

INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ARGILA ATIVADA E DA SÍLICA NO BRANQUEAMENTO DE UMA MATÉRIA GRAXA ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE PROJETOS DE EXPERIMENTOS

Leonardo Geremia La Porta

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre - Brasil

leonardogeremialaporta@gmail.com

Resumo

Este trabalho compara a eficiência de dois tipos de adsorventes (argila ativada sozinha ou combinada com sílica sintética) no processo de branqueamento de um sebo não refinado. A gordura branqueada foi avaliada em função de sua cor Lovibond amarela e vermelha. Tais variáveis medidas foram modeladas estatisticamente através de um projeto fatorial completo e metodologia de superfície de resposta. Um ótimo global para cor Lovibond amarela e vermelha foi obtido utilizando argila ativada durante 30 minutos à temperatura de 110°C. Este trabalho mostra que, dentro do intervalo experimental, trabalhar em temperaturas altas assegura a adsorção de pigmentos amarelos e vermelhos na superfície da argila ativada. No entanto, em relação à atividade de branqueamento da sílica, um ótimo processo de branqueamento exigiu temperaturas menores (95°C). Pode-se assim concluir que, empregando baixas temperaturas (95°C), a argila ativada em combinação com a sílica sintética pode ser mais eficiente do que a argila sozinha.

Palavras-chave: branqueamento, argila ativada, sílica, Projeto de Experimentos.

Abstract

This work compares the efficiency of two kind of adsorbent (activated clay alone and in combination with synthetic silica) on the bleaching process of non-refined tallow. The bleached fats were evaluated for red and yellow Lovibond colours. Such measured variables were statistically modeled by full factorial experimental design and response surface methodology. An global optimum for red and yellow Lovibond colours was obtained using activated clay for 30 minutes at 130 °C. This work shows that, within the experimental range, working at high temperatures enhances the adsorption of red and yellow pigments onto the surface of the activated clay. Nevertheless, regarding the silica bleaching activity, an optimum bleaching process required lower temperatures (95°C). It may be concluded that employing low temperatures (95°C), the activated clay in combination with synthetic silica can be more efficient than activated clay alone.

Keywords: bleaching, activated clay, silica, Design of Experiments.

1. Introdução

Nos últimos 50 anos, o mercado global de matérias graxas cresceu e diversificou-se. De 1958 a 1962, o consumo *per capita* de óleos e gorduras, incluindo todos os propósitos de uso, atingia 9,7 Kg. De 2008 a 2009, esse número aumentou para 27,9 kg, graças ao aumento de área cultivável, produtividade e cultivos de maior rendimento em óleo. Óleos e gorduras ainda

atendem principalmente a demandas alimentares, mas, desde os anos 80, as suas proporções de uso para fins óleo-químicos têm aumentado a cada ano, impulsionada pelo mercado de biodiesel (AOCS, 2011a). No Brasil, por exemplo, a produção de biodiesel em 2012 foi o dobro da obtida em 2008 (ABIOVE, 2013).

Do ponto de vista químico, a maioria dos óleos e gorduras comercializados é constituída quase que exclusivamente por triglicerídeos de origem animal ou vegetal. Esse tipo de triéster consiste de uma molécula de glicerol esterificada por três ácidos graxos de longa cadeia carbônica. Os triglicerídeos diferenciam-se entre si em função dos seus ácidos graxos, que podem ser iguais ou não e ocupar diferentes posições na molécula do glicerol (AOCS, 2011b). Segundo Chakrabarty (2009), as composições de ácidos graxos podem ser significativamente diferentes até mesmo dentro das espécies. Guerfel *et al.* (2012), por exemplo, identificou diferenças significativas nas composições de triglicerídeos de óleos de olivas coletadas em plantações de diferentes densidades de árvores por hectare, mantendo constante fatores como espécie, estágio de maturação, estação do ano, localização geográfica, práticas de fertilização, porte e idade das árvores, entre outros.

Quando cruas, no entanto, os óleos e gorduras são constituídos também por quantias variáveis de componentes menores, os quais podem influenciar as suas propriedades físico-químicas. Esses componentes podem ser ácidos livres, fosfolipídeos, tocoferóis, esteróis, resinas, carboidratos, pesticidas, proteínas, traços de metais e pigmentos (como gossipóis, carotenos e clorofilas), os quais podem ser desejáveis ou não (O'BRIEN, 2010). Assim, para atender às necessidades dos consumidores, os óleos e gorduras são geralmente comercializados sob a forma refinada. O refino químico de matérias graxas envolve principalmente as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (AKOH, 2002).

O principal objetivo do branqueamento de óleos e gorduras é a remoção de pigmentos a partir do uso de materiais adsorventes, como argilas naturais ou acidificadas, sílicas e carvões ativados (AKOH, 2002). Entretanto, esse processo de refino pode também remover certos compostos desejáveis, como tocoferóis e esteróis, e adicionar outros indesejáveis, como ácidos livres e produtos de oxidação primários e secundários. Para evitar essas consequências, os parâmetros do processo de branqueamento devem ser otimizados para cada tipo de matéria graxa e adsorvente utilizados (SKEVIN *et al.*, 2012).

A fim de otimizar os parâmetros do processo de branqueamento, alguns autores utilizaram ferramentas estatísticas, como projeto de experimentos (*DOE - Design of Experiments*) e metodologia de superfície de resposta (*RSM - Response Surface Methodology*), obtendo modelos matemáticos adequados para a predição do comportamento das variáveis de resposta sob estudo. Tais metodologias estatísticas ainda mostraram-se adequadas para a otimização multivariada de processos de branqueamento, visto que em tais processos não é possível otimizar ao mesmo tempo todas as variáveis de resposta importantes (MORENO *et al.*, 2013; DIDI *et al.*, 2008; MAKHOUKHI *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2011). Segundo Montgomery (2010), grande parte das pesquisas nos campos da engenharia, ciências e indústria são empíricas e têm feito extensivo uso de experimentações. Pode-se, entretanto, aumentar a eficiência desses experimentos e obter conclusões mais robustas através de metodologias estatísticas estruturadas, como o projeto de experimentos.

Inserido nesse contexto, este trabalho tem como objetivo minimizar o consumo de material adsorvente em um processo de branqueamento realizado em escala industrial através de um projeto de experimentos e metodologia de superfície de resposta, contemplando os fatores controláveis temperatura, tempo de processo e adsorvente (argila ativada pura ou combinada com sílica sintética). A matéria graxa branqueada em laboratório foi um sebo bovino não refinado e as variáveis de resposta sob estudo foram a cores Lovibond amarela e vermelha.

A seção seguinte deste trabalho é o referencial teórico, o qual descreve os principais resultados de trabalhos anteriores sobre branqueamento a fim de determinar as variáveis de resposta e os fatores controláveis e fixos deste trabalho, bem como os seus níveis. A seção 3, procedimentos metodológicos, apresenta os materiais e procedimentos laboratoriais utilizados e o planejamento do Projeto de Experimentos a ser realizado. Já, na seção 4, são apresentados os resultados obtidos a partir das análises estatísticas dos experimentos realizados. Por fim, as conclusões deste trabalho estão descritas na última seção.

2. Referencial Teórico

Segundo O'Brien (2010), as denominações óleo e gordura muitas vezes são usadas de maneira intercambiável. Geralmente, associa-se o termo óleo ao material que está líquido à temperatura ambiente e o termo gordura ao material que está sólido a temperatura ambiente. De

fato, será a constituição química que determinará as propriedades do óleo ou gordura e conseqüentemente a sua aplicabilidade como produto final. Ambos podem ser de origem animal ou vegetal e geralmente precisam ser submetidos a processos de refino.

Segundo Zschau (2001), acreditou-se, durante muitos anos, que o branqueamento de matérias graxas tinha como único objetivo a remoção de pigmentos. Porém, na verdade, tal processo remove também outros materiais importantes (como fosfolipídeos, traços de metais e sabões), os quais interferem nos processos de refino seguintes e aumentam a velocidade de deterioração do produto final. Os diversos tipos de branqueamentos podem ser agrupados nas seguintes categorias: branqueamento por adsorção, métodos químicos, extração e aquecimento (NEVES, 1988).

O branqueamento de matérias graxas é um processo onde uma argila ou terra de branqueamento é misturada intimamente com um óleo ou gordura sob condições especificadas para remover corpos coloridos indesejáveis e outros contaminantes. Este material adsorvente, juntamente com as substâncias adsorvidas, é removido da matéria graxa através de filtração (RICHARDSON, 1978). Tais argilas podem ser denominadas de ativadas, quando são tratadas com algum tipo de ácido, ou naturais, quando são submetidas a apenas processos físicos de tratamento. As argilas ativadas são 1,5 a 2 vezes mais eficientes como materiais adsorventes do que as naturais (O'BRIEN, 2010). Segundo Didi *et al.* (2009), além de ineficientes, as argilas naturais podem ser ineficazes como materiais adsorventes. De fato, após ativar uma argila segundo a metodologia de projeto de experimentos, Didi *et al.* (2009) comparou o seu poder de branqueamento com aquele de outras argilas, dentre elas uma natural; enquanto aquela recém ativada exibiu o maior poder de branqueamento de um óleo de colza neutralizado, a argila natural não foi capaz de atingir a especificação mínima de cor Lovibond amarela e vermelha para esse tipo de óleo, independente da dosagem utilizada.

2.1. Condições de processo

Segundo Chakrabarty (2009), a eficiência de remoção de substâncias durante um processo de branqueamento depende da qualidade do óleo a ser branqueado, da argila utilizada e das condições de processo. Para o mesmo autor, as principais condições de processo são

representadas pela dosagem de argila, temperatura, tempo, agitação e operação sob vácuo ou pressão atmosférica.

2.1.1. Dosagem de argila

A quantidade de argila utilizada deve ser a mínima possível para uma remoção efetiva das impurezas e depende da qualidade do óleo a ser branqueado, do tipo de material adsorvente e das condições de processo. Normalmente, utiliza-se de 0,3 a 1% de adsorvente sob o peso da matéria graxa a ser branqueada (CHAKRABARTY, 2009). Segundo Zschau (2001), maiores dosagens de material adsorvente asseguram uma maior remoção de contaminantes, mas ao mesmo tempo catalisam diversas reações indesejadas, como aquelas que levam a oxidação da matéria graxa. Para Richardson (1978), deve haver um equilíbrio entre a maximização da eficiência de remoção de pigmentos de uma terra de branqueamento e a minimização da formação de ácidos graxos livres durante o processo de clarificação.

Entretanto, segundo Skevin *et al.* (2012), o processo de branqueamento normalmente não aumenta o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo. Quando o faz, é devido à hidrólise dos triglicerídeos, a qual pode ser minimizada secando o óleo antes de sua clarificação e escolhendo uma argila de umidade adequada. De fato, após realizar branqueamentos laboratoriais de um óleo de soja neutralizado, Skevin *et al.* (2012) observou um aumento de apenas 1% no conteúdo de ácidos graxos livres. Já segundo Mag (1990), o aumento do conteúdo de ácidos graxos livres está mais relacionado com a operação a altas temperaturas do que com os níveis de umidade ou acidez da argila.

Embora as terras de branqueamento sejam os principais tipos de adsorventes utilizados, em alguns casos pode-se combiná-las com menores quantidades de outros adsorventes, como a sílica e o carvão ativado. Siew *et al.* (1994), por exemplo, observou um efeito sinérgico entre uma sílica e uma argila ao branquear um óleo de palma, o qual diminuiu em 35% o consumo final de material adsorvente. Outro efeito sinérgico de materiais adsorventes foi percebido por Rossi (2002), ao misturar 0,125% de sílica junto a vários tipos de argilas durante um processo de branqueamento em laboratório de um óleo de palma degomado. Devido à presença da sílica, as eficiências das diferentes argilas de branqueamento foram bastante semelhantes.

2.1.2. Temperatura e tempo de branqueamento

Segundo Rich (1963), tempo e temperatura são importantes parâmetros da operação de branqueamento. Em temperaturas altas há maior remoção de pigmentos, mas se o processo for demasiadamente longo, novos compostos coloridos são formados e conseqüentemente o óleo volta a escurecer. Tal autor observou que à temperatura de 120°C é possível remover mais cores Lovibond vermelhas de um óleo refinado de algodão do que operando a 80°C. Mas se ambos os processos estenderem-se por mais de 55 minutos, o óleo branqueado à 120°C torna-se mais escuro do que aquele à 80°C. Assim, a temperatura ótima de branqueamento é condicionada ao tempo, argila e equipamentos utilizados.

Kaynak *et al.* (2004), entretanto, observou que o efeito da temperatura não foi significativo na remoção de cor Lovibond vermelha de um óleo de girassol neutralizado, embora a mesma variasse entre os valores de 95 e 125°C e o tempo entre 25 e 35 minutos durante os experimentos laboratoriais. Segundo Rich (1967), o aumento de temperatura aumenta as velocidades de reações de remoção de certos pigmentos, mas ao mesmo tempo aumenta também as velocidades de outras reações, como aquelas de oxidação e fixação de compostos coloridos, as quais compensam a redução de cor obtida anteriormente. Nesses casos, a menor temperatura é preferível, pois resulta em óleos com maior estabilidade oxidativa (ZSCHAU, 2001).

Segundo Richardson (1978), há uma temperatura ótima na qual há maior redução de pigmentos, a qual está condicionada ao tipo de óleo a ser branqueado, ao tempo de branqueamento (normalmente 20 minutos) e a pressão de operação (vácuo ou pressão atmosférica). Segundo o mesmo autor, a temperatura deve ser mantida a mais baixa possível para minimizar a formação de ácidos graxos livres, mas alta o suficiente para que a cor desejada possa ser alcançada. Garcia *et al.* (2013), porém, otimizou as condições operacionais do branqueamento de um óleo neutralizado de sardinha diminuindo tanto a sua cor a níveis especificados quanto o seu conteúdo de ácidos graxos livres inicialmente presentes. O projeto fatorial completo 2³ e a metodologia de superfície de resposta realizados apontaram a seguinte combinação ótima dos fatores sob estudo para remoção de cor: 99-110°C, 49-57 minutos e 5% de argila ativada. Segundo o mesmo autor, a dosagem de argila ótima garantiu tanto a redução de cor quanto a adsorção dos ácidos graxos livres inicialmente presentes no óleo e aqueles posteriormente formados durante o branqueamento.

Para Zschau (2001), a maioria dos óleos é branqueada à temperatura de 90-100°C durante 20-30 minutos. Aqueles mais difíceis de branquear, entretanto, podem ser clarificados à temperatura de até 120°C.

2.1.3. Pressão e agitação

O processo de branqueamento deve ser conduzido na ausência de ar e na menor temperatura possível para que haja uma menor formação de ácidos graxos livres e de produtos de oxidação primários e secundários (KAYNAK *et al.*, 2004). Segundo Richardson (1978), o branqueamento pode ser conduzido a menores temperaturas quando é operado sob vácuo: para branquear sebo, a temperatura ótima é 85°C sob vácuo; já à pressão atmosférica, tal temperatura eleva-se para 105°C aproximadamente.

Segundo Chacrabarty (2009), a agitação da mistura formada pela matéria graxa e o material adsorvente durante o branqueamento deve ser suficientemente vigorosa para permitir um íntimo contato entre o adsorvente e os pigmentos. Agitação forte demais deve ser evitada, já que pode ser incorporado ar à mistura, causando oxidações (principalmente se o branqueamento é realizado à pressão atmosférica).

2.2. Parâmetros de controle de qualidade do branqueado

Após o processo de branqueamento, uma séria de mudanças é observada no que diz respeito à oxidação, ácidos graxos livres, cor e presença de contaminantes na matéria graxa branqueada. Tais mudanças são controladas em testes laboratoriais segundo procedimentos padronizados (ZSCHAU, 2001).

Segundo Shahidi *et al.* (2005), os óleos e gorduras são suscetíveis a oxidações na presença de agentes catalíticos, altas temperaturas e oxigênio, formando produtos de oxidação primários e secundários, os quais são geralmente medidos através do índice de peróxidos e índice de anisidina respectivamente. Segundo Rohman (2011), a oxidação de óleos é proporcional a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na matéria graxa e inversamente proporcional à quantidade de antioxidantes utilizados como aditivos ou naturalmente presentes. De fato, tal autor observou que um óleo de coco de baixos níveis de ácidos graxos insaturados apresentou grande resistência a oxidação após ser estocado com diferentes quantias de antioxidantes e

períodos de tempo. Segundo Shahidi *et al.* (2005), pode-se, por outro lado, diminuir a oxidação de óleos através da minimização de ácidos graxos livres neles presentes, pois esses são mais facilmente oxidados do que os triglicerídeos.

A intensidade da cor é reduzida após o processo de branqueamento, a menos que um grande erro tenha sido cometido. O principal método de determinação de cores de matérias graxas é conhecido como cor Lovibond e podem ser medidas as cores amarelas, vermelhas, azuis e neutras (ZSCHAU, 2001). Ainda segundo o mesmo autor, os principais contaminantes controlados em testes laboratoriais são os níveis de fósforo, metais e sabões contidos na matéria graxa branqueada, já que o processo de branqueamento também visa à remoção desses tipos de materiais.

3. Procedimentos metodológicos

O presente trabalho foi realizado no laboratório de uma indústria do setor de higiene, na qual o branqueamento de matérias graxas é um de seus principais processos. Mais especificamente, são branqueadas misturas constituídas principalmente por sebo em processos do tipo batelada, sendo a gordura clarificada a principal matéria-prima do produto final da empresa.

O objetivo deste trabalho aplicado é minimizar o consumo de adsorvente do processo de branqueamento da empresa sob estudo, atingindo as especificações vigentes de cores de branqueado da mesma. Para tanto, foram avaliadas as eficiências de dois tipos de materiais adsorventes através de uma abordagem quantitativa, representada pela análise estatística dos valores de cores. Este trabalho caracteriza-se ainda por ser explicativo e seguir procedimentos de pesquisa experimental, já que busca, respectivamente, explicar os resultados de um fenômeno (processo de branqueamento) através de experimentos laboratoriais realizados segundo a literatura consultada.

3.1. Materiais, procedimentos e análises laboratoriais

3.1.1. Materiais

As amostras de matéria graxa não refinada foram obtidas de um mesmo lote de carga de sebo e foram mantidas em ambiente refrigerado até o momento da execução dos experimentos.

Como materiais adsorventes, foram utilizadas amostras de argila ativada *Tonsil Optimum 382 FF* pura ou combinada com sílica sintética *Trisyl*.

3.1.2. Procedimento de branqueamento

Amostras de 100g de matéria graxa constituídas por sebo foram submetidas a um processo de branqueamento laboratorial sob vácuo parcial de 100 mmHg e agitação de 240 rpm. Mais especificamente, as amostras e as suas respectivas quantidades de adsorventes foram introduzidas em um balão de fundo redondo, equipado com termômetro e bomba de vácuo. A seguir, tais amostras foram agitadas e mantidas nas temperaturas desejadas através de um agitador magnético. Por fim, após ter sido atingido o respectivo tempo de experimento, o adsorvente foi removido da mistura através de filtração à vácuo em funil de Buchner, equipado com papel filtro quantitativo grau 42.

3.1.3. Análises de branqueado

A qualidade da matéria graxa branqueada neste trabalho foi avaliada através de análises de cores Lovibond amarela e vermelha em um colorímetro automático. Para tanto, as amostras foram aquecidas a aproximadamente 55°C e introduzidas em uma cubeta de 1 cm de espessura de parede.

3.2. Fatores controláveis e seus níveis

Segundo Ribeiro e Caten (2011), antes de realizar um projeto de experimentos, deve-se ouvir a voz do cliente para a definição das características de qualidade do processo ou produto. A partir de tal definição, especialistas podem definir quais variáveis de resposta estudar, os parâmetros de processo, níveis de fatores controláveis e fixos, restrições e possíveis interações de fatores.

Conforme descrito anteriormente, optou-se por não medir diretamente a perda oxidativa da matéria graxa branqueada para otimização dos parâmetros de processo. De fato, as características da qualidade descritas na Tabela 1 como deterioração e acidez são importantes, mas já são controladas a partir da utilização de antioxidantes. As análises de cores, entretanto, são rotineiras e de fácil análise.

Tabela 1 – Principais características de qualidade segundo os clientes

Características da qualidade	Tipo
Brancura	Maior-é-melhor
Acidez	Menor-é-melhor
Deterioração	Menor-é-melhor

Tabela 2 – Características das principais variáveis de resposta segundo levantamento bibliográfico

Variáveis de resposta	Unidade	Tipo
Ácidos graxos livres	%	Menor-é-melhor
Cor amarela	Adimensional	Menor-é-melhor
Cor vermelha	Adimensional	Menor-é-melhor
Peróxidos	%	Menor-é-melhor
Anisidina	%	Menor-é-melhor

Em relação aos parâmetros de processo (vide Tabela 3), a pressão e a agitação foram mantidas constantes no melhor ajuste possível, considerando as limitações do laboratório. Assim, os fatores controláveis definidos para este estudo foram a temperatura, o tempo e o adsorvente, conforme mostra a Tabela 4. As dosagens dos dois níveis do fator controlável adsorvente são diferentes justamente para avaliar a presença de possíveis interações sinérgicas entre a sílica e a argila (como apontou a literatura), as quais resultariam em um menor dispêndio de adsorvente.

Tabela 3 – Principais parâmetros de processo segundo levantamento bibliográfico

Parâmetros do processo	Unidade	Tipo	Facilidade de ajuste
Temperatura	°C	Nominal	1
Pressão	mmHg	Menor-é-melhor	0,5
Tempo	Minutos	Nominal	1
Dosagem	%	Nominal	1
Agitação	Rpm	Maior-é-melhor	1

Tabela 4 – Fatores controláveis escolhidos

Fatores controláveis	Nº níveis	Níveis
Temperatura	2	95; 110
Tempo	2	20; 30
Dosagem (Adsorvente)	2	1,5 (argila); 1,4 (1,1 de argila + 0,3 de sílica)

3.3. Projeto de experimentos adotado

Foi realizado um projeto fatorial 2^3 completo, dividido em dois blocos executados em dias diferentes, cada qual contemplando as oito possíveis combinações de níveis dos fatores controláveis ($n = 2$). Para as análises estatísticas dos resultados, foi utilizado o software Minitab 16.

4. Aplicação e resultados

A tabela 5 apresenta a matriz experimental, bem como os resultados das variáveis de resposta para os dezesseis experimentos realizados.

Tabela 5 – Matriz experimental e resultados das variáveis de resposta

Ordem dos ensaios	Bloco	Fatores controláveis			Variáveis de resposta	
		Adsorvente	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Cor amarela (unid.)	Cor vermelha (unid.)
Sebo bruto	-	-	-	-	70	3,8
1°	1	Argila e sílica	95	30	12	1,1
2°	1	Argila	95	30	11	1,4
3°	1	Argila e sílica	110	30	12	1,2
4°	1	Argila	110	30	6,6	1
5°	1	Argila	110	20	11	1
6°	1	Argila	95	20	13	1,6
7°	1	Argila e sílica	110	20	13	1,4
8°	1	Argila e sílica	95	20	26	2
9°	2	Argila e sílica	110	20	13	1,5
10°	2	Argila	95	20	14	1,6
11°	2	Argila e sílica	95	20	24	1,8
12°	2	Argila	95	30	9,6	1,3
13°	2	Argila	110	20	9,9	1,1
14°	2	Argila	110	30	6	0,9
15°	2	Argila e sílica	110	30	12	1,3
16°	2	Argila e sílica	95	30	11	1

Uma análise visual preliminar da Tabela 5 mostra que, em geral, o desempenho da argila pura é superior ao da mistura argila-sílica para uma mesma combinação de temperatura e tempo

em ambas as variáveis de resposta. Primeiramente, a fim de avaliar a significância de todos os fatores controláveis e suas interações, foi realizada uma análise de variância a um nível de 5%. Tais resultados são apresentados separadamente para as variáveis de resposta Cor amarela e Cor vermelha nas Tabelas 6 e 7 respectivamente.

Tabela 6 – ANOVA para a variável de resposta Cor amarela

Análise de variância para a Cor amarela (unidades codificadas)						
Fonte	GL	SQ	MQ	F	P-value	
Blocos	1	1,6	1,6	3,6	0,099	
Efeitos principais	3	315,1	105,0	234,2	0	
Adsorvente	1	109,7	109,7	244,7	0	
Temperatura	1	86,0	86,0	191,8	0	
Tempo	1	119,4	119,4	266,1	0	
Interações de 2ª ordem	3	51,1	17,0	38,0	0	
Adsorvente*Temperatura	1	5,0	5,0	11,0	0,013	
Adsorvente*Tempo	1	12,8	12,8	28,5	0,001	
Temperatura*Tempo	1	33,4	33,4	74,4	0	
Interações de 3ª ordem	1	45,2	45,2	100,8	0	
Adsorvente*Temperatura*Tempo	1	45,2	45,2	100,8	0	
Erro residual	7	3,1	0,4			
Total	15	416,2				

Tabela 7 – ANOVA para a variável de resposta Cor vermelha

Análise de variância para a Cor vermelha (unidades codificadas)						
Fonte	GL	SQ	MQ	F	P-value	
Blocos	1	0,0025	0,0025	0,37	0,563	
Efeitos principais	3	0,9725	0,32417	47,77	0	
Adsorvente	1	0,1225	0,1225	18,05	0,004	
Temperatura	1	0,36	0,36	53,05	0	
Tempo	1	0,49	0,49	72,21	0	
Interações de 2ª ordem	3	0,405	0,135	19,89	0,001	
Adsorvente*Temperatura	1	0,1225	0,1225	18,05	0,004	
Adsorvente*Tempo	1	0,1225	0,1225	18,05	0,004	
Temperatura*Tempo	1	0,16	0,16	23,58	0,002	
Interações de 3ª ordem	1	0,0625	0,0625	9,21	0,019	
Adsorvente*Temperatura*Tempo	1	0,0625	0,0625	9,21	0,019	
Erro residual	7	0,0475	0,00679			
Total	15	1,49				

À exceção dos efeitos dos blocos, percebe-se que todos os demais efeitos são significativos tanto para a variável Cor amarela quanto para a variável Cor vermelha, já que os valores de *p-value* são inferiores a 5%. As mudanças médias ocorridas nas variáveis de resposta quando se muda de um nível baixo para um nível alto dos fatores controláveis são mostradas nos gráficos de efeitos principais e de interações das Figuras 1 e 2 (relativas à Cor amarela) e 3 e 4 (relativas à Cor vermelha).

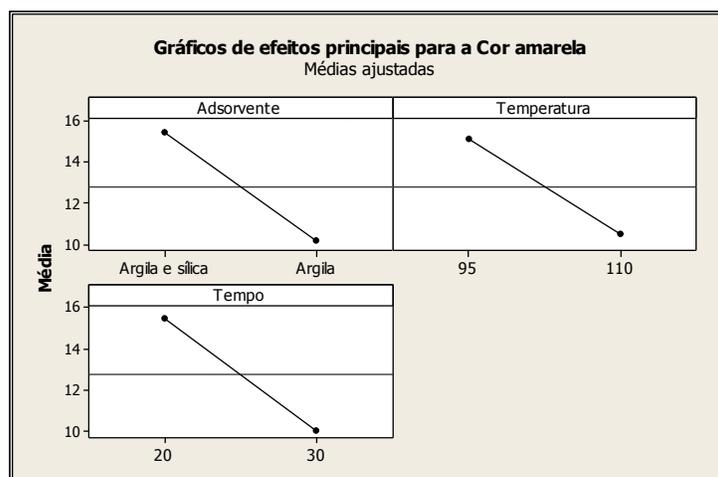


Figura 1 – Gráficos de efeitos principais sobre a variável de resposta Cor amarela

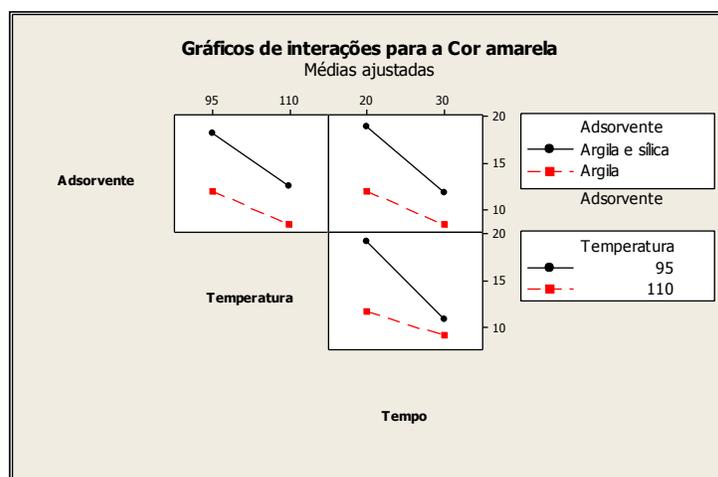


Figura 2 – Gráficos de efeitos de interações de 2ª ordem sobre a variável de resposta Cor amarela

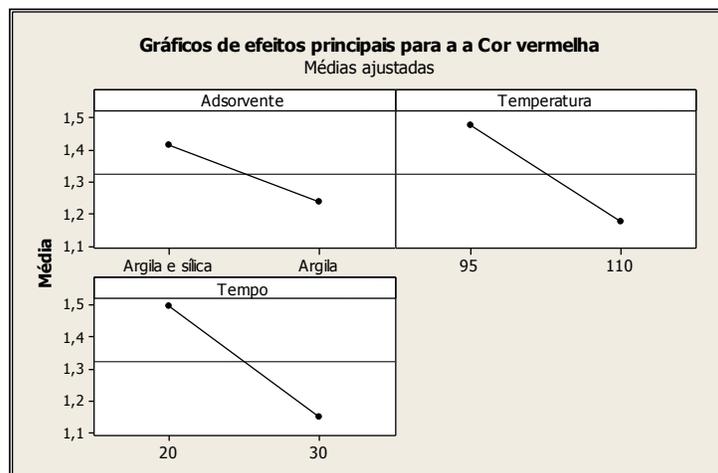


Figura 3 – Gráficos de efeitos principais sobre a variável de resposta Cor vermelha

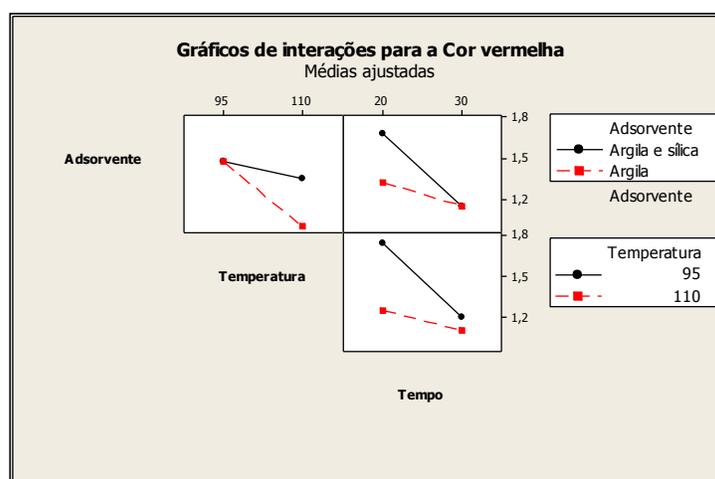


Figura 4 – Gráficos de efeitos de interações de 2ª ordem sobre a variável de resposta Cor vermelha

4.1. Ajuste ótimo para a variável de resposta Cor amarela

A partir da análise dos gráficos da Figura 2, percebe-se que a combinação de adsorvente, temperatura e tempo que minimizou a Cor Lovibond amarela do branqueado é, respectivamente, argila, 110°C e 30 minutos, ou seja, aquela relativa aos níveis altos dos fatores controláveis. Conforme mostra a área hachurada da Tabela 8, tal combinação é estatisticamente diferente das demais (considerando 3 desvios padrão), o que então confirma que trata-se do ajuste ótimo dos níveis dos fatores controláveis deste experimento para remoção de Cor amarela.

Analisando novamente a Tabela 8, nota-se, entretanto, que a combinação ótima dos níveis dos fatores controláveis para a mistura argila-sílica foi diferente daquela para a argila pura, a

saber, 95°C e 30 minutos. Ainda, tal tabela revela que, nesses níveis de temperatura e tempo, as eficiências de branqueamento da argila e da mistura argila-sílica não foram estatisticamente diferentes. De fato, existe uma forte interação de 3ª ordem (como mostra a Tabela 6), a qual não pode ser identificada através dos gráficos de interação de 2ª ordem da Figura 2.

4.2. Ajuste ótimo para a variável de resposta Cor vermelha

Uma análise prévia dos gráficos de interação de 2ª ordem da Figura 4 mostra que, aparentemente, a combinação ótima seria 30 minutos, 110°C e qualquer um dos dois níveis do fator controlável adsorvente. Entretanto, devido à existência de efeito significativo de 3ª ordem, faz-se necessário outra vez realizar uma comparação múltipla de médias, a qual consta na Tabela 9. A partir de tal análise, nota-se, conforme mostra área hachurada, que há três combinações ótimas dos níveis dos fatores controláveis adsorvente, temperatura e tempo, as quais são as seguintes: argila, 110°C e 20 minutos; argila e sílica, 95°C e 30 minutos; argila, 110°C e 30 minutos.

Novamente, percebe-se que a mistura argila-sílica apresentou maior eficiência de branqueamento quando o processo estendeu-se por 30 minutos à temperatura de 95°C, ao passo que a argila pura, diferentemente, mais uma vez exibiu melhor desempenho em temperaturas de 110°C. Assim, conclui-se que as temperaturas ótimas de adsorção da sílica e da argila são divergentes. Analisando a Tabela 9, por exemplo, nota-se que, à temperaturas de processo de 95°, a argila pura exibiu um poder de branqueamento estatisticamente inferior àqueles das combinações ótimas para remoção de Cor vermelha.

Segundo Zschau (2001), entretanto, pode-se realizar o processo de branqueamento de matérias graxas em duas etapas diferentes: na primeira utilizando somente sílica e na segunda somente argila. Assim, seria possível conduzir o processo em duas temperaturas diferentes, dependendo do adsorvente utilizado em cada etapa.

Tabela 8 – Comparação múltipla de médias para a Cor amarela

Médias dos mínimos quadrados para a Cor amarela		
Interações	Médias	D. padrão médio

Adsorvente*Temperatura		
Argila e sílica 95	18,25	0,3348
Argila 95	11,9	0,3348
Argila e sílica 110	12,5	0,3348
Argila 110	8,375	0,3348
Adsorvente*Tempo		
Argila e sílica 20	19	0,3348
Argila 20	11,975	0,3348
Argila e sílica 30	11,75	0,3348
Argila 30	8,3	0,3348
Temperatura*Tempo		
95 20	19,25	0,3348
110 20	11,725	0,3348
95 30	10,9	0,3348
110 30	9,15	0,3348
Adsorvente*Temperatura*Tempo		
Argila e sílica 95 20	25	0,4735
Argila 95 20	13,5	0,4735
Argila e sílica 110 20	13	0,4735
Argila 110 20	10,45	0,4735
Argila e sílica 95 30	11,5	0,4735
Argila 95 30	10,3	0,4735
Argila e sílica 110 30	12	0,4735
Argila 110 30	6,3	0,4735

Tabela 9 – Comparação múltipla de médias para a Cor vermelha

Médias dos mínimos quadrados para a Cor vermelha		
Interações	Médias	D. padrão médio
Adsorvente*Temperatura		
Argila e sílica 95	1,475	0,04119
Argila 95	1,475	0,04119
Argila e sílica 110	1,35	0,04119
Argila 110	1	0,04119
Adsorvente*Tempo		
Argila e sílica 20	1,675	0,04119
Argila 20	1,325	0,04119
Argila e sílica 30	1,15	0,04119
Argila 30	1,15	0,04119

Temperatura*Tempo		
95 20	1,75	0,04119
110 20	1,25	0,04119
95 30	1,2	0,04119
110 30	1,1	0,04119
Adsorvente*Temperatura*Tempo		
Argila e sílica 95 20	1,9	0,05825
Argila 95 20	1,6	0,05825
Argila e sílica 110 20	1,45	0,05825
Argila 110 20	1,05	0,05825
Argila e sílica 95 30	1,05	0,05825
Argila 95 30	1,35	0,05825
Argila e sílica 110 30	1,25	0,05825
Argila 110 30	0,95	0,05825

4.3. Equações de regressão e superfícies de resposta

A fim de prever o comportamento das variáveis de resposta Cor amarela e Cor vermelha, foram realizadas regressões lineares através do princípio dos mínimos quadrados, resultando nos modelos matemáticos da Tabela 10 (R-quadrado de 98, 86% para Cor amarela e 96,64% para Cor vermelha). As Figuras 5 e 6, por sua vez, mostram a distribuição normal dos resíduos e a distribuição dos resíduos *versus* os valores ajustados para cada uma das variáveis de resposta.

Tabela 10 – Equações de regressão para a Cor amarela e para a Cor vermelha

Adsorvente	Variáveis de resposta	Equações de regressão
Argila e sílica	Cor amarela =	$286,33 - 2,4667 \text{ Temperatura} - 9,2667 \text{ Tempo} + 0,08333 \text{ Temperatura*Tempo}$
Argila	Cor amarela =	$27,183 - 0,076667 \text{ Temperatura} + 0,281667 \text{ Tempo} - 0,006333 \text{ Temperatura*Tempo}$
Argila e sílica	Cor vermelha =	$14,683 - 0,11667 \text{ Temperatura} - 0,496667 \text{ Tempo} + 0,004333 \text{ Temperatura*Tempo}$
Argila	Cor vermelha =	$7,4833 - 0,056667 \text{ Temperatura} - 0,12 \text{ Tempo} + 0,001 \text{ Temperatura*Tempo}$

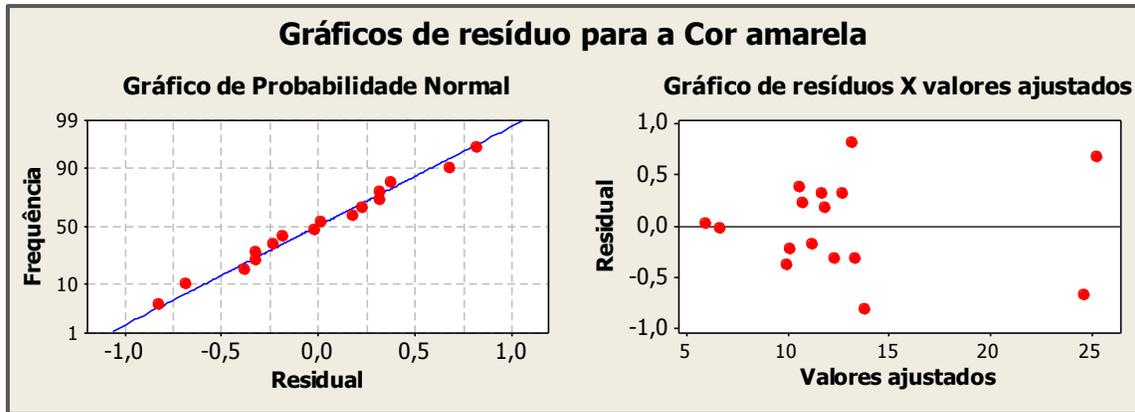


Figura 5 – Gráficos de resíduos para a variável de resposta Cor amarela

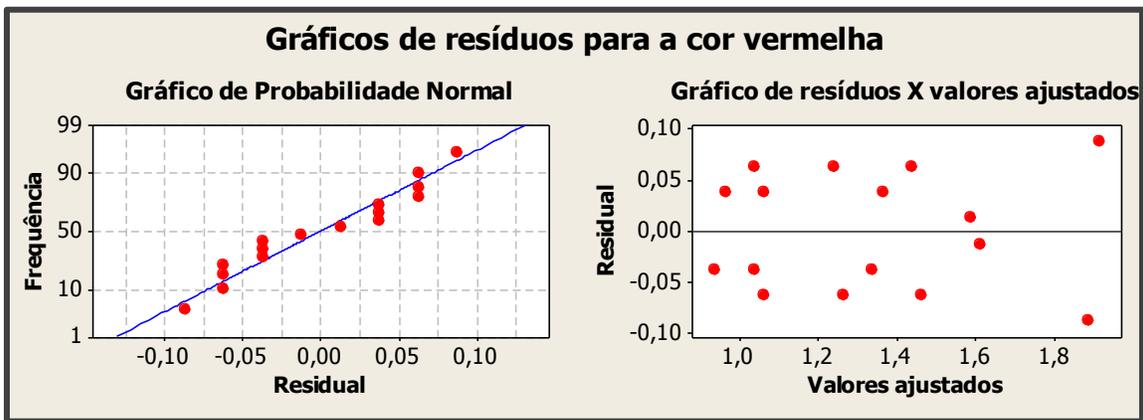


Figura 6 – Gráficos de resíduos para a variável de resposta Cor vermelha

As superfícies de resposta para ambas as Cores amarela e vermelha são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5 e 6. Nota-se que aquelas referentes à mistura argila-sílica apresentam um formato mais sinuoso, devido principalmente ao fato de as temperaturas ótimas de branqueamento da argila e da sílica serem diferentes.

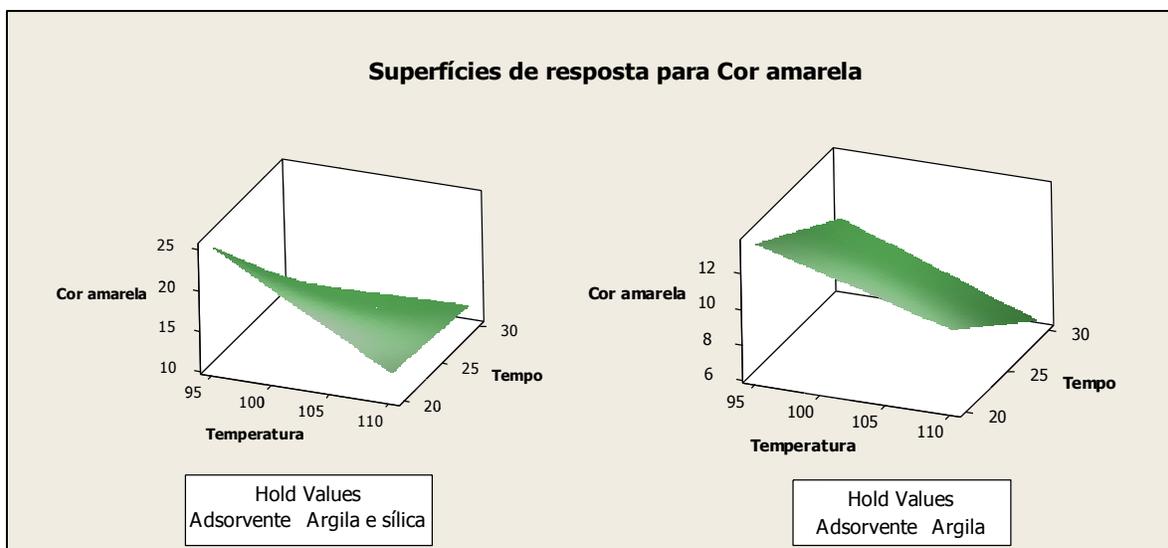


Figura 5 – Gráficos de superfície de resposta para a variável de resposta Cor vermelha

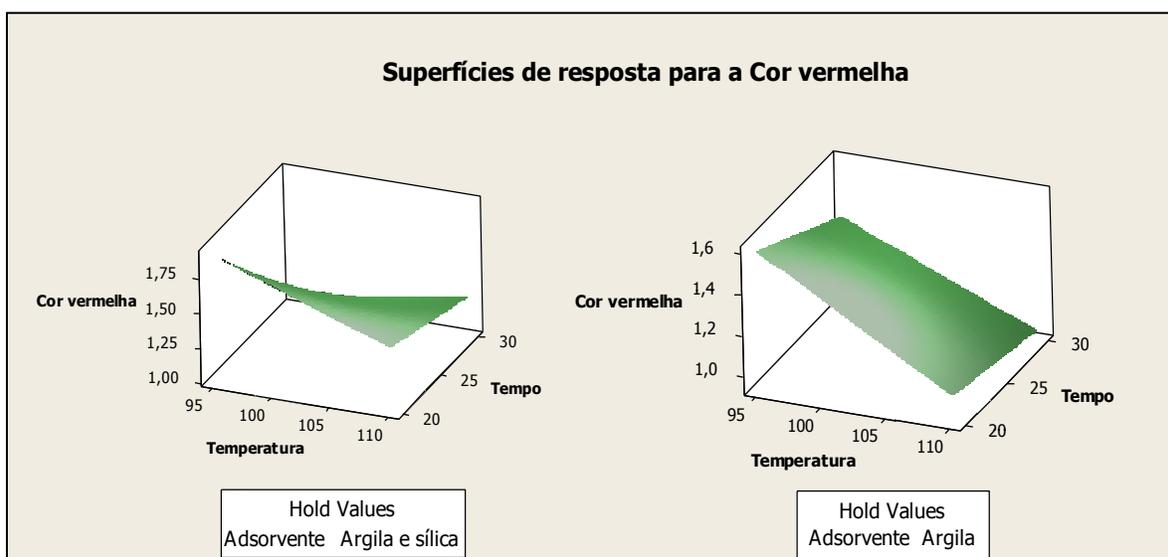


Figura 6 – Gráficos de superfície de resposta para a variável de resposta Cor vermelha

4.4. Ajuste ótimo global

Dado que existiu uma mesma combinação ótima dos níveis dos fatores controláveis que minimizou tanto a variável de resposta Cor amarela quanto a variável Cor vermelha, não se fez necessária uma otimização multivariada. Assim, tal combinação seria a seguinte: argila, 110°C e 30 minutos. É importante ressaltar, no entanto, que o processo de branqueamento visa à remoção de diversas outras substâncias além daquelas referentes a cores, como ácidos livres, fosfolípídeos, resinas, carboidratos, pesticidas, proteínas e traços de metais (vide introdução e referencial

teórico). Assim, futuros experimentos levando em consideração as demais variáveis de qualidade do branqueado seriam importantes para realizar uma comparação mais abrangente entre o desempenho da argila e da sílica.

5. Conclusões

A argila demonstrou melhor eficiência de remoção de Cores amarela do que a combinação argila-sílica; em relação à remoção de Cores vermelhas, no entanto, tais adsorventes apresentaram desempenhos estatisticamente iguais. Assim, a combinação ótima dos níveis dos fatores controláveis para o branqueamento de sebo a fim de minimizar ao mesmo tempo as Cores Lovibond amarela e vermelha é a seguinte: argila como material adsorvente, temperatura de 110°C e 30 minutos. Considerando somente a mistura argila-sílica, notou-se que a mesma mostrou melhor eficiência de branqueamento quando o processo foi conduzido a temperaturas de 95°C durante 30 minutos em ambas as variáveis de resposta, o que leva a conclusão de que as temperaturas ótimas de branqueamento da sílica e da argila são consideravelmente diferentes. Tal problema, no entanto, poderia ser contornado através de um branqueamento realizado em duas etapas, sendo que na primeira seria utilizada somente sílica e na segunda argila. Como este estudo limita-se apenas a avaliação de cores, cabe ainda avaliar o desempenho de ambos os adsorventes em relação às demais variáveis de qualidade importantes do processo de branqueamento.

REFERÊNCIAS

Akoh, C.C., Min, D.B., 2002. Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Second Edition, pp. 245, 252-255.

ABIOVE, 2013. ANÁLISE MENSAL DO MERCADO DE BIODIESEL: EDIÇÃO Nº 2 - MARÇO DE 2013. [http://www.abiove.org.br/site/FILES/Portugues/08042013-091117-2013.03-2 -
_analise_abiove_do_mercado_de_biodiesel.pdf](http://www.abiove.org.br/site/FILES/Portugues/08042013-091117-2013.03-2_-_analise_abiove_do_mercado_de_biodiesel.pdf) (20 de Maio, 2013).

AOCS, 2011. Triacylglycerols - structure and composition. <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/tag1/index.htm> (20 de Maio, 2013)

AOCS, 2011. Oils and fats in the market place. <http://lipidlibrary.aocs.org/market/intro.htm> (03/2013)

Chakrabarty, M.M., 2009. Chemistry And Technology Of Oils And Fats, Phase II, New Delhi.

Didi MA, Makhoukhi B, Azzouz A, Villemin D. 2009. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite; A comparative study. *Appl. Clay Sci.* **42**, 336–344.

Garcia-Moreno, P.J., Guadix, A., Gómez-Robledo, L., Melgosa, M., Guadix, E.M., 2013. Optimization of bleaching conditions for sardine oil. *Journal of Food Engineering* 116, 606–612.

Guerfel, M., BenMansour, M., Ouni, Y., Guido, F., Boujnah, D., Zarrouk, M., 2012. Triacylglycerols Composition and Volatile Compounds of Virgin Olive Oil from Chemlali Cultivar: Comparison among Different Planting Densities Zarrouk. *The Scientific World Journal*, Volume 2012, Article ID 354019, 6 pages.

Kaynak, G., Ersoz, M., Kara, H., 2004. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 131–138

Makhoukhi, B., Didi, M.A., Villemin, D., Azzouz, A., 2009. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas y Aceites* 60 (4), 343-349.

Mag, T. K. (1990). Bleaching - Theory and Practice. In D. Erickson (Ed.), *World Conference Proceedings on Edible Fats and Oil Processing. Basic Principles and Modern Practices* (pp. 107–116). Champaign: A.O.C.S.

Montgomery, D., 2010. *Design and Analysis of Experiments*, Seventh Edition.

Neves, J., 1989. *Curso de Tecnologia de sabão*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, pp. 53-54.

O'Brien, R.D., 2010. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Third Edition, pp 8.

Ribeiro, J., Ten Caten, C., 2011. *Projeto de Experimentos*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia.

A. D. Rich: Some Basic Factors in the Bleaching of Fatty Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 41 (1964) 315.

Richardson, L., 1978. Use of bleaching, clays, in processing edible oils.

Rittner, H., 1995. *Sabão: tecnologia e utilização*.

Rohman, A., Che Man, Y.B., Ismail, A., Hashim, P., 2011. Monitoring the oxidative stability of virgin coconut oil during oven test using chemical indexes and FTIR spectroscopy. *International Food Research Journal* 18: 303-310.

Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C., Stanga, F., 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry* 82 (2), 291–296.

Shahidi, F., Zhong Y., 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set.*

Skevin, D., Domijan, T., Kraljic, K., Kljusuri, J.D., Nederal, S., Obranovic, M., 2012. Soybean Oil Bleaching Parameters. *Food Technology Biotechnology* 50 (2), 199–207.

Zschau, W., 2001. Bleaching of edible fats and oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103 505–508