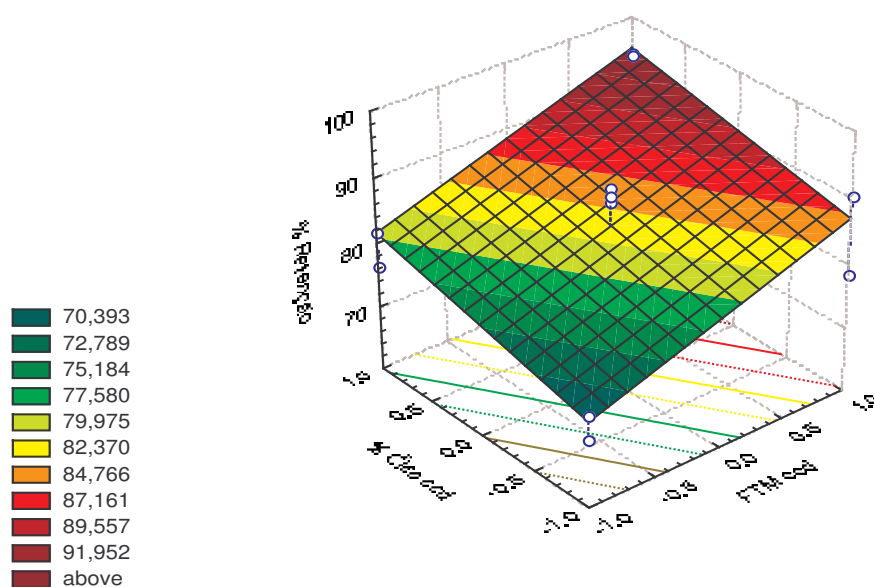


Figura 5.19: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis % óleo na mistura e pressão transmembrana.

Através da Figura 5.20 verifica-se que aumentando-se a pressão transmembrana e diminuindo-se a velocidade tangencial, a retenção de fósforo tende a aumentar para valores próximos ao desejado (cerca de 99% de retenção).

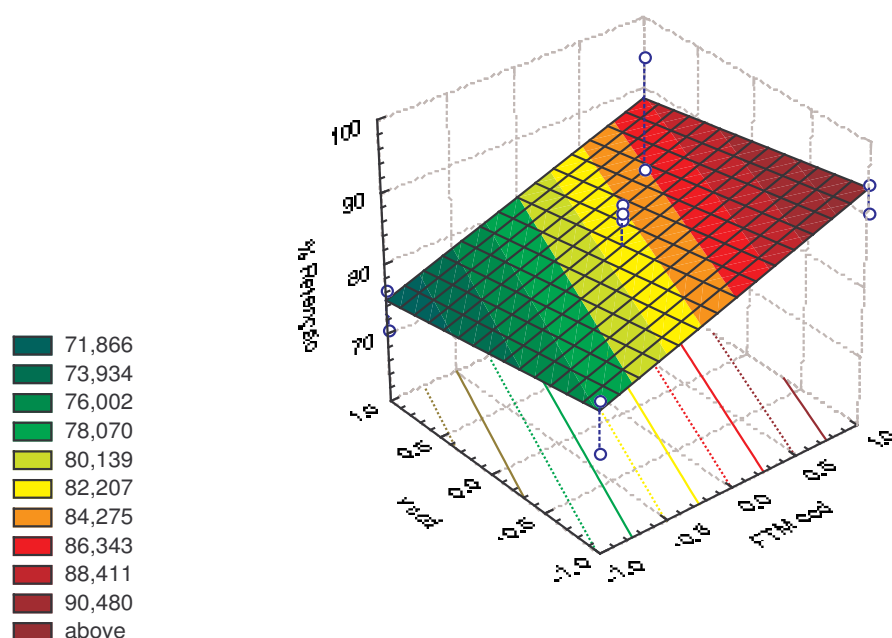


Figura 5.20: Superfície de Resposta do planejamento experimental completo 2^3 , para a resposta retenção de fósforo em função das variáveis velocidade e pressão transmembrana.

Com uma extrapolação do modelo gerado para a retenção de fósforo para os valores de $-1,5$ de velocidade codificada e $+1,6$ de pressão transmembrana codificada, ou seja, $0,9$ m/s e 2 bar, possibilita-se o aumento da retenção para $99,2\%$ (aproximadamente $2,7$ ppm de fósforo). A porcentagem de óleo na miscela foi fixada no ponto -1 , isto é, mantida em 25% , pois este depende do valor industrial de extração de óleo por solvente que comumente é de 25% de óleo. Neste ponto o fluxo de permeado encontra-se ao redor de $35,4$ Kg/m².h, calculado pelo modelo gerado para a resposta fluxo de permeado (eq. 5.2). O fluxo de permeado é considerado baixo, porém esta condição proporciona a retenção necessária de fósforo para que o óleo possa seguir nas demais etapas de refino.

Para confirmar esta hipótese é imprescindível fazer-se um planejamento fatorial completo tendo-se como ponto central à velocidade em $0,9$ m/s, a pressão transmembrana em 2 bar e % de óleo na miscela em 25% .

5.8 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO BRUTO DE MILHO PROCESSADO POR MEMBRANA

5.8.1 Variação de Cor

A Tabela 5.12 resume os dados de cor de Lovibond (cubeta de 1 polegada) dos óleos de milho bruto submetido ao processo de ultrafiltração.

Tabela 5.12: Variação de cor Lovibond do óleo de milho processado por ultrafiltração (Y = amarelo, R = vermelho).

Óleo de milho	Cor Lovibond	% Variação
Óleo Bruto	70Y/9,8R	Y = 0
Óleo permeado a Fc 4	70Y/7,8R	R = 20,4

A redução de cor Lovibond obtida após a ultrafiltração da miscela de óleo bruto de milho foi muito discreta, não variando o valor da cor amarela e diminuindo em torno de 20% da contribuição do vermelho. Porém pode-se observar pela Figura 5.21 que em termos visuais de turbidez, esta foi retida quase que totalmente pelo processo de ultrafiltração, deixando o óleo límpido.



Figura 5.21: Fotografia do óleo bruto de milho e do óleo bruto de milho processado por ultrafiltração.

5.8.2 Ceras

Com relação ao teste a frio não quantitativo para ceras, verificou-se a sua presença em todos os experimentos. Isto indica que a ultrafiltração não as removem no nível desejável, que impeça o aparecimento de turbidez sob refrigeração. Porém visualmente observa-se na Figura 5.22, que no fundo do tubo de centrifuga com óleo bruto existe uma quantidade razoável de ceras e na Figura 5.23 uma pequena quantidade de ceras após a retirada do óleo permeado e centrifugado por 10 minutos à temperatura de 0°C e 10000 rpm ultrafiltração. Desta forma pode-se concluir que houve uma redução significativa, permanecendo uma discreta quantidade de ceras após a ultrafiltração.



Figura 5.22: Fotografia do óleo bruto centrifugado após o teste de frio.



Figura 5.23: Fotografia das ceras obtidas através do óleo bruto processado por ultrafiltração e centrifugado após o teste de frio.

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, verificou-se que o processamento através de membrana cerâmica de ultrafiltração tem grande potencial da remoção de fósforos e ceras da miscela de óleo de milho e hexano.

A pressão transmembrana e a velocidade tangencial não exerceram influência sobre a concentração de óleo nos permeados. Por outro lado, esta foi proporcional à concentração inicial, com uma tendência de permeação de hexano. Além disso, temperaturas mais altas proporcionaram um permeado mais concentrado em óleo e um aumento no fluxo, porém com redução da retenção de fósforo, o que não é interessante.

Quando observadas as curvas de permeação obtidas, pode-se concluir que em todos experimentos estas foram consideradas típicas, e com uma boa repetibilidade do processo.

A resistência total permaneceu na faixa de 3 a 19.10^{12}m^{-1} , sendo a resistência de maior contribuição a da camada gel polarizada (96 a 98,7%).

O elevado fluxo médio de permeado obtido nas corridas de ultrafiltração, aproximadamente $72,2 \text{ Kg/m}^2.\text{h}$, quando comparado a resultados obtidos por outros autores, indica grande viabilidade de aplicação industrial do processo utilizado neste trabalho.

Utilizando o método da superfície de resposta, foi observado uma grande influência negativa da porcentagem de óleo na miscela seguida pela influência positiva da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado. A pressão transmembrana não interferiu significativamente.

Foi observado que a pressão transmembrana e a porcentagem de óleo na miscela exerceram um efeito positivo sobre a porcentagem de retenção, enquanto a velocidade tangencial de escoamento apresentou uma influência negativa. Foi encontrada

uma retenção de fósforo de 93,1%, que resultou em um permeado com 24 mg.Kg⁻¹ de fósforo e 722 mg.Kg⁻¹ de fosfolipídios.

A ultrafiltração, nas condições realizadas, de miscela de óleo bruto de milho e hexano reduz significativamente os teores de fósforo e ceras, porém não satisfatoriamente, com um bom fluxo de permeado, exercendo pouca influência na diminuição da cor, especialmente no teor de unidades de amarelo e vermelho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a este trabalho sugere-se fazer um planejamento fatorial completo, tendo-se como ponto central a velocidade em 0,9 m/s, a pressão transmembrana em 2 bar e % de óleo na miscela em 25%.

Sugere-se o estudo da influência da temperatura junto ao planejamento experimental, uma vez que dos quatro parâmetros de operação (PTM, velocidade tangencial, concentração da alimentação e temperatura) que afetam o fluxo, este foi o único não estudado.

Uma outra possibilidade é o estudo com membranas com diâmetro de poros menores na ultrafiltração para uma separação melhor dos fosfolipídios.

É interessante o estudo comparativo dos custos de refino do óleo de milho pelo método tradicional utilizando a tecnologia de membranas, considerando o rendimento e os custos inerentes a cada um dos processos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ABIMILHO, Associação Brasileira das Indústrias Moageiras de Milho. [S.l.]: 2003. Disponível em <<http://www.abimilho.com.br/estatistica2.htm>>. Acesso em: 07 ago. 2003.

AKOH, C.C.; MIN, D.B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. Nova York: Marcel Dekker, 1998.

ALICIERO T. V. R.; MENDES E.S.; PEREIRA N.C.; LIMA C.O.M. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, v. 148, n. 1-3, pp 99-102, 2002.

BAHIA, Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração. Série Oleaginosas: Diagnóstico de oleaginosas selecionadas: Amendoim, cítricos, milho, Ouricuri e soja. Salvador: SICM/SEBRAE, 1995. v. 6.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Ed. Unicamp. Campinas, 1995. 299p.

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; BHATTACHARYYA, D. D. Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling. **Journal of Membrane Science**, vol. 208 p.343-359, 2002.

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

CARR, R. A. Refining of Oilseeds crops. In: ROBBELEN, G.; DOWNEY, R. S. K.; ASHRI, A. **Oil crops of the world: Their breeding and utilization**. 1ª edição, cap. 11, ed. McGraw-Hill, p. 226-259, 1989.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co, 517p., 1998.

Codex Alimentarius for edibles fats and oils. **Codex Alimentarius Commission**, Joint FAO/WHO, Food Standards Programme, Rome, v. 11, p.3 –9, 1989.

DE, B. K.; DAS, R.; DUTTA, B. K.; BHATTACHARYYA, D. K. Membrane degumming and dewaxing of rice bran oil and its refining. **Fett/Lipid**, v. 100, n. 9, p. 416-421, 1998.

GEKAS, V.; BARALLA, G.; FLORES, V. Applications of membrane technology in the food industry. **Food Science Technology International**, v. 5, n. 5, p. 311-328, 1998.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2ª ed, London: Chapman & Hall, 1994.

HASEGAWA, F. **Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho**. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas/SP, 2000.

HUI, Y. H. Bailey's Industrial oil and fat products: edible oil and fat Products: oils and oilseeds. 5ª ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1996. v.2.

KIM, I. C.; KIM, J. H.; LEE, K. H.; TAK, T. M. Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1-2, p 113-123, 2002.

KOIKE, S.; SUBRAMANIAN, R.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M. Separation of oil constituents in organics solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 937-942, 2002.

KORIS, A; VATAI G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. **Desalination**, v. 148, n. 1-3, p. 149-153, 2002.

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

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

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

LEIBOVITZ, Z; RUCKESTEIN, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. **Journal of American oil Chemists' Society**, v. 60, p. 395-399, 1983.

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

LIST, G.; EVAN, L. P.; BLACK, L. T.; MOUNTS, T. L. Removal of phosphorous and iron by commercial degumming of soybean oil. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 55, n. 2, p. 275-276, 1978.

MATTA, V. M. Estudo da utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, 1999.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº482 de 23 de setembro de 1999. Brasília, nº 3029, republicada em 20 de junho de 2000.

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

MOURA, J. M. L. N.; GONÇALVES, L. A. G.; PETRUS, J. C. C.; VIOTTO, L. A. Degomagem de óleo de soja por ultrafiltração In: CD-Room anais **4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas**, Florianópolis, Brasil p.406-411, 2003.

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

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 417-422, 2001.

PAGLIERO, C., MATTEA, M., OCHOA, N. A., MARCHESE, J. Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas. In: CD-Room anais **4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas**, Florianópolis, Brasil p.297-301, 2003.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Degumming of crude soybean oil by ultrafiltration using polymeric membranes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, n. 8, p. 793-796, 2001.

PARMENTIER, M.; FANNI, J.; LINDER, M. Revisting crossflow filtration in oils and fats. **Processing**, vol. 12 abril de 2001, p. 411-418.

PERRY, R. H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, Dois, 1986, p. 3-214 e 3-215.

PETROCHEMICALS. **Solvent Extration Handbook**. Signal Oil and Gas Com., 1964.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, 1997.

REDDY, K. K.; SUBRAMANIAN, R.; KAWAKATSU, T.; NAKAJIMA, M. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **European Food Research and Technology**, v. 213, n. 3, p. 212-218, 2001.

RENNER, E.; ABD EL SALAM, M. H. **Application of ultrafiltration in the dairy industry**. London / New York: Elsevier Science Publishers LTD, 1991. 371p.

ROHR, R. Refinação de óleos vegetais. In: **Óleos e gorduras vegetais: Seus produtos protéicos**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia. 5ª edição. Campinas, São Paulo, p. 32-48, 1981.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; JASUI, A.; NABETANI, H.; KIMURA, T. MAEKAWA, T. Evalution of surfactant-aided degumming of vegetable oils by membrane technology. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 76, n. 10, 1999.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. *Journal of Food Engineerring*. v. 38, p. 41-56, 1998a.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Membrane process for premium quality expeller-pressed vegetables oils. **Food Reasearch International**, v. 31, n. 8, p. 587-593, 1998b.

SUBRAMANIAN, R.; RAGHVARAO, K.S.M.S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Differential permeation of oil constituents in nonporous denser polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 187, p. 57-69, 2001.

WEBER, E. J. Corn Lipids. **Cereal Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 572-584, 1978.

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