



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**



**Estudo da tecnologia de membrana polimérica
aplicada à ultrafiltração de óleo de canola**

Luciene Ara Campos
Engenheira Química

Prof. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

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

Campinas – SP – Brasil

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C157c Campos, Luciene Ara
Estudo da tecnologia de membrana polimérica aplicada à
ultrafiltração de óleo de canola / Luciene Ara Campos. -- Campinas,
SP: [s.n.], 2009.

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

1. Degomagem. 2. Ultrafiltração. 3. Membrana polimérica. 4.
Canola. 5. Incrustação. I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Ultrafiltration of canola crude oil using polymeric membrane

Palavras-chave em inglês (Keywords): Degumming, Ultrafiltration, Polymeric membrane,
Canola, Fouling

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Sergio Rodrigues Fontes

Ming Chih Chiu

Data da defesa: 14/08/2009

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (Orientador)

Dr. Sérgio Rodrigues Fontes (Membro)

Dr. Ming Chih Chiu (Membro)

Dr. Luiz Antônio Viotto (Membro Suplente)

Dra. Leila Peres (Membro Suplente)

*“Você
ensina melhor
o que mais precisa
aprender”*

RICHARD BACH

Agradecimentos

À minha família pelo apoio e compreensão e em especial ao meu marido Marcelo Fraga e às minhas irmãs Kelly Campos e Carla Campos que literalmente me ajudaram em várias etapas deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves pela oportunidade de realização deste trabalho, pela orientação, pela amizade e carinho.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto pelas valiosas informações e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Ao amigo Chiu Chih Ming pelo grande apoio na parte experimental e pelas sugestões importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas: Rodrigo Corrêa Basso, César de Moraes Coutinho, Márcia Pereira de Souza Araki, Ana Paula Badan Ribeiro, Renato Grimaldi, pelas sugestões, ensinamentos tão prestativamente oferecidos.

Às meninas do laboratório: Marcela, Katrina, Ingrid, Priscila, Michelly, Alaíde e Rosana pelos treinamentos e pela grande ajuda na parte analítica.

Às amigas: Kelly Gandra, Denise Becker, Juliana Modolo, Julice Lopes, Cibele Osawa, pelas longas conversas, pelos momentos de distração e ombro amigo nos momentos mais difíceis.

Aos professores Eduardo Augusto Caldas Batista da FEA e Edson Aparecido Abdul Nour da FEC por permitir o uso de equipamento em seus laboratórios cujos resultados foram de extrema importância para finalização deste trabalho.

Aos profissionais que em algum momento contribuíram com seus conhecimentos e força de trabalho: Ligia Domingues do LABSAN, Cleri do EXTRAE, Kelly Palma do LARC, Juliano Inocente da T & E Analítica e Marli Silva do Labsoja.

Às Empresas COCAMAR pelo fornecimento da matéria-prima; MILLIPORE pelo fornecimento de amostras de membranas;

À Banca Examinadora, pela disponibilidade em corrigir este trabalho e em participar da defesa da dissertação.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

À Universidade Estadual de Campinas.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo a degomagem do óleo de canola por ultrafiltração com membrana polimérica em sistema semi-tangencial com intuito de determinar a melhor membrana (PES, CME, PVDF 30 kDa e PVDF 50 kDa) e condição de pressão em função dos parâmetros de fluxos de permeado (J) e retenção de fosfolipídio (R_c). Quatro abordagens diferentes de degomagem foram avaliadas: ultrafiltração do óleo bruto, ultrafiltração de miscela (óleo + hexano), microfiltração de óleo pré-tratado e degomagem convencional. Após a escolha da membrana e do tipo de degomagem foi realizado um estudo da ultrafiltração em escala piloto através de planejamento experimental, na qual foi avaliada a influência da pressão e a velocidade tangencial de escoamento nas respostas de fluxo e retenção de fosfolipídio. Os resultados mostraram que a membrana e o tipo de degomagem com melhor desempenho foi a ultrafiltração de miscela com PVDF 30 kDa, apresentando um fluxo de $36 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e R_c 86% em unidade de laboratório. Através do planejamento experimental realizado para ensaios na unidade piloto de filtração tangencial com membrana PVDF 30 kDa em miscela foram determinadas as condições ótimas de operação. Em 1,6 bar e $3,24 \text{ m s}^{-1}$ foi obtido fluxo de $162 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de 88%. O estudo do comportamento de compostos minoritários frente à ultrafiltração em membranas de vários materiais demonstrou que para a membrana PVDF 30 kDa ocorreu a remoção de 79% de umidade; redução de 37% em pigmentos vermelhos e 27% de redução de clorofila. Em estudo comparativo de quatro métodos diferentes de degomagem foi observado que aquele realizado por ultrafiltração de miscela promove completa conservação de tocoferóis naturalmente presentes no óleo, enquanto que na degomagem convencional ocorre uma perda de 3,4%, induzindo a menores valores de Estabilidade oxidativa. Análise da membrana incrustada através da técnica de MEV revelou a presença de depósitos em toda superfície e a análise através da técnica de EDS evidenciou que além de compostos de carbono, elementos tais como Fe, Ca, K, Na e S estavam presentes em maior quantidade. A análise destes elementos por Espectrometria de Emissão Ótica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-OES) nas amostras de óleo e na membrana evidenciou que ocorreu a concentração destes elementos no retentado e na membrana incrustada, bem como a redução de teores destes compostos no permeado, indicando que estes elementos são um dos componentes responsáveis pela incrustação.

Palavras chave: degomagem, ultrafiltração, membrana polimérica, canola, incrustação

ABSTRACT

This study focused on degumming of canola oil by ultrafiltration using polymeric membrane at semi-tangential system with intention of determining the best membrane material (PES, CME, PVDF 30 kDa e PVDF 50 kDa), condition of pressure to obtain better flux of permeate (J) and phospholipids retention (Rc). Four different degumming approaches were applied: ultrafiltration of crude oil, miscela ultrafiltration, microfiltration of pre-treated oil and conventional degumming. The results showed that the membrane and degumming approach with best results were the miscella ultrafiltration and PVDF 30 kDa membrane which presented $36 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$ of flux and 86% of phospholipids retention at laboratory unit, semi-tangential system. After choosing the membrane and better degumming approach a study of ultrafiltration through an experimental design was performed to evaluate the influence of pressure and tangential velocity on the flux and retention of phospholipids responses. It was determined the optimized conditions and at 1.6 bar and 3.24 m s^{-1} it was obtained $162 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ of flux and 88% retention of phospholipids. The study of the behavior of minor compounds using ultrafiltration with different membranes demonstrated that the PVDF 30 kDa presented a reduction of 79% moisture, 37% on red pigments and 27% on chlorophyll. In a comparative study of four different degumming methods was observed that miscella ultrafiltration preserves total tocopherol naturally present on oil, while the conventional degumming loses 3.4% of this compound, which implies at lower value of oxidative stability. The SEM analysis performed on fouled membrane revealed presence of deposit on the whole surface membrane. EDS analysis evidenced that, besides carbon-based compounds, elements such as Fe, Ca, K, Na and S were present at higher amounts than others. The analysis of these elements by ICP-OES on the samples of oil and membranes showed that membrane processes concentrate these elements on the retentate and on the fouled membrane, leaving the permeate less concentrated than the feed. This indicates that the presence of those elements is one of the responsible for the fouling phenomenon.

Key words: degumming, ultrafiltration, polymeric membrane, canola, fouling

RESUMO	ix
ABSTRACT	xixv
SUMÁRIO	xiii
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1. Canola	6
2. Óleo de canola	8
3. Processamento do óleo de canola	11
3.1 Extração	13
3.2 Degomagem	14
3.3 Desacidificação	15
3.4 Clarificação	15
3.5 Desodorização	16
4. Tecnologia de membranas	16
4.1 Definição	17
4.2 Membranas	19
4.3 Características do processo	20
4.4 Parâmetros de operação e de avaliação de desempenho do processo	24
4.4.1 Fluxo de permeado	24
4.4.2 Coeficiente de retenção	25
4.4.3 Fator de concentração	25
4.4.4 Pressão transmembrana	25
4.5 Aplicação em óleos vegetais	25
4.5.1 Aplicação de membranas na degomagem	26
4.5.2 Aplicação de membranas na desacidificação	27
4.5.3 Aplicação de membranas na clarificação	28
4.5.4 Compostos minoritários	28
4.6 Desafios	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

CAPÍTULO 2	
INFLUÊNCIA DO MATERIAL DA MEMBRANA POLIMÉRICA E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA	35
RESUMO	36
ABSTRACT	37
1. INTRODUÇÃO	38
2. MATERIAL E MÉTODOS	42
2.1 Membranas	42
2.2 Solventes e reagentes	43
2.3 Alimentação	44
2.4 Equipamentos	45
2.4.1 Equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração	45
2.4.2 Equipamentos utilizados para determinações analíticas	46
2.5 Métodos	47
2.5.1 Ultrafiltração de óleo bruto em módulo de bancada	47
2.5.2 Ultrafiltração de miscela em módulo semi-tangencial	48
2.5.3 Microfiltração de óleo pré-tratado em módulo semi-tangencial	48
2.5.4 Ultrafiltração em módulo piloto	48
2.6 Métodos analíticos	50
2.6.1 Análise de densidade de óleo e miscela	50
2.6.2 Quantificação de teor de fósforo	50
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
3.1 Testes de ultrafiltração em óleo bruto em unidade de bancada	51
3.2 Testes de ultrafiltração de miscela em unidade de bancada	54
3.3 Teste de microfiltração em óleo bruto pré-tratado em unidade de bancada	60
3.4 Resultados de ultrafiltração em módulo piloto	61
3.5 Resultados analíticos	62
3.5.1 Análise de densidade	62
3.5.2 Quantificação de teor de fósforo	63
4. CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO 3

ABORDAGEM DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA EM DEGOMAGEM DE MISCELA DE ÓLEO DE CANOLA ATRAVÉS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANA DE PVDF 30 kDa.	69
RESUMO	70
ABSTRACT	71
1. INTRODUÇÃO	72
2. MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1 Membrana	75
2.2 Alimentação	75
2.3 Equipamentos	76
2.3.1 Equipamentos utilizados na ultrafiltração em módulo em escala piloto	76
2.3.2 Equipamentos utilizados para as determinações analíticas	76
2.4 Métodos	77
2.4.1 Delineamento	77
2.4.2 Ultrafiltração em unidade piloto	78
2.4.3 Medições das resistências ao fluxo de permeado	80
2.4.4 Métodos analíticos	81
2.4.5 Análise Estatística	82
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
3.1 Matriz do delineamento e respostas obtidas	82
3.2 Modelo matemático para fluxo	83
3.3 Modelo matemático para retenção de fosfolípido	87
3.4 Modelo matemático para a recuperação da membrana	90
3.5 Validação dos modelos	91
3.6 Resistências ao fluxo de permeado	92
4. CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

CAPÍTULO 4

EFEITO DA ULTRAFILTRAÇÃO ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EM COMPOSTOS MINORITÁRIOS DO ÓLEO DE CANOLA	99
RESUMO	100
ABSTRACT	101
1. INTRODUÇÃO	102
2. MATERIAL E MÉTODO	108
2.1 Membranas	108
2.2 Alimentação	109
2.3 Equipamentos	110
2.3.1 Equipamentos utilizados nos ensaios de filtração	110
2.3.2 Equipamentos utilizados para as determinações analíticas	112
2.3.3 Equipamentos utilizados para o refino convencional em bancada	113
2.4 Métodos	114
2.4.1 Ultrafiltração em módulo de bancada	114
2.4.2 Ultrafiltração em módulo piloto	114
2.4.3 Refino convencional	115
2.4.4 Pré-tratamento do óleo bruto	116
2.5 Métodos analíticos	116
3. RESULTADOS	117
3.1 Avaliação do efeito da degomagem sobre os compostos minoritários através de ultrafiltração de óleo bruto de canola, sem diluição em hexano.	117
3.2 Avaliação do efeito da degomagem por ultrafiltração de miscela nos compostos minoritários em função de diferentes materiais e tamanho de poros em membranas poliméricas.	118
3.3 Comparação da qualidade do óleo degomado por diferentes métodos	120
3.4 Avaliação do efeito da degomagem por membrana na qualidade do óleo refinado	126
4. CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVDF NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA	133
RESUMO	134
ABSTRACT	135
1. INTRODUÇÃO	136
2. MATERIAL E MÉTODOS	140
2.1 Membrana	140
2.2 Alimentação	141
2.3 Equipamentos	141
2.3.1 Ultrafiltração de miscela	141
2.3.2 Equipamentos utilizados para determinações analíticas	142
2.4 Métodos	143
2.4.1 Ultrafiltração em unidade piloto	143
2.4.2 Métodos Analíticos	144
3. RESULTADOS	146
4. CONCLUSÕES	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

CAPÍTULO 6

ADAPTAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO POR NEFELOMETRIA EM ÓLEO DE CANOLA	163
RESUMO	164
ABSTRACT	165
1. INTRODUÇÃO	166
2. MATERIAL E MÉTODOS	167
2.1 Amostras	167
2.2 Equipamentos	167
2.3 Métodos analíticos	167
2.3.1 Método primário	168
2.3.2 Método via espectrofotometria	168
2.3.3 Método nefelométrico	169
2.4 Análise dos resultados	169
3. RESULTADOS	169
3.1 Método espectrofotométrico	169
3.1.1 Resultados de transmitância e absorvância e R^2 para o grupo de amostras com valores abaixo de 150 mg kg^{-1} de fósforo.	170
3.1.2 Resultados de transmitância e absorvância e R^2 para o grupo de amostras com valores acima de 150 mg kg^{-1} de fósforo.	171
3.2 Método nefelométrico	173
3.2.1 Resultados das amostras com valores abaixo de 150 mg kg^{-1}	173
3.2.2 Resultados das amostras com valores acima de 150 mg kg^{-1}	175
3.3 Validação das equações	176
4. CONCLUSÕES	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
ANEXO	180
CONCLUSÕES GERAIS	183

INTRODUÇÃO GERAL

Óleos e gorduras vegetais exercem papéis extremamente relevantes na nutrição humana. Além de ser fonte de energia, fornecem ácidos graxos essenciais e vitaminas solúveis em óleos. Certos ácidos graxos tais como ômega-3 e ômega-6 são essenciais e precisam ser consumidos como parte de uma dieta saudável. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO) a recomendação para ingestão diária é de 5 a 8% de ômega-6 e de 1 a 2% de ômega-3.

O óleo de canola é uma boa fonte de ômega-3, contendo também ácidos graxos monoinsaturados, antioxidantes e fitoesteróis. Estes compostos têm sido estudados como possíveis redutores de riscos de doenças cardiovasculares. Por isso, o óleo de canola, vem se popularizando como um dos mais saudáveis dentre outros óleos vegetais.

A busca constante por fontes renováveis de energia tem inserido os óleos vegetais em posição de destaque por apresentarem vantagens nos aspectos ambientais e econômicos podendo ser considerado fator de desenvolvimento sustentável sem agressões ao meio ambiente. Estes são utilizados não somente para fins alimentícios, mas também em pinturas, lubrificantes cosméticos, farmacêuticos, iluminação, combustível (biodiesel).

Numa era em que certos recursos naturais estão sendo destruídos e o desenvolvimento sustentável é a palavra de ordem, o desenvolvimento de tecnologias mais limpas, menos poluentes, que minimizem o consumo de energia e de água de processo é primordial para a indústria.

Um exemplo de tecnologia moderna e ambientalmente sustentável é a tecnologia de separação por membranas. Esta técnica utiliza uma barreira física, sob a forma de membrana para separar analitos de um fluido. Na Indústria alimentícia a filtração por membrana é aplicada em clarificação, concentração, fracionamento, dessalinização principalmente de bebidas, sendo também aplicada com o objetivo de melhorar a segurança alimentar dos produtos, sem recorrer a tratamentos térmicos. Atualmente é aplicada com sucesso no processamento de sucos de frutas e vegetais (como a maçã e

a cenoura), queijos, leites fermentados, concentrados e isolados protéicos do soro, leite microfiltrado, cervejas, vinhos e cidras sem álcool.

Vários estudos para o desenvolvimento de novas aplicações têm sido realizados devido à importância da tecnologia de membranas, sustentada pelo fato de poder ser efetuada sem adição de produtos químicos, com consumo relativamente baixo de energia, de fácil operação, mais seletiva e ainda minimizar a emissão de resíduos poluentes. O uso desta tecnologia na indústria de óleos ainda é restrito, mas em princípio é possível ser utilizada em várias etapas do processo de refino tais como degomagem, desacidificação, clarificação, retirada de ceras e recuperação de hexano. Alguns dos fatores que ainda contribuem para a dificuldade de implantação deste processo na indústria de óleos são fluxos comercialmente inviáveis, processos de incrustação dos meios filtrantes reduzindo sua vida útil e dificuldade de estabelecimento de processos de limpeza eficientes para recuperação das membranas. Estudos visando contribuir para o avanço da aplicação desta técnica na área de óleos minimizando os problemas já evidenciados por outros autores são justificáveis.

De maneira geral este trabalho visa o estudo do uso do processo de separação por membranas poliméricas na degomagem do óleo de canola, onde o tema é abordado em forma de capítulos conforme descrição a seguir.

O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica contendo informações preliminares na qual foi baseado o desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 2 é apresentado um estudo de filtrações em módulo de bancada, com sistema convencional (semi-tangencial) na degomagem de óleo de canola por três diferentes abordagens:

- (1) ultrafiltração de óleo bruto (não diluído em hexano),
- (2) ultrafiltração de miscela,
- (3) microfiltração de óleo pré-tratado,

Em cada uma das ultrafiltrações é avaliado o desempenho das membranas poliméricas de Polietersulfona (PES 10 kDa); Ésteres mistos de celulose (CME 0,025 µm); Polifluoreto de vinilideno (PVDF 30 kDa; PVDF 50 kDa) a 40°C, com velocidade de

rotação de 400rpm, variando-se as condições de pressão de 1 a 8 bar. No estudo da microfiltração será avaliado o desempenho das membranas PVDF 0,45 μm e CME 0,45 μm a 25°C, velocidade de rotação de 600rpm e condição de pressão de 2 bar.

O melhor desempenho da membrana e, portanto, o melhor método de degomagem é definido em função do fluxo de permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e retenção de fosfolipídio (%) para $F_c = 1,32$. Tanto o método de degomagem como a membrana selecionada são avaliados posteriormente em um estudo em unidade piloto sob filtração tangencial.

O capítulo 3 apresenta um estudo da influência da pressão e velocidade tangencial sobre o Fluxo de permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e Retenção de fosfolipídio (%) na degomagem de miscela (30% m/m) do óleo de canola por ultrafiltração em membrana de PVDF 30 kDa em unidade piloto, através de um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR). Um modelo de predição de fluxo e retenção de fosfolipídio é proposto e ainda são apontadas as condições ótimas de operação através da análise de superfície de resposta. Este capítulo aborda também a determinação da resistência intrínseca da membrana, da camada polarizada e da resistência devido à incrustação através do modelo de resistência em série.

O capítulo 4 apresenta dados do comportamento de compostos minoritários (fosfolipídios, cor, clorofila, umidade e ácidos graxos livres) tanto do óleo de canola sem diluição em hexano como também da miscela, quando ultrafiltrados em membranas de PES 10 kDa; CME 0,025 μm ; PVDF 30 kDa; PVDF 50 kDa a 40°C, 3 bar e 400 rpm em unidade de bancada em sistema semi-tangencial.

Este capítulo aborda também a comparação entre quatro métodos de degomagem: convencional, ultrafiltração do óleo bruto, ultrafiltração da miscela e microfiltração do óleo pré-tratado. É apresentada a avaliação da cor, teor de clorofila, teor de ácidos graxos livres, umidade, teor de fosfolipídios além do teor de tocoferol, teor de triacilgliceróis e diacilgliceróis, composição em ácidos graxos, estabilidade oxidativa (OSI) e a presença de metais.

É apresentada neste capítulo a avaliação da qualidade do óleo obtido através da degomagem e refino convencional, em comparação com a qualidade do óleo obtido através da degomagem por ultrafiltração de miscela em membrana de PVDF 30 kDa e posterior refino completo.

No capítulo 5 o processo de ultrafiltração de miscela de óleo de canola em membrana polimérica de PVDF 30 kDa após 34 h consecutivas é avaliado com intuito de buscar melhor entendimento do processo de incrustação e também do comportamento da membrana na retenção dos elementos incrustantes. Uma análise da superfície da membrana foi realizada através do uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Sistema de Energia Dispersiva (MEV / EDS) onde são apresentadas fotomicrografias e análise elementar, semi-quantitativa, dos depósitos observados sobre a membrana. A quantificação dos principais elementos que foram detectados via EDS foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-OES) sendo apresentadas as análises realizadas tanto no óleo bruto como também no permeado, retentado e na membrana propriamente dita.

O capítulo 6 trata da apresentação da proposta de métodos rápidos para análise de fósforo em substituição do método espectrofotométrico considerado neste estudo como padrão, baseado na formação de complexos fosfomolibdico, mais comumente utilizado. Curvas para aplicação do método nefelométrico através do uso de turbidímetro são apresentadas para uso em óleo de canola de acordo com métodos validados da American Oil Chemists' Society (AOCS). Adicionalmente, uma curva para emprego do método nefelométrico adaptado para uso em espectrofotômetro é apresentada como substituto do método padrão com intuito de se obter resultados rápidos, apresentando-se o desvio relativo inerente a esta adaptação.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Canola

Apesar de ser conhecido do homem desde civilizações antigas como fonte de óleo para uso em iluminação, o cultivo em larga escala de colza ou rapeseed, como é denominado em países de língua inglesa, se iniciou no século XIII na Europa sendo difundido como óleo de lubrificação. No entanto seu uso como produto alimentício é recente, tendo seu início em países ocidentais depois da segunda guerra mundial (SHAHIDI, 1990).

A variedade tradicional da colza, inicialmente cultivada e que ainda é produzida na Ásia contém em seu óleo de 22 a 60% de ácido erúxico denominada como HEAR (High erucic acid rapessed). A produção e o uso da colza cresceram desde 1945, principalmente no Canadá e norte da Europa. No final dos anos 50, aspectos nutricionais de seu óleo foram questionados, especialmente no que diz respeito aos altos teores de ácido erúxico (C22:1), considerado como inconveniente para o desenvolvimento humano. Desde então novas variedades têm sido alcançadas através de técnicas de engenharia genética (SHAHIDI, 1990; GRIMALDI, 1994). Estudos evidenciaram em experimentos com cobaias que o ácido erúxico apresenta efeito tóxico e ainda que o glicosinolato presente no farelo favorece o aparecimento de câncer.

Em 1968, no Canadá, foi desenvolvida uma variedade de *colza*, sendo o primeiro cultivar com baixos teores de ácido erúxico (LEAR – low erucic acid rapessed). Mais tarde, em 1977, foi apresentado o primeiro cultivar com baixos teores tanto de ácido erúxico como de glicosinolato ao “National Research Council of Canada” (SHAHIDI, 1990). Segundo Shahidi (1990), Smith e Jimmerson (2005) o nome “Canola” foi mais usado a partir de 1979 para definir um cultivar de colza que contém menos de 2% de ácido erúxico em seu óleo e menos de 30 μmol de glicosinolato / g no farelo desengordurado. Em 1985 o FDA reconheceu que *canola* e *colza* são espécies diferentes e designou a canola como GRAS “generally recognized as safe”.

No mercado mundial a colza não deriva somente de uma espécie e dependendo da região de produção pode vir de várias espécies tais como *Brassica napus* ou *B. campestris* na Europa e América e ainda *B. juncea* na Índia, além de outras. Dados

recentes apontam a colza como sendo a segunda maior produção mundial de oleaginosa (Quadro1).

Quadro 1- Produção mundial de oleaginosas (milhões de toneladas métricas)

Produção	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	Nov 2008/09
Coco	5,59	5,59	5,26	5,70	5,94
Algodão	45,45	43,44	45,83	46,05	43,37
Palmiste	9,54	9,97	10,19	11,11	11,79
Amendoim	33,61	33,07	30,67	31,96	33,45
Colza	46,09	48,50	45,16	48,43	54,39
Soja	215,76	220,53	237,33	220,89	235,74
Girassol	25,45	30,04	29,81	27,22	33,17
Total	381,47	391,13	404,25	391,35	417,84

Fonte: USDA

Os maiores produtores de colza são os países da comunidade Européia seguidos do Canadá e China (Quadro 2), sendo o Canadá o maior produtor mais especificamente de canola. São apresentados nos Quadros 1 e 2 dados de colza devido a escassez de dados sobre a produção e o consumo específicos de canola. Porém, segundo Gunstone (2001), atualmente o “commodity” colza é principalmente produzido a partir de variedades de canola. Portanto os dados apresentados oferecem uma avaliação razoável dos dados de consumo e produção de canola. Nas últimas décadas foi observado aumento na produção de colza. Este aumento é devido não somente por ser a variedade canola uma boa fonte de proteína para alimentação animal e conter altos teores de óleo apropriado para consumo humano, mas também pelo crescimento do uso do biodiesel (PRZYBYLSKI et al, 2005).

Quadro 2 - Maiores produtores de colza (milhões de toneladas métricas)

Produção	2006/07	2007/08	2008/09
China	10,97	10,57	11,50
Índia	5,80	5,45	5,80
Canadá	9,00	9,53	12,60
Japão	1,00	1,00	1,00
Europa	16,09	18,41	19,10
Outros	3,30	4,46	6,96
Total Mundial	45,16	48,42	55,97

Fonte: USDA

A canola representa uma das mais importantes plantações de sementes oleaginosas sendo uma das poucas capazes de crescer em clima frio e com razoável umidade, onde soja e girassol podem não sobreviver (SHAHIDI, 1990). Suas sementes são intimamente relacionadas à mostarda sendo redondas com 0,1 a 0,2 mm de diâmetro e com coloração variando de amarela a marrom ou até preta (Figura 1). Dependendo da variedade contém de 38 a 44% de óleo na base 8% de umidade, um alto teor de óleo disponível para extração quando comparada a outras oleaginosas (HUI, 1996).



Figura 1- Sementes de canola

2. Óleo de Canola

A canola é uma fonte rica em óleo comestível contendo menos de 7% de ácidos graxos saturados e considerável quantidade de ácidos graxos essenciais em sua composição (SMITH e JIMMERSON, 2005). A produção mundial de óleo de colza é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3- Consumo mundial de óleo de colza (milhões de toneladas métricas)

	2006/07	2007/08	2008/09
	Consumo		
China	4,34	4,14	4,55
Índia	2,13	1,97	1,99
Canadá	0,35	0,38	0,41
Japão	0,92	0,93	0,95
Europa	7,20	7,77	8,17
Outros	2,56	3,10	3,55
Total Mundial	17,50	18,28	19,61

Fonte: USDA

A Figura 2 mostra o balanço entre ácidos graxos de diferentes oleaginosas.

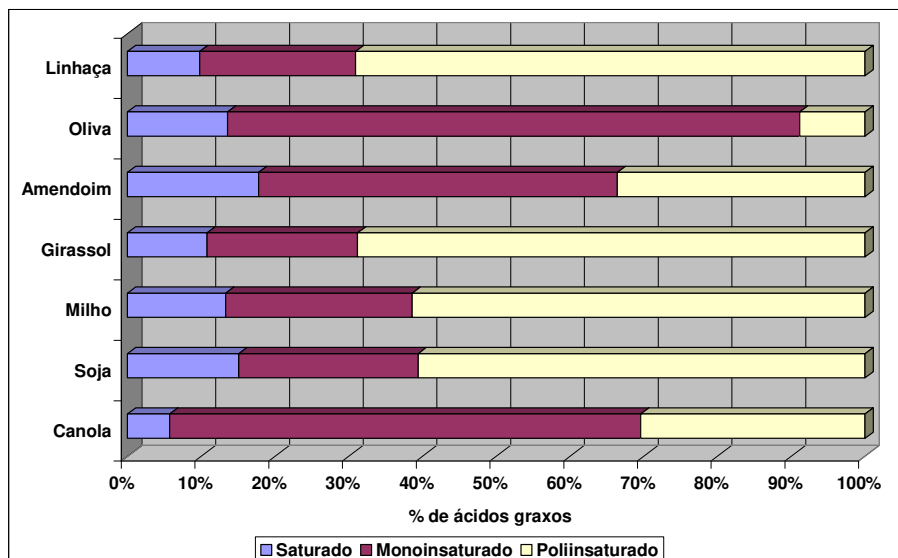


Figura 2 – Comparação dos principais ácidos graxos em óleos comestíveis. Fonte: Adaptação de Shahidi (1990).

As atuais recomendações nutricionais são para que haja redução na ingestão de ácidos graxos saturados, pois eles estão relacionados ao aumento dos níveis de colesterol no sangue, especialmente de LDL (low density lipoprotein), em especial o palmítico (C16:0) (ACKMAN, 1990).

Apesar de não ser ácido graxo essencial, estudos mostram que a inclusão de ácido oléico na dieta é tão efetiva na redução dos níveis de colesterol no sangue quanto ácidos graxos poliinsaturados (ACKMAN, 1990). O óleo de canola contém a segunda maior porcentagem de ácido oléico dentre as fontes apresentadas na Figura 2.

O grande interesse em ácidos graxos poliinsaturados é devido ao seu papel como ácidos graxos essenciais e sua efetividade em reduzir os níveis de colesterol no sangue que é reconhecido como o maior fator de risco de doenças cardiovasculares. O óleo de canola contém uma relação favorável de (2:1) de $\omega 6$ - ácido linoléico / $\omega 3$ - ácido linolênico (ACKMAN, 1990).

Além da qualidade favorável de composição em ácidos graxos, o óleo de canola apresenta também características interessantes, conteúdo altos teores de tocoferol (Figura 3) reconhecido como um eficiente antioxidante natural (SHAHIDI, 2005).

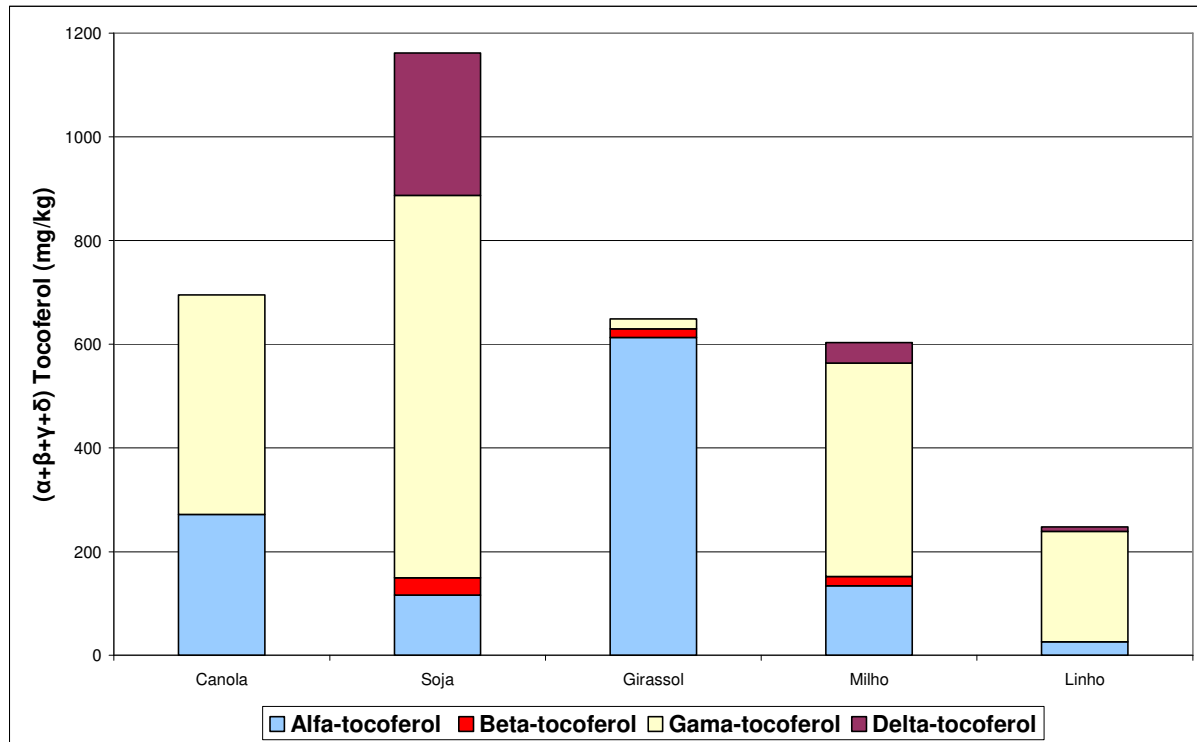


Figura 3- Dados comparativos dos teores de $(\alpha+\beta+\gamma+\delta)$ tocoferol em oleaginosas em (mg kg^{-1}) . Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005).

O óleo de canola é versátil e amplamente utilizado em formulações e preparações alimentícias, possuindo cor clara e sabor suave, ideal para saladas, molhos para saladas e maionese, sendo usado também em margarinas, assados, frituras e muitas outras formulações industriais (Figura 4). A maioria do consumo, mais de 70%, é na forma não hidrogenada, e o restante é utilizado hidrogenado para frituras, margarinas e "shortenings" (GUNSTONE, 2004; SHAHIDI, 2005).

Devido ao aumento na produção, comercialização e consumo, óleos vegetais tornaram-se importantes mercadorias primárias e sua tecnologia de produção é de extremo interesse (SARAVANAN, BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2006).

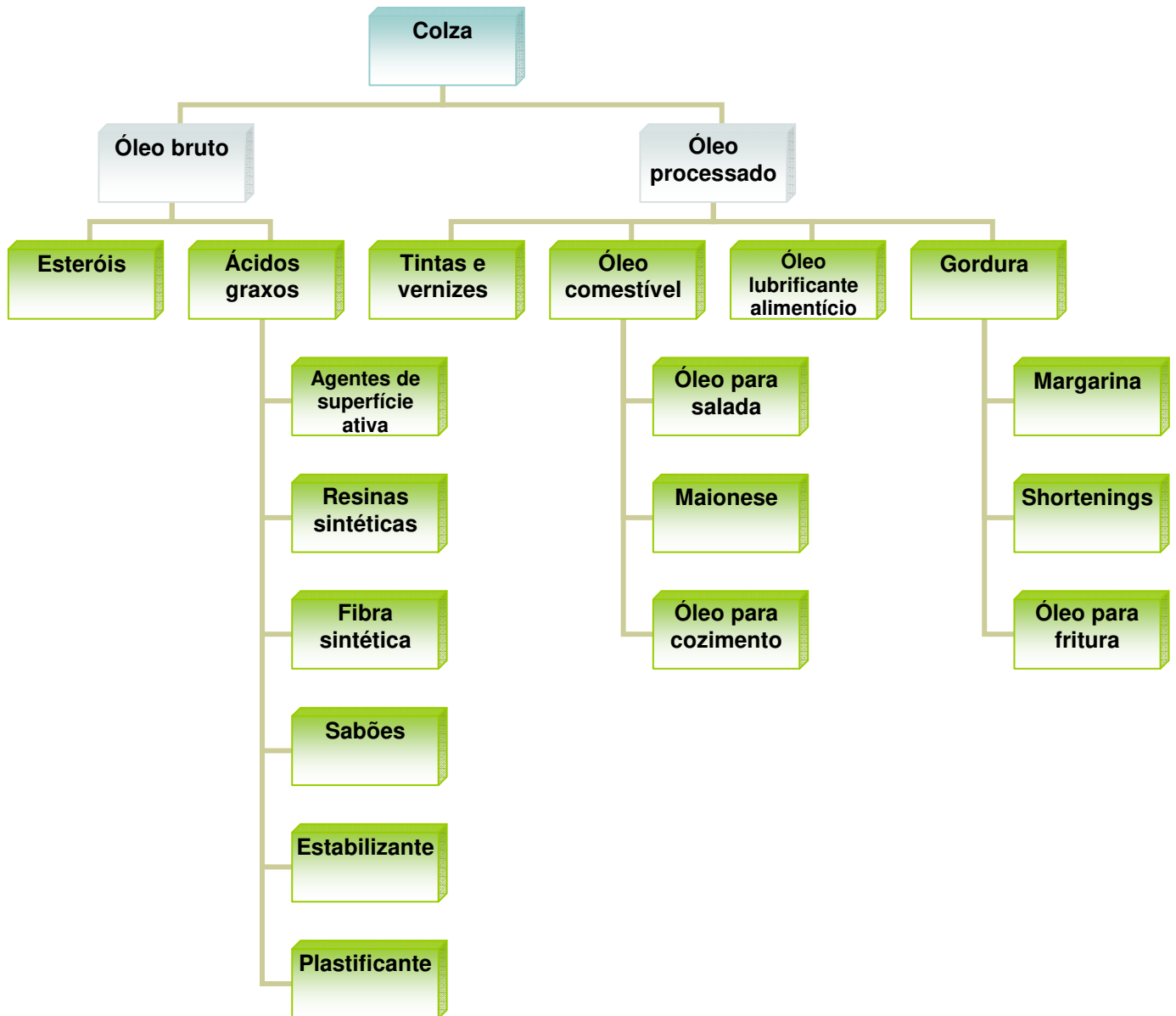


Figura 4 – Produtos provenientes do processamento de canola. Fonte: Canola Council of Canada.

3. Processamento do óleo de canola

O fluxograma do processamento de grãos de canola até a obtenção de óleo degomado é apresentado na Figura 5.

As sementes são previamente limpas para retirada de materiais estranhos por aspiração e exclusão por tamanho em peneiras.

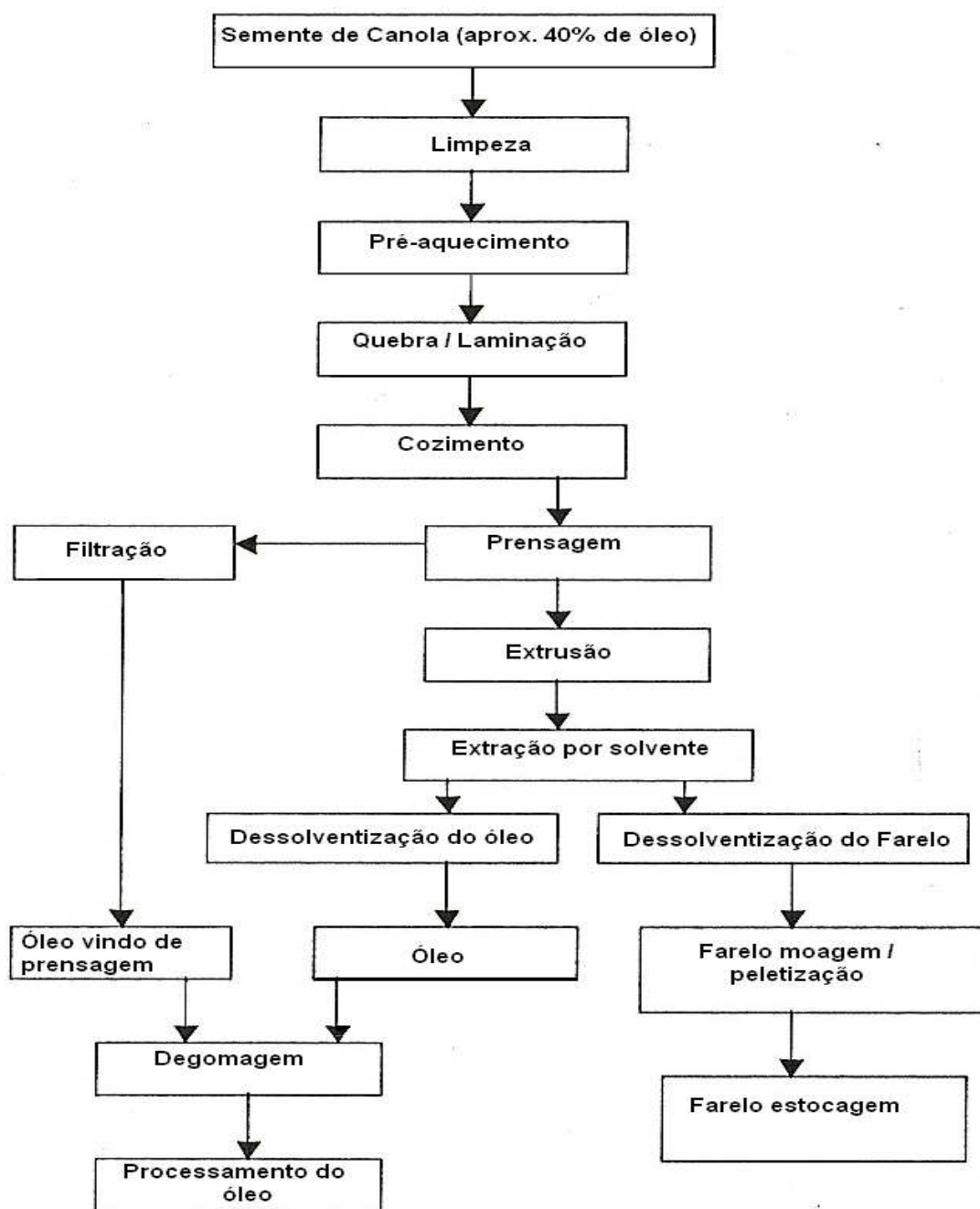


Figura 5 – Extração e processamento de óleo de canola. Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005)

3.1 Extração

Antes da extração propriamente dita os grãos são secos se necessário, para manter a umidade entre 7 a 9,5% e são pré-condicionados a temperatura de 30 - 40°C tornando-os mais flexíveis para facilitar a laminação. Os grãos passam para a etapa de laminação na qual paredes celulares serão rompidas facilitando a liberação do óleo durante a prensagem. Após laminação ocorre o cozimento, no qual são aquecidos a 75 – 100°C com a intenção de inativar enzimas, em especial myrosinase e fosfolipase, e ainda promover coalescência de pequenas gotas de óleo para facilitar sua retirada. Os grãos já laminados podem ou não passar por extrusores que tem o papel de condicionar o grão para prensagem juntamente com o cozimento a fim de inativar enzimas (UNGER, 1990)

O grão laminado passa por prensagem através de roscas contínuas ou expellers para reduzir mecanicamente o teor de óleo residual para aproximadamente 12%. O óleo bruto recém extraído passa por decantação para a retirada de finos e a torta prensada segue para extração por solvente, usualmente o hexano. A torta é lavada em vários estágios em um extrator, resultando em um farelo desengordurado com menos de 1% residual de óleo. A miscela (óleo + hexano) segue para evaporadores para retirada de hexano, obtendo-se o óleo bruto que é misturado ao óleo obtido por extração para compor a corrente de alimentação da etapa de degomagem (UNGER,1990; PRZYBYLSKI et al, 2005).

As características e os constituintes do óleo bruto de canola em comparação ao de soja são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 – Constituintes de óleos de canola comparado com outras oleaginosas.

Componente	Canola	Rapessed	Soja
Triacilgliceróis (%)	94,4 – 99,1	91,8 – 99,0	93,0 – 99,2
Fosfolipídios			
óleo bruto (%)	< 2,5	< 3,5	< 4,0
degomagem em água (%)	< 0,6	< 0,8	< 0,4
degomagem ácida (%)	< 0,1	-	< 0,2
Ácidos graxos livres (%)	0,4 – 1,2	0,5 – 1,8	0,3 – 1,0
Insaponificáveis (%)	0,5 – 1,2	0,5 – 1,2	0,5 – 1,6
Tocoferóis (mg kg ⁻¹)	700 - 1200	700 - 1000	1700 – 2200
Clorofila (mg kg ⁻¹)	5 - 35	5 - 35	traços
Enxofre (mg kg ⁻¹)	3 - 25	5 – 35	0
Ferro (mg kg ⁻¹)	< 2	< 2	< 2

Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005)

Observa-se que o óleo de canola possui menores teores de fosfolipídio e maiores teores de clorofila e enxofre em relação ao de soja, dando-lhe características peculiares tal como cor esverdeada.

Segundo Manjula e Subramanian (2006) o principal objetivo do refino é retirar o máximo possível de compostos que comprometem a qualidade do produto final. Estes compostos são água, ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais, fosfolipídios, produtos de oxidação, pigmentos e traços de elementos tais como cobre, ferro, enxofre.

3.2 Degomagem

O processamento do óleo bruto de canola para produzir óleo comestível é em princípio similar ao aplicado a outros óleos vegetais. A degomagem é necessária para remoção de fosfolipídios, visto que estes escurecem o óleo refinado. O conteúdo de fosfolipídios varia de 400 a 600 mg kg⁻¹ de fósforo no óleo bruto. São mais comumente utilizados 2 métodos de degomagem, a clássica com água e a ácida (HUI, 1996; PRZYBYLSKI et al, 2005).

Na degomagem clássica o óleo é aquecido a 80°C com adição de quantidade estequiométrica de água, passa por agitação durante 30min, separa-se os fosfolipídios por centrifugação, restando de 100 a 200 mg kg⁻¹ no óleo degomado. Já na degomagem ácida a intenção é tornar os fosfolipídios não hidratáveis em hidratáveis através da adição de ácidos tais como: cítrico ou fosfórico juntamente com a água. Assim, promove-se maior redução de fosfolipídios no óleo degomado. O processo é conduzido inicialmente com a adição do ácido no óleo a 70°C, com tempo de contato de 15 min sob vigorosa agitação. Em seguida é adicionado 2% de água com agitação por cerca de 30 min e posteriormente ocorre a separação de fosfolipídios por centrifugação restando de 5 a 50 mg kg⁻¹ de fósforo no óleo degomado (MAG, 1990; PRZYBYLSKI et al, 2005).

3.3 Desacidificação

O óleo degomado é submetido a etapas de refino que compreendem: desacidificação, clarificação e desodorização. Na desacidificação o óleo entra em contato com 2 a 3% de solução a 12% de hidróxido de sódio para neutralizar ácidos graxos livres sob forte agitação a 90°C. A fase aquosa mais os sabões formados são separados por centrifugação e a fase óleo é lavada com água a quente para reduzir os níveis de sabões residuais para < 50 mg kg⁻¹ e os ácidos graxos são reduzidos para menos de 0,05%. Os sabões retirados neste processo podem ser disponibilizados como subproduto denominado borra de refino, porém a água de lavagem deve ser tratada para a retirada de óleo antes de ser descartada (MAG, 1990; PRZYBYLSKI et al, 2005). De acordo com Manjula e Subramanian (2006) esta fase implica em consideráveis perdas de óleo neutro, esteróis e tocoferóis.

3.4 Clarificação

Após a etapa de desacidificação o óleo ainda contém pigmentos tais como clorofila, carotenos e produtos de oxidação, sendo necessário realizar a clarificação na qual estes compostos são adsorvidos em terras ativadas. Considerando que o óleo de

canola contém altos teores de clorofila e ainda que este composto é um catalisador de reações de oxidação esta etapa é crucial para garantir um óleo final de boa qualidade. Existem várias modificações no processo, mas em geral é realizado com adição de 0,5 a 2,0 % de terra clarificante, sob vácuo a 100°C por um tempo de até 30min resultando em torno de 25 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de clorofila residual dependendo das condições de processo. Nesta etapa a terra clarificante é gerada como resíduo, ocorrem perdas de tocoferol e a terra pode reter cerca de 30 % de óleo em seu peso (MAG, 1990; PRZYBYLSKI et al,2005; MANJULA e SUBRAMANIAN, 2006).

3.5 Desodorização

Embora o óleo de canola seja apropriado para salada, pode conter ocasionalmente pequenas concentrações de ceras (100 a 200 mg kg^{-1}) sendo cristalino à temperatura ambiente e em alguns casos, é desejável a retirada destes compostos antes da desodorização para evitar a aparência turva. A remoção é feita através de filtração a baixas temperaturas, cerca de 5°C, para redução a menos de 50 mg kg^{-1} destes compostos (MAG, 2008).

A última etapa de refino é a desodorização, que tem como função básica a retirada de compostos que dão odor e sabor indesejáveis ao produto final e nesta etapa ocorre a degradação dos pigmentos de coloração amarelo-avermelhado em altas temperaturas. O processo consiste em submeter o óleo à destilação com arraste de vapor, na qual compostos voláteis são retirados na faixa de 240°C, sob vácuo (MAG, 1990; PRZYBYLSKI et al, 2005).

4. Tecnologia de membranas

A utilização de processos com membranas para separação em grande escala é relativamente recente. Apesar do fenômeno envolvendo osmose ser conhecido desde 1748. Somente em 1957 o Serviço de Saúde Pública Americana adotou a microfiltração para obtenção de água potável em grande escala (CHERYAN, 1998; ZEMAN e ZYDNEY,1996).

Atualmente, processos com membranas estão sendo utilizados com sucesso em vários setores alimentícios. Apresenta a vantagem de ser um meio eficiente de obter maior qualidade e segurança nos alimentos sem destruir suas qualidades sensoriais, reduzindo etapas de processo, aumentando rendimento, melhorando o controle de produção, gerando menores custos de energia e sendo altamente seletivo. Porém, o desenvolvimento dessa técnica ainda não alcançou a completa aceitação industrial. Estudos estão sendo realizados para desenvolver novas aplicações e técnicas a fim de oferecer novas perspectivas (CHERYAN, 1998; ZEMAN e ZYDNEY, 1996; PORTER, 1990; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

4.1 Definição

Segundo Cheryan (1998) a membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases e que permite o transporte total ou parcial de uma ou mais espécies químicas presentes, promovendo o enriquecimento destas espécies em uma das fases.

Processo com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz tem sido usado para concentrar, fracionar, purificar soluções e são denominados microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Estes podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta seqüência membranas de poros cada vez mais fechados e pressões de operação cada vez maiores para se alcançar fluxos comercialmente viáveis. A Figura 6 e o Quadro 5 apresentam componentes que são tipicamente separados nos processos que usam diferença de pressão como força motriz. (CHERYAN, 1998; PORTER 1990, HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Quadro 5 – Processos de separação por membranas comerciais

Processo	Força Motriz	Material retido	Material que permeia
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Massa molar > 500 kDa	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Massa molar > 5 kDa	Água, solvente, sais solúveis de baixa massa molar.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Massa molar > 500 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)

Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA (2006).

Mais especificamente a ultrafiltração é utilizada para separar macromoléculas utilizando membranas com poros da ordem de 1 a 100 nm para tratar solutos com massa molar de 10^3 a 10^6 Daltons, em pressões de 2 a 10 bar (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Nestes processos, componentes da corrente de alimentação passam pelos poros da membrana para a corrente de permeado, enquanto que compostos de tamanhos maiores que os poros são retidos (ZEMAN e ZYDNEY, 1996).

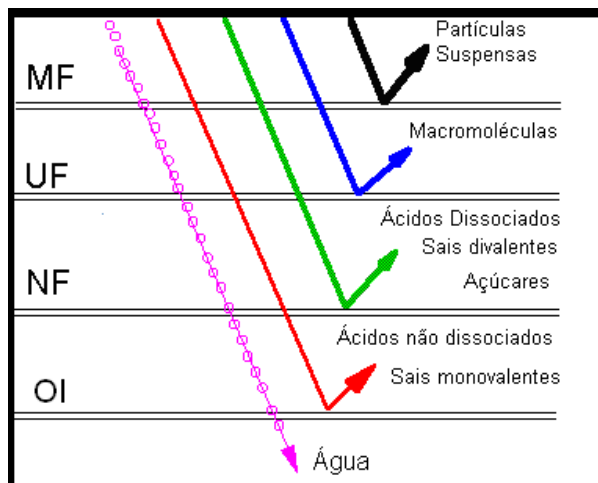


Figura 6- Características dos processos de separação por membranas. Fonte: Adaptação Cheryan (1998).

4.2 Membranas

As membranas podem ser classificadas como porosas ou densas, podendo ambas ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas são formadas por uma pele filtrante muito fina, tendo como suporte uma estrutura espessa altamente porosa, sendo que a rejeição ocorre apenas na superfície. Caso a pele filtrante e o suporte sejam de materiais diferentes, a membrana é denominada do tipo anisotrópica composta. Esta estrutura reduz problemas com o bloqueio de poros tal como ocorre com as microporosas (CHERYAN, 1998; ZEMAN e ZYDNEY, 1996; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A maioria das membranas sintéticas comerciais são de materiais poliméricos tais como acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida e polifluoreto de vinilideno. As membranas de materiais inorgânicos existem há mais de 20 anos, mas só recentemente seu uso começou a ser difundido e as mais comuns são de materiais cerâmicos do tipo alumina, zircônia, sílica e hematita. As membranas poliméricas têm menor custo e maior diversidade de material, exigem menor cuidado de manuseio além de que, atualmente, muitas têm suas características desenvolvidas para usos específicos tais como resistência a solventes e modificações na química de superfície para se alcançar maior eficiência (CHERYAN, 1998; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

De acordo com Cheryan (1998), para a escolha da membrana indicada para determinada aplicação é importante observar a espessura, o diâmetro dos poros (seletividade), permeabilidade à água, a porosidade, a resistência térmica, química e mecânica e ainda o fluxo de permeado obtido. O processo de separação é afetado tanto pelo tamanho dos poros quanto por outras características tais como material das membranas que influenciam diretamente na hidrofiliicidade / hidrofobicidade e nas cargas da superfície, além da configuração do equipamento, parâmetros de operação e dinâmica do fluido.

Alguns fabricantes especificam membranas, em especial as de ultrafiltração, de acordo com sua retenção nominal MWCO (Molecular Weight Cut Off) definido como o

valor da massa molar em D_a para a qual a membrana apresenta coeficiente de rejeição de 95%.

4.3 Características do Processo

O modo de operação do equipamento de filtração mais utilizado é através de escoamento tangencial, no qual o escoamento do fluido de alimentação ocorre paralelo à superfície da membrana em contraste à filtração convencional em que o escoamento do fluido é perpendicular ao meio filtrante (Figura 7).

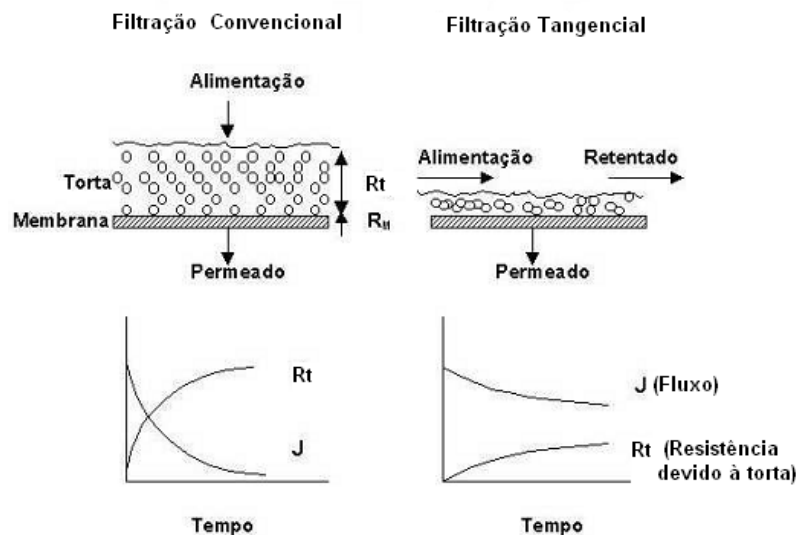


Figura 7 – Comparação esquemática entre filtração convencional e tangencial. Fonte: Adaptação Cheryan (1998).

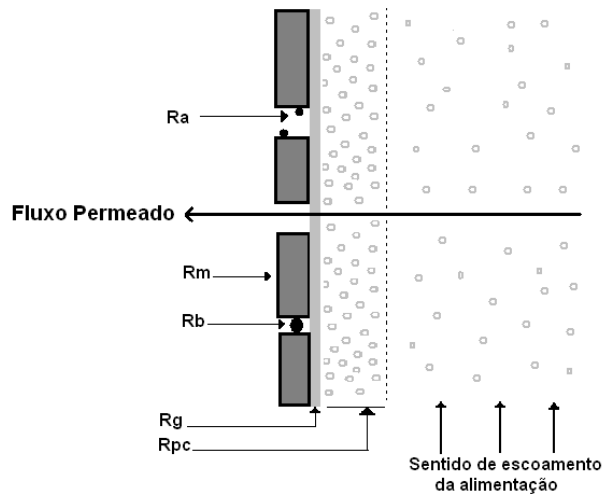
No caso da filtração convencional ocorre uma concentração de soluto próximo à membrana, que aumenta com o tempo, formando uma torta de filtração e provocando uma resistência adicional (R_t) à transferência de massa, caracterizando um regime transiente onde o fluxo (J) de permeado cai continuamente com o tempo. Na filtração tangencial a solução escoia paralelamente à superfície da membrana e, neste caso, o acúmulo de material na superfície da membrana fica limitado, induzindo a um regime de transferência de massa, onde o fluxo pode permanecer constante com o tempo. Neste

segundo caso, as espécies retidas próximas à membrana ainda estão presentes, mas seu efeito é minimizado (CHERYAN, 1998; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Na Figura 7 observa-se que em filtrações com escoamento tangencial o fluxo se estabiliza em valores mais altos, evidenciando a fase de regime de transferência de massa, na qual o fluxo se torna constante ao longo do tempo, diferentemente da filtração convencional na qual o fluxo apresenta uma queda contínua com o tempo.

Em ambos os tipos de filtração ocorre uma concentração de solutos próximos à superfície da membrana, e esta concentração tende a formar um movimento difusivo destes solutos para o seio da solução. Nos escoamentos tangenciais ocorre um equilíbrio entre a quantidade de soluto concentrado na superfície e o arrastado pelo escoamento e entre a quantidade que se difunde na região próxima à membrana. Este fenômeno é conhecido como polarização por concentração. Esta polarização, conforme se aumenta a velocidade tangencial, diminui a espessura da região polarizada e o fluxo (J) aumenta (CHERYAN, 1998).

Uma esquematização dos fenômenos envolvidos na filtração tangencial é apresentada na Figura 8 na qual é observada a formação da polarização por concentração (R_{pc}), e ainda da camada gel que ocorre por precipitação de macromoléculas na superfície da membrana (R_g). Ocorre ainda o bloqueio dos poros por depósitos de moléculas do mesmo tamanho (R_b) e por fim a adsorção de moléculas no interior dos poros (R_a). Todos estes fenômenos apresentam uma resistência à transferência de massa com conseqüente redução de fluxo (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).



Rm – resistência da membrana; Ra – adsorção; Rb – bloqueio dos poros; Rg – camada gel; Rpc – polarização por concentração

Figura 8 - Esquematização de resistências à transferência de massa em filtração com membranas. Fonte: Adaptação HABERT, BORGES e NOBREGA (2006).

O fenômeno de incrustação ou “fouling” é caracterizado como uma queda no fluxo por deposição de solutos na superfície (Rg) e / ou entre os poros da membrana (Ra e Rb), tal como representados na Figura 8. Estas deposições são consideradas incrustações irreversíveis quando após limpeza das membranas não se recupera o fluxo inicial. Portanto, é caracterizado como permanente (CHERYAN,1998).

Devido aos fenômenos de incrustação e polarização por concentração, a curva de fluxo em função do tempo em gradiente de pressão constante (ΔP), ao contrário da reta observada para solvente puro, apresenta queda acentuada no início da filtração devido ao estabelecimento do fenômeno de polarização por concentração e, logo após, é observado o estabelecimento gradual da incrustação ao longo do tempo (Figura 9).

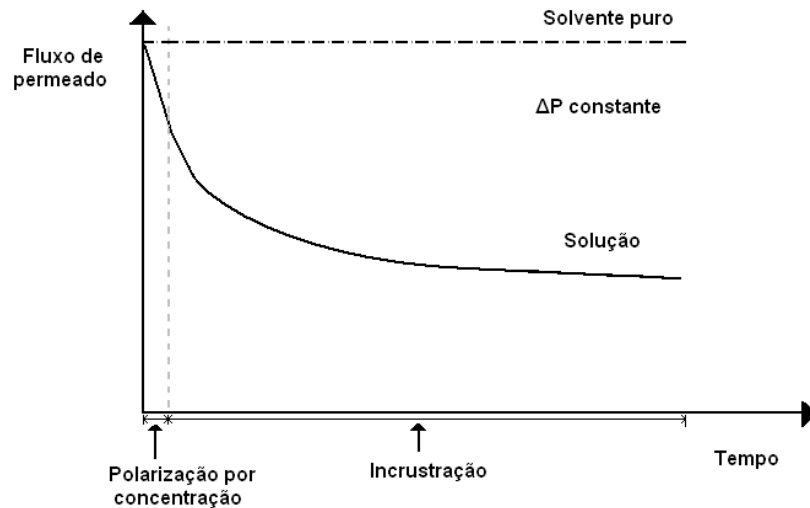


Figura 9 – Comportamento do fluxo ao longo do tempo em função da polarização por concentração e incrustação. Fonte: Adaptação HABERT, BORGES e NOBREGA (2006).

Segundo Cheryan (1998), de um modo geral em processos em que se utilizam diferença de pressão como força motriz, o fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de pressão (Equação 1).

$$J = A * \Delta P, \quad \text{Equação (1)}$$

onde: A é uma constante de proporcionalidade que depende das características da membrana e da solução de alimentação e ΔP é o gradiente de pressão através da membrana.

De acordo com a Equação (1) o aumento na pressão deve ocasionar um aumento de fluxo, o que é observado em pressões mais baixas. Porém, em pressões mais altas aumenta a polarização por concentração e como conseqüência o fluxo permanece inalterado com o aumento da pressão e este é denominado fluxo limite.

Além dos fenômenos de polarização por concentração, interferem no fluxo de permeado a formação da camada gel, os parâmetros de operação (pressão, temperatura e velocidade tangencial de trabalho), a concentração e o tipo da solução de alimentação e por fim a incrustação, que é caracterizada por impregnação através de

interações entre o material da membrana e os componentes do soluto (CHERYAN, 1998).

4.4 Parâmetros de operação e de avaliação de desempenho do processo

São quatro parâmetros os que principalmente afetam o fluxo de permeado: pressão, temperatura e velocidade tangencial que são diretamente proporcionais ao fluxo de permeado enquanto que a concentração de solutos na alimentação é inversamente proporcional (CHERYAN, 1998; KIM et al, 2002).

O desempenho do processo é comumente avaliado de acordo com os parâmetros a seguir:

4.4.1 Fluxo de permeado (J) que quantifica o volume de permeado obtido por área de permeação da membrana em função do tempo expresso em ($L m^{-2} h^{-1}$).

De acordo com Cheryan (1998), modelos são propostos para descrever o fluxo, sendo que um dos mais utilizados é o de Hagen-Poiseuille (Equação 2). Porém este modelo assume que todos os poros são cilindros perfeitos e em alguns casos é observada uma discrepância entre o fluxo estimado e o experimental.

$$J = (\varepsilon * d_p^2 * P_T) / 32 * \Delta x * \mu \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: ε – porosidade; d_p - diâmetro médio dos poros; P_T – pressão transmembrana aplicada; Δx – espessura da membrana e μ – viscosidade do fluido.

Outro modelo também muito utilizado é o das resistências (Equação 3) que leva em consideração as resistências ao fluxo devido à própria membrana, o fenômeno de incrustação e ainda, o de concentração por polarização.

$$J = P_T / (R_M + R_F + R_G) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: R_M é a resistência devido à membrana; R_F é a resistência devido à incrustação; R_G é a resistência devido a polarização por concentração.

4.4.2 Coeficiente de retenção expressa o quanto a membrana tem capacidade de reter determinado composto em porcentagem (Equação 4).

$$\%Rc = [(C_{al} - C_{per}) * 100] / C_{al} \quad \text{Equação (4)}$$

onde C_{al} e C_{per} são os teores de fosfolipídios na alimentação e no permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração (F_c).

4.4.3 O F_c é dado pela (Equação 5) sendo uma medida do quanto foi filtrado em relação à massa de alimentação inicial.

$$F_c = \text{massa alimentação} / \text{massa do retentado} \quad \text{Equação (5)}$$

4.4.4 A pressão transmembrana P_{TM} é definida como a média das pressões exercidas pelo fluxo na entrada e saída da membrana (Equação 6).

$$P_{TM} = (P_E + P_S) / 2 \quad \text{Equação (6)}$$

4.5 Aplicação em óleos vegetais

De acordo com Cheryan (2005), tecnologias de membranas podem ser utilizadas em varias áreas da indústria de óleos. Enquanto outras aplicações ainda estão sendo desenvolvidas tais como: recuperação de solvente por OI, desacidificação por NF, retirada de ceras por MF, produções de nitrogênio para envase por separação de gases e ainda, tratamento de águas residuais por MF, NF e OI, a aplicação para degomagem está estabelecida.

A grande vantagem desta aplicação em processamento de óleos é a possibilidade de separar moléculas de maneira customizada, de minimização de danos

térmicos, de recuperação do solvente, de redução de emissões poluentes, de minimizar o consumo de energia, de reduzir perdas de óleo e reduzir o uso de terra clarificante. No entanto mesmo publicações mais antigas nesta área (GUPTA, 1977) a tecnologia ainda não teve grande impacto na indústria de óleo vegetal (CHERYAN, 2005).

Muitos pesquisadores têm estudado processos com membranas para aplicação em óleos vegetais com e sem solventes, usando tanto membranas porosas quanto densas (MANJULA e SUBRAMANIAN, 2006).

4.5.1 Aplicação de membranas na degomagem

Segundo Subramanian et al (2001 b), fosfolipídios são surfactantes e possuem ambos os grupos de caráter hidrofóbico e hidrofílico, por isto são altamente emulsificantes. Estes tendem a formar micelas reversas em sistemas não-aquosos (apolar) tal como o de óleo em hexano. Micelas reversas são assim denominadas por se agruparem com a parte polar (cabeça) no centro e parte apolar (cauda) voltada para o exterior quando em sistema apolar (Figura 10).

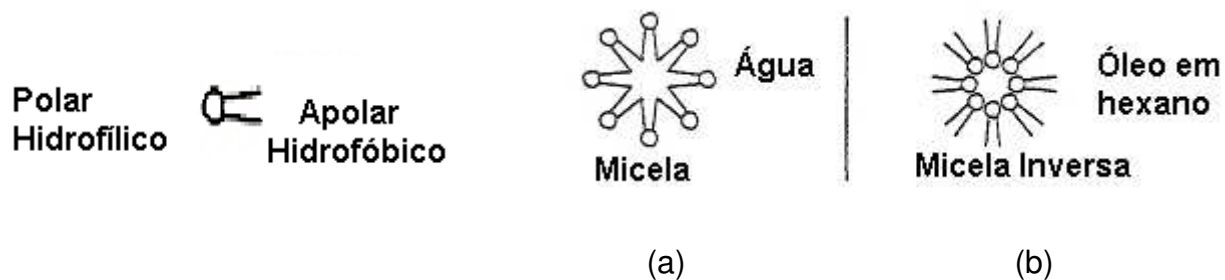


Figura 10 – Esquemática da formação de micela (a) em sistema aquoso e (b) em sistema de óleo em hexano. Fonte: Adaptação de Lin, Rhee e Koseoglu (1997).

Ainda de acordo com Subramanian et al (2001 b) , a micela cujo tamanho está entre 18 – 200 nm é muito maior que o triacilglicerol, componente de maior concentração em óleos vegetais, cujo tamanho é de cerca de 1,5 nm, sendo que estas micelas podem ser separadas por membranas com massa molar de corte da ordem de 20 kDa.

De acordo com Wu e Lee (1999), pequenas quantidades de fosfolipídios no óleo podem acarretar a formação de micelas reversas. No entanto, a formação das micelas ocorre somente acima de uma determinada concentração de monômeros denominada concentração crítica da micela (CMC). Segundo Gupta e Muralhidara (2001), quando a concentração de surfactante (fosfolipídio), em uma solução é maior do que a CMC limite, as moléculas tendem a se agregar formando micelas reversas de formato cilíndrico, extremamente extensíveis. Ainda de acordo com este autor, mesmo em membranas com poros maiores do que as micelas são observadas retenções de fosfolipídios. Isto pode ser explicado pelo fato já conhecido de que as cargas da superfície da membrana e a formação de uma dupla camada de depósitos sobre o meio filtrante também afetam significativamente a eficiência de separação. Portanto, as membranas possivelmente retêm compostos de tamanhos menores que os seus poros.

Vários são os estudos que confirmam o potencial desta técnica para aplicação em degomagem de óleos vegetais (KIM et al, 2002; MOURA, 2002; PAGLIERO et al, 2004; SOUZA, 2004; COUTINHO, 2008).

Uma característica interessante em adição às vantagens do uso de tecnologia de membranas é a de que lecitinas (fosfolipídios) produzidas por processos com membranas têm grande valor de mercado quando comparada com as produzidas por métodos convencionais (CHERYAN, 2005). As Lecitinas obtidas por tecnologia de membranas apresentam alto grau de pureza e transparência.

4.5.2 Aplicação de membranas na desacidificação

Vários estudos têm sido realizados e a maior dificuldade é de se encontrar membranas com poros de tamanhos tão precisos para efetivamente separar os ácidos graxos livres dos triacilgliceróis, por ser pequena a diferença de tamanho entre eles. A separação é observada através de NF, porém o processo ainda não é economicamente viável já que o fluxo é muito baixo. Mas a grande vantagem é a de não gerar o subproduto borra de refino tal como ocorre em processos convencionais (CHERYAN, 2005).

De acordo com Manjula e Subramanian (2006), os melhores resultados obtidos sem pré-tratamento foram de retenção de 20% de ácidos graxos livres por nanofiltração, em sistema modelo de miscela.

Já com pré-tratamento baseado na adição de amônia ou hidróxido de potássio, com a formação de grandes micelas ocorre remoção simultânea dos ácidos graxos livres e de fosfolipídios em membranas poliméricas, sendo registradas retenções de 99,3% em óleo de girassol. Nestes experimentos Pioch e colaboradores (1998) registraram fluxos de $234 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de óleo.

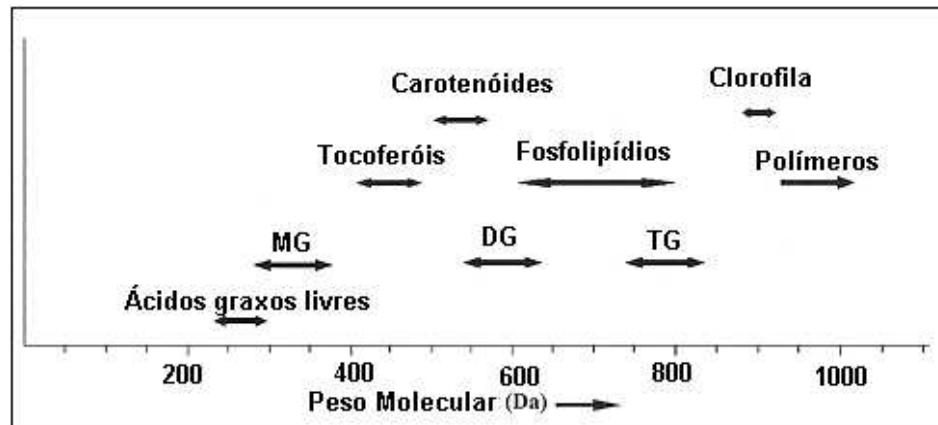
4.5.3 Aplicação de membranas na clarificação

Compostos que interferem cor ao óleo tais como clorofila e carotenóides podem ser removidos por tecnologia de membranas com a grande vantagem de não ocorrer perda de óleo na terra, evitar problemas com descarte desta após o uso e ainda poderia representar uma economia da ordem de US\$730 000 ao ano para uma planta que processa 250 ton / dia (CHERYAN, 2005). Rejeições de 79% de cor em óleo de soja por filtração em membrana densa (não porosa) e ainda rejeição de 99,2% de clorofila em sistema modelo de óleo de girassol foram registrados por Subramanian et al (2001 a), evidenciando a possibilidade de aplicação desta técnica para este fim.

4.5.4 Compostos minoritários

O tocoferol é reconhecido como um antioxidante natural eficiente presente em óleos vegetais. Os antioxidantes retardam a oxidação de óleos processados e estudos recentes têm focado a aplicação da tecnologia de membranas na preservação ou concentração destes compostos.

Subramanian et al (1998) observou a preferência de permeação do tocoferol frente a outros constituintes do óleo com consequente aumento de seus teores no permeado. O tocoferol, por ser uma molécula de tamanho ainda menor que o triacilglicerol (Figura 11), tende a permear com maior facilidade, juntamente com ácidos graxos livres e monoacilgliceróis.



TG – Triacilgliceróis; DG – Diacilgliceróis; MG - Monoacilgliceróis

Figura 11 – Distribuição de tamanho molecular de constituintes de óleos vegetais. Fonte: Manjula e Subramanian (2006).

Traços de metais presentes em óleos são indesejáveis, pois estes catalisam reações de oxidação. Em processos convencionais, os metais são imobilizados através da adição de ácido fosfórico, cítrico ou tartárico que são quelantes de metais. Em tecnologia de membranas alguns estudos evidenciam a redução de níveis de níquel catalítico, proveniente da hidrogenação em óleos (CHERYAN, 2005).

4.6 Desafios

De acordo com Manjula e Subramanian (2006) os grandes obstáculos para a completa adoção da tecnologia de membranas estão relacionados à seletividade, produtividade e longevidade das membranas:

- Permeação de óleo não diluído em solvente necessita de estudos para melhorias no fluxo de permeado, pois induz a grandes áreas de permeação para tornar o processo viável;
- Embora a diluição em solvente induza a fluxos mais altos isto compromete a longevidade da membrana e estudos de estabilidade precisam ser estabelecidos;

- Embora pesquisadores do mundo inteiro foquem seus esforços em estudos de aplicação de membranas em processos de óleos vegetais ainda não se alcançou fluxos, seletividade e rejeição adequados para a aplicação industrial desta técnica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKMAN, R. G. Canola Fatty acid- an ideal mixture for health, nutrition, and food use. Canola and Rapeseed. In: SHAHIDI, F. **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. New York, Published by Van Nostrand Reinhold, 1990, cap. 6, p. 81 – 98.

ARAKI, M. S. **Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto**. 152p. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CANOLA COUNCIL OF CANADA- Disponível em <<http://www.canola-council.org/>>. Acesso Nov. 2008.

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

CHERYAN, M. – Membrane Technology in the vegetable oil industry. **Membrane Technology**. February, 2005, p. 5-7.

COUTINHO, C. M – **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol**. Campinas, 2008. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. State of Art of the Application of Membrane Technology to Vegetable Oils: A Review. **Food Research International**. 2009, p. 536-550.

ERICKSON, D. R. **Bleaching / Adsorption Treatment**. In: **Practical Handbook of soybean processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Illinois, 1995b.

GRIMALDI, R. **Adequação tecnológica para extração e refino do óleo de canola / colza**. 93p. Campinas, 1994. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

GUNSTONE, F, D.. Production and consumption of rapeseed oil on a global scale. **Eur. J. Lipid Sci. Technology**. v. 103, p. 447 – 449, 2001

GUNSTONE, F, D.. **Rapeseed and canola oil - Production, Processing, Properties and Uses**. Edited by Frank D. Gunstone, Blackwell Publishing LTD, 2004

GUPTA, A. K. S. – **Processing for refining crude glyceride oils by membrane filtration**. U.S. Patent 4.062.882, Dezembro,1977.

GUPTA, R; MURALIDHARA, H. S. Interfacial challenges in the food industry: a review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 12, p. 382-391, 2001

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 2006, p1-181

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 203-212, 2005

HUI, Y. H.. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products**. 5Th ed, New York, John Wiley & Sons, Inc., v2 e 4, 1996

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

KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; LUSAS E. W.. **Membrane processing of crude vegetable oils: Laboratory- scale membrane degumming, refining and bleaching**. In: Erickson D. R. Ed. Proceedings of Edible Fats an Oils- Basic Principles and Modern practices. American Oil Chemists' Society, 182-188., 1989

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

MAG T. K.. **Canola seed and oil processing- Canola Council of Canada**. Disponível em:<www.conola-council.org>. Acesso nov. 2008.

MAG, T. K.. Further processing of canola an rapeseed oils. **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. Edited by Fereidoon Shahidi, Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

MANJULA, S; SUBRAMANIAN R. – Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying and decolorizing edible oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p 569-592, 2006.

MOURA, J. M. L. N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. 82p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MOURA, J. M. L. N.; GONÇALVES, L. A. G; PETRUS, J. C. C.; VIOTTO, L. A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.70, p. 473-478, 2005

NIEWIADOMSKI, H. **Rapeseed Chemistry and Technology**. Elsevier, Polish Scientific Publishers, 1990

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

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **J. Chem. Technol. Biotechnology**. V. 79, p. 148-152, 2004

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine**. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen- Mühlen- Werke, Augsburg (1988), p. 61.

PIOCH, D.; LARGUEZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA H., ROUVIERE, J.. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Ind. Crop. Prod.** V. 7, p. 83-89, 1998

PORTER M. C., **Ultrafiltration. In: Handbook of industrial membrane technology**. Westwood, New Jersey: Ed. PORTER, M. E. Noyes Publication, 1990

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M. ; MCDONALD, B. E. Canola oil. **In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products**. 6Th ed, New York, John Wiley & Sons Inc., 2005, v. 2, cap. 2, p. 61-121.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CACERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais**. B. CEPPA, v. 23, p 1 – 22, 2005

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN,R. – Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of Food Engineering**, nº74, p. 529 – 535, 2006

SHAHIDI F.. Rapeseed and canola: global production and distribution. **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. Edited by Fereidoon Shahidi, Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

SHAHIDI, F. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

SMITH, V. H.; JIMMERSON J.. **Canola and Rapeseed**. Briefing nº60; Montana State University, November, 2005.

SOUZA, M. P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração**. 81p. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Membrane process for premium quality expeller pressed vegetable oils. **Food Research International**. V. 31, p587-593, 1998.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI H. NAKAJIMA M.; ICHIKAWA S.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Rejection of Carotenoids in Oil Systems by a Nonporous Polymeric Composite Membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, P. 803-807, 2001 a.

SUBRAMANIAN, R.; ICHIKAWA S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T.. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. lipid Sci. Technol.** v. 103, p. 93-97, 2001 b.

UNGER, E. H. Commercial processing of canola an rapeseed: crushing and oil extraction. In: **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. Edited by Fereidoon Shahidi, Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

USDA Foreign Agricultural Service. Disponível em: <www.fas.usda.gov> Acesso Nov. 2009 e Jan 2009

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**. Marcell Dekker Inc. New York, 1996.

WHO World Healthy Organization. Disponível em http://www.who.int/nutrition/topics/5_population_nutrient/en/index12.html Acesso Junho 2009.

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

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO MATERIAL DA MEMBRANA POLIMÉRICA E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA

INFLUÊNCIA DO MATERIAL DA MEMBRANA POLIMÉRICA E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA

RESUMO

Este estudo teve como objetivo determinar a melhor membrana dentre as estudadas PES, CME, PVDF30 kDa, PVDF50 kDa para aplicação em degomagem de óleo bruto de canola realizando-se a filtração de óleo não diluído em hexano, filtração de miscela e por fim filtração de óleo pré-tratado, visando a obtenção de melhores fluxos de permeado, concomitantemente à melhor retenção.

O melhor desempenho observado em módulo de bancada foi da membrana PVDF 30kDa. Na ultrafiltração de miscela em sistema semi tangencial foi encontrado fluxo de $36 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de fosfolípido de 86% para $F_c = 1,34$. Em filtração tangencial em módulo piloto o fluxo foi de $101 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e retenção de 97% em $F_c = 1,34$, o que representa um resultado interessante para aplicação industrial.

INFLUENCE OF POLYMERIC MEMBRANE MATERIAL AND PROCESS CONDITION ON DEGUMMING OF CRUDE CANOLA OIL

ABSTRACT

This study focused on determining the better membrane among PES, CME, PVDF 30 kDa, PVDF 50 kDa to the application on canola oil degumming on three different feed: crude oil not diluted in hexane, miscella (oil + hexane) and pre-treated oil, searching for better flux and higher retention (R_c).

It was observed that the best performance was obtained using PVDF 30 kDa membrane on miscella ultrafiltration reaching $36 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ of flux (J) and of 86% phospholipid retention (R_c) using a $F_c = 1.34$ as concentration factor at "dead end" stirred cell. At cross flow filtration it was observed a $101 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ flux and 97% retention of phospholipid at $F_c = 1.34$. Those are interesting results for industrial application.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas tem sido utilizada com sucesso em várias áreas alimentícias com intuito de separar, concentrar e purificar compostos. A aplicação desta técnica na indústria de óleos tem sido estudada por muitos pesquisadores, mas a demanda atual é por processos mais rápidos, mais baratos e mais eficientes o que implica em pesquisa para constante desenvolvimento desta técnica (GUPTA e MURALIDHARA, 2001)

De acordo com Manjula e Subramanian (2006), estudos de aplicação de membranas em refino de óleos têm sido realizados avaliando sua eficiência tanto na remoção de impurezas (fosfolipídios, água, pigmentos e compostos de oxidação) quanto na preservação de compostos de interesse como tocoferol. Eles fizeram um resumo dos resultados obtidos por vários autores nos últimos anos na qual pôde ser observado que os maiores avanços estão na aplicação desta técnica na etapa de degomagem para retenção de fosfolipídios.

Segundo Cheryan (1998), fosfolipídios são surfactantes e possuem ambos os grupos de caráter hidrofóbico e hidrofílico por isto são altamente emulsificantes e precisam ser removidos para evitar escurecimento do óleo refinado quando submetido à desodorização em altas temperaturas. Estes tendem a formar micelas reversas em sistemas apolares, tal como o de óleo em hexano. De acordo com Subramanian et al (2001 b), a micela (18 – 200 nm) é muito maior que o triacilglicerol (1,5 nm), sendo que estas micelas são possíveis de serem separadas em processos com membranas por exclusão de tamanho.

Muitos autores têm registrado teores relativamente altos de retenção de fosfolipídios (R_c) em processos de separação com membranas em misturas de óleos vegetais. Moura (2002) relatou retenção (R_c) de 84% e um fluxo de permeado de $15,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em ultrafiltração de miscela de óleo de soja 25 % em membrana de PES 100 KDa. Mais recentemente, Coutinho (2008) observou retenção (R_c) de 98,6% e um fluxo de permeado de $34 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em ultrafiltração de miscela de óleo de girassol 30 % em membrana de PVDF 30 kDa e ainda 96,0 % de retenção com fluxo de permeado de $99 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para ultrafiltração de miscela 30% de óleo de soja na mesma membrana PVDF

30 kDa. Araki (2008) registrou retenção (R_c) de até 97,1 % e um fluxo de permeado de até $130 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em ultrafiltração de miscela de óleo de milho 30 % em membrana de PVDF 50kDa. Apesar das altas retenções observadas, demonstrando a viabilidade das membranas poliméricas para este fim, estudos adicionais são justificáveis com intuito de determinar fluxos mais elevados na degomagem dos óleos já estudados e de outros óleos vegetais.

O uso de membranas para ultrafiltração de óleo bruto não diluído em solvente apesar da alta viscosidade tem sido estudado como outra forma de aplicação desta técnica. A vantagem de não adicionar solvente ao processo é a de preservar compostos de interesse pela não necessidade da etapa de evaporação e ainda, pela eliminação do risco de operação com altas quantidades de solvente.

Subramanian et al (2001 b), verificou que o tamanho de micelas reversas em óleo sem adição de solventes é da ordem de 3,56 a 4,80 nm dependendo da concentração de fosfolipídios e do teor de umidade presente, sendo menores que micelas reversas em sistema óleo – hexano. Porém, Koris e Marki (2006) consideraram que os triacilgliceróis possuem tamanho da ordem de 1,5 nm e que, portanto, o processo por membranas seria uma alternativa viável para separação de fosfolipídios por diferença de tamanho. De acordo com Hancer e colaboradores (2002), a quantidade de água presente ou adicionada reduz a concentração crítica de micela (CMC), portanto, é esperado que a umidade induza a formação de micelas que reduz a quantidade de monômeros presentes que, por serem menores, permeariam mais facilmente a membrana do que os agregados micelares.

Hasegawa (2000) observou que, em um sistema combinado de micro e ultrafiltração houve separação de fosfolipídios em até 78% em processamento de óleo de milho bruto, através de membranas de microfiltração de $0,2 \mu\text{m}$ de polipropileno seguido de ultrafiltração em membrana de PVDF 150 kDa sem adição de solventes orgânicos.

Em estudos mais recentes o uso de pré-tratamento através da adição de solução de hidróxido de sódio, que promove desacidificação simultânea à degomagem seguido de tecnologia de membrana, tem sido testado. De acordo com Hafidi, Pioch e Ajana (2005), nesta técnica os ácidos graxos livres presentes no óleo são neutralizados com

solução de NaOH, o que permite a formação de sub-micro partículas compostas não somente por sais de ácido graxo, mas também por moléculas de fosfolipídios e de água, com estrutura em camadas “onion-like” e devido ao seu tamanho, podem ser removidas por microfiltração. Estas partículas provavelmente possuem uma estrutura formada por centenas de moléculas de sais de ácidos graxos fixadas em bicamada de fosfolipídios. A vantagem desta técnica é a de reduzir etapas de refino e ainda, de poder ser realizada a baixas temperaturas. Isto é muito interessante para conservação de compostos minoritários de interesse no óleo e como vantagem adicional, a de reduzir incrustações, pois de acordo com Brinck e colaboradores (2000), em pH alcalino os efeitos de incrustações são minimizados por reduzir adsorção na superfície da membrana.

Usando esta técnica Hafidi, Pioch e Ajana (2005) observaram fluxos iniciais de quase $300 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em membrana celulósica da Whatman de $0,5 \mu\text{m}$ a 25°C , e excelentes reduções de fosfolipídios, sabões, umidade, acidez, cor e metais. Porém após 2h o fluxo se estabilizou em $30 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Apesar da queda relativa de fluxo inicial, e estabilizando-se em valores próximos aos encontrados em outras técnicas de separação por membranas aplicadas a óleos, devido ao aspecto de redução de impurezas esta é uma técnica promissora e interessante para ser investigada em caráter exploratório.

Kim et al (2002), em seus trabalhos com miscela de óleo de soja em várias concentrações demonstraram existir uma relação direta de aumento da pressão, temperatura e velocidade de agitação com o aumento do fluxo. Porém ocorre o contrário conforme se aumenta a concentração de óleo na miscela. Ainda de acordo com seus estudos em temperaturas acima de 40°C e rotações acima de 300 rpm não induzem a melhorias significativas de fluxo de permeado. Para a variação de pressão foi concluído que valores acima de 3 kg cm^{-2} tornam o fluxo relativamente constante, provavelmente devido ao fato da concentração por polarização retida na superfície da membrana controlar a permeação acima dessa pressão crítica.

A partir dessas observações considera-se que a escolha dos parâmetros operacionais:

(1) concentração de miscela de 30%, como a mais disponível em indústrias de óleo;

- (2) temperatura de 40°C, pois a partir deste nível, seu efeito no fluxo não é significativo;
- (3) velocidade de agitação de 400rpm;

são adequados para um estudo de avaliação da influência da pressão no fluxo e retenção de fosfolipídios.

Coutinho (2008) e Araki (2008) estudaram a resistência de membranas poliméricas de PC, PES, CME, PVDF, quando expostas a etanol, hexano e água, realizando testes de imersão das membranas nestes solventes por 48 horas, além de permeação prolongada por 12h. A resistência destes materiais foi avaliada através da medida da alteração da área de corte, além de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes estudos demonstraram que todas as membranas foram resistentes aos testes de imersão em solventes, exceto CME em etanol. Os fluxos de permeado de hexano permaneceram relativamente constantes em todo teste de permeação prolongada demonstrando boa resistência a este solvente, fato confirmado por MEV. Estas membranas foram consideradas indicadas para estudos de degomagem por ultrafiltração de miscela de óleos vegetais.

Neste trabalho o objetivo foi determinar a melhor membrana dentre as estudadas para aplicação em degomagem de óleo de canola, visando obtenção de maiores fluxos de permeado, concomitantemente a maiores retenções. Tem como objetivo também a avaliação comparativa das técnicas de filtração de óleo não diluído em hexano, de miscela e de óleo pré-tratado, buscando igualmente melhores fluxos e retenções de fosfolipídios.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Membranas

Foram utilizadas, membranas poliméricas planas de diferentes materiais, diâmetro de poro, formas de acondicionamento e caráter hidrofílico ou hidrofóbico, conforme descrito na Tabela 1 para os testes de ultrafiltração. Os dados dos testes de microfiltração são apresentados na Tabela 2. Para o módulo de bancada as membranas foram cortadas manualmente em discos de 3,6 cm, significando uma área de permeação de $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e para o módulo piloto as membranas foram manualmente cortadas em formato retangular de 25 x 5 cm perfazendo uma área de permeação de $0,01 \text{ m}^2$.

Tabela 1 – Descrição das membranas poliméricas estudadas na ultrafiltração

Membrana	Fornecedor	Ø poro (μm)	Acondicionamento	Material	Caráter Observado*
PES 10	DBD Filtros	0,01	Em solução	Polieterssulfona	Intermediário
CME 0,025	Millipore	0,025	Seca	Ésteres mistos de celulose	Hidrofóbico
PVDF 30	GEwaters	0,03	Seca	Polifloreto de vinilideno	Hidrofóbico
PVDF50	DBD Filtros	0,05	Em Solução	Polifloreto de vinilideno	Hidrofílico

* características observadas a partir do trabalho de Coutinho (2008) e Araki (2008)

As membranas de ultrafiltração que foram adquiridas secas passaram por um processo de condicionamento antes de serem utilizadas. Este consistiu em mergulhar as membranas em hexano puro por 24 h. Aquelas membranas que foram adquiridas acondicionadas em solução aquosa de conservação constituída de 2% metabissulfito de sódio e 20% glicerina foram previamente lavadas com água destilada para se retirar excesso da solução de conservação e posteriormente condicionadas por 24 h imersas em etanol e finalmente imersas por 24 h em hexano. Este condicionamento teve o

intuito de garantir o completo contato entre membrana e o solvente facilitando a permeação, melhorando o desempenho da membrana. O condicionamento tem também a função de minimizar o efeito de colapso dos poros que ocorre em membranas quando em contato com solventes apolares. De acordo com Coutinho (2008) este foi o melhor método de condicionamento das membranas para se obter um melhor fluxo. As membranas que foram adquiridas umedecidas em solução, após condicionamento e antes de serem utilizadas foram limpas através de permeação de 50 mL hexano puro sob pressão, de acordo com instrução do fabricante, para promover a retirada do material que poderia estar impregnado nos poros da membrana.

Para todos os ensaios realizados foram utilizados cortes de membranas novas, portanto não recorrendo à reutilização.

Tabela 2 – Descrição das membranas poliméricas estudada na microfiltração

Membrana	Fornecedor	Ø poro (μm)	Acondicionamento	Material
PVDF	Millipore	0,45	Seca	Polifluoreto de vinilideno
CME	Millipore	0,45	Seca	Ésteres mistos de celulose

2.2 – Solventes e reagentes

Os reagentes utilizados tanto para condicionamento das membranas quanto para preparo de miscela e neutralização do óleo estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Características e propriedades dos reagentes utilizados

Reagente	Marca	Densidade (g mL^{-1})	Viscosidade (mPa.s)	PE ($^{\circ}\text{C}$)	Concentração (%)
Etanol	Synth	0,7894	1,078	78,32	-
Hexano	Synth	0,6594	0,326	68,7	-
Ac. Fosfórico	Synth	-	-	-	85
NaOH _(sol.)	Synth	-	-	-	20

2.3 – Alimentação

A unidade de ultrafiltração foi alimentada em cada um dos experimentos com uma das amostras, conforme segue: óleo bruto de canola ou com miscela de óleo bruto em hexano 30% (m/m) ou com óleo bruto pré-tratado de acordo com o objeto de estudo em questão.

- Óleo Bruto

O óleo bruto de canola foi fornecido pela empresa Cocamar (Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuária de Maringá LTDA) – Maringá – PR, obtido pela mistura do óleo extraído por prensagem com o extraído por solvente (hexano), resultando em um óleo com teor de fósforo de 405 mg kg^{-1} .

A amostra total de óleo bruto recebida foi aquecida e homogeneizada através de agitador mecânico de hastes e pás rotativas e divididas em frascos menores de 1 e 5 L para facilitar o manuseio.

- Miscela

A miscela de 30% de óleo bruto de canola em 70% de hexano (m/m) foi preparada através da pesagem à temperatura ambiente de cada um dos componentes em separado e depois misturados, homogeneizados e acondicionados em frascos de vidro âmbar com batoque e tampa para evitar evaporação de hexano.

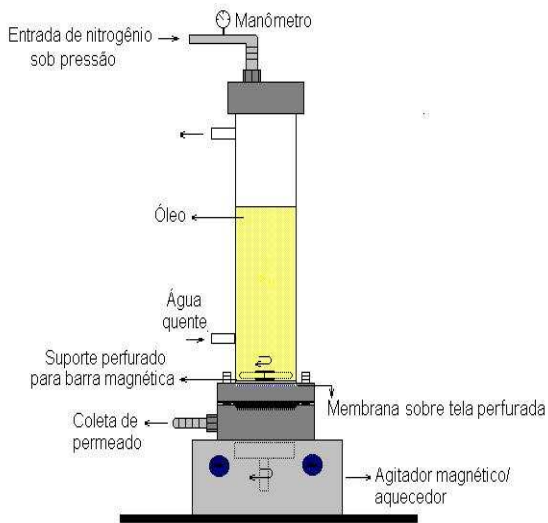
- Óleo pré-tratado

Para cada um dos testes de microfiltração foram preparadas novas alimentações na qual o óleo bruto foi pré-condicionado adicionando-se 0,3% (m/m) de solução ác. Fosfórico 85%, para tornar os fosfolípidios não hidratáveis em hidratáveis e posteriormente adicionou-se solução da NaOH (20%, m/v) para promover a neutralização estequiométrica dos ácidos graxos livres e do excesso de ácido fosfórico. Este pré-tratamento é baseado no trabalho de Hafidi, Pioch e Ajana (2005).

2.4 - Equipamentos

2.4.1 Equipamentos utilizados nos ensaios de ultrafiltração

- Módulo cilíndrico de filtração semi-tangencial de bancada, com agitação, com capacidade nominal de 200 mL, em aço inoxidável, encamisado, com pressão máxima de trabalho de 20 bar e (Figura 1) e acessórios: cilindro de nitrogênio com 99% de pureza, manômetro com leitura de 1 a 40 bar, com graduação de 0,5 bar, banho termostatzado marca LAUDA, modelo MGW, medição de -20°C a 120°C e precisão de 0,1°C.
- Módulo de ultrafiltração tangencial de escala piloto de 20 L da marca Netzsch (Figura 2) acoplado a suporte da membrana polimérica plana em aço inoxidável em formato retangular de 25 x 5,0 cm e área de permeação de 0,01m², pressão transmembrana de até 3 bar. Acessórios : bomba de lóbulo com deslocamento positivo com acionamento elétrico, marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, rotâmetro (400 a 5000 L/h) calibrado para miscela (óleo de soja + hexano) a 30°C, marca GEMÜ; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; termopar, com faixa de detecção entre -50°C e 1230° C, marca Instrutherm, modelo TH070, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado, banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de ±0,1°C marca MGW LAUDA, modelo C20.
- Agitador magnético marca IKA WECK, modelo RCT, com rotação de 100 a 1000 rpm
- Balança digital, marca MARTE, capacidade para 20 kg e precisão 0,001 kg
- Cronômetro digital marca AQUA com precisão de 0,01 s
- Agitador mecânico com haste e pás de aço inoxidável marca IKA WECK
- Termômetros com leitura de -20°C a 120°C



(a) esquema

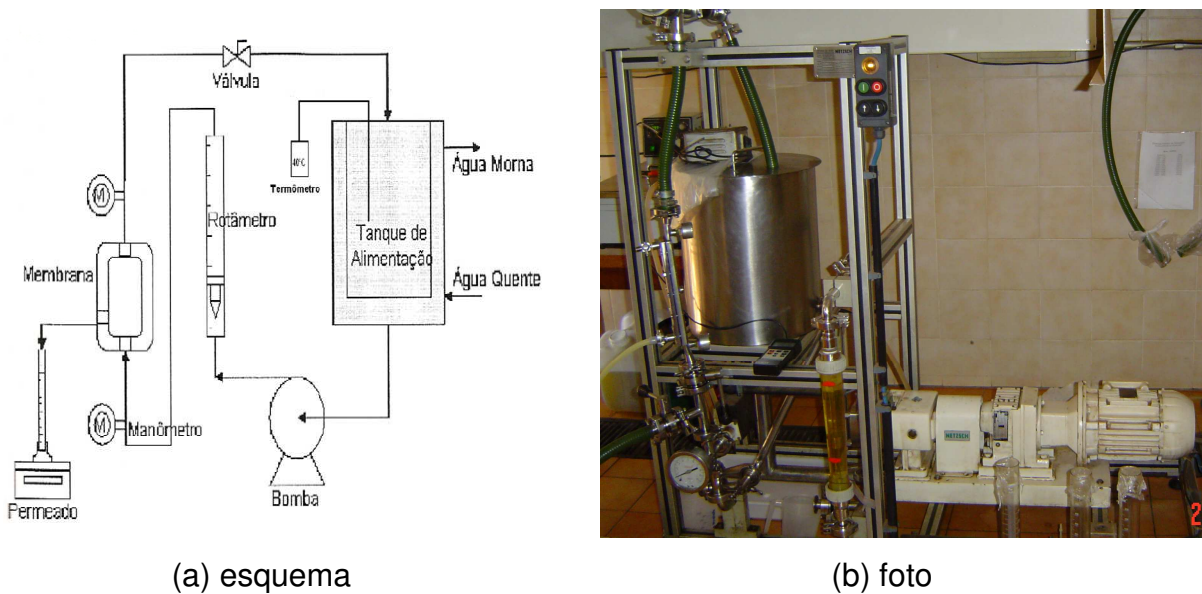


(b) foto

Figura 1 – Módulo de bancada de ultrafiltração semi tangencial

2.4.2 Equipamentos utilizados para determinações analíticas

- Mufla marca HERAUS, temperatura de até 1300°C
- Rotoevaporador marca FISATOM
- Estufa Marca NOVA ÉTICA com controle digital e termômetro INCOTERM
- Balança analítica marca OHAUS, modelo Adventurer, capacidade de 200g e precisão de 0,0001g
- Aquecedor marca IKA WECK, modelo RCT
- Espectrofotômetro UV / visível marca PERKIN ELMER, modelo Lambda 20
- Densímetro ANTON PAAR – DMA58 para análise de densidade



(a) esquema

(b) foto

Figura 2 – Módulo de Ultrafiltração em escala piloto

2.5 – Métodos

2.5.1 – Ultrafiltração de óleo bruto em módulo de bancada

Foi fixada temperatura em 40°C e rotação de 400 rpm, alterando-se apenas a pressão. O módulo foi alimentado com 100 mL de óleo bruto previamente aquecido a 40°C em banho termostático, iniciando-se imediatamente a agitação com barra magnética para simular filtração tangencial. Após fechar o módulo, este foi pressurizado através da abertura da válvula de saída de nitrogênio do tanque para o módulo de ultrafiltração até atingir a pressão desejada, tomando-se o cuidado para que a mesma fosse atingida rapidamente.

A partir da saída da primeira gota do material permeado, foi acionado o cronômetro. O permeado foi recolhido em proveta graduada e o volume acumulado anotado em função do tempo até se obter um $F_c = 1,34$, calculado de acordo com a Equação 1. O retentado, ou seja, a massa de material que não permeou a membrana ficou retida no módulo de ultrafiltração. O fluxo acumulado em função do tempo (J) foi calculado de acordo com Equação 2. Os testes de permeação foram realizados em duplicata.

$F_c = \text{massa alimentação} / \text{massa do retentado}$ (Equação 1)

$J = \text{volume de permeado (L)} / \text{área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{tempo (h)}$ (Equação 2)

2.5.2 – Ultrafiltração de miscela em módulo semi-tangencial

Foi mantida constante a temperatura de 40°C e rotação de 400 rpm, alterando-se apenas a pressão. O módulo foi alimentado com 150 mL de miscela à temperatura ambiente, sendo fechado imediatamente para evitar perda de hexano por evaporação e ligou-se a agitação magnética. Após fechar o módulo aguardou-se 5 min para estabilizar a temperatura desejada e este foi pressurizado através da abertura da válvula de saída de nitrogênio do tanque para o módulo de ultrafiltração até atingir a pressão desejada de maneira rápida e cuidadosa. A partir desta etapa, seguiram-se os mesmos procedimentos e cálculos mencionados para ultrafiltração de óleo bruto, envolvendo a proveta em que foi recolhido o permeado com filme PVC para evitar perda de hexano. Os cálculos foram realizados de acordo com Equações 1 e 2. Os testes de permeação foram realizados em triplicata.

2.5.3 – Microfiltração de óleo pré-tratado em módulo semi tangencial

Foi mantida constante a temperatura em 25°C, pressão de 2 bar e agitação de 600 rpm. O módulo foi alimentado com 100 mL do óleo pré-tratado e foi seguido o mesmo procedimento realizado para ultrafiltração de óleo bruto descrito anteriormente. Os cálculos foram realizados conforme Equações 1 e 2. Os testes de permeação foram realizados em duplicata.

2.5.4 – Ultrafiltração em módulo piloto

A partir dos dados obtidos nos ensaios em bancada, foi escolhida a membrana de melhor desempenho para alimentações de óleo bruto e miscela para realizar um teste em escala piloto e avaliar efeito no fluxo e R_c em função do “scale-up” e

ultrafiltração tangencial. A temperatura foi fixada em 40°C, o tanque foi alimentado com 15 L de óleo bruto ou miscela, conforme o objeto de estudo e foi aguardado o tempo necessário para que a massa alimentada atingisse a temperatura de trabalho. Após termostatização a bomba foi acionada e antes de se abrir a válvula para se iniciar a permeação foram acertadas as condições de pressão transmembrana e velocidade tangencial de trabalho. Foi possível alcançar a pressão e a velocidade tangencial desejada através do fechamento da válvula tipo diafragma e do ajuste do inversor de frequência da bomba. O permeado foi recolhido em proveta graduada, tomando-se o cuidado, no caso de ultrafiltração em miscela, para envolver a parte superior da proveta com filme PVC evitando perda de hexano por evaporação. A partir da saída da primeira gota de permeado foi acionado cronômetro e anotado o volume acumulado em função do tempo até se obter o Fc desejado.

A pressão transmembrana (PTM) é determinada através da Equação 3 onde P_i e P_s são as pressões lidas em bar nos manômetros inferior e superior respectivamente, localizados na entrada de fluxo e saída de fluxo da membrana. A velocidade tangencial é encontrada através da Equação (4) onde V é a vazão volumétrica, v é a velocidade de escoamento ($m \cdot s^{-1}$) e A_t é a área da seção transversal de 40 x 3 mm ($1,2 \cdot 10^{-3} m^2$).

$$PTM = (P_i + P_s) / 2 \quad \text{Equação (3)}$$

$$V (m^3 \cdot s^{-1}) = A_t \cdot v (m \cdot s^{-1}) \quad \text{Equação (4)}$$

As condições adotadas para ultrafiltração de óleo bruto foram de 2,8 bar, 6,3 $m \cdot s^{-1}$, 40°C e membrana PVDF 30 kDa e Fc = 1,02. Para ultrafiltração em miscela 30% (m/m) foram adotados os seguintes parâmetros 1,6 bar e 3,24 $m \cdot s^{-1}$, 40°C e membrana PVDF 30 kDa e Fc = 1,34.

2.6 – Métodos Analíticos

2.6.1 Análise de densidade de óleo e de miscela

Após calibrar o densímetro da Anton Paar usando-se água a 20°C, foram realizadas medidas em triplicata de densidade do óleo bruto e miscela a 20, 30 e 40°C. A amostra foi injetada na célula de medição do equipamento, tomando-se o cuidado para retirar todas as bolhas, o equipamento após atingir temperatura de leitura desejada fornece leitura direta, digital e em g/ cm³.

2.6.2 Quantificação de teor de fósforo

As amostras de permeados obtidos a partir de alimentação de óleo bruto e óleo pré-tratado foram analisadas, tal como foram obtidas, porém as amostras de permeados obtidos através de ultrafiltração de mistelas foram levadas previamente ao rotaevaporador para retirada do hexano, antes de serem encaminhadas para análise. As determinações de fósforo foram realizadas de acordo com o método Ca 12-55 da AOCS, em triplicata.

Para maior confiabilidade nos resultados encontrados, uma amostra padrão de óleo bruto denominada “check” com resultado conhecido de teor de fósforo, através de teste interlaboratorial foi analisada, em triplicata, usando-se mesmo método, reagentes e equipamento que as outras amostras estudadas.

Os dados de coeficiente de retenção foram calculados de acordo com a Equação (5) onde C_{al} e C_{per} são os teores de fosfolipídios na alimentação e permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração (F_c). De acordo com o método Ca 12-55 da AOCS, a relação entre fosfolipídios e resultado de fósforo é dada por:

Fosfolipídios (%) = Fósforo (%) * 30.

$$\%R = [(C_{al} - C_{per}) \times 100] / C_{al} \quad \text{Equação (5)}$$

Os cálculos de retenção de fosfolipídio foram realizados assumindo que a concentração de fosfolipídio inicial era constante a experimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – Testes de ultrafiltração em óleo bruto na unidade de bancada

Com base na Tabela 4 pode-se observar que os melhores resultados foram apresentados pela membrana PVDF 30 kDa que apresentou as maiores retenções de fosfolipídios aliadas aos maiores fluxos.

Tabela 4 - Fluxos de permeado e retenção de fosfolipídios em óleo bruto de canola em função do material, porosidade da membrana polimérica e da pressão empregada. $F_c=1,34$

MEMBRANA	PRESSÃO					
	1 bar		3 bar		8 bar	
	J L m ⁻² h ⁻¹	Rc (%)	J L m ⁻² h ⁻¹	Rc (%)	J L m ⁻² h ⁻¹	Rc (%)
PES 10 kDa	0	-	0	-	0	-
PVDF 30 kDa	6	22	14	25	38	23
PVDF 50 kDa	5	21	18	17	35	22
CME0,025 µm	6	22	10	25	20	23

J – Fluxo acumulado de permeado ; Rc – Retenção de fosfolipídio;

A membrana PES10 kDa não apresentou fluxo de permeação em nenhuma das condições de pressão estudadas e nem mesmo em testes adicionais onde foram usadas pressões até 15 bar, provavelmente por apresentar poro muito fechados para esta aplicação.

De acordo com Cheryan (1998), a filtração direta do óleo bruto tem a dificuldade de permeação pelo acréscimo na resistência à transferência de massa, representados principalmente pela formação da camada gel e incrustação devido ao alto teor de sólidos e particulados contidos no óleo. Este acréscimo de resistência aliado ao fato de que o óleo bruto é mais viscoso e denso que a miscela, explica os resultados, pois o fluxo de permeado é inversamente proporcional à viscosidade da alimentação.

Conforme esperado, para todas as membranas estudadas, o aumento da pressão implicou no aumento de fluxo do permeado, porém esta variável não teve efeito significativo na retenção de fosfolipídios. Com exceção da retenção apresentada pela membrana PVDF 50 kDa de 17% a 3 bar, os outros dados mostraram resultados variando de 21 a 25%, sem diferença significativa. Apesar de fluxos interessantes em 8 bar da ordem de $38 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para a membrana PVDF 30 k Da a retenção de 23% é considerada baixa.

A retenção máxima de 25% de fosfolipídios pode ser explicada provavelmente pela baixa umidade do óleo (0,24%) e principalmente pela ausência de hexano o que faz com que mistelas menores e em menor número sejam formadas, permitindo a passagem de monômeros pelos poros das membranas na faixa de massa molar de cortes estudadas.

Koris e Vatai (2002) observaram retenção semelhante em seus estudos e verificaram que a adição de 5% de água em óleos brutos de soja e de girassol, 60°C , em filtração tangencial aumentou a retenção de fosfolipídios de 20% para 68% na membrana FP055A 55 kDa. O estudo destes autores comprova que a presença de maior teor de umidade influencia o tamanho e o número de micelas formadas.

Subramanian et al (2001 b) observaram, através da análise de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS Analysis), que o tamanho da micela no óleo de girassol e de soja aumenta, conforme se adiciona água em amostras de mesma concentração de fosfolipídio. O aumento de água de $0,079 \text{ mg kg}^{-1}$ para $0,112 \text{ mg kg}^{-1}$ induziu a um aumento do tamanho da micela de 3,56 para 4,60nm. A análise através de SAXS é normalmente utilizada para caracterização de tamanho e formato de macromoléculas.

Conforme Figura 3, os fluxos de permeado de óleo bruto em membranas de PVDF 30 kDa sofrem razoável alteração, conforme se aumenta a pressão transmembrana. Um grande acréscimo no fluxo de permeado pode ser observado em altas pressões sendo este equiparável ao fluxo encontrado nas mesmas condições de pressão e Fc em ultrafiltração com miscela.

A 3 bar foi verificada a queda mais acentuada de fluxo. Os fluxos de permeação para pressões mais baixas de 1 a 3 bar são semelhantes. Na pressão mais alta de 8

bar foi possível observar a rápida queda de fluxo provavelmente pela maior formação da polarização por concentração, conseqüentemente maior formação de incrustação.

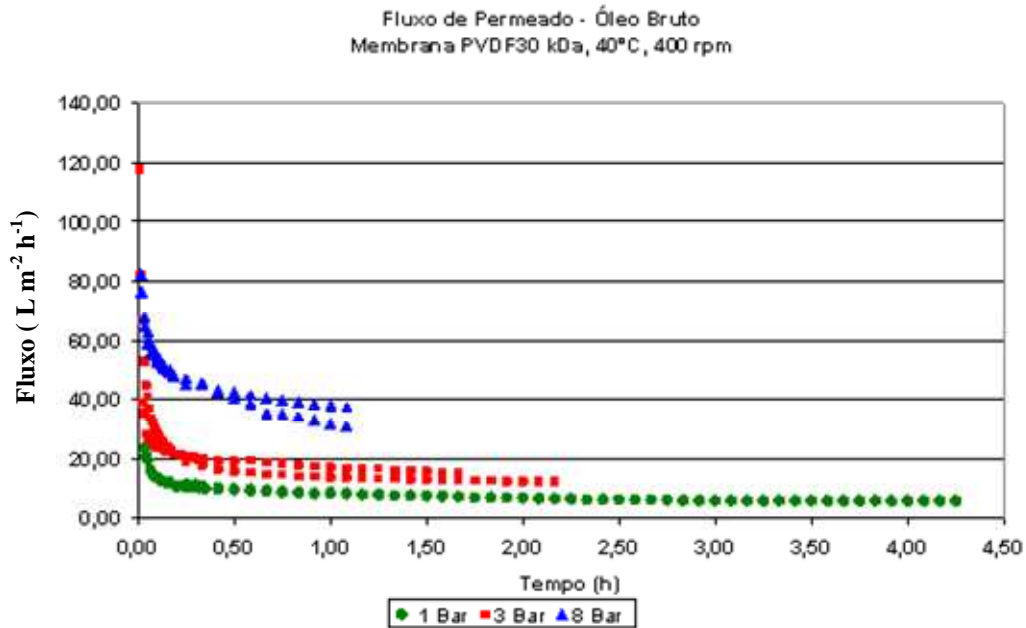


Figura 3 – Ultrafiltração de Óleo bruto de canola em membrana de PVDF 30 kDa em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$

A membrana PVDF 50 kDa, conforme Figura 4, apresentou uma resposta proporcional ao fluxo em função da pressão empregada, sendo possível observar as regiões de formação da camada de polarização por concentração logo nos primeiros minutos e o estabelecimento do fluxo praticamente constante ao longo do tempo.

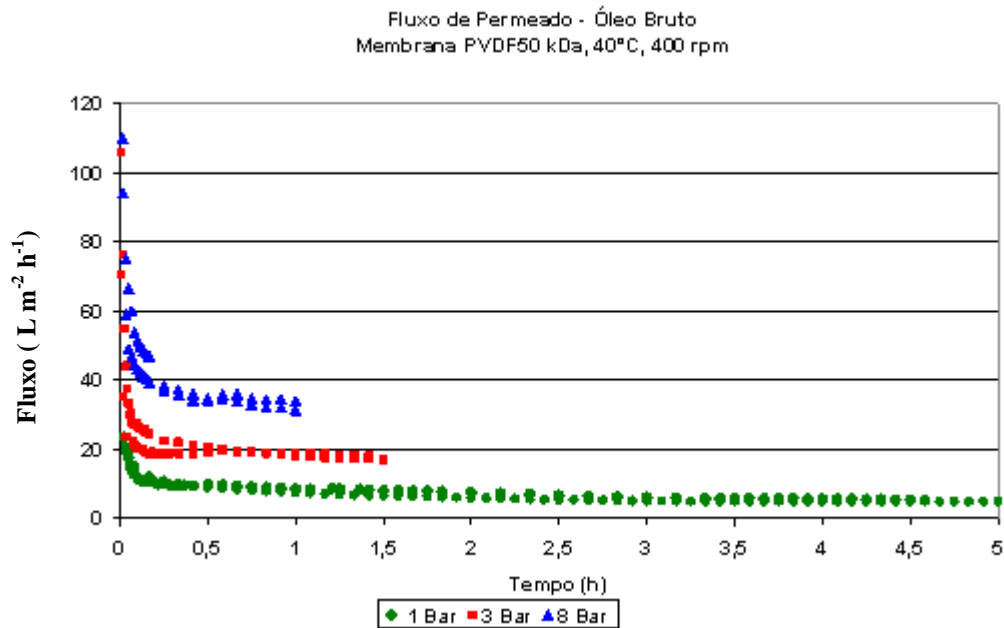


Figura 4 – Ultrafiltração de Óleo bruto de canola em membrana de PVDF 50 kDa em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$

De acordo com a Figura 5, para membrana CME, quando se trabalha em condições de pressões mais altas o fluxo inicial é mais alto, mas cai rapidamente, provavelmente devido ao aumento da polarização por concentração que induz à formação de incrustação. Em pressões mais baixas o efeito da polarização por concentração é menor, permitindo estabelecimento do fluxo constante.

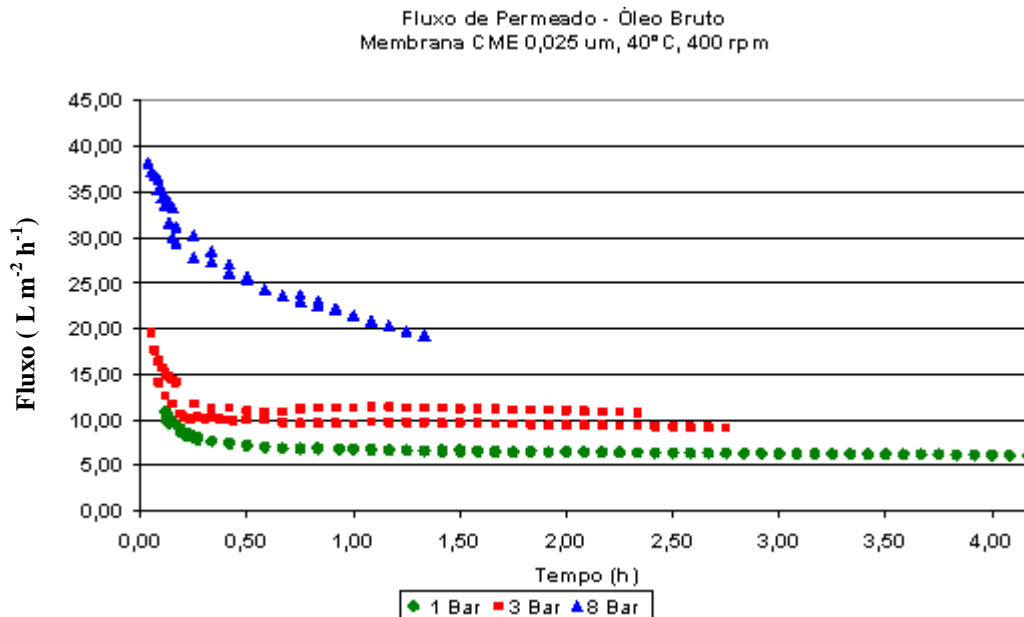


Figura 5 – Ultrafiltração de Óleo bruto de canola em membrana de CME0,025 μm em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$

A partir do trabalho apresentado é possível observar que o aumento da pressão tem impacto positivo no fluxo de permeado, porém a retenção de fosfolipídios está mais intimamente relacionada ao tamanho de poros das membranas e da quantidade e tamanho das micelas formadas, fator este que depende das características da alimentação: polaridade do sistema, CMC (concentração crítica de micela) e umidade presente. O sistema é formado por óleo bruto, sem a presença de hexano que induz a formação de micelas e ainda a umidade presente é baixa. Neste caso, pode ocorrer formação de pequena quantidade de micelas ou então estas são de tamanho pequeno, não sendo suficiente para impedir a permeação de monômeros induzindo a baixa retenção de fosfolipídios.

O material da membrana e a característica de hidrofobicidade não aparentou ter influência na retenção de fosfolipídios, porém em relação ao fluxo a membrana de CME apresentou consistentemente os menores valores caracterizando uma influência negativa do material da membrana sobre o fluxo de permeado

Para todas as membranas a pressão de 1 bar demonstrou ser impraticável devido aos baixos fluxos de permeado apresentados em relação aos observados para

pressões de 3 e 8 bar. Devido à necessidade de altos fluxos a aplicação desta técnica industrialmente, somente seria considerada aplicando-se pressões mais altas e ainda baseando-se nos dados apresentados as membranas de PES e CME não apresentaram bons resultados em relação às demais membranas estudadas.

3.2 Testes de ultrafiltração de miscela em unidade de bancada

Com base na Tabela 5, observa-se que a membrana PES 10 kDa, por ter os poros mais fechados dentre as membranas estudadas, apesar de apresentar a melhor retenção de fosfolipídios fornece fluxos mais baixos, o que inviabilizaria seu uso em escala industrial.

Tabela 5 – Fluxos de permeado e retenção de fosfolipídios em miscela de óleo bruto de canola em função do material, porosidade da membrana polimérica e da pressão empregada. $F_c = 1,34$

MEMBRANA	PRESSÃO					
	1 bar		3 bar		8 bar	
	J $L m^{-2} h^{-1}$	Rc (%)	J $L m^{-2} h^{-1}$	Rc (%)	J $L m^{-2} h^{-1}$	Rc (%)
PES 10 kDa	0	-	12	99	19	99
PVDF 30 KDa	20	86	36	86	37	67
PVDF 50 KDa	28	70	36	86	37	95
CME0,025 μm	41	30	44	30	144	26

J – Fluxo acumulado de permeado ; Rc – Retenção de fosfolipídio.

A membrana CME 0,025 μm , ao contrário da PES 10 kDa, apresenta os fluxos mais interessantes, porém as retenções são muito baixas. Considerando que o tamanho de poro da membrana CME não é muito diferente da membrana PVDF 30 kDa, esta diferença de fluxo poderia ser explicada pela interação entre material da membrana e a solução de alimentação. Esta interação pode afetar, reduzindo a adsorção de soluto na superfície da membrana, minimizando a incrustação ou inibindo

a absorção do solvente pelo polímero reduzindo a compactação da membrana. Outra característica a ser considerada é que de acordo com fotomicrografias da fratura da membrana CME 0,025 μm apresentadas por Coutinho (2008) e Araki (2008) aparentemente trata-se de película filtrante sem o suporte de outro material tal como nas membranas PVDF 30 kDa e 50 kDa. Por se tratar de uma película filtrante, a membrana pode não ser tão resistente às pressões exercidas não oferecendo resistência ao fluxo. Quando se aplica pressão de 8 bar, se observa mais facilmente o aumento do fluxo em função do aumento da pressão com retenção de 26%, considerada baixa.

Em pressões de 1 a 3 bar, que são de aplicação mais interessantes em escala industrial, a membrana PVDF 30 kDa demonstrou melhores retenções de fosfolípidios apesar de fluxos semelhantes à membrana PVDF 50 kDa nestas mesmas condições. Em alta pressão, 8 bar, a membrana PVDF 50 kDa apresentou a melhor retenção, 95% mas não apresentou aumento significativo de fluxo que justifique se trabalhar em condições de pressões mais drásticas.

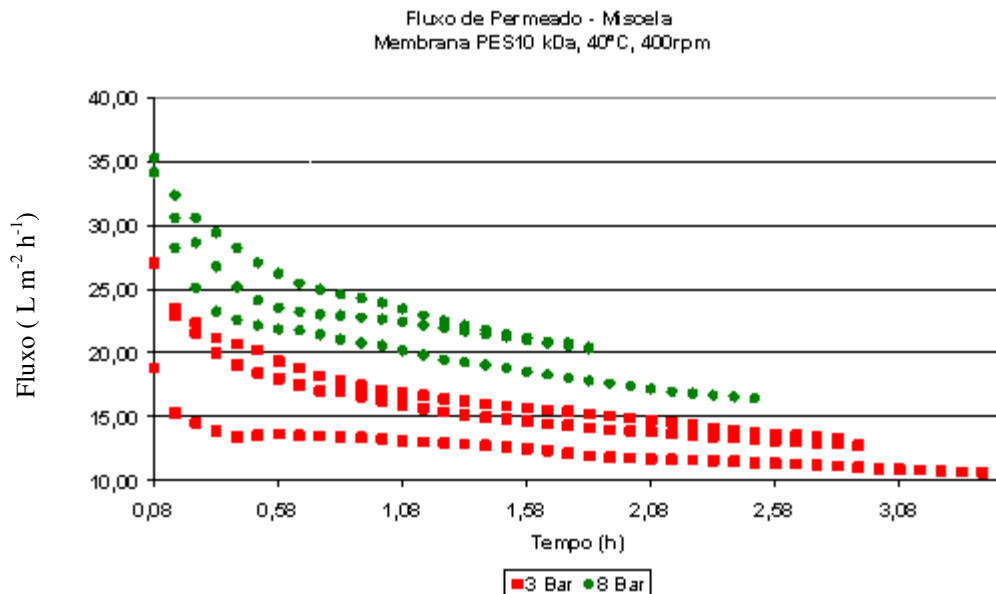


Figura 6 – Ultrafiltração de Miscela de óleo de canola em hexano (30% m/m) em membrana de PES 10 kDa em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$.

Conforme Figura 6, a membrana PES 10 kDa, não apresentou boa repetibilidade no comportamento das curvas de permeação quando comparada às outras

membranas. Uma possível explicação para este comportamento pode ser devido ao fato da membrana vir embebida em solução de conservação e pela dificuldade em se fazer a remoção completa deste material quando impregnado nos poros com uso de limpeza através da filtração prévia com hexano.

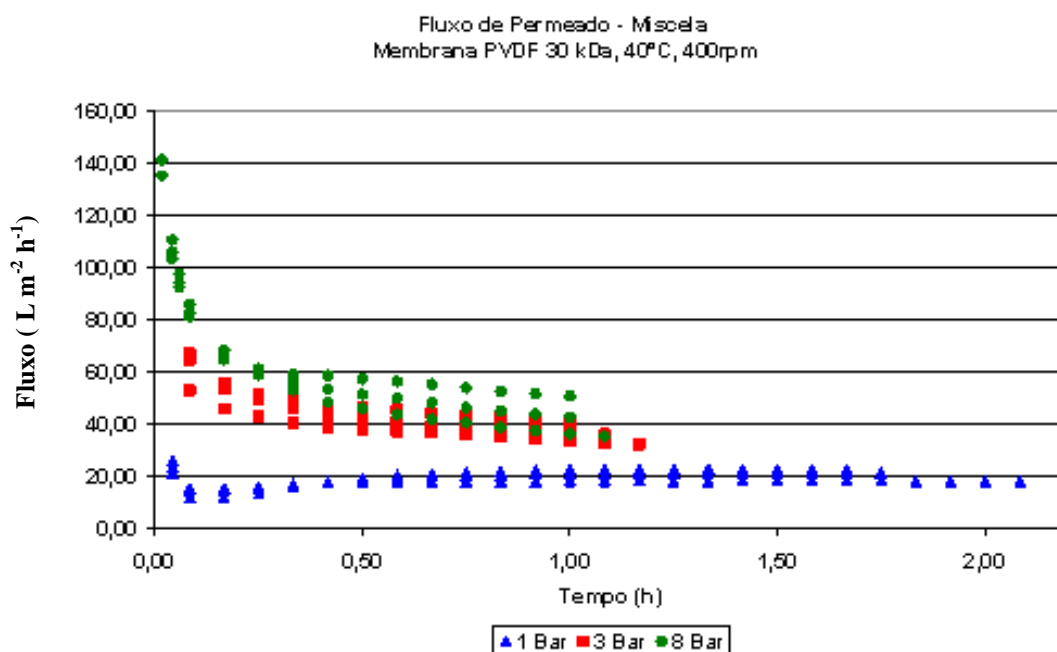


Figura 7 – Ultrafiltração de miscela de óleo de canoia em hexano (30% m/m) em membrana PVDF30 kDa em função da pressão empregada e $F_c = 1,34$

A 1 bar, a membrana PVDF 30 kDa (Figura 7), além de apresentar fluxos relativamente mais baixos, apresentou um rápido decréscimo de fluxo logo nos primeiros minutos de permeação com subsequente recuperação do fluxo. Um comportamento semelhante foi observado por Coutinho (2008) na permeação de hexano puro na mesma membrana a 1,5 bar. Este comportamento pode ser explicado pela tendência em absorver solventes orgânicos e à pressões baixas não existir energia suficiente para vencer esta interação do polímero com o solvente visto que este fato não foi observado na permeação de óleo bruto puro a baixas pressões e nem em miscela quando em pressões mais altas. Pagliero e colaboradores (2005) verificaram comportamento de compactação em membranas de PVDF apresentado menor permeabilidade ao hexano do que a água em diferentes temperaturas (20 a 50°C), apesar de seu caráter hidrofóbico.

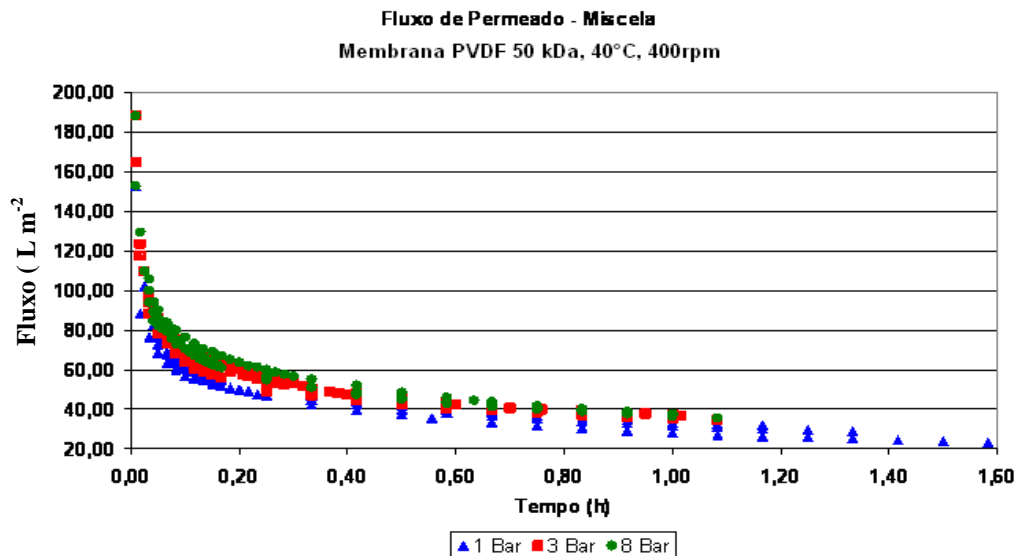


Figura 8 – Ultrafiltração de Miscela de óleo de canola em hexano (30% m/m) em membrana PVDF50 kDa em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$.

A membrana PVDF 50 kDa, Figura 8, em ultrafiltração de miscela não apresentou grandes diferenças de comportamento na curva de permeação em função das diferentes pressões empregadas. Foi observado um alto fluxo inicial, conforme se aumenta a pressão de trabalho, porém ao longo do tempo as curvas tendem a se aproximar, mantendo os fluxos em valores relativamente próximos.

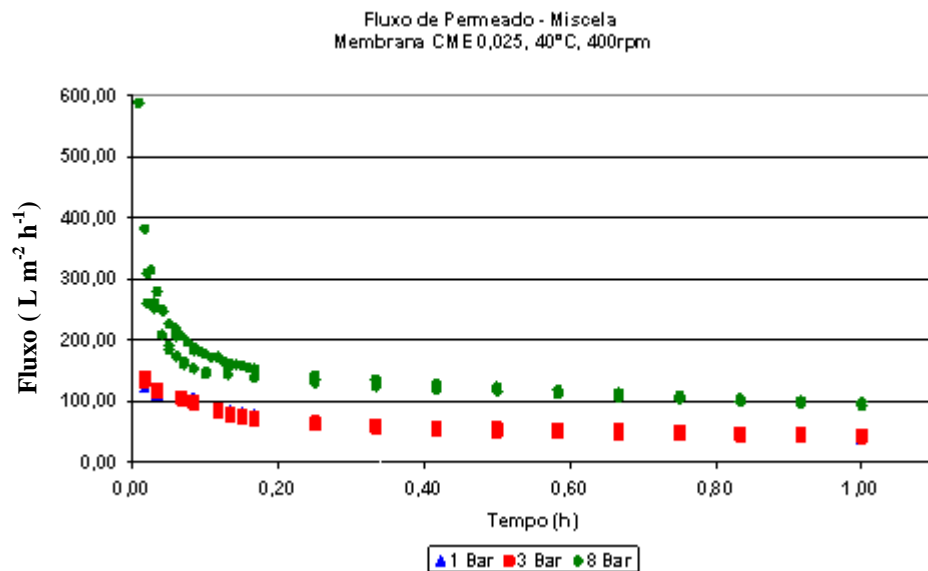


Figura 9 – Ultrafiltração de Miscela de óleo de canola em hexano (30% m/m) em membrana CME 0,025 µm em função da pressão aplicada e $F_c = 1,34$.

Para a membrana CME 0,025 μm (Figura 9), não se observa aumento significativo de fluxo e nem alteração no comportamento da curva de permeação em função do aumento da pressão de 1 para 3 bar. Indicando que muito provavelmente o fluxo nestas condições é determinado pelas interações entre soluto e a membrana. Pode-se verificar que as curvas obtidas a 1 e a 3 bar se sobrepõem, porém, observa-se um grande aumento de fluxo, quase 50%, com o aumento da pressão de 3 para 8 bar.

3.3 Teste de microfiltração em óleo bruto pré-tratado em unidade de bancada

Os fluxos obtidos quando se utiliza óleo pré-tratado na alimentação da unidade de ultrafiltração são os menores dentre as três técnicas avaliadas (Tabela 6).

Tabela 6 – Fluxos de permeado e retenção de fosfolipídios em óleo bruto de canola neutralizado em função do material e porosidade da membrana polimérica empregada. $F_c=1,34$

MEMBRANA	2 bar	
	J $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	Rc (%)
PVDF 0,45 μm	10,2	99,0
CME 0,45 μm	8,1	99,6

J – Fluxo de permeado ; Rc – Retenção de fosfolipídio;

Apesar do fluxo de permeado com valores altos inicialmente, estes caem rapidamente mantendo-se em níveis equivalentes às demais técnicas estudadas. Isto provavelmente ocorre devido à formação de uma camada de torta, sobre a membrana, visivelmente maior que nas outras condições estudadas. Esta camada é formada pelas grandes micelas de sub-micro partículas, que de acordo com Hafidi, Pioch e Ajana (2005) são altamente sensíveis a temperaturas acima de 25°C desfazendo-se e, portanto, afetando o processo de separação.

O uso de pré-tratamento, com adição de ácido fosfórico e solução de NaOH, aumentou consideravelmente a redução de fosfolipídios, sendo portanto as maiores retenções observadas neste estudo > 99%. Porém, além de não apresentar fluxos mais

altos esta técnica tem como grande desvantagem o uso de químicos que contraria a necessidade atual de mercado de redução de custos e de poluentes. O papel da tecnologia de membranas, neste caso, fica limitado à substituição das centrífugas empregadas em processos convencionais.

A Figura 10 apresenta o comportamento da curva de fluxo de permeado, onde pode ser observado que a membrana CME apresentou maior resistência à permeação desde os primeiros instantes quando comparada com PVDF com o mesmo tamanho de poro de $0,45\mu\text{m}$

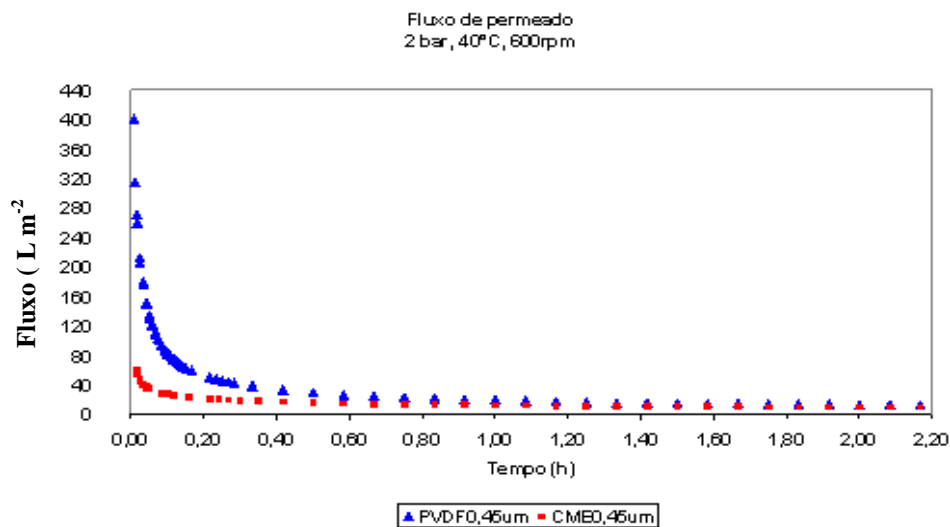


Figura 10- Microfiltração de óleo pré-tratado em função do material e tamanho de poro da membrana utilizada

3.4 Resultados de ultrafiltração em módulo piloto

O teste realizado com alimentação do óleo bruto em unidade piloto de ultrafiltração tangencial apresentou fluxo de $11 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $R_c = 17\%$ em $F_c = 1,02$. O fluxo obtido com o óleo bruto mostrou-se extremamente baixo, dificultando a imposição de um fator de concentração de 1,34, tal como o utilizado em ensaios de bancada. De maneira inesperada, quando se compara os dois tipos de ultrafiltração da semi-tangencial para a tangencial não foi observado um aumento no fluxo de permeado. Pode-se supor que a velocidade empregada não foi suficiente pra reduzir a polarização por concentração. Condições mais drásticas não foram empregadas devido à limitações

do equipamento. Um fluxo de mesma ordem de grandeza foi observado por Koris e Vatai (2002) e ultrafiltração tangencial de óleo bruto de soja, cerca de $15 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a 4 bar, 60°C e membrana SP015A de 15 kDa. Em seu artigo Koris e Marki (2006) concluíram que a microfiltração previa do óleo bruto foi eficiente para reduzir ceras e partículas de tamanhos maiores, minimizando o efeito da incrustação durante a ultrafiltração, alcançando retenções de 97% a 2 bar com óleo bruto de girassol. Porém, neste trabalho com o óleo de girassol os autores não mencionaram o fluxo obtido, o tamanho de poro e nem o material da membrana utilizada na pré-filtração

Na ultrafiltração tangencial de miscela foi observado um fluxo de $101 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $R_c = 97\%$ em $F_c = 1,34$. Ao contrário do observado com o experimento utilizando-se o óleo bruto, na ultrafiltração tangencial de miscela houve um considerável acréscimo de fluxo de permeado quando comparada à ultrafiltração semi-tangencial. Este fato evidencia a eficiência da filtração tangencial com a minimização da camada polarizada.

3.5 Resultados Analíticos

3.5.1 Análise de densidade

De acordo com Shahidi (2005) espera-se valores de densidade para o óleo de canola seja de 0,914 a 0,917 (g cm^{-3} a 20°C) demonstrando que o resultado obtido é comparável ao da literatura (Tabela 7). A densidade da miscela obtida confirma menor densidade em relação ao óleo bruto, justificando fluxos mais baixos em ultrafiltração de óleo não diluído em solvente.

Tabela 7 – Resultados de análise de densidade

Amostra	Densidade (g / cm^{-3})		
	20°C	30°C	40°C
Óleo de bruto canola	0,9173	0,9106	0,9096
Miscela 30% (m/m)	0,7368	0,7268	0,7245
Permeado*	0,7029	0,6938	0,6895

* Amostras obtidas através do teste de ultrafiltração de miscela em unidade piloto

3.5.2 Quantificação de teor de fósforo

Os resultados do teor de fósforo encontrados na análise da amostra padrão estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados analíticos de teores de fósforo (mg kg^{-1}) de amostra padrão

Amostra	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Média	Desvio	CV %
Check	140	140	141	140	0,6	0,4

A média obtida no teste interlaboratorial realizado entre 21 laboratórios de foi de 133 mg kg^{-1} . O resultado encontrado de 140 mg kg^{-1} foi considerado, portanto, dentro do desvio aceitável e validando os procedimentos utilizados na obtenção de resultados dos ensaios realizados para determinação de teor de fósforo.

4. CONCLUSÕES

O limitante da utilização de membrana polimérica para ultrafiltração em óleo bruto (puro) é a retenção de fosfolipídio de 25%, que é bem inferior ao encontrado quando se realiza ultrafiltração em miscela, sendo necessário, provavelmente realizar ultrafiltrações em série para se alcançar residuais baixos de fósforo no óleo degomado. Para esta aplicação com intenção de se obter fluxos aceitáveis, da ordem de $38 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$, seria necessário operar a pressões de 8 bar. Estudos posteriores considerando o uso de membranas de poros menores ou adição de água devem ser considerados para aumentar retenção de fosfolipídios e estudos adicionais são justificáveis com ultrafiltração tangencial em unidade piloto com capacidade de operação em pressões maiores.

A filtração de óleo pré-tratado apresentou uma remoção quase completa de fosfolipídios, porém, não foi observado acréscimo de fluxo de permeado que justifique o uso da técnica, quando comparada às outras estudadas. Além de apresentar fluxos baixos, o princípio desta técnica é baseado na adição de químicos contrariando as

necessidades de mercado atuais por processos de menor custo e baixa geração de poluentes.

A membrana PVDF 30 kDa foi a que apresentou melhor desempenho tanto em ultrafiltração de óleo bruto quanto de miscela, além de ser uma membrana comercializada seca, o que facilita manuseio e condicionamento economizando tempo e solvente. Na ultrafiltração de miscela em sistema semi-tangencial foi encontrado fluxo de $36 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $R_c = 86\%$ para $F_c = 1,34$. A ultrafiltração tangencial em miscela mostrou-se eficiente na degomagem, com altos fluxos na faixa de $101 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $R_c = 97\%$ para um $F_c = 1,34$. Proporcionando um residual de fósforo no óleo degomado de cerca de 13 mg kg^{-1} , uma retenção muito maior que as alcançadas através de processos convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5^{ed}, Champaign, 2002
- ARAKI, M. S. **Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto**. 152p. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- BRINCK J.; JÖNSSON, A.S.; JÖNSSON, B.; LINDAU, J.. Influence of pH on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid. **Journal of Membrane Science**. v. 164, p. 187 – 194, 2000.
- CHERYAN, M.. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1998. 526p
- CHERYAN, M.. Membrane Technology in the vegetable oil industry. **Membrane Technology**. February, 2005. p.5-7
- COUTINHO, C. M.. **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol**. Campinas, 2008. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GUPTA, A. K. S.. **Processing for refining crude glyceride oils by membrane filtration**. U.S. Patent 4.062.882, Dezembro,1977.
- GUPTA, R; MURALIDHARA, H. S.. **Interfacial challenges in the food industry: a review**. Trends in Food Science & Technology. v. 12, p. 382-391, 2001
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R.. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 2006, p1-181
- HAFIDI, A.; PIOCH, D.; TEYSSIER, M. L; AJANA H.. Influence of oil conditioning on the permeate flux and cake properties during microfiltration of lampante olive oil. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**. V. 106, p. 152-159, 2004.
- HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA H.. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 203-212, 2005
- HANCER, M.; PATIST, A.; KEAN R. T.; MURALIDHARA, H. S. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and engineering Aspects**. v. 202, p. 31-41, 2002

HASEGAWA, F.. **Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho**. Campinas, 2000. 76 p. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

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

KORIS, A.; MARKI, E.. Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipids removal). **Desalination**. Amsterdam, v.200, p 537 – 539, 2006.

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

KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; LUSAS E. W.. **Membrane processing of crude vegetable oils: Laboratory- scale membrane degumming, refining and bleaching**. In: Erickson D. R. Ed. Proceedings of Edible Fats and Oils- Basic Principles and Modern practices. American Oil Chemists' Society, 182-188, 1989.

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

MANJULA, S; SUBRAMANIAN R.. Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying and decolorizing edible oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p 569-592, 2006.

MOURA, J. M. L. N.. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. 82p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MOURA, J. M. L. N. GONÇALVES, L. A. G; PETRUS, J. C. C.; VIOTTO, L. A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.70, p. 473-478, 2005

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

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M.. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **J. Chem. Technol. Biotechnology**. V. 79, p. 148-152, 2004

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine**. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen- Mühlen- Werke, Augsburg (1988), p. 61.

PORTER M. C., **Ultrafiltration. In: Handbook of industrial membrane technology.** Westwood, New Jersey: Ed. PORTER, M. E. Noyes Publication, 1990

PIOCH, D.; LARGUEZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA H., ROUVIERE, J.. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Ind. Crop. Prod.** V. 7, p. 83-89, 1998.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M. ; MCDONALD, B. E. Canola oil. **In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil and fat products.** 6Th ed, New York, John Wiley & Sons Inc., 2005, v. 2, cap. 2, p. 61-121.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CACERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais.** B. CEPPA, v. 23, p 1 – 22, 2005

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN,R.. Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of Food Engineering**, n74, p. 529 – 535, 2006

SHAHIDI F. – Rapeseed and canola: global production and distribution. **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology.** Edited by Fereidoon Shahidi, Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

SHAHIDI, F. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products.** Edited by Fereidoon Shahidi, 6 th ed, New York, v.2, 2005.

SOUZA, M. P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração.** 81p. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Membrane process for premium quality expeller pressed vegetable oils. **Food Research International.** V. 31, p587-593, 1998b.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI H. NAKAJIMA M.; ICHIKAWA S.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Rejection of Carotenoids in Oil Systems by a Nonporous Polymeric Composite Membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, P. 803-807, 2001 a.

SUBRAMANIAN, R.; ICHIKAWA S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. lipid Sci. Technol.** V. 103, p. 93-97, 2001 b.

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

CAPÍTULO 3

**ABORDAGEM DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA EM DEGOMAGEM
DE MISCELA DE ÓLEO DE CANOLA ATRAVÉS DE
ULTRAFILTRAÇÃO COM MEMBRANA DE PVDF 30 kDa**

**ABORDAGEM DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA EM DEGOMAGEM
DE MISCELA DE ÓLEO DE CANOLA ATRAVÉS DE ULTRAFILTRAÇÃO
COM MEMBRANA DE PVDF30 kDa**

RESUMO

Impurezas tais como fosfolipídios precisam ser removidos do óleo bruto de canola, pois comprometem a qualidade do óleo final. Processos de separação por membranas têm sido estudados como substitutos dos processos convencionais de refino de óleo, por se apresentar como ferramenta promissora devido ao baixo consumo de energia, operações em temperaturas mais amenas, não requisitar adição de insumos e ainda preserva nutrientes e compostos minoritários termo- sensíveis.

A metodologia de planejamento experimental associado à análise de superfície de resposta foi empregada neste estudo para avaliar efeito da pressão (bar) e a velocidade tangencial (m/s) no fluxo de permeado ($L m^{-2} h^{-1}$) e a retenção (%) de fosfolipídios (variáveis dependentes).

Ultrafiltrações com membrana polimérica PVDF30 kDa em miscela de óleo em hexano 30% (m/m) a 40°C foram realizadas em escala piloto totalizando 12 experimentos. A partir do tratamento matemático foi possível determinar modelos com coeficientes de correlação, R^2 de 0,96 e 0,91 para o fluxo e a retenção de fosfolipídio, respectivamente. Foi possível ainda determinar as condições ótimas de operação dentro a faixa de parâmetros estudados de 0,6 a 2,0 bar de pressão e velocidade tangencial variando de 1,16 a 4,86 $m s^{-1}$, para alcançar os maiores fluxos e retenções dentro dos parâmetros estudados.

**A SURFACE RESPONSE APPROACH TO CANOLA CRUDE OIL
DEGUMMING BY POLYMERIC MEMBRANE (PVDF 30 kDa) ULTRAFILTRATION**

ABSTRACT

Impurities such as phospholipids must be removed from crude canola oil because they can compromise the quality of refined oil. Membrane separation processes have been studied as substitutes to conventional refining process since it is a simple and promising tool due to lower energy consumption, operations at low temperature, no addition of chemicals and no destruction of nutrients and thermal sensitive minors compounds.

A design experiment methodology associated to response surface analysis was employed on this study in order to evaluate pressure (bar) and tangential velocity (m s^{-1}) influence on the dependent variable: permeate flux ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$) and retention (%).

Ultrafiltration using polymeric membrane PVDF 30kDa on miscella (oil + hexane) 30% (m/m) of, 40°C was performed at pilot unit completing 12 experiments. Based on mathematics treatment it was possible to determine models with correlation coefficient as $R^2 = 0.96$ and 0.91 for flux and retention respectively. It was possible an optimization of processes parameters among those studied 0.6 – 2.0 bar and 1.16 – 4.86 m s^{-1} tangential velocity in order to reach higher flux and retention.

1. INTRODUÇÃO

Óleo de canola é obtido através da prensagem do grão com posterior extração de óleo residual da torta por solvente, formando uma mistura de óleo e hexano denominada miscela. Após evaporação do solvente presente na miscela, se obtém o óleo bruto que contém impurezas que precisam ser removidas em várias etapas de refino, pois comprometem a qualidade do óleo final. A primeira etapa é a de degomagem que tem como função principal a remoção de fosfolipídios que são emulsificantes naturais e escurecem o óleo quando submetido à desodorização em altas temperaturas (PRZYBYLSKI et al, 2005).

Processos convencionais de degomagem envolvem a adição de água para ocorrer a precipitação por hidratação e posterior separação por centrifugação (SUBRAMANIAN et al, 1998; CHERYAN, 2005). De acordo com Indira e colaboradores (2000), a eficiência da degomagem é influenciada pela quantidade de água adicionada, velocidade de agitação, temperatura e tempo de reação. Na degomagem clássica o óleo é aquecido a aproximadamente 80 °C com adição de cerca de 2% de água sob agitação por 30min e separam-se os fosfolipídios por centrifugação resultando de 100 a 200 mg kg⁻¹ no óleo degomado. Neste tipo de degomagem os fosfolipídios não hidratáveis não são retirados, portanto, sendo necessária a adição de ácidos tipo fosfórico ou cítrico para se alcançar teores de até 50 mg kg⁻¹ no degomado final (PRZYBYLSKI et al, 2005).

Processos de separação por membranas têm sido estudados como substitutos dos processos convencionais de refino de óleo, por ser uma simples e promissora ferramenta devido ao baixo consumo de energia, operações em temperaturas mais amenas, não requisitar adição de insumos e ainda por preservar nutrientes e compostos minoritários termo-sensíveis (SUBRAMANIAN et al, 1998).

Degomagem por membrana pode ser realizada utilizando-se a miscela, na qual fosfolipídios, por serem moléculas com anfótero, formam micelas reversas, quando em sistema apolar, peso molecular excedendo 20 kDa e tamanho de 20 a 200 nm, podendo ser separadas por exclusão de tamanho, conforme na Figura 1, (CHERYAN, 2005). Nesta aplicação uma corrente rica em fosfolipídio é formada denominada retentado e

outra pobre neste mesmo composto denominado permeado. O fluxo (J) é definido como quantidade de permeado obtida por área de permeação da membrana em um determinado tempo e a retenção (R_c) é calculada como quantidade de fosfolipídios removida da alimentação em relação à concentração inicial.

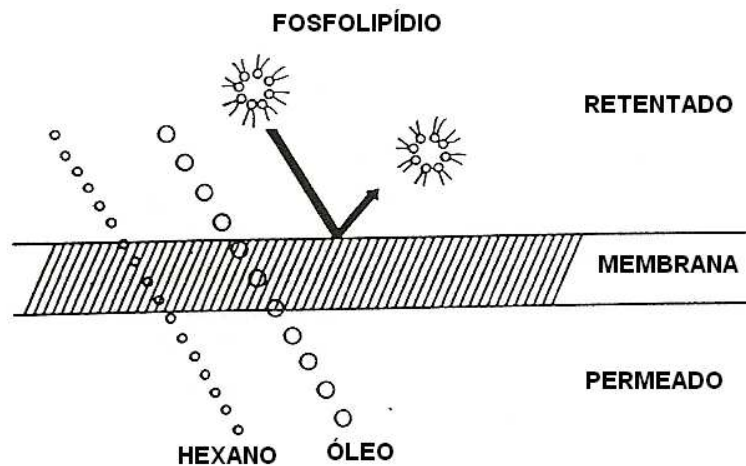


Figura 1- Sistema de ultrafiltração em miscela de óleo de canola. Fonte: Adaptação Iwama (1987).

Vários pesquisadores têm observado retenções acima de 90% de fosfolipídios em temperaturas de até 50°C por ultrafiltração em membrana, sendo que estes valores normalmente não são praticados em processos convencionais de degomagem. Apesar das altas retenções observadas demonstrando o uso apropriado das membranas poliméricas para este fim, estudos adicionais são justificáveis com intuito de determinar fluxos ainda mais viáveis comercialmente e ainda de buscar a aplicação ainda não estudada, deste processo em outros óleos vegetais.

Muitos são os fatores que exercem influência no fluxo de permeado, além das características relacionadas especificamente à escolha da membrana. Além de características tais como tamanho de poro, material, carga da superfície, hidrofobicidade / hidrofiliicidade, também o regime de escoamento e parâmetros de processos influenciam o fluxo de permeado.

Na filtração tangencial a solução escoia paralelamente à superfície da membrana e neste caso o acúmulo de material na superfície da membrana fica limitado, induzindo

a um regime de transferência de massa onde o fluxo pode permanecer constante com o tempo ao contrário da filtração convencional onde ocorre queda de fluxo continuamente com o tempo devido à formação de uma torta de filtração provocando uma resistência adicional à transferência de massa (CHERYAN, 1998; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Kim e colaboradores (2002) em seus trabalhos com miscela de óleo de soja em várias concentrações demonstraram a influência diretamente proporcional da pressão, temperatura e velocidade de agitação e ainda comprovaram a influência inversamente proporcional da concentração da miscela no fluxo de permeado. A velocidade de agitação pôde ser relacionada com velocidade tangencial de escoamento do fluido ocasionando uma redução na camada depositada na superfície da membrana. Em estudos prévios de Iwana (1987), confirmados por Kim e colaboradores (2002) não foram verificados acréscimos significativos de fluxos em miscela 30% de óleo de soja quando se passou de 40°C para 50°C.

A partir dessas considerações acima e das conclusões obtidas no Capítulo 2 desta dissertação, um estudo da avaliação da influência da pressão e velocidade tangencial de escoamento no fluxo e retenção de fosfolípido, em módulo piloto foi realizado para a aplicação da membrana PVDF 30 kDa na degomagem do óleo bruto de canola. Para este estudo foram fixadas as variáveis: temperatura de 40°C e concentração de miscela em 30% por ser a usualmente obtida diretamente da extração em indústrias de óleos.

Foi escolhida para este estudo a metodologia do planejamento experimental associado à análise de superfície de resposta. Com isto, ao contrário da metodologia investigativa, foi reduzido o número de experimentos e conseqüentemente o tempo, custo final além de permitir uma melhor qualidade de informação através de um delineamento composto central rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Neste estudo foram obtidas superfícies de resposta e modelos matemáticos de previsão de fluxo de permeado e retenção de fosfolípidios como variáveis dependentes.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Membrana

Todos os ensaios foram realizados com membrana polimérica plana, PVDF 30 kDa fabricada pela GEWaters, com propriedade hidrofóbica.

As membranas foram cortadas manualmente em formato retangular de 25 x 5 cm e considerando a área do suporte da membrana e a da vedação, perfazem uma área de permeação de 0,01 m². Cada ensaio foi realizado com uma nova membrana, portanto sem ser reutilizada.

Um pré-tratamento da membrana com o solvente de trabalho foi efetivado para evitar o colapso de seus poros quando sob o efeito da pressão, além de proporcionar aumento no fluxo de permeado. As membranas foram previamente condicionadas em hexano puro por 24h.

2.2 Alimentação

Para o preparo da miscela foi utilizado óleo bruto de canola e hexano. O óleo bruto foi fornecido pela empresa Cocamar (Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuária de Maringá LTDA) – Maringá – PR, obtido pela mistura do óleo extraído por prensagem com o extraído por hexano, resultando em um óleo com teor de fósforo de 405 mg kg⁻¹. Foi utilizado hexano comercial padrão analítico da marca Synth, com densidade de 0,6594 g mL⁻¹ e Ponto de Ebulição de 68,7°C.

A amostra total de óleo bruto recebida foi aquecida e homogeneizada através de agitador mecânico de hastes e pás rotativas e divididas em frascos menores de 5 L para facilitar o manuseio.

A miscela de 30% de óleo bruto de canola em 70% de hexano (m/m) foi preparada através da pesagem à temperatura ambiente de cada um dos componentes em separado e depois misturados, homogeneizados e acondicionados em frascos, com tampa, apropriados para estocagem para evitar evaporação de hexano. Foram preparados para atender a todos os ensaios 40 L de miscela.

2.3 Equipamentos

2.3.1 Equipamentos utilizados na ultrafiltração em módulo em escala piloto

- Módulo de ultrafiltração tangencial de escala piloto de ~ 20 L da marca Netzsch (Figura 2), composto por suporte da membrana polimérica plana em aço inoxidável em formato retangular de 25 x 5,0 cm e área de permeação de 0,01m², pressão transmembrana de até 3 bar. Acessórios: bomba de lóbulo com deslocamento positivo com acionamento elétrico do valor de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, rotâmetro (400 a 5000 L h⁻¹) calibrado para miscela (óleo de soja + hexano) a 30°C, marca GEMÜ; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; termopar, com faixa de detecção entre -50°C e 1230°C, marca INSTRUTHERM, modelo TH070, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado, banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de ±0,1°C marca MGW LAUDA, modelo C20.
- Balança digital, marca MARTE, com capacidade para 20 kg e precisão 0,001kg
- Cronômetro digital marca AQUA com precisão de 0,01 s

2.3.2 Equipamentos utilizados para as determinações analíticas

- Mufla marca HERAUS, temperatura de até 1300°C
- Rotoevaporador marca FISATOM
- Estufa Marca NOVA ÉTICA com controle digital e termômetro INCOTERM
- Balança analítica marca OHAUS, modelo Adventurer, capacidade de 200g e precisão de 0,0001g
- Aquecedor marca IKA WECK, modelo RCT
- Espectrofotômetro UV / visível, marca PERKIN ELMER, modelo Lambda 20
- Micro viscosímetro automático, marca ANTON PAAR, modelo DMA4500

2.4 Métodos

2.4.1 Delineamento

Um teste preliminar de ultrafiltração de miscela foi realizado para encontrar a máxima vazão possível de ser obtida na unidade de ultrafiltração em função da pressão transmembrana empregada. Pressões variando de 0,4 a 3,0 bar foram testadas e para cada pressão foi determinada a máxima vazão obtida, sendo que foram observadas vazões de 400 a 3600 L h⁻¹, conforme a pressão empregada.

Devido aos testes preliminares apresentados no capítulo 2, onde foi observada uma melhor retenção de fosfolípido para a membrana PVDF 30 kDa em baixas pressões, foi escolhido um planejamento que favoreceu pressões mais baixas e velocidades mais altas.

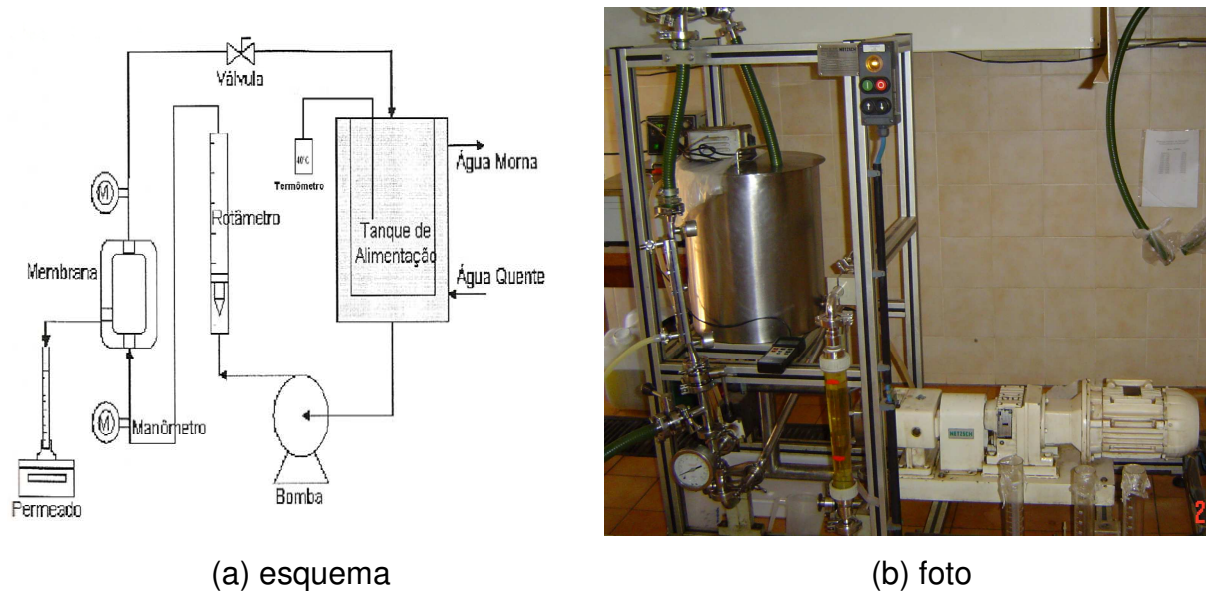


Figura 2 – Módulo de Ultrafiltração em escala piloto.

Para o cálculo da velocidade foi utilizada a Equação 1, onde V é a vazão volumétrica, v é a velocidade tangencial de escoamento ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) e A_t é a área da seção transversal de 40 x 3 mm ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$).

$$V \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = A_t \cdot v \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação (1)}$$

Os níveis e as variáveis utilizados neste planejamento estão apresentados na Tabela 1. Foi utilizado um DCCR para 2 variáveis, $\alpha = 2$, portanto $2^2 + 4 \text{ pc} + 4 \text{ axiais}$ perfazendo um total de 12 experimentos.

Tabela 1 – Matriz do delineamento DCCR para 2 variáveis

Ensaio	p (x1)	v (x2)	P (X1) bar	V (X2) m/s
1	-1	-1	0,6	1,62
2	1	-1	1,8	1,62
3	-1	1	0,6	4,40
4	1	1	1,8	4,40
5	-1,41	0	0,4	3,01
6	1,41	0	2	3,01
7	0	-1,41	1,2	1,16
8	0	1,41	1,2	4,86
9	0	0	1,2	3,01
10	0	0	1,2	3,01
11	0	0	1,2	3,01
12	0	0	1,2	3,01

Abreviações: p (x1) – níveis codificados para variável pressão; v(x2) - níveis codificados para variável velocidade tangencial; P (X1) – valores reais de pressão em bar; V (X2)– valores reais de velocidade tangencial em m/s.

2.4.2 Ultrafiltração em unidade piloto

Antes da permeação de miscela, as membranas permearam hexano puro nas mesmas condições de pressão e velocidade tangencial do experimento. A intenção foi de determinar de fluxo de hexano puro (J_h) com membrana limpa.

Na unidade de ultrafiltração de miscela, o tanque foi alimentado com 15 L de miscela e foi aguardado o tempo necessário a fim de estabilizar a temperatura da massa alimentada em 40°C. A bomba foi acionada e antes de se abrir a válvula de permeação foi ajustada a condição de pressão transmembrana e velocidade tangencial de trabalho. Foi possível alcançar a pressão e a velocidade tangencial desejada através do fechamento da válvula tipo diafragma e do ajuste do inversor de frequência da

bomba. O permeado foi recolhido em proveta graduada, tomando-se o cuidado para envolver a parte superior da proveta com filme PVC para evitar perda de hexano por evaporação.

A partir da saída da primeira gota de permeado foi acionado cronômetro e anotado o volume acumulado em função do tempo até se obter o Fc desejado, calculado de acordo com a Equação 2. Foi adotado para estes ensaios um Fc= 1,11.

Após filtração de miscela foi realizada a limpeza da membrana nas mesmas condições de pressão, velocidade tangencial e temperatura do experimento. Inicialmente foi retirada toda a miscela do sistema e foi inserido hexano limpo. A válvula que permite permeação pela membrana foi fechada e acionada a bomba para recirculação onde os primeiros 3 litros de hexano foram retirados do sistema. Com este procedimento foi retirada a maior parte do material depositado sobre a membrana. A válvula de saída de permeado foi aberta e foi medido o fluxo novamente (J_h^*). Em seguida continuou-se a recirculação de hexano puro permitindo permeação pela membrana por 30min e depois foi realizada nova medição de fluxo para avaliar a eficiência de limpeza através da porcentagem de recuperação do fluxo inicial de hexano (Crfi).

A pressão transmembrana (PTM) foi determinada através da Equação 3 onde P_i e P_s são as pressões (bar) lidas nos manômetros inferior e superior respectivamente localizados na entrada e saída de fluxo da membrana. O fluxo de permeado é calculado de acordo com a Equação 4 que expressa o volume de permeado que atravessa a área de permeação da membrana em um determinado tempo.

$$Fc = \text{massa alimentação} / \text{massa do retentado} \quad \text{Equação (2)}$$

$$PTM = (P_i + P_s) / 2 \quad \text{Equação (3)}$$

$$J_{ac} = \text{volume de permeado (L)} / \text{área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{tempo (h)} \quad \text{Equação (4)}$$

Após término de cada experimento foi retirada uma alíquota de cerca de 80 mL do permeado para realização de análise de teor de fósforo e o restante foi incorporado

ao retentado que era armazenado juntamente com os 25 L restante de miscela perfazendo o total de ~ 40 litros de miscela preparada para este fim.

2.4.3 Medições das resistências ao fluxo de permeado

O modelo de resistência em série foi aplicado para avaliação dos processos onde o fluxo de permeado de acordo com Kim et al, (2002) é dado por:

$$J = \Delta P / \mu * Rt \quad \text{Equação (5)}$$

Onde J é o fluxo permeado de miscela em $m^3 * s^{-1}$, ΔP é a diferença de pressão transmembrana em kPa, μ é a viscosidade da miscela em Pa*s e Rt é a resistência total dada em m^{-1} . Para este estudo a resistência total é dada por:

$$Rt = Rm + Rp + Rf \quad \text{Equação (6)}$$

Onde Rm é a resistência da membrana limpa, Rp é a resistência da camada polarizada e Rf é a resistência devido à incrustação “fouling”. Rm foi calculada a partir de permeação de hexano puro com a membrana limpa dada pela Equação 7.

$$J_h = \Delta P / \mu_h * Rm \quad \text{Equação (7)}$$

Onde μ_h é a viscosidade do hexano puro em Pa*s

A resistência total foi calculada através da Equação 5, a partir do último valor de fluxo de permeado calculado para um $Fc=1,11$ em cada um dos ensaios.

A resistência devido à incrustação foi calculada, conforme Equação 8, após a remoção da camada polarizada e medição do fluxo (J_h^*) nos primeiros instantes da ultrafiltração. A resistência devido à camada polarizada (Rp) foi calculada por diferença através da (Equação 6).

$$J_h^* = \Delta P / \mu_h^* (R_m + R_f) \quad \text{Equação (8)}$$

Para os cálculos foi adotado valor de viscosidade de hexano encontrado em literatura de 0,33 cP a 40°C (PERRY e CHILTON, 1986). A análise de viscosidade de miscela foi realizada em viscosímetro automático a 40°C.

2.4.4 Métodos analíticos

- Quantificação de teor de fósforo

As amostras de permeados foram levadas previamente ao rotoevaporador para retirada do hexano antes de serem encaminhadas para análise. As análises de fósforo foram realizadas de acordo com o método Ca 12-55 da AOCS em triplicata.

Para maior confiabilidade nos resultados, uma amostra padrão de óleo bruto denominada “check” com resultado conhecido de teor de fósforo, através de teste interlaboratorial foi analisada, em triplicata, usando-se o mesmo método, reagentes e equipamento que as outras amostras estudadas.

Os dados de coeficiente de retenção foram calculados de acordo com a Equação 5 onde C_{al} e C_{per} são os teores de fosfolipídios na alimentação e permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração (F_c). De acordo com o método Ca 12-55 da AOCS, a relação entre fosfolipídios e teor de fósforo é dada por: % Fosfolipídios = % Fósforo * 30.

$$\%R = [(C_{al} - C_{per}) \times 100] / C_{al} \quad \text{Equação (5)}$$

Os cálculos de retenção de fosfolipídio foram realizados assumindo que seu valor inicial era constante em cada uma das séries experimentais.

- Quantificação de teor de óleo em miscela

Para se checar o preparo de miscela foi realizado um teste que consistiu em pesar inicialmente uma amostra de miscela tomando cuidado para não perder hexano, levou-se a amostra a um rotoevaporador para retirada de hexano e depois da retirada do

residual do solvente em estufa a 100° C por 2 horas, realizou-se a pesagem do óleo restante e os cálculos devidos.

2.4.5 Análise Estatística

O software Statistica 5.0 foi utilizado para a análise estatística dos resultados pelos gráficos, variância ANOVA e p-level, com nível de significância 90%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Matriz do delineamento e respostas obtidas.

Para o mesmo delineamento além das respostas de fluxo de permeado e coeficiente de retenção é apresentado também o coeficiente de recuperação de fluxo inicial de hexano puro após limpeza da membrana (Tabela2).

Tabela 2 – Matriz resposta do delineamento DCCR para 2 variáveis

Ensaio	p (x1)	v (x2)	P (bar)	V (m/s)	J (L m ⁻² h ⁻¹)	R (%)	Crfi (%)
1	-1	-1	0,6	1,62	83	71	82
2	1	-1	1,8	1,62	141	90	94
3	-1	1	0,6	4,40	108	78	87
4	1	1	1,8	4,40	170	88	90
5	-1,41	0	0,4	3,01	92	69	74
6	1,41	0	2	3,01	187	80	83
7	0	-1,41	1,2	1,16	110	82	82
8	0	1,41	1,2	4,86	145	85	61
9	0	0	1,2	3,01	130	84	91
10	0	0	1,2	3,01	140	87	89
11	0	0	1,2	3,01	131	88	90
12	0	0	1,2	3,01	135	86	89

Abreviações: J – fluxo de permeado; R – coeficiente de retenção de fosfolipídios; Crfi - coeficiente de recuperação do fluxo inicial da membrana; p (x1) – níveis codificados para variável pressão; v (x2)-níveis codificados para variável velocidade tangencial; P – valores reais de pressão em bar; V – valores reais de velocidade tangencial em m/s.

Na Figura 3, são apresentadas as curvas de fluxo de permeado em função do tempo de permeação para o $F_c = 1,11$. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, sendo apresentada na legenda da Figura 3 a ordem de realização destes ensaios.

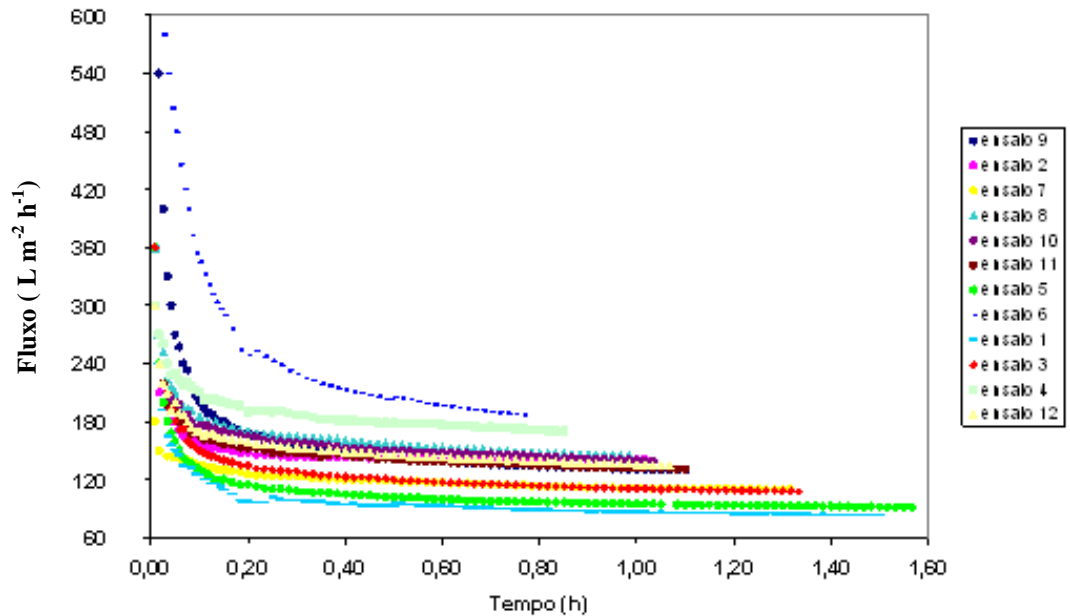


Figura 3 - Acompanhamento de fluxo de permeado para os ensaios do DCCR; Os ensaios estão apresentados, na legenda, na ordem em que foram realizados.

3.2 Modelo matemático para fluxo

Através dos dados obtidos na Tabela 2 foi possível encontrar os coeficientes da regressão para a resposta de Fluxo (Y_1), apresentados na Tabela 3.

Foram considerados significativos os parâmetros da Tabela 3 com p – valores menores que 10% ($p < 0,1$). Assim para um nível de significância de 90% foi observado como estatisticamente não significativas o termo quadrático da pressão e a interação da pressão e a velocidade, conforme também evidenciado pela Figura 4.

Tabela 3 – Coeficientes de regressão para a resposta Y1 (%)

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (5)	p - valor	Lim. Conf. -90%	Lim. Conf. +90%
Média	134,02	3,02	44,41	<0,0001	128,16	139,89
x1 (L)	31,84	2,14	14,90	<0,0001	27,69	35,99
x1 (Q)	0,74	2,40	0,31	0,77	-3,91	5,40
x2 (L)	12,96	2,14	6,06	<0,0001	8,80	17,11
x2 (Q)	-5,29	2,40	-2,21	0,07	-9,95	-0,64
x1 x2	1,00	3,02	0,33	0,75	-4,86	6,86

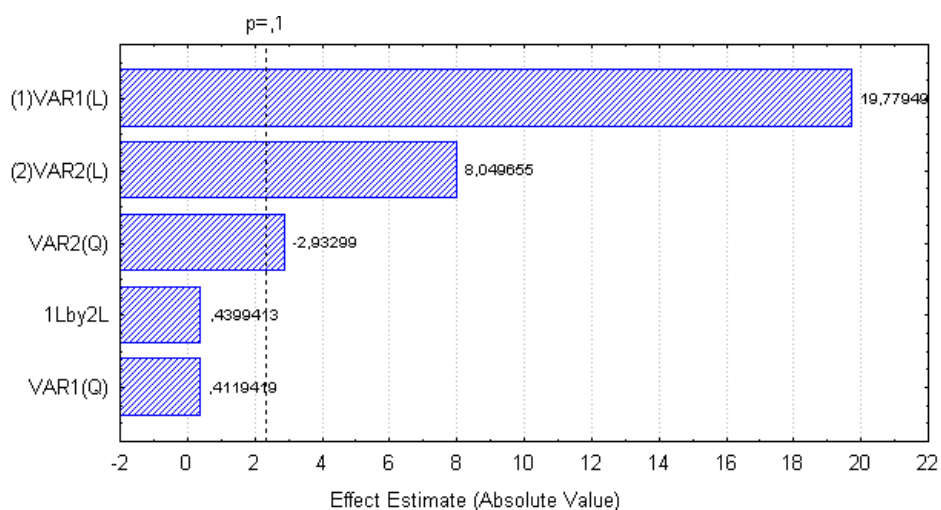


Figura 4 – Diagrama de Pareto para resposta Y1, onde o gráfico representa o t calculado (efeito/erro padrão)

Desconsiderando-se as variáveis estatisticamente não significativas foi elaborado o modelo com as variáveis da pressão (x1) e velocidade tangencial (x2) codificadas conforme descrito abaixo com $R^2 = 0,98$.

$$Y1 = 134,02 + 31,84 x1 + 12,96 x2 - 5,29 (x2)^2$$

Os termos estatisticamente não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – ANOVA para Fluxo de permeado

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc
Regressão	9619,87	3	3206,62	113,4
Resíduos	226,13	8	28,27	
Total	9846,00	11	895,09	

% Variação explicada (R^2) = 97,78; $F_{0,1; 3; 8} = 2,92$

O F_{calc} para a regressão de 113,4 foi comparado com o encontrado na tabela de pontos de porcentagem da distribuição F, 10% = 2,92 (RODRIGUES e IEMMA, 2005), sendo, portanto o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, altamente significativo e ainda sustentado pelo fato de $R^2 = 0,98$, foi considerado que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

A relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente é apresentada na Figura 4. Os desvios relativos entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente são apresentados na Figura 5. A superfície de resposta e as curvas de contorno são apresentadas na Figura 6.

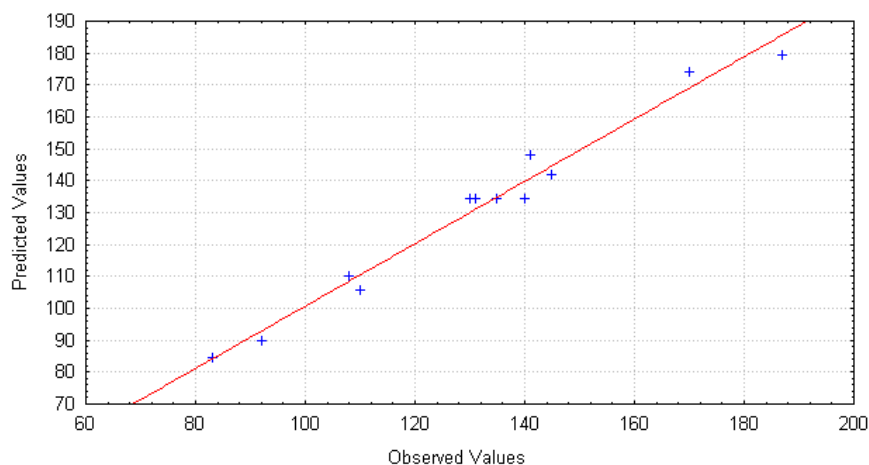


Figura 4 – Valores observados versus previstos para resposta de fluxo

Os desvios apresentados, na Figura 5, são menores que 5%,

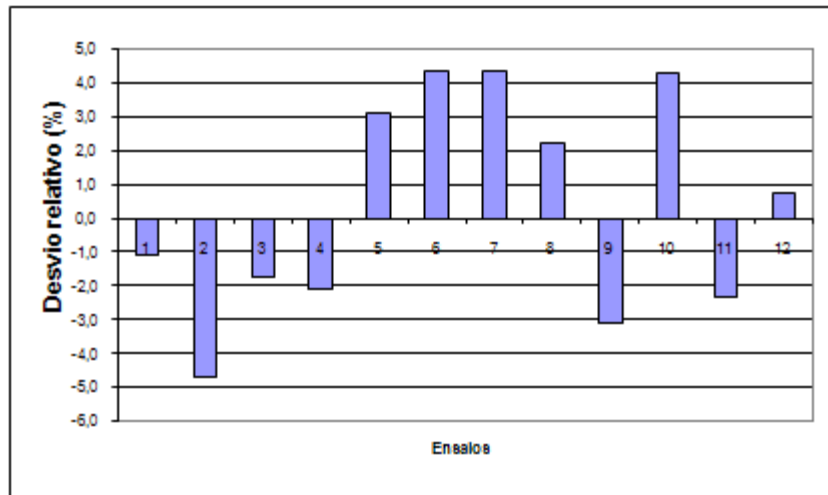


Figura 5 – Desvios relativos entre previsto pelo modelo e o observado para a resposta de fluxo

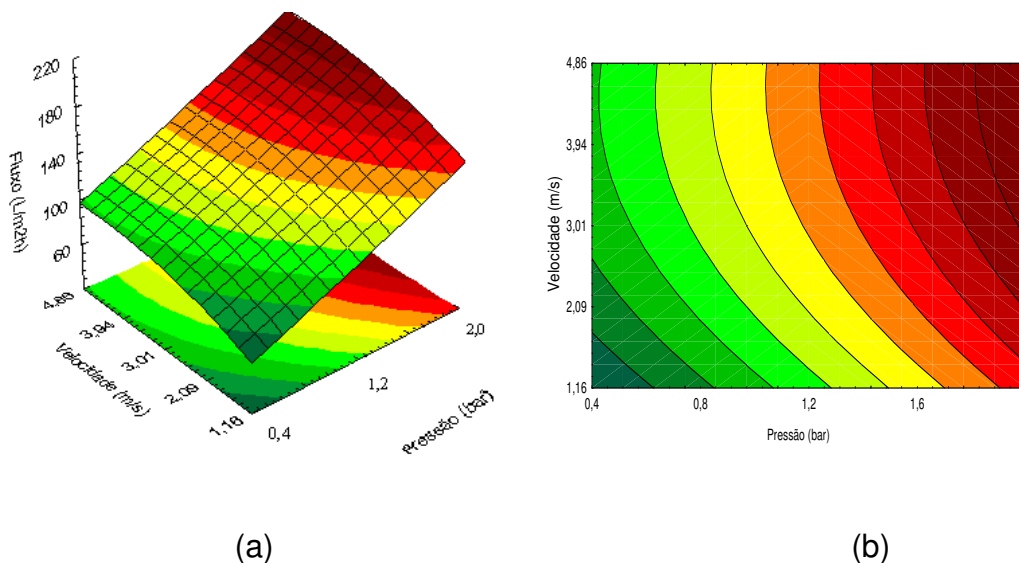


Figura 6 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para fluxo de permeado

Pela análise da superfície de resposta, Figura 6 (a) é possível observar que quanto maior a pressão e a velocidade, maior será a resposta do fluxo de permeado. Não foi possível verificar uma inflexão da curva, portanto os maiores fluxos são obtidos em velocidades acima de $3,01 \text{ m s}^{-1}$ e pressões acima de $1,9 \text{ bar}$ de acordo com curva de contorno (Figura 6 (b)).

3.3 Modelo Matemático para Retenção de fosfolipídio

Através dos dados obtidos na Tabela 2 foi possível encontrar os coeficientes da regressão para a resposta de Retenção (Y2), apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficientes de regressão para a resposta Y2 (%)

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (5)	p - valor	Lim. Conf. -90%	Lim. Conf. +90%
Média	86,24	0,85	101,00	< 0,0001	84,23	88,25
x1 (L)	5,58	0,60	9,23	0,003	4,16	7,00
x1 (Q)	-5,20	0,68	-7,68	0,005	-6,80	-3,61
x2 (L)	1,16	0,60	1,91	0,152	-0,27	2,58
x2 (Q)	-0,68	0,68	-1,00	0,392	-2,27	0,92
x1 x2	-2,25	0,85	-2,63	0,078	-4,26	-0,24

Para um nível de significância de 90% foi observado como estatisticamente não significativas os termos linear e quadrático da velocidade. Porém se estes termos forem incorporados aos resíduos o coeficiente de correlação de $R^2 = 0,91$ passa a $R^2 = 0,88$, portanto para esta resposta será estudado o modelo completo. O modelo codificado para Y2, mantendo-se então todos os termos é apresentado abaixo.

$$Y2 = 86,24 + 5,58 * x1 - 5,20 * (x1)^2 + 1,16 * x2 - 0,68 * (x2)^2 - 2,25 x1 * x2$$

O cálculo da ANOVA para o modelo de Y2, contendo todos os termos é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – ANOVA para Retenção de fosfolipídio

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc
Regressão	451,97	5	90,39	11,6
Resíduos	46,70	6	7,78	
Total	498,67	11	45,33	

% Variação explicada (R^2) = 90,64 ; $F_{0,1;5;6} = 3,11$

O F_{calc} para a regressão de 11,6 foi comparado com o encontrado na tabela de pontos de porcentagem da distribuição F_{tab} , 10% = 3,11 (RODRIGUES e IEMMA, 2005) sendo, portanto o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ e ainda sustentado pelo fato de $R^2 = 0,91$, foi considerado que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

A relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente é apresentada na Figura 7. Os desvios relativos entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente são apresentados na Figura 8.

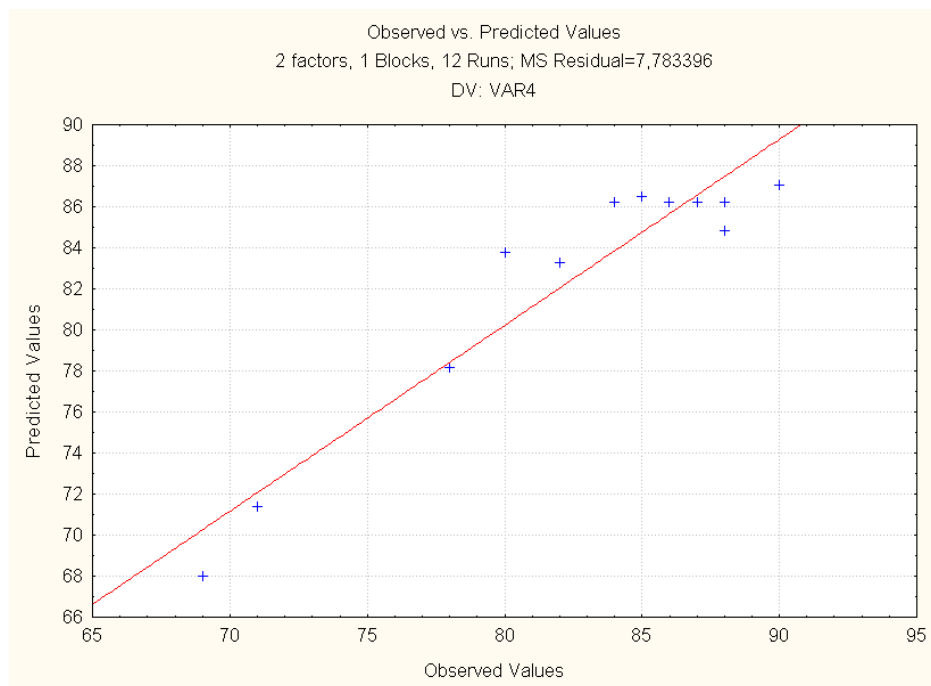


Figura 7 – Valores observados versus previstos para retenção

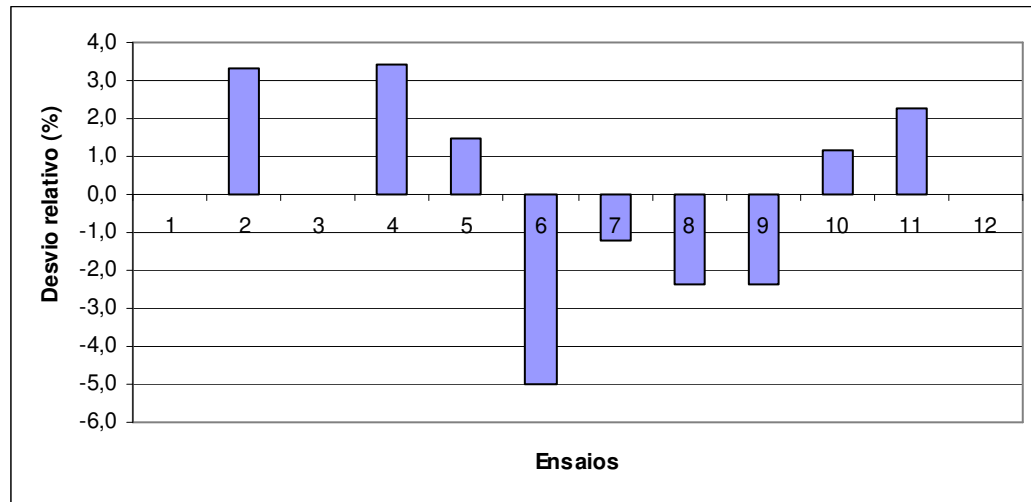
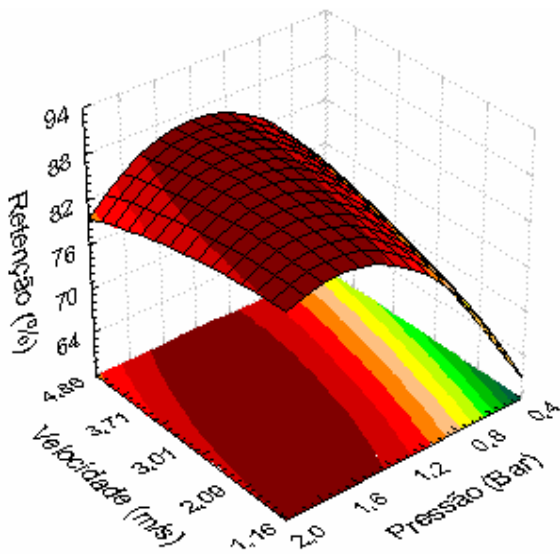


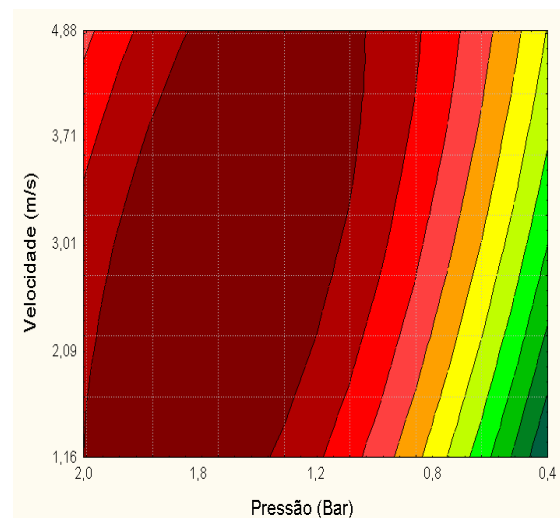
Figura 8 – Desvios relativos entre previsto pelo modelo e o real para retenção

Os desvios apresentados entre os valores preditos pelo modelo e os observados na Figura 8 são baixos, menores que 5%, sendo que o maior desvio ocorre nas condições extremas do planejamento no ponto (+1,41; 0), ensaio 6.

A superfície de resposta e as curvas de contorno são apresentadas na Figura 9.



(a)



(b)

Figura 9 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) para retenção de fosfolípidios.

Foi possível observar o ponto de inflexão da curva de resposta (Figura 9 (a)), onde as melhores condições para uma máxima retenção de fosfolipídio são delimitadas pela área mais escura da superfície. Através da Figura 9 (b) é possível observar que em pressões altas, acima de 1,9 bar aliadas a velocidades acima de 2,09 m.s⁻¹ ocorre queda da retenção.

3.4. Modelo matemático para a recuperação da membrana

Através dos dados obtidos na Tabela 2 foi possível encontrar os coeficientes da regressão e ANOVA para a resposta de Crfi (Y3), apresentados na Tabela 7 e 8 respectivamente.

Tabela 7 – Coeficientes de regressão para a resposta Y3 (%)

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t (5)	p - valor	Lim. Conf. -95%	Lim. Conf. +95%
Média	89,71	4,45	20,16	<0,0001	81,06	98,36
x1 (L)	3,47	3,15	1,10	0,31	-2,65	9,59
x1 (Q)	-2,28	3,53	-0,65	0,54	-9,15	4,58
x2 (L)	-3,59	3,15	-1,14	0,30	-9,71	2,54
x2 (Q)	-5,81	3,53	-1,64	0,15	-12,67	1,06
x1 x2	-2,25	4,45	-0,51	0,63	-10,90	6,04

Para um nível de significância de 95% foi observado que nenhum termo, exceto a média, foi estatisticamente significativo. Porém, por se tratar de um trabalho exploratório foi realizada a ANOVA apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – ANOVA para a resposta Y3 (%)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc
Regressão	447,14	5	89,43	1,1
Resíduos	477,23	6	79,54	
Total	924,38	11	84,03	

% Variação explicada (R^2) = 48,37; $F_{0,1;5;6} = 3,11$

O F_{calc} para a regressão de 1,1 foi comparado com o encontrado na tabela de pontos de porcentagem da distribuição F_{tab} , 10% = 3,11 (RODRIGUES E IEMMA, 2005) e como é menor e ainda apresenta $R^2 = 0,48$, o modelo não se ajusta bem aos dados experimentais e não pode ser apresentada superfície de resposta e nem curva de contorno.

3.5 Validação dos modelos

A partir do modelo codificado completo foi possível fazer a conversão para o modelo real completo através das correlações entre o valor codificado x_1 e x_2 e o real X_1 e X_2 na matriz do delineamento, sendo que foram determinados x_1 e x_2 em função de X_1 e X_2 conforme segue:

$$x_1 = (X_1 - 1,2) / 0,6$$

$$x_2 = (X_2 - 3,01) / 1,39$$

Jogando-se as equações acima nos modelos codificados e fazendo o manejo matemático dos termos encontraram-se os modelos reais completos Y_1 e Y_2 que serão utilizados para previsão de fluxo e retenção, respectivamente, em determinada condição de pressão e velocidade.

$$Y_1 = 103,5 - 37,4 * X_1 + 29,1 * (X_1)^2 + 13,2 * X_2 - 3,0 * (X_2)^2 + 10,8 * X_1 * X_2$$

$$Y_2 = 38,8 + 52,1 * X_1 - 14,5 * (X_1)^2 + 6,2 * X_2 - 0,4 * (X_2)^2 - 2,7 * X_1 * X_2$$

Então para uma condição de $P = 1,6$ bar e $v = 3,24$ m/s que não foi estudada no planejamento, porém, está dentro da faixa de parâmetros utilizados para elaborar o modelo, a previsão de resposta é $J = 158$ (L/m² h) e % R = 88%.

O teste prático foi realizado em duplicata e foi encontrado fluxo médio $J = 162$ L m⁻² h⁻¹ e retenção média de R = 88%, portanto o modelo foi considerado validado.

3.6 Resistências ao fluxo de permeado

Para a determinação das resistências ao fluxo de permeado foram utilizados os dados de fluxo conforme apresentado na Tabela 9. Foi realizada a determinação de viscosidade da miscela a 40°C através do micro viscosímetro e foi obtido o valor de 0,7281 mPa*s. Os cálculos obtidos na Tabela 10 foram realizados através das Equações de número (5) até (8), apresentadas no item 2.4.3.

Tabela 9 – Fluxos de permeados de miscela e hexano puro em função das condições operacionais da ultrafiltração

Ensaio	P (bar)	V (m/s)	J (L m ⁻² h ⁻¹)	J _h (L m ⁻² h ⁻¹)	J _h [*] (L m ⁻² h ⁻¹)
1	0,6	1,62	83	258	198
2	0,6	4,40	108	528	270
3	1,8	4,40	170	516	366
4	0,4	3,01	92	420	258
5	2	3,01	187	2424	456
6	1,2	3,01	130	720	318
7	1,2	3,01	140	708	354
8	1,2	3,01	131	720	330
9	1,2	3,01	135	708	330

J – fluxo obtido pela permeação de miscela; J_h – fluxo obtido pela permeação de hexano puro em membrana limpa;

J_h^{*} – fluxo obtido pela permeação de hexano puro em membrana incrustada antes da limpeza

Tabela 10 – Valores de resistências para ultrafiltração de miscela

Ensaio	P (bar)	V (m s ⁻¹)	R _m (m ⁻¹)	R _f (m ⁻¹)	R _p (m ⁻¹)
1	0,6	1,62	2,5E+12	0,0E+00	1,0E+12
2	0,6	4,40	1,2E+12	4,6E+11	1,0E+12
3	1,2	4,86	4,0E+12	6,8E+11	0,0E+00
4	0,4	3,01	1,0E+12	6,1E+11	4,9E+11
5	2	3,01	9,0E+11	1,0E+12	3,4E+12
6	1,2	3,01	1,8E+12	1,8E+12	9,2E+11
7	1,2	3,01	1,8E+12	1,3E+12	1,1E+12
8	1,2	3,01	1,8E+12	1,9E+12	7,6E+11
9	1,2	3,01	1,8E+12	1,9E+12	6,3E+11

De acordo com a Figura 10, os ensaios realizados sob as pressões mais altas são os que apresentaram maiores resistências totais. A maior resistência devido à camada polarizada é observada no ensaio 5.

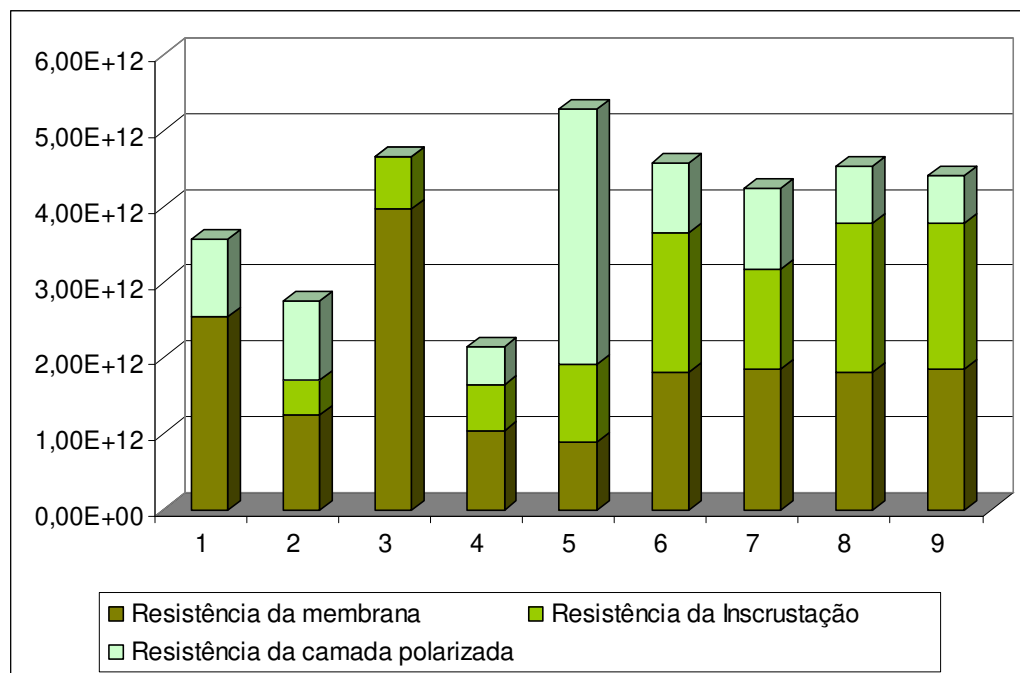


Figura 10 – Resistência ao fluxo de permeado em função dos ensaios realizados

Estas observações confirmam o fato de que pressões mais altas favorecerem o aumento da camada polarizada. No ensaio 4, foi aplicada a menor condição de pressão de 0,4 bar e velocidade tangencial de $3,01 \text{ m s}^{-1}$ e observou-se a menor resistência total e também baixa resistência devido a camada polarizada. Em condições de menor velocidade e pressão de 0,6 bar (ensaio 1) não foi possível observar a influência da resistência devido à incrustação. A partir dos ensaios 6 a 9 foi possível observar que condições intermediárias de pressão e velocidade tangencial são favoráveis à formação de incrustação.

Foi observada uma variação no valor de resistência da membrana (R_m) em função do ensaio. Este fato pode ser devido ao efeito das condições de operação onde principalmente a pressão possa exercer alguma influencia provocando deformação mecânica na membrana polimérica. Mas pode também ser devido à heterogeneidade de porosidade e tamanho dos poros da membrana já que a cada ensaio foi realizado um novo corte de membrana.

4. CONCLUSÕES

Analisando a superfície de resposta e as variáveis estatisticamente significativas foi possível observar que a variável de maior impacto tanto no fluxo quanto na retenção de fosfolipídio é a pressão.

Não foi possível verificar um ponto de inflexão na superfície encontrada pelo modelo previsto para fluxo indicando que quanto maior a pressão e a velocidade, maior será o fluxo. As condições de trabalho para esta resposta ficam então limitadas às condições de melhor retenção de fosfolipídio.

Foi possível verificar o ponto de inflexão na curva de superfície e as condições ótimas de trabalho delineadas pela área mais escura do gráfico da superfície de resposta para retenção de fosfolipídio. Pressões entre 1,4 a 1,8 bar, aliadas a velocidades acima de $3,01 \text{ m s}^{-1}$ delimitam os melhores fluxos em função das melhores retenções, $158 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e 88% respectivamente.

A abordagem de superfície de resposta demonstrou ser eficiente em identificar o efeito de cada variável nas respostas, prever fluxo e retenção e ainda em determinar

as condições ótimas de operação em função das variáveis estudadas: pressão e velocidade.

A condição estudada que apresentou melhor recuperação de fluxo inicial, 94%, devido ao procedimento de limpeza foi a pressão de 1,8 bar e velocidade tangencial de $1,62 \text{ m s}^{-1}$.

Pressão de 2 bar promove a maior resistência total da membrana enquanto que pressões de 0,4 a 0,6 bar induzem à menor resistência total.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5^{ed}, Champaign, 2002

BASSO, C. R. **Estudo do Processo de Limpeza de Membrana Cerâmica e Obtenção de Lecitina de Soja por Ultrafiltração Seguida de Diafiltração**. 69p. Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas

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

CHERYAN, M. – Membrane Technology in the vegetable oil industry. **Membrane Technology**. February, 2005, p. 5-7.

GUPTA, R; MURALIDHARA, H. S. **Interfacial challenges in the food industry: a review**. Trends in Food Science & Technology. V. 12, p. 382-391, 2001

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 2006, p1-181

INDIRA, T. N.; HEMAVATHY, J.; KHATOON S.; KRISHNA A. G.; BHATTACHARYA, S.. Water degumming of Rice bran oil: a response surface approach; **Journal of food engineering**, vol. 43, 2000, p. 83-90.

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

KALIL, S. J.; MAUGERI F.; RODRIGUES, M.I.. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. **Process Biochemistry**, v. 35; p 539 – 550, 2000

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

KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; LUSAS E. W.. **Membrane processing of crude vegetable oils: Laboratory- scale membrane degumming, refining and bleaching**. In: Erickson D. R. Ed. Proceedings of Edible Fats an Oils- Basic Principles and Modern practices. American Oil Chemists' Society, 182-188., 1989

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

MANJULA, S; SUBRAMANIAN R. – Membrane technology ins degumming, dewaxing, deacidifying and decolorizing edible oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p 569-592, 2006.

MOURA, J. M. L. N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. 82p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **J. Chem. Technol. Biotechnology**. V. 79, p. 148-152, 2004

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M. ; MCDONALD, B. E. Canola oil. **In: Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

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

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CACERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais**. B. CEPPA, v. 23, p 1 – 22, 2005

RODRIGUES, M. I; IEMMA, A. F.; **Planejamento de Experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**; Casa do Pão Editora, Campinas, 2005

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN,R. – **Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane**. Journal of Food Engineering, n74, p. 529 – 535, 2006

SHAHIDI, F. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

SOUZA, M. P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração**. 81p. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Membrane process for premium quality expeller pressed vegetable oils. **Food Research International**. V. 31, p587-593, 1998.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI H. NAKAJIMA M.; ICHIKAWA S.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Rejection of Carotenoids in Oil Systems by a Nonporous Polymeric Composite Membrane. **J. AM. OIL CHEM. SOC.**, V. 78, P. 803-807, 2001.

CAPÍTULO 4

EFEITO DA ULTRAFILTRAÇÃO ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EM COMPOSTOS MINORITÁRIOS DO ÓLEO DE CANOLA

EFEITO DA ULTRAFILTRAÇÃO ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EM COMPOSTOS MINORITÁRIOS DO ÓLEO DE CANOLA

RESUMO

Neste estudo foi avaliado o comportamento de compostos minoritários, impurezas, frente à ultrafiltração de óleo bruto de canola e miscela em diferentes membranas poliméricas (PES, CME, PVDF 30 kDa, PVDF 50 kDa). Os melhores resultados foram obtidos através de ultrafiltração de miscela na membrana de PES que, por apresentar poros menores promoveu maior retenção de ácidos graxos livres, umidade, carotenos, clorofila e fosfolipídios. O uso das membranas de PVDF de 30 kDa e 50 KDa induziu a retenções levemente menores, porém apresentou melhores fluxos, conforme estudo do capítulo 2.

Um estudo adicional foi realizado para comparar a qualidade do óleo em relação a compostos minoritários frente a quatro diferentes tipos de degomagem: convencional, ultrafiltração de óleo bruto, ultrafiltração de miscela e microfiltração de óleo pré-tratado. Foi observado que a ultrafiltração de miscela em membrana PVDF30 kDa mostrou os melhores resultados: 97% de retenção de fosfolipídios, 96% de redução de umidade, 40% de redução de pigmentos de cor vermelho e 32% de redução de clorofila. Este processo também apresentou como vantagem a total conservação de tocoferóis resultando em um óleo de melhor qualidade quando comparado ao obtido por degomagem convencional, apresentando bons resultados de OSI (Oil Stability Index).

Para efeito de comparação de qualidade do produto final tanto o óleo degomado convencional quanto o obtido por ultrafiltração de miscela foram refinados até etapa de desodorização. Sob condições brandas de refino o óleo refinado a partir de degomagem por ultrafiltração de miscela alcançou os padrões de qualidade para óleo Tipo I, enquanto que o óleo degomado convencional apresentou a necessidade de condições mais severas e maior quantidade de terra clarificante para alcançar este padrão. Isto indica que processos com membranas preservam antioxidantes naturais de óleos vegetais e promovem melhor qualidade no produto final a um menor custo de processamento.

EFFECT OF ULTRAFILTRATION BY POLYMERIC MEMBRANE ON MINOR COMPOUNDS FROM CANOLA OIL

ABSTRACT

This work evaluated the behavior of minor compound (impurities) as a result of ultrafiltration performed either on crude oil and miscella using different polymeric membranes (PES, CME, PVDF 30 kDa, PVDF 50 kDa). The best result was observed using PES on ultrafiltration of miscella, since its narrow pores promoted higher retention of FFA, moisture, carotenes, chlorophyll and phospholipids. The use of PVDF 30 kDa and 50 kDa promoted slightly lower retentions but, as seen on chapter 2 of this study, they presented higher flux.

An additional study was done to evaluate the behavior of the minor compounds on canola crude oil through four different types of degumming processes: conventional process, ultrafiltration of canola crude oil, ultrafiltration of miscella (30% oil: 70% hexane) and microfiltration of pretreated oil. The ultrafiltration of miscella (PVDF 30 kDa) showed good results of phospholipids retention (97%), reduction of moisture, red color and chlorophyll (96%, 40% and 32% respectively). The ultrafiltration of miscella also resulted in total conservation of tocopherols on the degummed oil, showing good results in OSI analysis.

In order to compare the quality of final product both the conventional degummed oil and the one obtained by ultrafiltration of miscella were refined and deodorized. Under mild refining conditions the oil obtained by ultrafiltration of miscella reached the standard of quality as Type I, while the conventionally degummed oil needed more severe conditions of refining to reach that standard. This indicates that membrane processing of vegetable oils preserves the natural antioxidants from vegetable oils, resulting in a final product of higher quality.

1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais têm ganhado excelente reputação devido às suas qualidades nutricionais na dieta humana. De acordo com Gunstone (2004), dentre os nove óleos vegetais mais consumidos o de canola está em terceiro lugar, precedido por óleo de soja e palma. O aumento na demanda por óleo de canola é devido ao reconhecimento do mesmo como sendo saudável devido à sua composição em ácidos graxos. Este é caracterizado como um óleo de baixo teor de ácidos graxos saturados, relativamente altos níveis de monoinsaturado e níveis intermediários de ácidos graxos poliinsaturados com um bom balanço entre ômega-6 e ômega-3, (Quadro 1).

Quadro 1- Comparação entre ácidos graxos de óleos vegetais (m / m%)

Ácido graxo	Canola	Soja	Milho	Amendoim	Oliva	Girassol
C14:0	0,1	0,1	-	0,1	-	-
C16:0	3,6	10,8	11,4	10,0	11,0	6,2
C18:0	1,5	4,0	1,9	2,3	2,2	4,7
C20:0	0,6	-	-	-	-	0,2
C22:0	0,3	-	-	-	-	0,1
C24:0	0,2	-	-	-	-	0,1
Total Saturado	6,3	4,9	13,3	17,8	13,5	11,3
C16:1	0,2	0,3	-	0,1	0,8	0,2
C18:1	61,6	23,8	25,3	47,7	75,8	20,4
C20:1	1,4	0,2	-	1,4	0,3	-
C22:1	0,2	-	-	-	-	-
Total monoinsaturado	62,4	24,3	25,3	48,6	77,	20,2
C18:2 n-6	21,7	53,3	60,7	33,6	8,3	68,8
C18:3 n-3	9,6	7,6	0,7	-	0,6	-
Total poliinsaturado	31,3	60,8	61,4	33,6	8,8	68,8

Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al,2005 ; ACKMAN, 1990)

Segundo Ackman (1990), óleo de canola é quase uma mistura perfeitamente balanceada de ácidos graxos para nutrição e saúde humana. Portanto, o desenvolvimento de técnicas de produção que conservem suas características e qualidades nutricionais minimizando a degradação de compostos minoritários de interesse durante o processamento de óleos é de extremo interesse. Conforme Rodrigues e colaboradores (2004), atualmente, a atenção dos pesquisadores está voltada ao desenvolvimento de alimentos funcionais, que promovam o bem-estar e a saúde, ao mesmo tempo em que reduzem os riscos de algumas doenças.

No processamento de óleos, o refino tem como propósito a remoção de impurezas que afetam a qualidade do produto final, tais como: fosfolipídios, água, ácidos graxos livres, pigmentos, ceras, produtos de oxidação, acilgliceróis parciais, traços de elementos como ferro, cobre, enxofre (PRZYBYLSKI et al, 2005). O Quadro 2 traz a comparação de características de óleo refinado em relação ao bruto.

Quadro 2 – Dados típicos de análises de óleo de canola bruto e refinado

Parâmetro	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Ácidos graxos livres (%)	0,3 – 1,2	0,03
Fósforo (mg kg ⁻¹)	300-500	<2
Clorofila (mg kg ⁻¹)	4 – 30	<0,025
Enxofre (mg kg ⁻¹)	2 – 15	<1
Ferro (mg kg ⁻¹)	0,5 – 1,5	<0,2
Cobre (mg kg ⁻¹)	< 0,2	<0,02
Níquel (mg kg ⁻¹)	-	<0,3
Peróxidos (meq kg ⁻¹)	0,5 – 3,0	0
Índice de anisidina	1 -3	<2
Cor Lovibond	-	Y – 10 / R – 1,5
Umidade (%)	<0,3	-

Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005). Fosfolipídios = Fósforo * 30 (AOCS Ca 12-55)

Durante o refino o óleo bruto é submetido a várias etapas: degomagem, neutralização, lavagem, secagem, clarificação, filtração e por fim desodorização

(SUBRAMANIAN et al, 2004). Estas etapas do processo convencional têm a desvantagem de promover certa perda de nutrientes por envolverem altas temperaturas, adição de químicos tais como NaOH e ácido fosfórico ou cítrico (SUBRAMANIAN, NAKAJIMA e KAWAKATSU, 1998 b).

Os fosfolipídios presentes no óleo bruto são retirados na etapa de degomagem através de hidratação com água e dependendo do teor de fosfolipídios não-hidratáveis pode ser necessário o uso de ácido tal como fosfórico ou cítrico para facilitar remoção destes compostos. A neutralização dos ácidos graxos livres é realizada através da adição de solução de hidróxido de sódio. Nesta etapa são gerados sabões como sub-produto sendo necessárias grandes quantidades de água quente para promover a lavagem do óleo para retirada destes sabões, sendo por fim descartados como resíduo (PRZYBYLSKI et al, 2005).

O óleo de canola tem característica de altos teores de clorofila quando comparado à outros óleos vegetais, (Tabela 4 - capítulo 1) e a etapa de clarificação é notadamente importante pra remoção deste pigmento e seus derivados. Estes compostos aceleram a oxidação do óleo em presença de luz e imprimem uma cor verde indesejável no óleo. É necessário, portanto, o uso de terra ácido-ativadas com propriedades específicas para adsorção destes compostos, com as desvantagens de gerar resíduos que devem ser descartados de acordo com leis ambientais locais (PRZYBYLSKI et al, 2005) . De acordo com Hodgson (1996), outro agravante é que terras clarificantes comerciais produzem 0,1 a 0,2% de ácidos graxos conjugados (dienos e trienos) que podem predispor o óleo à oxidação.

Os carotenos que são compostos que dão cor amarelo-avermelhado aos óleos e são parcialmente eliminados na etapa de clarificação, mas são efetivamente retirados somente na etapa de desodorização que ocorre em altas temperaturas. Estes compostos não têm efeito prejudicial na estabilidade do refinado, mas devido à busca cada vez mais intensa por óleos comerciais mais claros e menos coloridos, estes compostos são removidos para melhor aceitação do produto. Apesar do óleo de canola ser usualmente adicionado em saladas por sua limpidez, este pode conter, dependendo da variedade, pequenas quantidades de ceras (20 – 400 mg kg⁻¹) que podem aparentar turvação no óleo a frio. Em alguns casos é necessário mais uma etapa de refino e fazer

filtração a frio (5°C) para retirar a cera que se cristaliza nestas condições (PRZYBYLSKI et al, 2005).

De acordo com Niewiadomski (1990), os principais compostos minoritários em óleo de canola são: 0,35 – 0,6% de esteróis; 0,18% de hidrocarbonetos, 20,8 – 28,5 mg kg⁻¹ de carotenóides, cerca de 825 mg kg⁻¹ de tocoferóis de 13 a 25 mg kg⁻¹ da soma de clorofila e feofitina, estão presentes também compostos contendo enxofre tais como isotiocianatos. Estes valores podem variar em função de local e clima de plantio, variedade, tempo de desenvolvimento da planta, etc. No Quadro 3, são apresentados os teores de tocoferóis de alguns óleos brutos mais comuns.

Quadro 3- Conteúdo de tocoferol em óleos vegetais mais comuns

Óleo	α	β	γ	δ	P-8	Total
Canola	272	-	423	-	75	770
Soja	116	34	737	275	-	1162
Girassol	613	17	19	-	-	649
Milho	134	18	412	39	603	603

Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005)

Porém, de acordo com Niewiadomski (1990), durante o refino ocorrem perdas gradativas de tocoferol a cada etapa, podendo chegar a um total de 40%. As reduções mais significativas ocorrem durante neutralização e clarificação. Este declínio de teor de tocoferol implica em redução de estabilidade do óleo frente à oxidação.

Os esteróis são também afetados por processamento sendo a neutralização a etapa de maior remoção destes compostos para a “borra de refino”. De acordo com Rodrigues et al (2004), recentemente, fitosteróis e fitostanóis têm sido adicionados a margarinas especiais, que estão comercialmente disponíveis como alimentos funcionais com capacidade de reduzir os níveis de colesterol total e LDL. Em geral, óleos vegetais e produtos derivados de óleos são considerados fontes naturais mais ricas em esteróis e no organismo atuam na diminuição da absorção de colesterol no intestino. O Brassicasterol é um componente presente unicamente em óleo de canola, (Quadro 4).

Quadro 4- Composição de esterol mais comum em óleos vegetais

Esterol	Canola	Soja	Girassol	Milho
Colesterol	0,1	0,3	0,1	0,1
Brassicasterol	13,8	-	-	-
Campesterol	27,6	18,1	7,5	17,2
Stigmasterol	0,5	15,2	7,5	6,3
β -sitosterol	52,3	54,1	58,2	60,3
Δ 5- Avenasterol	1,9	2,5	4,0	10,5
Δ 7- Avenasterol	1,1	2,0	4,0	1,1
Δ 7- Stigmasterol	2,3	1,4	7,1	1,8
Total (g kg ⁻¹)	6,9	4,6	4,1	9,7

Fonte: Adaptação (PRZYBYLSKI et al, 2005)

O uso de processo de separação por membrana tem sido estudado como um substituto do processo convencional de refino de óleo com a vantagem de além de conservar nutrientes, por operar em baixas temperaturas, ser também uma tecnologia de menor demanda de energia, água de processo, insumos e gerar menor quantidade de resíduo (SUBRAMANIAN et al, 1998 a).

Manjula e Subramaniam (2006) apontaram estudos realizados por vários pesquisadores em busca de melhores resultados na aplicação de membranas na degomagem, desacidificação, clarificação e remoção de ceras em processamentos de óleo. Nestes trabalhos é possível perceber preferência por permeação ou de retenção de compostos devido à sua diferença de tamanhos moleculares em relação ao componente presente em maior quantidade, o triacilglicerol (> de 95%). Os compostos minoritários tais como fosfolipídios (600 a 800 Da), carotenóides (537 a 569 Da), ácidos graxos livres (256 a 282 Da) e tocoferóis (402 a 472 Da) têm tamanhos moleculares menores que triacilgliceróis (> 800 Da). No entanto a clorofila é levemente maior (892 Da).

Estudos mostram que uso de membranas poliméricas para degomagem pode alcançar teores de < 10 mg kg⁻¹ de fósforo no permeado (KOSEOGLU; RHEE; LUSAS, 1989; OCHOA et al, 2001; COUTINHO, 2008; ARAKI, 2008). Esta separação baseada

em exclusão por tamanho é facilmente realizada, pois fosfolipídios tendem a formar micelas da ordem de 20000 Da quando em sistemas apolares. De acordo com Manjula e Subramaniam (2006), concentrações de cobre, ferro, magnésio e cálcio são também reduzidos, porém as concentrações de ácidos graxos livres e tocoferóis permanecem inalterados, pois estes compostos são menores e passam preferencialmente pelos poros da membrana para o permeado.

Porém, de acordo com Gupta e Muralidhara (2001), mesmo em membranas com poros maiores do que os compostos a serem separados é observada certa retenção. Isto pode ser explicado pelo fato já conhecido de que as cargas da superfície da membrana e a formação de uma dupla camada de depósitos sobre o material filtrante, também afetam significativamente a eficiência de separação. Portanto membranas possivelmente podem reter compostos de tamanhos menores que seus poros.

Subramanian et al (1998 a) submeteu óleo de girassol e amendoim à ultrafiltração em cinco tipos de membranas poliméricas diferentes e observaram preferência de permeação de ácidos graxos livres aumentando sua concentração no permeado, indicando que estes não têm afinidade por micelas de fosfolipídio. Neste mesmo trabalho observaram substancial rejeição de pigmentos de cor amarela e vermelha em três das membranas testadas para ambos os óleos. Por fim verificaram também que teores de tocoferol no permeados eram maiores em relação à corrente de alimentação para ambos os óleos, mas esta preferência por permeação foi observada com maior intensidade na membrana de silicone ativada.

Estudos realizados previamente sugerem que o processo por membranas não só é eficiente na remoção de fosfolipídios, mas também na remoção de pigmentos e compostos provenientes de oxidação com altas retenções de tocoferol no óleo (SUBRAMANIAN, NAKAJIMA e KAWAKATSU, 1998 b).

Este trabalho visa a aplicação de várias membranas poliméricas (PES, CME, PVDF 30 kDa, PVDF 50 kDa) na ultrafiltração de óleo não diluído em hexano, de miscela e ainda de óleo pré-tratado. O foco é avaliar o comportamento de compostos minoritários frente à aplicação de ultrafiltração para degomagem de óleo de canola. Como trabalho adicional será realizada uma comparação da qualidade do óleo obtida por quatro métodos de degomagem diferentes: convencional, por ultrafiltração de

miscela e óleo não diluído em PVDF 30 kDa e por fim pela filtração em PVDF 0,45 μm de óleo pré-tratado. A qualidade do óleo degomado por membrana após refino completo será comparada à do óleo processado convencionalmente quanto às características relativas aos compostos minoritários e comportamento frente à oxidação.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1 – Membranas

Foram utilizadas, membranas poliméricas planas de diferentes materiais, diâmetro de poro, formas de acondicionamento e caráter hidrofílico ou hidrofóbico, conforme descrito na Tabela 1 para os testes de ultrafiltração e para o teste de microfiltração de óleo pré-tratado.

Tabela 1 – Descrição das membranas poliméricas estudadas nas filtrações

Membrana	Fornecedor	\varnothing poro (μm)	Acondicionamento	Material	Caráter
PES 10	DBD Filtros	0,01	Em solução	Polietersulfona	Intermediário*
CME 0,025	Millipore	0,025	Seca	Mistura de acetato e nitrato de celulose	Hidrofóbico*
PVDF 30	GEwaters	0,03	Seca	Polifloureto de vinilideno	Hidrofóbico*
PVDF50	DBD Filtros	0,05	Em Solução	Polifloureto de vinilideno	Hidrofílica*
PVDF 0,45	Millipore	0,45	Seca	Polifloureto de vinilideno	-

* características observadas a partir do trabalho de Coutinho (2008) e Araki (2008).

As membranas foram cortadas manualmente em discos de 3,6 cm, portanto uma área de permeação de $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ e para a degomagem propriamente dita em módulo piloto as membranas foram cortadas manualmente em formato retangular de 25 x 5cm perfazendo uma área de permeação de $0,01 \text{ m}^2$.

As membranas foram condicionadas em hexano puro por 24h com intuito alterar as propriedades de superfície e poros da membrana para apolar. Aquelas membranas que foram adquiridas acondicionadas em solução aquosa foram previamente lavadas com água destilada, posteriormente condicionada por 24h em etanol e finalmente imersas por 24 h em hexano, com o intuito de alterar gradativamente a polaridade da membrana tornando sua superfície mais apolar. As membranas que foram adquiridas umedecidas em solução, após condicionamento e antes de serem utilizadas foram limpas através de permeação de 50 mL hexano puro sobre pressão, de acordo com instrução de fabricante.

Para todos os ensaios realizados foram utilizados cortes novos de membranas sem reutilização.

2.2 – Alimentação

A unidade de ultrafiltração foi carregada em cada um dos experimentos com uma das alimentações, conforme segue: óleo bruto de canola ou com miscela de óleo bruto em hexano 30% (m/m) ou com óleo bruto desacidificado de acordo com o objeto de estudo em questão.

- Óleo Bruto

Óleo bruto de canola foi fornecido pela empresa Cocamar (Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuária de Maringá LTDA) – Maringá – PR, obtido pela mistura do óleo extraído por prensagem com o extraído por solvente (hexano), resultando em um óleo com teor de fósforo de 405 mg kg^{-1} .

A amostra total de óleo bruto recebida foi aquecida e homogeneizada através de agitador mecânico de hastes e pás rotativas e divididas em frascos menores de 1 e 5 L para facilitar a homogeneização do teor de fósforo no momento de uso .

- Miscela

A miscela de 30% de óleo bruto de canola em 70% de hexano (m/m) foi preparada através da pesagem à temperatura ambiente de cada um dos componentes em separado e depois misturados, homogeneizados e acondicionados em frascos de

vidro âmbar com batoque e tampa para evitar evaporação de hexano. Foi utilizado hexano comercial padrão analítico da marca Synth, com densidade de 0,6594 g/mL e Ponto de Ebulição de 68,7°C.

- Óleo pré-tratado

Para cada um dos testes de microfiltração foi preparada uma nova alimentação na qual se adiciona 0,3% (m/m) de solução de ác. Fosfórico 85% para tornar os fosfolipídios não – hidratáveis em hidratáveis e posteriormente adiciona-se solução da NaOH (20%, m/v) para promover a neutralização (estequiométrica).

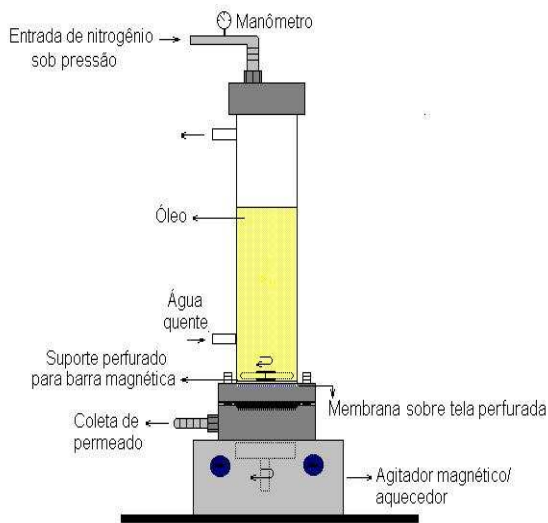
2.3 - Equipamentos

2.3.1 Equipamentos utilizados nos ensaios de filtração:

- Módulo cilíndrico de bancada com capacidade nominal de 200 mL, em aço inoxidável, encamisado, com pressão máxima de trabalho de 20 bar e filtração convencional (semi-tangencial) com agitação, Figura 1, e acessórios: cilindro de nitrogênio com 99% de pureza, manômetro com leitura de 1 a 40 bar, com graduação de 0,5 bar, banho termostatizado marca LAUDA, modelo MGW, medição de -20°C a 120°C e precisão de 0,1°C.
- Módulo de ultrafiltração tangencial de escala piloto de 20 L da marca Netzsch, Figura 2, composto por suporte da membrana polimérica plana em aço inoxidável em formato retangular de 25 x 5,0 cm e área de permeação de 0,01m², pressão transmembrana de até 3 bar e acessórios : bomba de lóbulo com deslocamento positivo com acionamento elétrico do valor de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, rotâmetro (400 a 5000 L/h) calibrado para miscela (óleo de soja + hexano) a 30°C, marca GEMÜ; 2 manômetros ZUR ICH com escala de 0 a 10 bar; termopar, com faixa de detecção entre -50°C e 1230°C , marca INSTRUTHERM, modelo TH070, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1”; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado, banho

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

- Agitador magnético marca IKA WECK, modelo RCT, com rotação de 100 a 1000 rpm
- Balança digital, marca MARTE, capacidade para 20 kg e precisão 0,001 kg
- Cronômetro digital marca AQUA com precisão de 0,01 s
- Agitador mecânico com haste e pás de aço inoxidável marca IKA WECK
- Termômetros com leitura de -20°C a 120°C

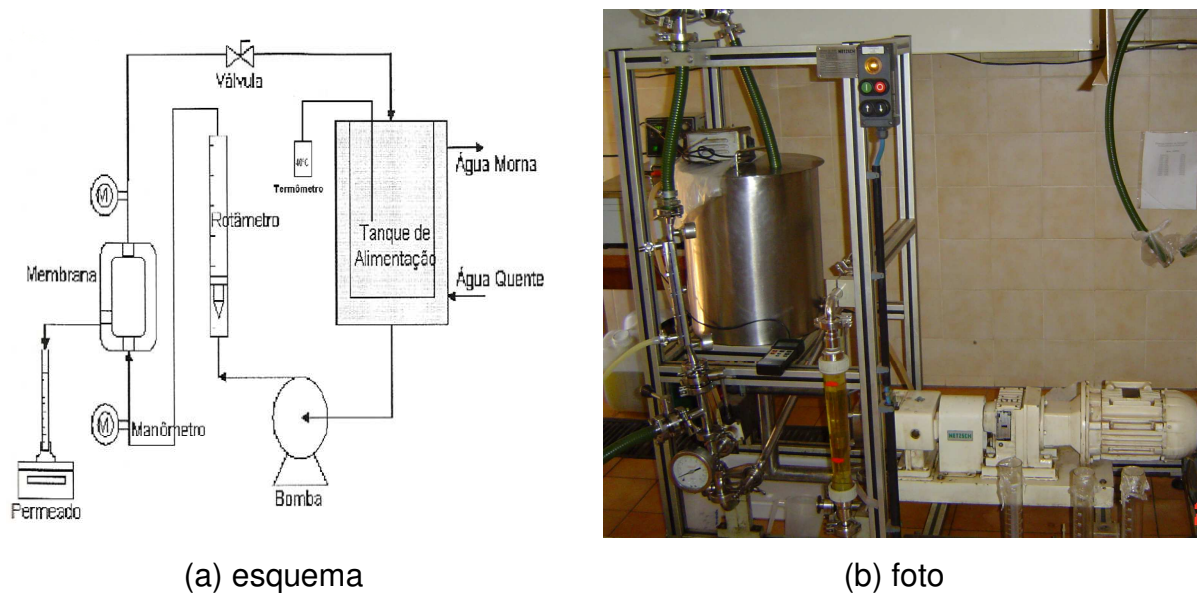


(a) esquema



(b) foto

Figura 1 – Módulo de bancada de ultrafiltração



(a) esquema

(b) foto

Figura 2 – Módulo de Ultrafiltração em escala piloto

2.3.2 Equipamentos utilizados para as determinações analíticas:

- Mufla marca HERAUS, temperatura até 1300°C
- Rotoevaporador marca FISATOM
- Estufa Marca NOVA ÉTICA com controle digital e termômetro INCOTERM
- Balança analítica marca OHAUS, modelo Adventurer, capacidade de 200g e precisão de 0,0001g
- Aquecedor marca IKA WECK, modelo RCT
- Espectrofotômetro UV / visível, marca PERKIN ELMER, modelo Lambda 20
- HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography), Marca PERKIN ELMER, Isocratic LC Pump 250, com detector, de Índice de Refração – Sicon Analytic LDC 201 e colunas JORDI Gel, DVB 100 Å e 500 Å, ambas de 300 mm X 7,8 mm. Fase móvel tetrahydrofurano, fluxo 1 mL min⁻¹. Para análise Triacilglicerol (TG), Diacilglicerol (DG) e monoacilglicerol (MG).
- HPLC (High Performance Liquid Chromatography) marca PERKIN ELMER SERIES 200. Detector UV/Visível PERKIN ELMER LC 290; Comprimento de onda – 292 nm. Coluna: Merck 250 x 4mm Li Chrosorb Si 60. Fase Móvel :

Hexano / Isopropanol (98,8/1,2), fluxo 1,0 mL min⁻¹. Volume injetado de 20 µL. Para análise de tocoferol.

- CGC (Capilar Gas Chromatography) AGILENT 6850 Series GC System; Coluna capilar: DB-23 Agilent (50% cyanopropyl) – methylpolysiloxane com dimensões 60 m, Ø int: 0,25 mm, 0,25 µm filme. Hélio como gás de arraste; fluxo coluna = 1,00 mL/min.; Velocidade linear = 24 cm/seg. Temperatura do injetor: 250°C; Temperatura Forno: 110°C – 5 minutos, 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 34 minutos. Volume injetado de 1,0 µL. Temperatura do detector: 280°C; Para análise de composição em ácidos graxos.
- Lovibond Modelo PFX-995. Escala Lovibond. Cubeta de 5 ¼” para cor de óleos refinados, cubeta de 10 mm para cor de óleo bruto, cubeta de 10 mm para análise de clorofila em todas as amostras.
- ICP - OES (Espectrometria de emissão ótica com acoplamento de plasma induzido) marca PERKIN ELMER, Modelo Optima 2000DV. Para análise elementar, realizado na T&E Analítica;
- Karl Fisher Marca METROHM, modelo 701 KF Titrimo.
- OSI (Oil Stability Index), modelo Omniom – ADM. Vazão de ar 9,2 L h⁻¹ e Temperatura de 110°C.
- Titulador automático da marca SCHOTT, modelo Titroline Easy.

2.3.3 Equipamentos utilizados para o refino convencional em bancada

- Reator de Vidro de 1000mL, encamisado
- Agitador mecânico com haste e pás de aço inoxidável marca IKA WECK
- Cilindro de nitrogênio com 99% de pureza
- Sistema de vácuo de 0,06 mm Hg
- Centrifuga Suprafuge 22
- Balança digital, marca MARTE, com capacidade para 20kg e precisão 0,001kg
- Bomba de vácuo de bancada

2.4 – Métodos

2.4.1 Ultrafiltração em módulo de bancada

Para ultrafiltração de óleo bruto e miscela foram fixados os parâmetros de 40°C, 400 rpm, e 3 bar de pressão e a unidade foi alimentada com 100 mL de óleo bruto e 150 mL de miscela. Já no caso de óleo desacidificado foram adotados os parâmetros de 25°C, 600 rpm e 2 bar e uma alimentação de 100 mL .

Após o módulo ser alimentado com a amostra objeto de estudo de cada corrida, iniciou-se imediatamente a agitação com barra magnética para simular uma filtração tangencial. Após fechar o módulo este foi pressurizado através da abertura da válvula de saída de nitrogênio do tanque para o módulo de ultrafiltração até atingir a pressão desejada, tomando-se o cuidado para que a mesma fosse atingida rapidamente. O permeado foi recolhido em proveta graduada, transferido para frascos de vidro âmbar e armazenados em geladeira. No caso de permeado de miscela, o hexano foi previamente evaporado antes ser armazenado.

2.4.2 Ultrafiltração em módulo piloto

A membrana com melhor desempenho, PVDF 30 kDa, conforme detalhado no capítulo 2, foi selecionada para realizar degomagem de óleo bruto e miscela em unidade piloto. A temperatura foi fixada em 40°C, o tanque foi alimentado com 15 L de óleo bruto ou miscela conforme o objeto de estudo e foi aguardado o tempo necessário para que a massa alimentada atingisse a temperatura de trabalho. A bomba foi acionada e antes de se abrir a válvula para se iniciar a permeação foram acertadas as condições de pressão transmembrana e velocidade tangencial de trabalho. O permeado foi recolhido em proveta graduada, tomando-se o cuidado no caso de ultrafiltração em miscela de envolver a parte superior da proveta com filme PVC para evitar perda de hexano por evaporação.

As condições adotadas para ultrafiltração de óleo bruto foram de 2,8 bar, 6,25 m s⁻¹, e para miscela de 1,6 bar e 3,24 m s⁻¹. O óleo bruto depois de ultrafiltrado foi

denominado **DMB** (Degomado por membrana a partir de óleo bruto) e o óleo obtido a partir de ultrafiltração de miscela após evaporação de hexano foi denominado **DMM** (Degomado por membrana a partir de miscela).

2.4.3 Refino convencional

O método utilizado para refino do óleo em bancada foi baseado em ERICKSON (1995) e PRZYBYLSKI et al (2005).

- Degomagem: foi realizada degomagem ácida com 0,2% de solução 50% de ácido cítrico a 80°C com vigorosa agitação por 15 min, foi adicionada água suficiente para completar um total de 2% por mais 15 min e realizada centrifugação a 9000rpm por 10 min a 30°C. O óleo obtido a partir da degomagem convencional foi denominado (**DC**).
- Desacidificação: foi realizada análise de acidez do óleo já degomado conforme método Ca 5a – 40 da AOCS e a partir deste valor foi calculada a % de solução de NaOH a 12,68% (18 Bem) necessária para neutralizar a acidez do óleo, de acordo com o cálculo indicado em Ericsson (1995). O sistema foi agitado por 20 min a 80°C e depois centrifugado a 9000rpm por 10 min a 30°C. Após centrifugação, várias lavagens com água quente foram realizadas para promover a retirada de sabões residuais. Após esta etapa o óleo foi seco a vácuo com agitação através de injeção de nitrogênio.
- Clarificação: previamente foi adicionada 0,02% de sílica para adsorção de sabões e fosfolipídios residuais sob agitação por 15 min, 70°C. Foi adicionado 0,5% de terra ativada (tons Il 180 FF supreme) com função principal de retirada de clorofila e promoveu-se agitação por 20 min a 90°C sob vácuo. Após esta etapa o óleo foi filtrado ainda quente em papel de filtro comum com sistema de vácuo e recolhido em kitassato.

- Desodorização: o óleo clarificado foi levado à etapa de desodorização para retirada de odores e retirada de carotenos, em bancada a 220°C, a um vácuo de 0,06 bar, por 1 hora. O destilado foi condensado e recolhido em balão de vidro.

2.4.4 Pré-tratamento do óleo bruto

O óleo bruto de canola foi submetido a um condicionamento prévio onde foi adicionado 0,3% (m/m) de ácido fosfórico a 25°C sob forte agitação com agitador magnético por 20min, para facilitar remoção de fosfolipídios não hidratáveis. Em seguida foi realizada neutralização estequiométrica adicionando-se solução NaOH 20% a 25°C sob leve agitação. Este óleo já desacidificado é levado imediatamente à microfiltração, sem tempo de espera e o permeado foi denominado de **DMN** (Degomado por microfiltração a partir de óleo neutralizado). Estes parâmetros foram adotados baseando-se no trabalho de Hafidi, Pioch e Ajana (2005).

2.5 – Métodos Analíticos

- Análise de teor de fósforo - método Ca 12-55 da AOCS
- Ácidos Graxos livres (AGL) como % ácido oléico - método Ca 5a – 40 da AOCS
- Peróxido método - Cd 8b-90 da AOCS
- Sabões método - Cc 17 – 95 da AOCS
- Clorofila - método Cc 13d – 55 da AOCS
- Cor método Cc 13b – 45 da AOCS
- Umidade via Karl Fisher método Ca 2e- 84 da AOCS
- OSI – 5 g de amostra; método Cd 12b – 92 da AOCS
- Teor de Tocoferóis método AOCS Ce 8-89
- Composição em Ácidos Graxos - método AOCS Ce 2-66 e Ce1b-89
- Cold test – método Cc 11-53 da AOCS

3. RESULTADOS

3.1 Avaliação do efeito da degomagem sobre os compostos minoritários através de ultrafiltração de óleo bruto de canola, sem diluição em hexano.

Foram realizados testes em 4 membranas poliméricas de diferentes materiais e diâmetro de poro, em unidade de bancada. Porém para membrana PES 10 kDa não foi obtido fluxo na condição de pressão aplicada. Para todas as membranas estudadas foi observada a remoção de cerca de 62% de umidade. Aparentemente o caráter mais hidrofílico da membrana PVDF 50 kDa em relação às outras estudadas, não teve influência na retenção de umidade (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados analíticos de amostras de óleo bruto permeados em membranas poliméricas por ultrafiltração em unidade de bancada.

Membrana de permeação da amostra	Umidade (%)	Cor (Y / R)	Clorofila (mg kg⁻¹)	Acidez (%)	Fósforo (mg kg⁻¹)
PVDF30 kDa	0,10	70 / 3,0	11,0	1,84	304
PVDF50 kDa	0,09	70 / 3,1	11,0	1,84	336
CME 0,025 µm	0,09	70 / 3,0	10,8	1,85	304
Bruto *	0,24	70 / 3,8	12,7	1,85	405

* A amostra de óleo bruto é apresentada aqui somente para efeito comparativo entre resultados analíticos antes e depois da ultrafiltração nas membranas apresentadas.

Foi observada a remoção de 18 a 21% de carotenos de coloração vermelha, para as membranas testadas, porém os valores para cor amarela permaneceram inalterados, identificando que as diferentes membranas avaliadas na condição do estudo não influenciam na retenção de carotenos de cor amarela. Uma retenção de clorofila, de 15%, foi observada para a membrana CME, enquanto que tanto a PVDF 30 kDa quanto a PVDF 50 kDa tiveram uma retenção levemente menor de 13,4%. As mais altas retenções de fosfolipídios foram observadas em testes utilizando as membranas PVDF30 kDa e CME, cerca de 25%. Não foram observadas diferenças significativas de

teor de acidez, indicando que para as membranas estudadas não houve retenção ou preferência de permeação de ácidos graxos livres nas condições do estudo.

3.2 Avaliação do efeito da degomagem por ultrafiltração de miscela nos compostos minoritários em função de diferentes materiais e tamanho de poros em membranas poliméricas.

A menor retenção de clorofila, 15%, foi observada para a membrana CME, enquanto que a maior, cerca de 25% foi observada para a membrana PVDF 50 kDa, (Tabela 3). Sen Gupta (1986)¹ apud Manjula e Subramanian (2006) reportaram redução de clorofila de 2 mg kg⁻¹ para 0,5 mg kg⁻¹ durante ultrafiltração de óleo de soja, significando uma redução de cerca de 75%.

Tabela 3- Resultados analíticos de amostras de miscela permeadas em membranas poliméricas por ultrafiltração em unidade de bancada.

Membrana de permeação da amostra	Umidade (%)	Cor (Y / R)	Clorofila (mg kg ⁻¹)	AGL (%)	Fósforo (mg kg ⁻¹)
PES10 kDa	0,04	70 / 2,0	9,3	1,71	nd
PVDF30 kDa	0,05	70 / 2,4	9,7	1,90	58
PVDF50 kDa	0,07	70 / 2,3	9,5	1,70	58
CME 0,025 µm	0,07	70 / 2,2	11,4	1,80	286
Bruto *	0,24	70 / 3,8	12,7	1,85	405

* A amostra de óleo bruto é apresentada aqui somente para efeito comparativo entre resultados analíticos antes e depois da ultrafiltração nas membranas apresentadas. **nd** – não detectado.

A retenção de carotenóides de cor amarela não foi efetiva para nenhuma das membranas nas condições estudadas, no entanto para os compostos de cor vermelho foram verificadas retenções de até 47% quando utilizada a membrana PES 10 kDa. Pagliero e colaboradores (2004) observaram redução de 1,7 de vermelho para 0,4 em filtração de óleo de soja em PVDF 30 kDa, mas também não perceberam diferença na

¹ SEN GUPTA, A. K. Novel developments in refining of edible oils. *Fette Seifen Anstrichm.* V.88; p. 79-86, 1986

cor amarela. Porém, usando PVDF 6 kDa em óleo de girassol, a cor amarela caiu de 18 para 6 e o vermelho de 2,9 para 0,3 indicando, conforme esperado, que melhores retenções de pigmentos são alcançadas com membranas de menor tamanho de poros. Provavelmente pigmentos de coloração amarela presentes nestes óleos estudados sejam de tamanhos moleculares menores ou têm menor afinidade pelas micelas formadas. Subramanian et al, (2001 a) após vários trabalhos avaliando redução de pigmentos em processo com membranas não porosas concluiu que a rejeição também depende da composição e da polaridade relativa destes compostos.

Na ultrafiltração de miscela foram observadas retenções de umidade ainda maiores do que as observadas em óleo bruto não diluído, sendo que variaram de 71%, para a membrana PVDF 50 kDa e CME até 83% para membrana PES10.

Com exceção da membrana PVDF 30 kDa onde foi verificado um aumento de ácidos graxos livres no permeado, as outras três membranas apresentaram leves reduções. A maior retenção de ácidos graxos livres (cerca de 8%) foi observada utilizando-se a PVDF 50 kDa. De acordo com Manjula e Subramanian (2006) estudos de desacidificação realizados com membrana não porosa tanto em óleos não diluídos em hexano como em mistelas evidenciam preferência de permeação de ácidos graxos livres com conseqüente aumento de acidez no permeado. Neste estudo aqui apresentado, usando membrana porosa na ultrafiltração de miscela foi observada uma ligeira redução de acidez no permeado. Uma observação semelhante foi realizada por Moura (2002) onde verificou redução de 25% de ácidos graxos livres no permeado em ultrafiltração de miscela em membrana de (PES+LiCl).

A membrana CME apresentou baixa retenção de fosfolipídio quando comparada às outras membranas, sendo que com a PES10 observou-se remoção quase completa deste analito.

Quando comparadas as ultrafiltrações de óleo não diluído e de miscela verifica-se que as maiores retenções de impurezas (água, cor, clorofila, fosfolipídios, ácidos graxos livres) foram observadas na ultrafiltração de miscela. Subramanian et al, (2001 a) verificou que o tamanho de micelas reversas em óleo sem adição de solventes é menor do que aquelas formadas em sistema óleo – hexano. Para efeito de comparação: 18 a 200 nm quando em miscela versus 3,56 a 4,80 nm, dependendo da quantidade de

água presente, quando em óleo não diluído. Os autores ainda observaram que provavelmente estas micelas se formem devido à interação com pequenas quantidades de água livre presentes no óleo e que estas micelas poderiam ter afinidade pelas impurezas. Isto explica a baixa retenção de fosfolipídio e outras impurezas no óleo não diluído observada neste estudo. Em ultrafiltração de miscela ocorre formação de micelas maiores que interagem com impurezas ocasionando a exclusão por tamanho nos poros das membranas estudadas e ainda induz à formação de uma polarização por concentração ainda mais densa. Provavelmente isto explica também a redução de umidade independente da membrana utilizada e de seu caráter hidrofóbico já que a umidade presente está ligada à micela, sendo excluída por tamanho.

3.3 Comparação da qualidade do óleo degomado por diferentes métodos

O óleo bruto foi submetido a quatro tipos de degomagem diferentes:

- (a) degomagem convencional (**DC**),
- (b) ultrafiltração em módulo piloto de óleo sem adição de hexano (**DMB**), $F_c=1,02$
- (c) ultrafiltração em módulo piloto de miscela 30% (m/m) (**DMM**), $F_c=1,34$
- (d) microfiltração do óleo pré-tratado (**DMN**) em unidade de bancada, $F_c=1,34$

Os resultados de análises destes óleos degomados são apresentados na Tabela 4, bem como os dados de óleo bruto para efeito comparativo.

Tabela 4- Dados de qualidade em amostras de óleo degomado por métodos diferentes

Tipo de degomagem	Umidade (%)	Cor (Y / R)	Clorofila (mg kg⁻¹)	AGL (%)	Fósforo (mg kg⁻¹)
DC	0,11	70 / 2,6	10,3	1,86	166
DMB	0,10	70 / 3,3	9,7	1,80	335
DMM	0,01	70 / 2,3	8,7	1,89	13
DMN	0,06	70 / 2,5	8,1	0,95	4
Bruto *	0,24	70 / 3,8	12,7	1,85	405

* A amostra de óleo bruto é apresentada aqui somente para efeito comparativo entre resultados analíticos antes e depois da degomagem por métodos diferentes. DC – Degomagem Convencional. DMB – Ultrafiltração de óleo bruto, não diluído. DMM – Ultrafiltração de miscela. DMN – Microfiltração de óleo pré-tratado.

A degomagem por ultrafiltração do óleo não diluído não foi efetiva no sentido de que a remoção de fosfolipídios foi baixa e ainda não trouxe vantagens de maior remoção de outras impurezas (água, cor, clorofila e ácidos graxos livres) em relação aos outros métodos de degomagem, nas condições estudadas.

A degomagem por ultrafiltração de miscela (DMM) induziu a uma redução de 95,8% de umidade, 40% de cor vermelha além de 96,8% de retenção de fosfolipídios, 31% de retenção de clorofila, porém com leve acréscimo de acidez.

As maiores reduções de clorofila e de fosfolipídios ocorreram na degomagem do óleo pré-tratado (DMN), 36% de redução de clorofila e 99% de retenção de fosfolipídios. Porém a neutralização com solução de NaOH não foi eficiente na remoção de ácidos graxos livres.

Tanto a degomagem convencional (DC) quanto a ultrafiltração em óleo bruto não diluído (DMB) resultaram em pobres reduções tanto de umidade quanto de clorofila e de fosfolipídios.

Tabela 5- Dados de compostos minoritários em amostras de óleo degomado por métodos diferentes

Tipo de degomagem	Tocoferóis totais (mg kg⁻¹)	TG (%)	DG (%)	OSI (h) 110 °C
DC	729,2	96,9	3,1	8,5
DMB	786,0	97,0	3,0	8,7
DMM	776,4	97,0	3,0	8,6
DMN	723,2	97,1	2,9	-
Bruto *	755,2	97,1	2,9	-

* A amostra de óleo bruto é apresentada aqui somente para efeito comparativo entre resultados analíticos antes e depois da degomagem por métodos diferentes. DC – Degomagem Convencional. DMB – Ultrafiltração de óleo bruto. DMM – Ultrafiltração de miscela. DMN – Microfiltração de óleo pré-tratado.

Com base nos dados apresentados na Tabela 5 é possível verificar que a degomagem convencional (DC) induz a óleo de menor qualidade quando comparada à degomagem por ultrafiltração. Isto ocorre muito provavelmente por ser realizada em temperaturas mais altas que a ultrafiltração. O tocoferol teve seu teor reduzido em relação aos métodos de ultrafiltração DMM e DMB. Quanto aos teores de Triacilgliceróis (TG), Diacilgliceróis (DG) e resultados de estabilidade oxidativa traduzida aqui pela análise de OSI não apresentaram diferenças significativas quando se compara os quatro métodos de degomagem.

A degomagem por ultrafiltração em membranas tanto em óleo não diluído quanto em miscela apresentaram as melhores retenções de tocoferol no óleo permeado. A amostra DMB apresentou maior preservação de tocoferol do que DMM, muito provavelmente pela não necessidade de remoção do solvente hexano realizada em temperaturas mais altas que a de permeação. Subramanian, Nakajima e Kawakatsu (1998 b) usando membranas densas observaram aumento de tocoferol no permeado em relação ao óleo bruto de amendoim e girassol caracterizando uma retenção negativa, ou seja, uma preferência de permeação de 43,7 até 96,1% provavelmente porque moléculas de tocoferol são menores que triacilgliceróis, (Figura 11) do capítulo 1, e aparentemente não parecem ter afinidade pelas micelas reversas de fosfolipídios.

Ainda em seus estudos Subramanian, Nakajima e Kawakatsu (1998 b), observaram que valores de 645,8 ppm de tocoferol de óleo bruto de canola passaram a para 760,7 e 814,6 ppm conforme a membrana utilizada na degomagem.

Estes resultados de concentração de tocoferol são maiores no permeado, provavelmente tanto pela preferência de permeação, aliada à total conservação destes compostos por ser um processo realizado em temperaturas mais amenas, mas também pelo fato da composição total do óleo ter sido alterada pela retirada de fosfolipídios fazendo que compostos remanescentes tenham sua composição levemente aumentada. Em resumo processos de membranas parecem ser benéficos para melhorar a qualidade e preservar antioxidantes de óleo.

A degomagem do óleo pré-tratado apesar de ocorrer em temperaturas ainda mais baixas (25°C) quando comparada às outras degomagens estudadas apresentou os mais baixos resultados de tocoferol remanescente no óleo permeado. Possivelmente este seja um resultado da adição de H_3PO_4 e sol. NaOH no pré-tratamento que, por formar micelas ainda maiores tenham englobado também tocoferóis. Em processos convencionais a etapa de neutralização é responsável por alta perda de tocoferol por arraste na borra formada.

Uma avaliação do comportamento da composição dos ácidos graxos frente aos vários tipos de degomagem, aqui estudados, é apresentada na (Tabela 6).

Tabela 6 - Composição em ácido graxo de óleo degomado por diferentes métodos

Ácido graxo	Canola*	Bruto	DC	DMB	DMM	DMN
C12:0	-	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
C16:0	3,6	4,5	4,5	4,7	4,5	4,9
C18:0	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6
C20:0	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
C22:0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
C24:0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Total Saturado	6,3	8,3	8,4	8,5	8,3	8,8
C16:1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4
C18:1	61,6	65,0	65,3	64,8	65,2	64,9
C20:1	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
C22:1	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
Total monoinsaturado	62,4	66,6	66,7	66,3	66,8	66,5
C18:2 n-6	21,7	16,8	16,9	17,1	16,9	16,6
C18:3 n-3	9,6	7,8	7,9	7,7	7,9	7,7
Total poliinsaturado	31,3	24,6	24,8	24,8	24,8	24,3

* Os dados apresentados no campo Canola são obtido de referências bibliográficas, Fonte: adaptada de Przybylski et al (2005) e são apresentados aqui somente para efeito comparativo. **DC** – Degomagem Convencional. **DMB** – Ultrafiltração de óleo bruto. **DMM** – Ultrafiltração de miscela. **DMN** – Microfiltração de óleo pré-tratado.

Conforme esperado, o processo de degomagem em si não afeta a composição em ácido graxo. Nenhum dos processos de degomagem estudados promoveu alteração significativa da composição em ácido graxo do óleo de canola, mantendo o aspecto nutricional considerado atrativo.

Na Tabela 7, são apresentadas análises de teor de metais e de enxofre realizada para efeito comparativo somente entre a degomagem comum e por ultrafiltração em miscela. Esta análise foi realizada somente entre estes dois métodos de degomagem por apresentar a ultrafiltração de miscela o melhor desempenho dentre aquelas

avaliadas neste estudo. A escolha dos elementos para esta investigação é baseada nos estudos realizados no Cap. 5 desta dissertação.

Tabela 7- Resultados de análise de elementos por ICP - OES (Espectrometria de emissão ótica com acoplamento de plasma induzido) em amostras de óleo degomados por processos diferentes

Amostra	Cálcio (mg kg⁻¹)	Potássio (mg kg⁻¹)	Sódio (mg kg⁻¹)	Ferro (mg kg⁻¹)	Enxofre (mg kg⁻¹)
DC	54,52	9,91	74,22	2,67	<0,1
DMM	42,70	4,35	70,82	5,23	<0,1
Bruto *	80,55	40,67	56,54	9,34	<0,1

* A amostra de óleo bruto é apresentada aqui somente para efeito comparativo entre resultados analíticos antes e depois da degomagem por métodos diferentes. DC – Degomagem Convencional. DMM – Ultrafiltração de miscela.

De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que processos de degomagem com membranas promovem maior redução de metais principalmente de Ca⁺² e K⁺ no degomado quando comparado ao bruto. De maneira inesperada foi observado nos dos tipos de degomagem estudada um aumento de Na⁺ no degomado em relação ao valor encontrado no óleo bruto. Uma das possíveis explicações é a de que houve erro na determinação de teor de sódio no óleo bruto e provavelmente os processos de degomagem estudados não afetam a retenção de deste metal.

Observou-se que o processo de degomagem convencional promove maior remoção de teores de ferro quando comparado com a ultrafiltração. Este resultado de redução de teores de ferro após degomagem convencional está de acordo com literatura onde (PRZYBYLSKI et al, 2005) onde reportou redução de 63 e 82% no teor de ferro em função da degomagem convencional clássica e com ácido fosfórico.

Não foram encontrados trabalhos nesta área para efeito comparativo, mas de uma maneira geral processos com membranas reduzem teores de metais nos

permeados. Talvez uma análise mais completa de metais fornecesse uma melhor visão do comportamento destes frente à ultrafiltração.

3.4 Avaliação do efeito da degomagem por membrana na qualidade do óleo refinado

Os óleos degomados provenientes do processo de degomagem convencional (DC) e da ultrafiltração de miscela (DMM) foram submetidos ao processo completo de refino originando após a etapa de desodorização os óleos denominados **DEOC** (Óleo proveniente de degomagem e refino convencional) e **DEOM** (Óleo proveniente de degomagem por ultrafiltração de miscela e posterior refino convencional). Para efeito de comparação uma amostra de óleo comercializado em garrafa PET com um mês de fabricação e exposto em gôndolas de supermercado foi utilizada como padrão de comparação na análise de OSI. O valor encontrado para esta amostra foi de 6,7h.

Tabela 8 – Dados de qualidade de óleos desodorizados

ANÁLISE	DEOC	DEOM
AGL como ác. oléico (%)	0,07	0,04
Cor (Y/V) Lovibond	4,3 / 1,4	2,6 / 0,7
Clorofila (mg kg ⁻¹)	1,6	0,06
Umidade (%)	0,02	0,01
Peróxido (meq O ₂ kg ⁻¹ óleo)	1,0	0,7
Cold Test (0°C; 5,5h)	Sem turvação	Sem turvação
Fósforo (mg kg ⁻¹)	71	nd
Sabor / Odor	Ranço leve	Característico
OSI (h)	5,4	8,8

DEOC – Óleo proveniente de degomagem e posterior refino convencional. **DEOM** – Óleo proveniente de degomagem por ultrafiltração de miscela e posterior refino convencional. **nd** – não detectado

Os dois óleos degomados DEOC e DEOM foram refinados sob as mesmas condições de processo, sendo inclusive utilizada a mesma porcentagem de terra

clarificante (m/m) na etapa de clarificação. De acordo com a Tabela 8 é possível verificar que o óleo degomado por membrana alcança uma melhor qualidade em todos os parâmetros avaliados. Fica evidente que as mesmas condições de refino utilizadas no refino convencional não foram suficientes para alcançar o padrão de óleo Tipo I conforme Instrução Normativa nº 49, de 22 de Dezembro de 2006 que aprova a qualidade de óleos vegetais. O valor de OSI para o óleo degomado convencional é inclusive menor que o do óleo já envasado e comercializado. Seria necessária uma quantidade maior de terra clarificante para que o DEOC alcançasse valores de cor, clorofila e sabões ideais para que o óleo seja envasado em PET. O óleo ultrafiltrado tem aparência mais límpida, pois qualquer presença de ceras foi provavelmente retirada durante a filtração. Em resumo o processamento por membranas reduz consideravelmente a quantidade de terra necessária na etapa de clarificação, e ainda leva o óleo a uma evidente melhor qualidade com uma projeção maior de vida de prateleira (shelf life). Este óleo se enquadra dentro da legislação para óleo tipo I e ainda está de acordo com a aceitação do consumidor.

4. CONCLUSÕES

Os diferentes materiais e tamanhos de poros de membranas estudadas não influenciam significativamente na ultrafiltração de óleo bruto no que se refere à retenção de umidade, acidez, cor, clorofila e fosfolipídios.

Na ultrafiltração de miscela a membrana PES 10 kDa por apresentar poros menores induziu à melhores retenções de impurezas. Porém, conforme capítulo 2 desta dissertação, os fluxos obtidos nas condições dos testes não são comercialmente viáveis. Já a membrana PVDF 30 kDa apresenta fluxos mais altos e retenções de 79% de umidade, 37% de compostos de cor vermelho, 24% de clorofila e 86% de fosfolipídios. Estes resultados evidenciam uma economia razoável de terra clarificante em etapas de refino posteriores à degomagem do óleo. Somente foi observada preferência de permeação de ácidos graxos em ultrafiltrações realizadas utilizando-se a membrana PVDF 30 kDa.

Quando se compara os quatro tipos de degomagens realizadas neste estudo, é possível verificar que quanto aos aspectos de remoção de impurezas (água, cor, clorofila, fosfolipídios) os melhores resultados foram determinados pela ultrafiltração de miscela em membrana PVDF 30 kDa e pela microfiltração de óleo pré-tratado. Porém quando se avalia o comportamento do tocoferol, antioxidante natural, importante na prevenção de oxidação, fica evidente que a ultrafiltração de miscela promove maior preservação destes compostos.

Processos de degomagem removem elementos, mais especificamente metais de óleos brutos. A ultrafiltração de miscela em membrana PVDF 30 kDa remove 47% de Cálcio e 89% de Potássio da solução de alimentação. Estudos posteriores visando entender melhor o comportamento de metais tais como Ferro e Sódio, além de outros que não foram avaliados neste estudo, são justificáveis.

A degomagem por ultrafiltração de miscela em membrana PVDF 30 kDa induz a maior qualidade de óleo de canola refinado, desodorizado, a partir de condições de refino mais brandas. A ultrafiltração remove maiores teores de fosfolipídios e parte de clorofila e compostos de cor, portanto menores quantidades de terra clarificante são necessárias para remover, sabões, cor, fosfolipídios, umidade residual e clorofila. Isto implica em menor custo de processo.

Óleo de canola ultrafiltrado após refino deve ter sua vida de prateleira “shelf life” aumentada, pois preservou maiores teores de tocoferóis quando comparado ao processo de degomagem convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKMAN, R. G.- Canola Fatty acid- an ideal mixture for health, nutrition, and food use. Canola and Rapeseed. In: SHAHIDI, F. **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. New York, Published by Van Nostrand Reinhold, 1990, cap. 6, p. 81 – 98.

AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5^{ed}, Champaign, 2004

ARAKI, M. S. **Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto**. 152p. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

CHERYAN, M. – Membrane Technology in the vegetable oil industry. **Membrane Technology**. February, 2005, p. 5-7.

COUTINHO, C. M – **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol**. Campinas, 2008. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ERICKSON, D. R. **Bleaching / Adsorption Treatment**. In: Erickson, D. R.; Practical Handbook of soybean processing and Utilization. Illinois, American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, 1995 b.

FORMO, M; JUNGERMANN, E.; NORRIS F. A.; SONNTAG, N. O. V.; **Bailey's industrial oil & fats products** – 4th ed, A Wiley Interscience publication, New York, v. 1, 1979.

GUNSTONE, F, D. – **Rapeseed and canola oil - Production, Processing, Properties and Uses**. Edited by Frank D. Gunstone, Blackwell Publishing LTD, 2004

GUPTA, A. K. S. – **Processing for refining crude glyceride oils by membrane filtration**. U.S. Patent 4.062.882, Dezembro,1977.

GUPTA, R; MURALIDHARA, H. S. Interfacial challenges in the food industry: a review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 12, p. 382-391, 2001

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; TEYSSIER, M. L.; AJANA H. Influence of oil conditioning on the permeate flux and cake properties during microfiltration of lampante olive oil. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 106, p. 152-159, 2004.

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 203-212, 2005

HODGSON, A. S. **Refining and bleaching**. In: HUI, Y. H. Ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 5th ed. New York, John Wiley, 1996, vol. 4, 157 – 212.

KORIS, A.; MARKI, E. Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal). **Desalination**. Amsterdam, v.200, p 537 – 539, 2006.

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

KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; LUSAS E. W.. **Membrane processing of crude vegetable oils: Laboratory- scale membrane degumming, refining and bleaching**. In: Erickson D. R. Ed. Proceedings of Edible Fats and Oils- Basic Principles and Modern practices. American Oil Chemists' Society, 182-188., 1989

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

MANJULA, S; SUBRAMANIAN R. – Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying and decolorizing edible oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p 569-592, 2006.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – Legislação - Instrução Normativa nº 49, de 22 de Dezembro de 2006. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=12484>>. Acesso Março, 2009

MOURA, J. M. L. N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Campinas, 2002. 82p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

NIEWIADOMSKI, H. **Rapessed Chemistry and Technology**. Elsevier, Polish Scientific Publishers, 1990

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESI, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils: Degumming by polymeric membrane. **Separation Purification Technology**, 22 – 23, p 417-422, 2001.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **J. Chem. Technol. Biotechnology**. V. 79, p. 148-152, 2004

PIOCH, D.; LARGUEZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA H., ROUVIERE, J.. Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Ind. Crop. Prod.** v. 7, p. 83-89, 1998.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M. ; MCDONALD, B. E. Canola oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6Th ed, New York, John Wiley & Sons Inc., 2005, v. 2, cap. 2, p. 61-121.

REDDY, K. K., SUBRAMANIAN, R.; KAWAKATSU T.; NAKAJIMA M.. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **Eur. Food Res. Technology**, v.213 p. 212 – 218, 2001

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CACERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais**. B. CEPPA, v. 23, p 1 – 22, 2005

RODRIGUES, J. N., FILHO, J. M.; TORRES, R. P; GIOIELLI, L. A. Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosteróis; **Rev. Brás. Cienc. Farm.**, v. 40, nº 4, out / dez, 2004

SARAVANAN, M.; BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN,R. – Processing hexane-oil miscella using a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of Food Engineering**, nº74, p. 529 – 535, 2006

SEN GUPTA, A. K. **Novel developments in refining of edible oils**. Fette Seifen Anstrichm. v.88; p. 79-86, 1986

SHAHIDI F. – Rapeseed and canola: global production and distribution. In: **Canola and Rapeseed: production, chemistry, nutrition, and processing technology**. Published by Van Nostrand Reinhold, New York, 1990

SHAHIDI, F. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

SOARES, M. S. – **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina**. Campinas, 2004. 182p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SOUZA, M. P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração**. 81p. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SUBRAMANIAN R. NAKAJIMA, KIMURA T.; MACKAWA, T. – Membrane process for Premium quality expeller pressed vegetable oils. **Food Research International**. V. 31, p. 587-593, 1998 a

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

SUBRAMANIAN R.; ICHIKAWAS.; NAKAJIMA, M.; KIMURA T.; MAEKAWA, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 103, p. 93-97, 2001 a.

SUBRAMANIAN R.; NABETANI H.; NAKAJIMA M.; ICHIKAWA, S.; KIMURA T.; MAEKAWA T. Rejection of Carotenoids in oil System by a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 78, p. 803-807, 2001b.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; RAGHAVARAO K. S. M. S.; KIMURA, T.. Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes. A review. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 81, p. 313-321, 2004.

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

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE PVDF NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA

ESTUDO DE INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS POLIMÉRICA (PVDF) NA DEGOMAGEM DE ÓLEO DE CANOLA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar, em caráter exploratório, a formação da incrustação em membrana de PVDF após 34h consecutivas de degomagem de miscela de óleo bruto de canola. Observou-se formação de incrustação com queda de 86% do fluxo inicial e não houve recuperação do fluxo após tentativa de limpeza da membrana por filtração de hexano puro por 1h. Através da técnica de MEV foi possível verificar a formação de depósitos sobre toda a superfície da membrana gerando uma segunda camada filtrante e formação de novos poros sobre esta camada. A análise de EDS identificou vários elementos presentes neste material adsorvido, porém aqueles identificados com maior frequência foram K, Na, Fe, Ca, S. Estes metais foram investigados via Espectrometria de Emissão Ótica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-OES) e verificou-se que os processos de membranas concentram metais no retentado deixando os permeados menos concentrados nestes metais quando comparados à alimentação. Na membrana incrustada foram identificados em ordem crescente de concentração: Na, Ca, K e Fe, confirmando estudos anteriores que mostraram que membranas com cargas negativas na superfície tendem a atrair cátions.

**STUDY OF FOULING ON POLYMERIC MEMBRANE (PVDF)
ON CANOLA OIL DEGUMMING**

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the fouling formation at PVDF membrane after 34h of consecutive degumming of canola oil by ultrafiltration of miscella. It was observed the formation of fouling, as the flux reduced to 85% of the initial value. No recovering was observed after 1 h of membrane cleaning with pure hexane.

Using the SEM analysis it was possible to observe the formation of a cake as a second layer over the membrane surface and new pores were formed on that cake. The EDS analysis identified several elements present on that adsorbed material such as K, Na, Fe, Ca and S. These elements were investigated by ICP-OES analysis and it was possible to verify that membrane processes concentrate metals on the retentate, leaving the permeate less concentrated than the feed. On the fouled membrane were identified, $Na < Ca < K < Fe$, confirming the previous studies that showed that membrane negatively charged tends to attract positive ions.

1. INTRODUÇÃO

Membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF) são autoclaváveis, resistentes quimicamente a solventes comuns e suportam temperaturas de 0 a 80°C (CHERYAN, 1998). Estas membranas são amplamente utilizadas em ultrafiltração apesar de sua limitação às aplicações em biotecnologia devido a sua hidrofobicidade, cujas filtrações normalmente ocorrem em meios aquosos (ZHANG; NGUYEN; PING; 2009). Porém esta não é uma limitação para sua aplicação em ultrafiltração em óleos pois sendo hidrofóbica, esta membrana repele água e atrai o óleo. Estudos realizados por Coutinho (2008), Araki (2008) e Pagliero e colaboradores (2005) e ainda dados apresentados no capítulo 2 desta dissertação mostraram que a membrana de PVDF apresentou bons resultados na degomagem através da ultrafiltração de miscela de óleo de girassol, milho, soja e canola.

Um dos desafios do uso da membrana PVDF, apesar de suas características de interesse em ultrafiltração é a de que membranas hidrofóbicas têm maior tendência de formar de incrustação especialmente de proteínas. De acordo com Cheryan (1998), a hidrofobicidade em membranas é muito importante para minimizar a incrustação. Depósitos provenientes de óleos e gorduras têm mais afinidade por polímeros sintéticos hidrofóbicos do que por polímeros hidrofílicos ou materiais inorgânicos. No caso específico de membrana de PVDF que possui uma estrutura com grupos funcionais similares aos do óleo (Figura1), resulta em formação de incrustação na qual constituintes do óleo formam uma camada sobre a membrana.

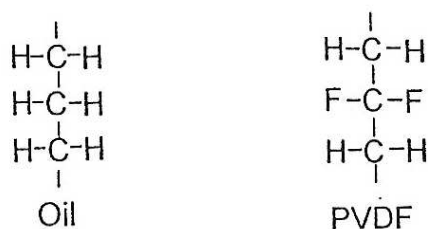
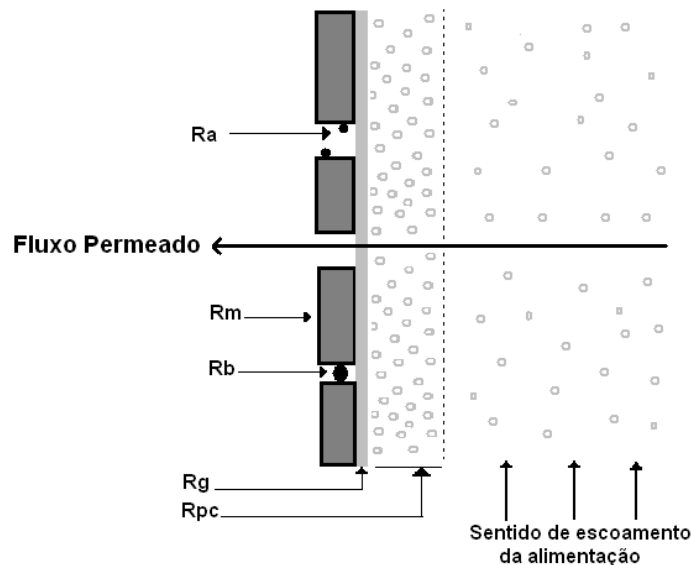


Figura 1- Representação estrutural geral de óleos e do polímero PVDF. Fonte Cheryan (1998). Membrana tem grupos funcionais semelhante ao óleo.

O “fouling” ou incrustação é um dos fatores limitantes para o uso de processos de separação por membrana na qual uma alteração irreversível ocorre na mesma causada por interações físicas, químicas ou ambas entre a membrana e os vários componentes da alimentação. Tanto a incrustação quanto a formação de camada gel ou polarização por concentração são identificados pelo decaimento do fluxo com tempo de uso e alteração da seletividade da membrana (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Mais especificamente no caso de incrustação este fenômeno ocorre por deposição, acúmulo de componentes da alimentação onde partículas suspensas, solutos dissolvidos impermeáveis ou mesmo solutos permeáveis são depositados na superfície e ou entre os poros da membrana (Figura 2).



Rm – resistência da membrana; Ra – adsorção; Rb – bloqueio dos poros; Rg – camada gel; Rpc – polarização por concentração

Figura 2 – Esquemática da formação de incrustação por bloqueio dos poros e adsorção, Rb e Ra respectivamente. Fonte adaptação (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

De acordo com Zeman e Zydney (1996), as interações entre o material da membrana e solutos presentes na alimentação podem ocorrer de três maneiras:

- 1) Através de ligações covalentes e para ocorrerem é necessário maior energia de ativação, maior proximidade entre as espécies envolvidas, porém promove ligações permanentes;

- 2) Ligação do tipo dipolo-dipolo, devido à forças eletrostáticas, porém mais fraca que a ligação covalente e ocorre formação de uma camada de íons sobre a superfície da membrana;
- 3) Interações do tipo forças de van der Waals devido a flutuações naturais na densidade dos elétrons, sendo mais fracas que as anteriores e podendo ocorrer entre espécies mais distantes uma da outra.

De maneira resumida, os fatores que influenciam a incrustação são: (a) propriedades da membrana: hidrofobicidade; topografia da superfície; carga da superfície; tamanho do poro; modificação da superfície da membrana. (b) propriedade do soluto: presença de proteínas, sais minerais; óleos e gorduras e antiespumantes. (c) parâmetros de processo: pressão, temperatura, velocidade tangencial e concentração da alimentação (CHERYAN, 1998). A maneira como estes fatores influenciam a incrustação é apresentada no Quadro 1.

Quadro 1- Fatores que favorecem o estabelecimento de incrustação em processos de separação com membranas

Propriedade da membrana	Característica do soluto	Parâmetros operacionais
Hidrofobicidade	Presença de proteínas	Alta pressão
Superfície rugosa	Presença de sais minerais	Baixa velocidade de alimentação
Presença de cargas	Presença de óleos e gorduras	Altas temperaturas
Poros grandes	Presença de antiespumantes	Altas concentrações da alimentação

Fonte: Adaptação de Cheryan, 1998

Apesar das interações entre o material da membrana e o soluto serem muito mais expressivas quando se trata de nanofiltração ou osmose inversa, diante do que já foi exposto sobre fatores que influenciam a incrustação, um melhor entendimento destas interações mesmo na ultrafiltração implica em maior conhecimento do mecanismo de sua formação.

De acordo com Gupta e Muralidhara (2001), membranas e agregados de micelas com mesma carga se repelem. Como as micelas formadas na mistura de óleo em hexano e a membrana de PVDF tem cargas negativas, estas se repelem e isto favorece a retenção de fosfolipídios. Hancer e colaboradores (2002), em seus estudos fizeram medição das cargas das micelas formadas em óleo de soja diluído em hexano (30%) através do equipamento ZetaPALS. Foi encontrado valor de $-28,6 \pm 3$ mv demonstrando claramente que micelas possuem cargas em meios não aquosos e ainda que membranas de PVDF tal como a maioria dos meios filtrantes, possuem cargas negativas, podendo-se concluir que a membrana e as micelas se repelem. Portanto, é esperada uma interação muito fraca entre micelas reversas e membrana de PVDF, tornando-se improvável que a incrustação seja causada principalmente por fosfolipídios. Porém de maneira análoga, compostos ou elementos, como por exemplo, metais com cargas positivas poderiam interagir fortemente com a superfície da membrana.

Hancer e colaboradores (2001) mostraram claramente através de espectroscopia FTIR/ ATR que o óleo é preferencialmente adsorvido em membranas de PES e não fosfolipídios. Lee² (1984 apud Hancer, 2002) reportou que em ultrafiltração o mais importante agente formador de incrustação é o óleo que modifica a tensão crítica superficial, a molhabilidade e o diâmetro resultando assim na redução da permeabilidade da membrana. Porém, não fica claro qual seria o componente do óleo responsável pela incrustação.

De acordo com Zeman e Zydney (1996), muitas são as espécies inorgânicas naturalmente presentes na alimentação tais como: sulfatos, carbonatos e fosfatos de cálcio, sílica, óxidos e hidróxidos de metais (particularmente de ferro e alumínio), enxofre coloidal e outras partículas inorgânicas que podem causar incrustação durante a ultrafiltração.

² LEE S.; AURELLE Y.; ROQUE H., J. Membr. Sci. 19 (1984) 23.

Mais particularmente em óleo bruto de canola, segundo Niewiadoski (1990) e Shahidi (2005), é esperado encontrar, dentre outros, elementos tais como: ferro (0,5 a 3,5) ppm, cálcio (296ppm), enxofre (6,5 ppm), zinco (2,4 ppm) e chumbo (0,24 ppm). Além destes, compostos com caráter anfótero tais como fosfolipídio, estão presentes e poderiam assumir um papel similar ao das proteínas na evolução da incrustação, onde poderiam elas mesmas interagir até criando uma segunda camada sobre o material já depositado.

A grande dificuldade em se entender plenamente os mecanismos de incrustação está em identificar a espécie causadora, que pode estar presente em concentrações de traços. Outra dificuldade está em separar os efeitos de polarização por concentração e de compactação da membrana.

O presente estudo tem como objetivo a avaliação exploratória de possíveis componentes provocadores de incrustação, bem como um melhor entendimento de sua formação em ultrafiltração de miscela de óleo bruto de canola em hexano. Através da ultrafiltração contínua até se observar uma queda significativa de fluxo foi avaliada a vida útil da membrana PVDF 30 kDa. Após a limpeza do meio filtrante através de permeação de solvente puro é esperada a confirmação de incrustação irreversível que será observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Sistema de Energia Dispersiva (EDS) que identifica e fornece resultados de análise semi-quantitativo de elementos. A análise quantitativa dos elementos identificados na superfície da membrana será realizada pela técnica de Espectrometria de emissão ótica com acoplamento de plasma induzido (ICP- EOS)

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Membrana

A membrana polimérica plana de polifluoreto de vinilideno (PVDF 30 kDa) foi selecionada para este estudo baseado nas avaliações constatadas no capítulo 2. Esta membrana é fornecida seca pela GEWaters, tem característica hidrofóbica, sendo que seu monômero é o CH_2CF_2 .

Com intuito de ser utilizada na unidade piloto, a membrana foi cortada manualmente em formato retangular de 25 x 5cm e considerando a área do suporte da membrana e a da vedação, obteve-se uma área de permeação de 0,01 m². Um pré-tratamento com o solvente de trabalho foi realizado com a membrana para evitar o colapso de seus poros quando sob o efeito da pressão, além de proporcionar aumento no fluxo de permeado, tendo a mesma sido pré-condicionada em hexano puro por 24h.

2.2 Alimentação

Para o preparo da miscela foi utilizado óleo bruto de canola e hexano. O óleo bruto foi fornecido pela empresa Cocamar (Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuária de Maringá LTDA) – Maringá – PR. Este óleo foi obtido pela mistura do óleo extraído por prensagem com o extraído por hexano, resultando em um óleo com teor de fósforo de 405 mg kg⁻¹. Foi utilizado hexano comercial padrão analítico da marca Synth, com densidade de 0,6594 g mL⁻¹ e Ponto de Ebulição 68,7°C.

A amostra total de óleo bruto que foi recebida em frascos plásticos foi aquecida e homogeneizada com agitador mecânico de hastes e pás rotativas e acondicionada em frascos menores de plástico de 5 L para facilitar o manuseio.

A miscela de 30% de óleo bruto de canola em 70% de hexano (m/m) foi preparada através da pesagem à temperatura ambiente de cada um dos componentes em separado e depois misturados, homogeneizados e acondicionados em frascos plásticos, para estocagem com tampa para evitar evaporação de hexano. Foram preparados 15 L de miscela.

2.3 Equipamentos

2.3.1 Ultrafiltração de miscela

- Módulo de ultrafiltração tangencial de escala piloto de ~ 20 L da marca Netzsch (Figura 3), composto por suporte da membrana polimérica plana em aço inoxidável em formato retangular de 25 x 5,0 cm e área de permeação de 0,01m², pressão transmembrana de até 3 bar. Acessórios : bomba de lóbulo com deslocamento

positivo com acionamento elétrico do valor de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, rotâmetro (400 a 5000 L/h) calibrado para miscela (óleo de soja + hexano) a 30°C marca GEMÜ; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; termopar, com faixa de detecção entre -50°C e 1230°C , marca INSTRUTHERM, modelo TH070, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado, 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.

- Balança digital, marca MARTE, com capacidade para 20kg e precisão 0,001kg
- Cronômetro digital marca AQUA com precisão de 0,01 s

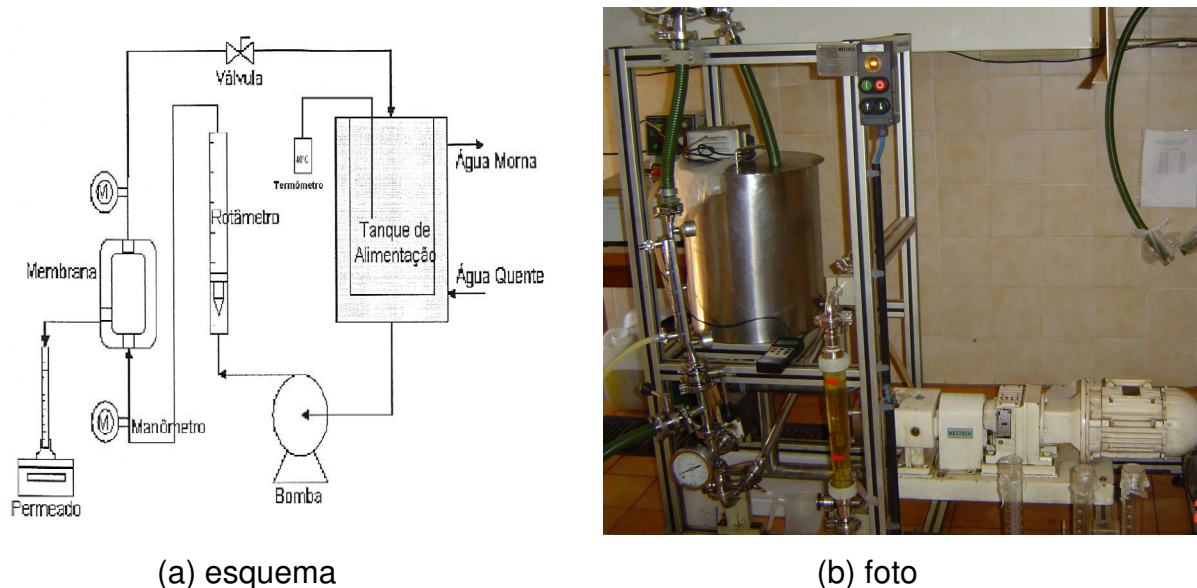


Figura 3 – Módulo de Ultrafiltração em escala piloto

2.3.2 Equipamentos utilizados para determinações analíticas

- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), marca LEO modelo 440 i
- EDS (Sistema de Energia Dispersiva) marca OXFORD modelo 7060
- ICP - OES (Espectrometria de emissão ótica com acoplamento de plasma induzido), marca PERKIN ELMER modelo Optima 2000DV, Vazão de Argônio no plasma: 15 L min^{-1} , Vazão do Auxiliar: $0,2\text{ L min}^{-1}$; Vazão do Nebulizador: $0,6\text{ L min}^{-1}$; Potência: 1100 watts

2.4 Métodos

2.4.1 Ultrafiltração em unidade piloto

Com a membrana limpa antes da ultrafiltração em miscela foi medido o fluxo de permeado de hexano puro. O tanque foi descarregado e novamente alimentado com 15 L de miscela. Foi aguardado o tempo necessário para que a massa de alimentação atingisse a temperatura de trabalho (40°C). A bomba foi acionada e antes de se abrir a válvula para iniciar a permeação, foram ajustadas as condições de trabalho de pressão transmembrana de 1,6 bar e velocidade tangencial de 3,24 m s⁻¹. Estas condições foram atingidas através do ajuste da abertura da válvula tipo diafragma e do inversor de frequência da bomba. O permeado foi recolhido em proveta graduada, tomando-se o cuidado para envolver a parte superior da proveta com filme PVC para se evitar perda significativa de hexano por evaporação. A partir da saída da primeira gota de permeado foi acionado o cronômetro e anotado o volume acumulado em função do tempo.

Para o cálculo da velocidade, tangencial, foi utilizada a Equação (1) onde V é a vazão volumétrica, v é a velocidade tangencial de escoamento (m. s⁻¹) e A_t é a área da seção transversal, a saber, de 40 x 3 mm (1,2 x 10⁻³ m²). A pressão transmembrana foi calculada de acordo com a Equação (2), onde P_i e P_s são as pressões lidas em bar nos manômetros inferior e superior respectivamente localizados na entrada e saída de fluxo da membrana e, por fim, o fluxo de permeado (J) que expressa o volume de permeado que atravessa a área de permeação da membrana em um determinado tempo foi calculado de acordo com a Equação (3).

$$V \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = A_t \cdot v \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\text{PTM} = (P_i + P_s) / 2 \quad \text{Equação (2)}$$

$$J = \text{volume de permeado (L)} / \text{área da membrana (m}^2\text{)} \times \text{tempo (h)} \quad \text{Equação (3)}$$

Com o intuito de se obter uma incrustação irreversível a ultrafiltração teve duração total de 34,3 h divididas em 4 etapas, sem limpeza e sem troca da membrana entre as etapas, usando-se sempre a mesma miscela. As etapas tiveram duração de 10,0h na primeira; 10,0h na segunda; 6,3 h na terceira e por fim 8h na quarta, sendo que em cada etapa foi realizada a ultrafiltração consecutiva, sem paradas. Foi realizada a tentativa de uma quinta etapa, porém, o fluxo se apresentou extremamente reduzido no início da ultrafiltração inviabilizando o teste. Entre as etapas a membrana foi novamente condicionada em hexano para se manter umedecida. Durante as primeiras 5 horas da primeira etapa o permeado foi re-alimentado para manter o volume no tanque de alimentação, evitando vórtice que provoca cavitação da bomba. Após este período o permeado foi recolhido e separado.

Ao final de 34,3 h de permeação de miscela, foi realizada permeação de hexano puro por 1h na mesma condição de pressão e velocidade do teste para promover retirada da camada gel, retirar compostos apenas depositados na superfície da membrana ou nos poros, promovendo limpeza da mesma e avaliando a porcentagem recuperação do fluxo inicial de hexano após incrustação.

2.4.2 Métodos Analíticos

As técnicas de MEV acoplado a EDS e ainda ICP -OES foram utilizadas na avaliação da membrana limpa e incrustada.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica consiste em realizar uma análise microscópica em que o objeto é examinado por uma varredura de feixe de elétrons ponto a ponto sob condições de vácuo, permitindo aumentos de até 300000 vezes. A MEV é utilizada em estudo de membrana para avaliação de sua morfologia e caracterização de superfície. A imagem é construída por detecção das radiações emitidas pela amostra tipo elétrons secundários ou retroespalhados, após o bombardeio de feixe de elétrons inicial na amostra.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema EDS que possibilita a avaliação semi-quantitativa da composição das amostras a partir da emissão de raios X característicos. A composição é quantificada em determinada área da amostra exposta ao feixe de elétrons.

Os materiais não condutores de corrente elétrica tais como os poliméricos, devem ser previamente metalizados para serem analisados tanto na técnica de MEV quanto na de EDS. Uma película micrométrica de material condutor tipo ouro ou carbono é depositada sobre a superfície do material, possibilitando a condução de corrente elétrica.

A grande vantagem desta técnica é a rapidez de análise e facilidade de preparo da amostra, a desvantagem é a de que o limite de detecção é de 1% e que somente elementos com peso molecular acima de 4 podem ser detectados.

As análises de MEV / EDS foram realizadas pelo Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LARC) na FEQ – Unicamp. Foram realizados 2 cortes de cerca de 1 x 1 cm tanto na membrana limpa, sem uso, quanto na membrana usada (após 34,3h de ultrafiltração). Estes cortes foram realizados tomando-se o cuidado de buscar a parte central de membrana. Com intuito de promover a fratura da membrana após congelamento com nitrogênio líquido, novos cortes foram realizados. A intenção deste corte foi observar o perfil dos poros da membrana após o estabelecimento de incrustação. Como o objetivo da fratura da membrana não foi alcançado nem mesmo através da exposição da membrana ao álcool etílico absoluto devido ao material de suporte da mesma ser flexível, foi então descolado o polímero propriamente dito do seu material de suporte tanto da membrana limpa quanto da usada e assim, foi realizada a fratura da mesma.

- ICP - OES (Espectrometria de emissão ótica com acoplamento de plasma induzido)

A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem. O

plasma de acoplamento indutivo de argônio é reconhecidamente uma das fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 K) e alta densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$). Nessas temperaturas, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. É uma técnica de espectrometria de emissão, que explora o fato de que elétrons excitados emitem energia a um determinado comprimento de onda quando retornam ao estado fundamental. A característica fundamental deste processo é a emissão de energia em comprimentos de onda específicos para cada elemento. Embora cada elemento emita energia em múltiplos comprimentos de onda, na técnica de ICP-OES é mais comum a seleção de um único comprimento de onda (ou de alguns) para determinado elemento. Esta técnica apresenta a vantagem de ser uma análise multielementar e de proporcionar uma faixa ampla de trabalho.

As análises foram realizadas pelo Laboratório T&E analítica – Centro Analítico e Científico em Campinas.

3. RESULTADOS

Foi realizada a ultrafiltração até se perceber a redução do fluxo de permeado em níveis que indicassem necessidade de limpeza ou troca de membrana. Após 34h de permeação houve redução de 85% do fluxo inicial, cuja curva de permeação é apresentada na Figura 4.

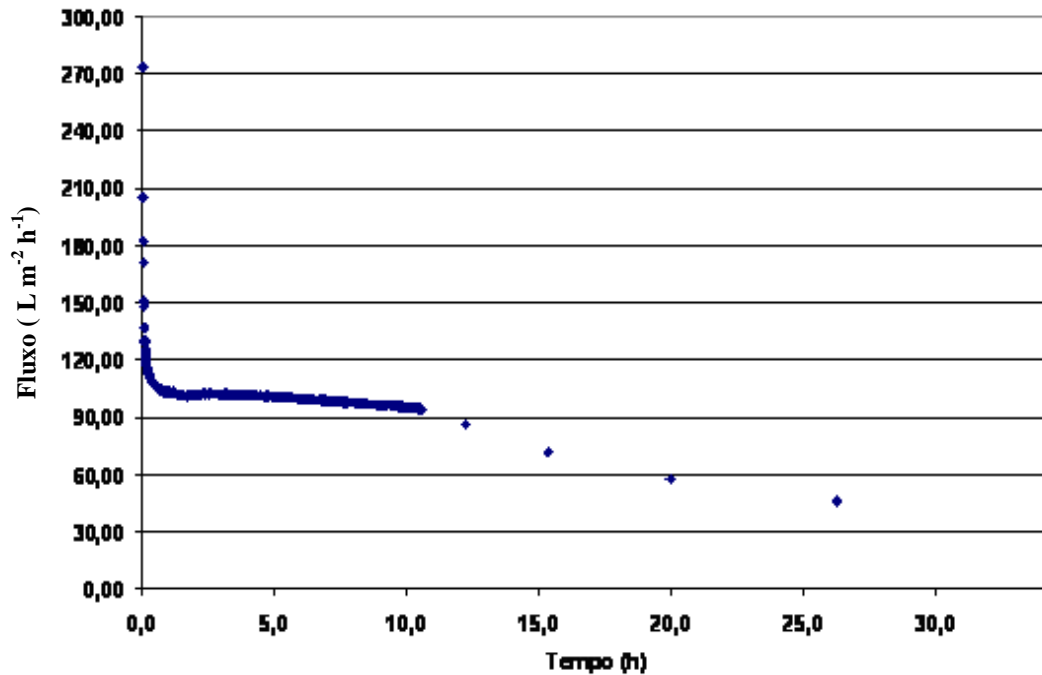


Figura 4 – Fluxo de permeado de miscela de óleo bruto de canola em função do tempo.

Inicialmente a membrana limpa apresentou fluxo de permeação de hexano puro da ordem de $54 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Após 34,3 h de ultrafiltração de miscela iniciou-se o processo de limpeza da membrana com hexano puro. O fluxo no início da limpeza foi de $11 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ atingindo $8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ após 10 min (Figura 5). Após 1 h de limpeza não houve aumento de fluxo mantendo-se em $8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

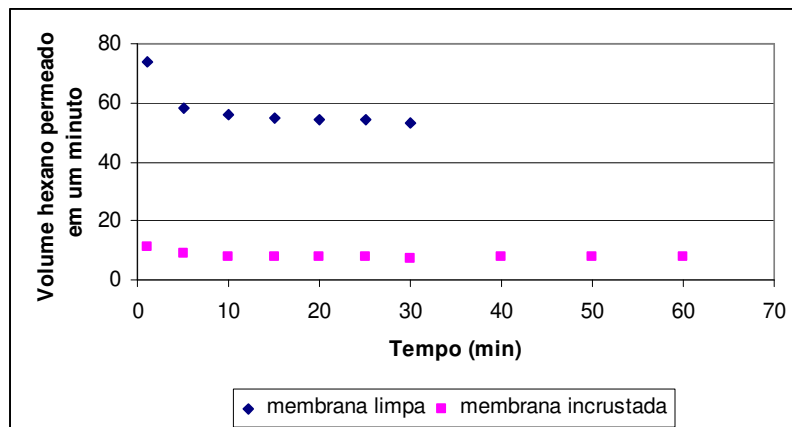


Figura 5 – Fluxo de permeado de hexano puro em função do tempo. Teste de limpeza da membrana.

Devido a redução a somente cerca de 15% do fluxo inicial aliado ao fato de que não houve aumento de fluxo durante a limpeza, foi considerado que houve a formação de incrustação irreversível. Esta membrana incrustada foi submetida a análises através de MEV / EDS e utilizou-se de membrana limpa como padrão de comparação.

Na análise da membrana limpa pela técnica de MEV / EDS foi observada a ausência de material aderido à superfície da mesma, sendo possível observar a definição e distribuição dos poros. Foram detectados somente Carbono e Flúor conforme pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

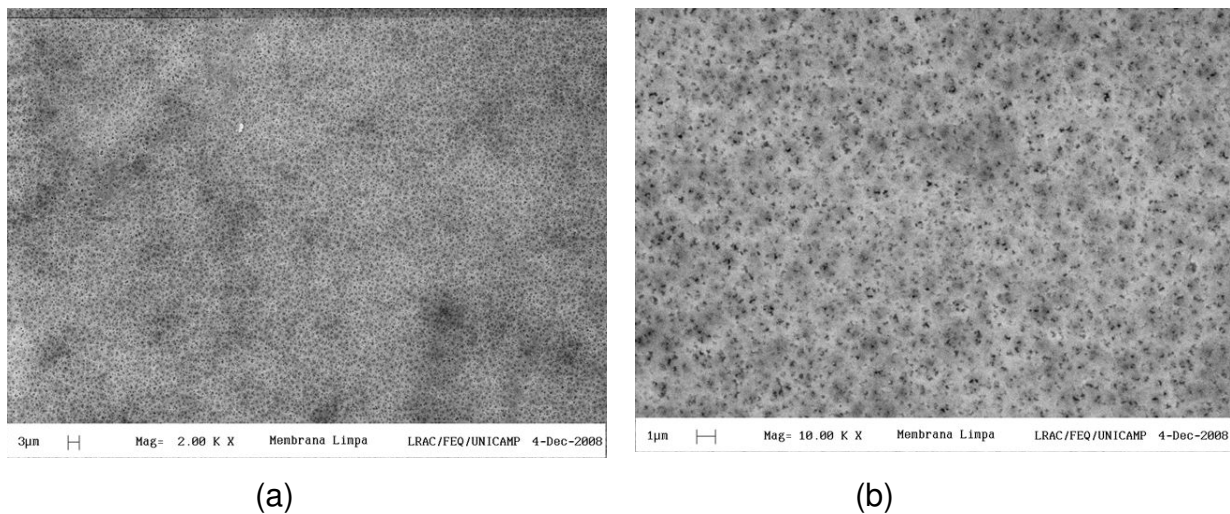


Figura 6 – Fotomicrografias da membrana PVDF 30kDa, sem uso, limpa. (a) aumento de 2000 X. (b) aumento de 10000 X.

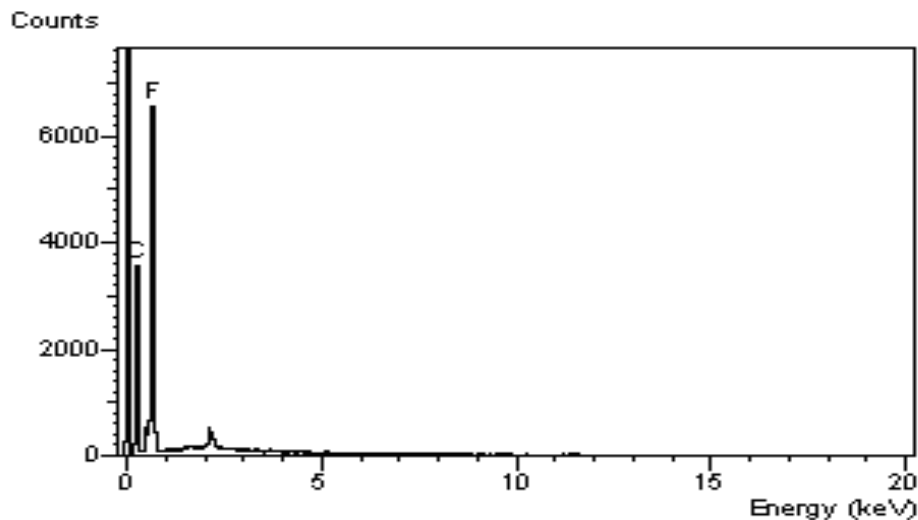


Figura 7 – Resultados de análise semi-quantitativa através de EDS da membrana limpa.

Durante a análise, utilizando-se feixe de elétrons secundários que fornece uma imagem mais clara da membrana incrustada, foi possível observar a deposição de material sobre toda a superfície da membrana, com regiões de maior deposição e regiões mais planas, ou seja, de menor deposição.

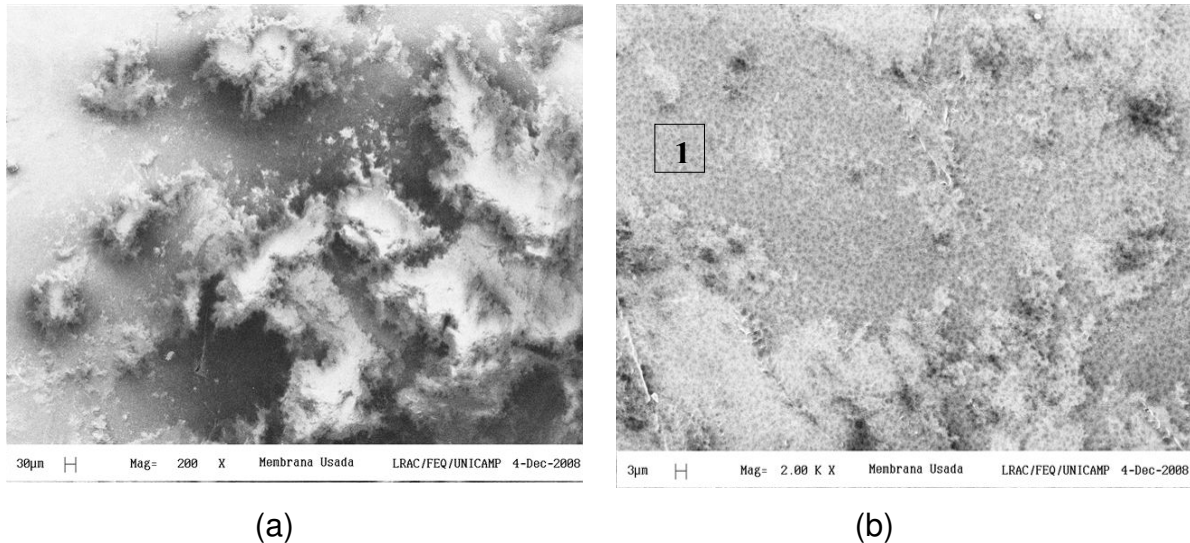
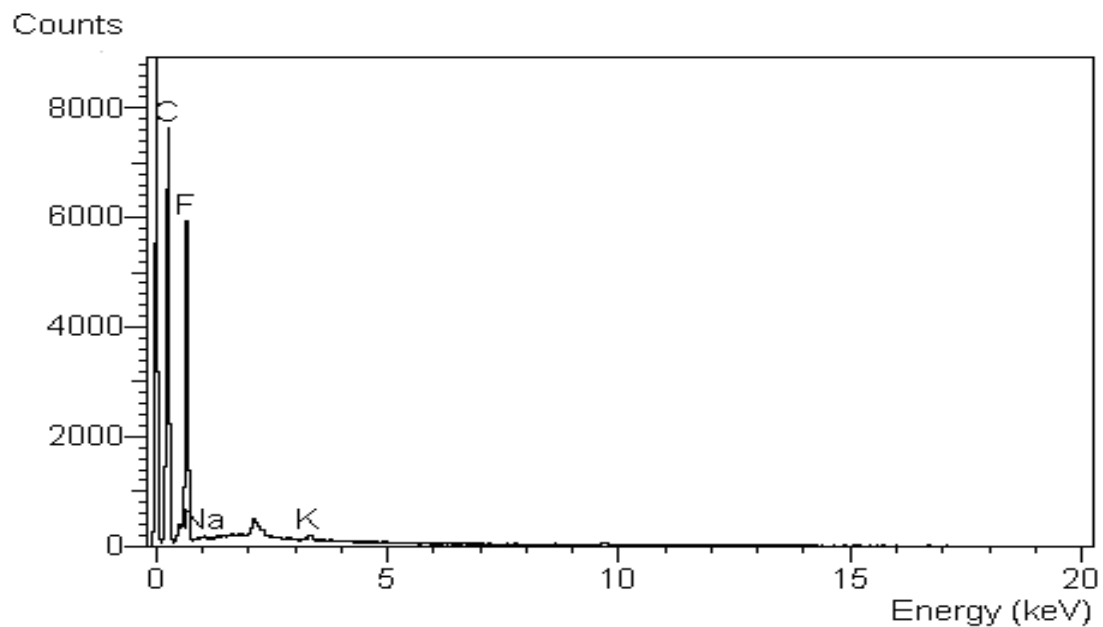
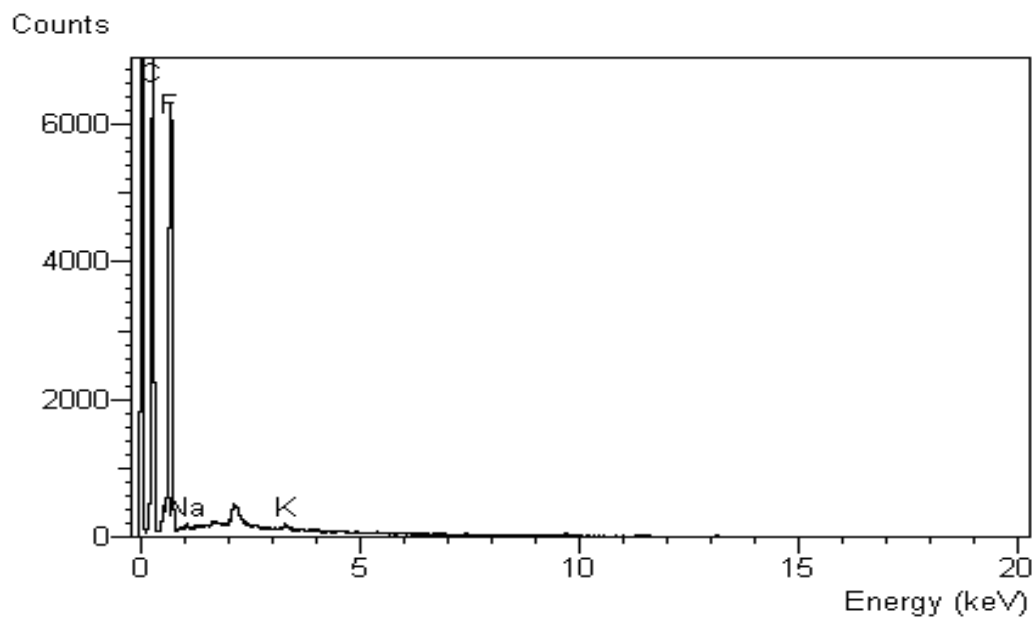


Figura 8 – Fotomicrografias da membrana PVDF 30kDa após uso com presença de deposição de material. (a) aumento de 200 X. (b) aumento de 2000 X.

Através da técnica de EDS foi possível analisar um ponto específico (1) da Figura 8 – b e foi observado que em relação aos valores encontrados na membrana limpa, houve aumento do teor de carbono e o aparecimento de potássio em pequenas quantidades (Figura 9 (a)). Na Figura 9 (b) é observada a análise através de EDS de uma área maior que o ponto (1), praticamente toda área da Figura e foi observado praticamente o mesmo resultado. Muito provavelmente houve deposição de material contendo carbono e traços de potássio.



(a)



(b)

Figura 9 – Resultados de análise semi-quantitativa através de EDS da membrana usada. (a) referente à análise no ponto 1 da Figura 8-b. (b) referente à análise de toda área da Figura 8 – b.

Foi realizada uma aproximação da imagem da membrana “usada”. Na fotomicrografia foi possível observar a formação de prováveis novos poros na camada depositada sobre a membrana (Figura 10 – b). Quando comparadas às fotomicrografias das membranas nova e usada (Figura 10 (a) e (b)), no mesmo grau de ampliação observa-se que os novos poros formados na camada depositada são maiores que os poros reais da membrana.

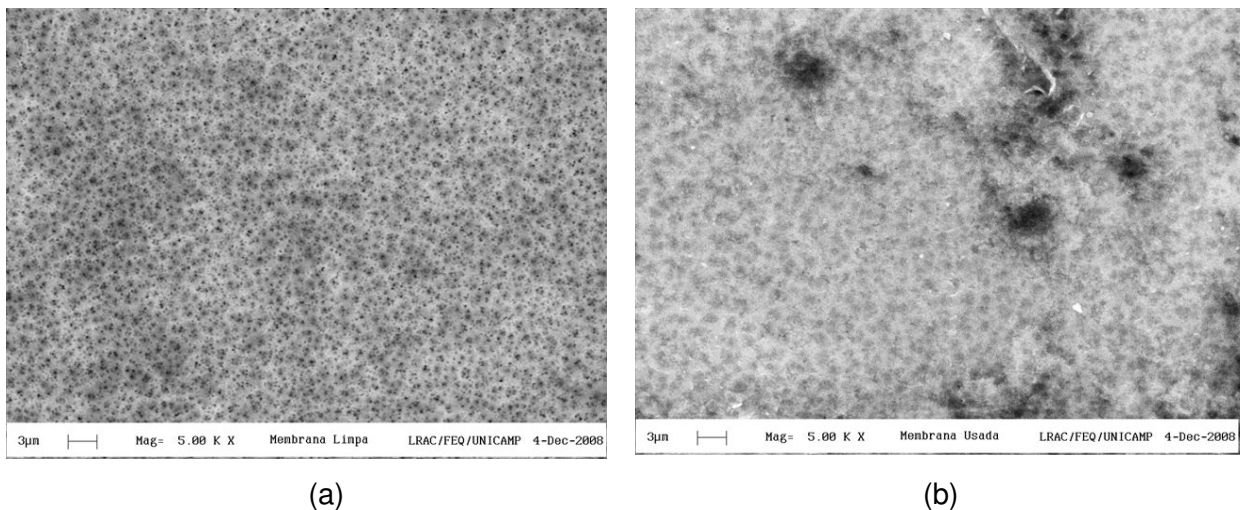
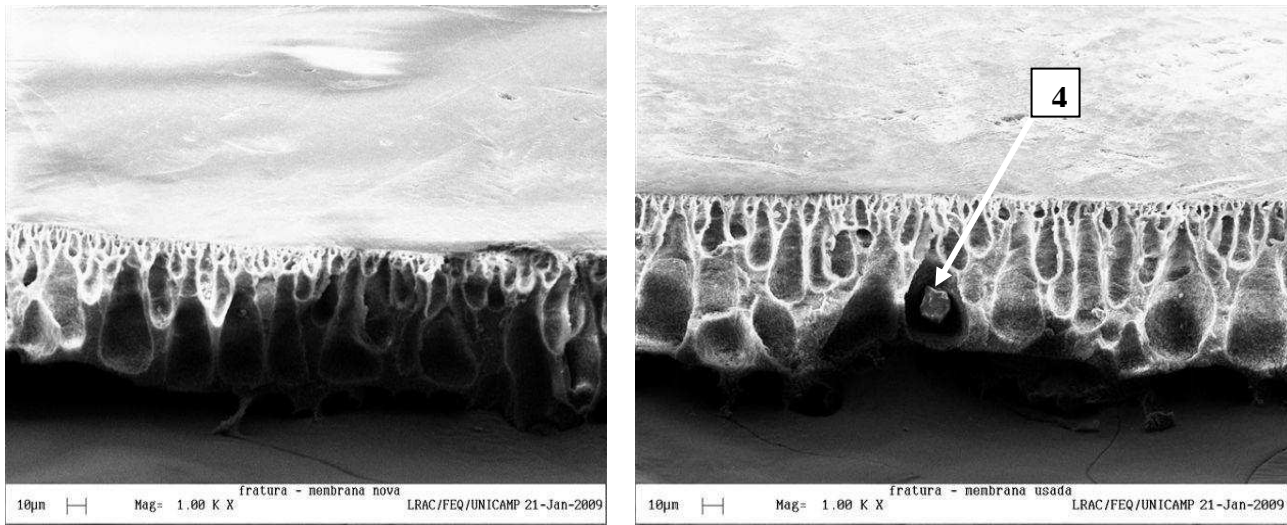


Figura 10– Fotomicrografias da membrana PVDF 30kDa após uso com aumento de 5000 X. (a) membrana sem uso, limpa. (b) membrana usada, com presença de novos poros sobre material depositado.

Foi realizada a tentativa de fraturar a membrana após mergulhá-la em nitrogênio líquido para poder melhor observar a formação do depósito sobre a membrana e seu efeito no poro da mesma. Devido ao material de suporte da membrana ser mais flexível, não foi possível realizar a fratura. Como uma última tentativa foi realizado o descolamento do material da membrana propriamente dita do seu suporte, sendo então possível realizar a fratura e observá-la através da MEV (Figura 11).



(a)

(b)

Figura 11 – Fotomicrografias da membrana PVDF 30 kDa fraturada após uso com aumento de 1000 vezes (a) membrana sem uso, limpa. (b) membrana usada, com presença material depositado no interior do poro.

Através da figura 11, foi possível observar os poros da membrana incrustada em relação à membrana nova (sem uso). Constatou-se que se trata de uma membrana anisotrópica e que não houve deformação dos poros durante a ultrafiltração.

Pela dificuldade em se promover o descolamento da membrana do material de suporte não foi possível realizá-lo na parte central da membrana tal como foi feito o corte das análises anteriores e sim nas bordas, o que poderia induzir a uma zona de menor deposição de material. Devido a este aspecto apresentado, não foi possível verificar a presença de depósitos sobre a membrana, mas foi possível verificar a presença de possível material retido dentro do poro, podendo ser proveniente do material incrustante, denominado como ponto 4 na Figura 11(b).

Ao observar a região de alta deposição de material sobre o feixe de elétrons retro-espalhados, a imagem de fundo torna-se escura e é possível observar pontos “brilhantes” distintos do resto do material depositado (pontos 2 e 3 nas Figuras 12 a e b).

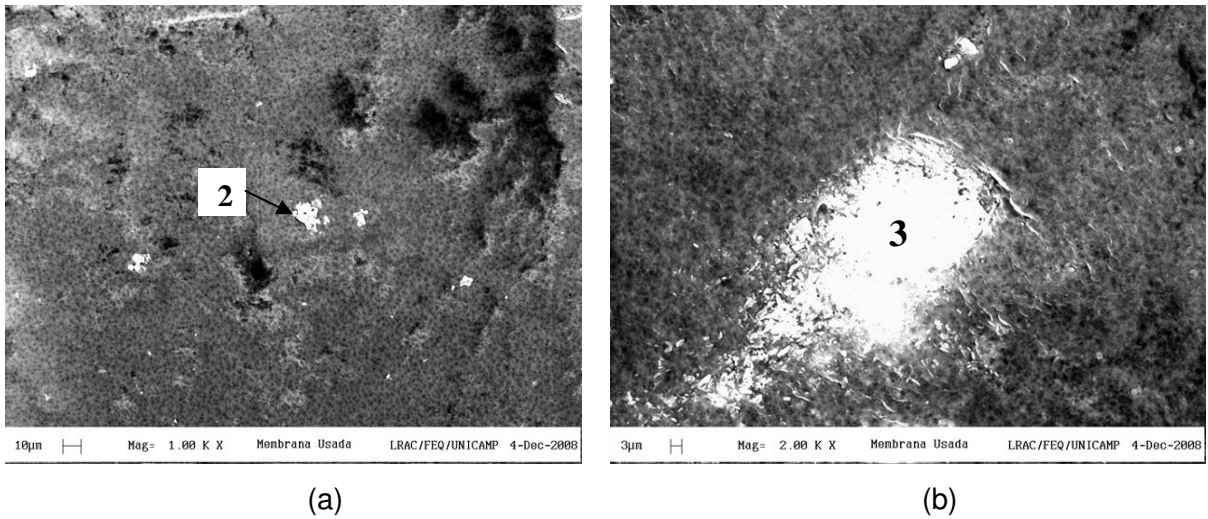


Figura 12 – Fotomicrografias da membrana PVDF 30kDa após uso sobre luz de fundo escuro, presença de pontos claros em toda extensão da membrana. (a) aumento de 1000 X. (b) aumento de 2000 X.

Os resultados da análise semi-quantitativa dos pontos 2 e 3 da Figura 12 (a) e (b) é apresentada na Tabela 1, apresentam altos teores de metais quando comparada à membrana limpa e mesmo quando comparada à massa total de depósito, demonstrando serem estes pontos uma região de específica concentração de minerais. Destacou-se a presença de altos teores de Ca e S no ponto 2 e altos teores de Fe no ponto 3, apesar da grande variedade de metais apresentada neste ponto. As análises através de EDS destes pontos específicos são apresentadas na Figuras 13 e 14.

Tabela 1 – Análise EDS dos pontos 2 e 3 das Figuras 12 (a) e (b).

ANÁLISE PONTO 2	ANÁLISE PONTO 3
Si – 0,46%	K – 0,23%
Na – 1,2%	Ca – 0,55%
K – 1,49%	Ni – 0,62%
S – 30,78%	Cr – 1,38%
Ca – 66,07%	Na – 1,81%
	Al – 3,09%
	Zn – 27,86%
	Fe – 64,46%

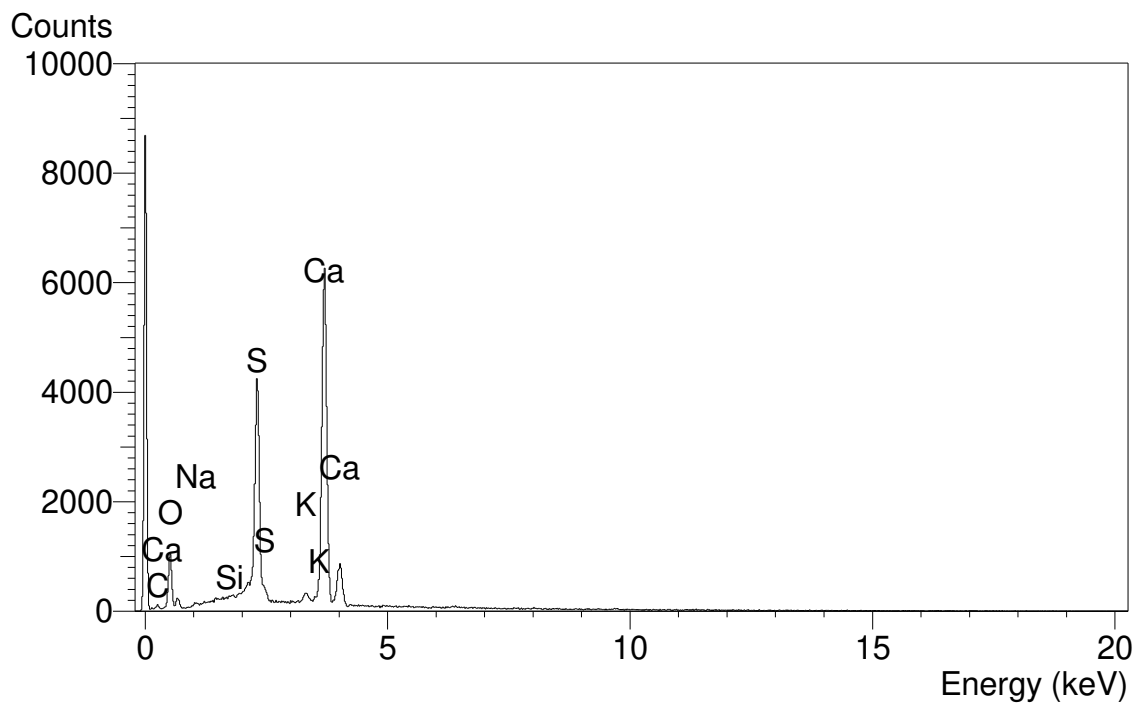


Figura 13 – Análise através de EDS do ponto 2 apresentado na Figura 12 (a)

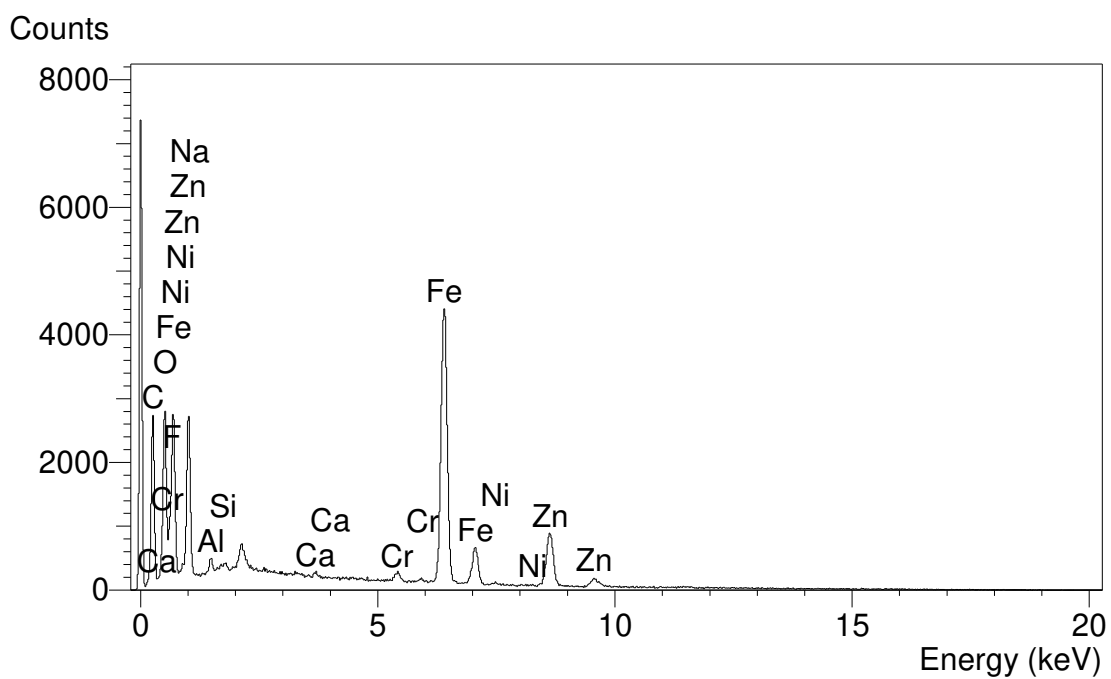


Figura 14 – Análise através de EDS do ponto 3 apresentado na Figura 12 (b)

Foram realizadas 6 medições em pontos diferentes através de EDS e foi avaliada a frequência em que alguns dos elementos foram identificados e a média das concentrações determinadas semi-quantitativamente destes elementos.

Tabela 2 – Frequência de identificação de elementos por EDS na membrana usada

FREQÜÊNCIA	MÉDIA DAS CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS
K – 100%	12 %
Fe – 83,3%	41 %
Na – 83,3%	12 %
Ca – 66,7%	21 %
S – 33,3%	18 %

Os 5 elementos que foram identificados com maior frequência são apresentados na Tabela 2 bem como a média das concentrações encontradas para cada um via EDS. Estes elementos foram selecionados para serem pesquisados em uma análise mais conclusiva de determinação de metais por ICP - OES na membrana nova (sem uso), na membrana usada, nas amostras de óleo bruto, permeado e os resultados são apresentados na Tabela 3. Elementos tais como Mg, Ti, Cu também foram identificados porém com menor frequência e em menor concentração, sendo observados em apenas 1 das 6 leituras e portanto, não foram enviadas para análise em ICP - OES.

Tabela 3- Resultados de análise de metais por ICP-OES

Amostra	Cálcio (mg kg⁻¹)	Potássio (mg kg⁻¹)	Sódio (mg kg⁻¹)	Ferro (mg kg⁻¹)	Enxofre (mg kg⁻¹)
Óleo bruto	80,55	40,67	56,54	9,34	<0,1
Permeado	42,70	4,35	70,82	5,23	<0,1
Retentado	127,42	126,06	96,38	10,26	<0,1
Membrana nova	<0,1	68,53	167,9	36	<0,1
Membrana incrustada	101,4	137,22	340,9	50,46	<0,1

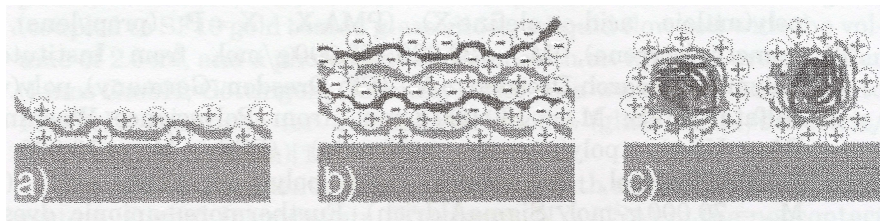
É possível observar, a partir destes resultados, que os processos de separação por membranas concentram metais no retentado durante a degomagem de óleo de canola. O permeado, portanto, se apresentou menos concentrado em todos os metais investigados quando comparado ao óleo bruto, principalmente com relação ao teor de potássio.

De maneira inesperada foi detectado a presença de relativamente altos teores de potássio, sódio e ferro na membrana nova (limpa). Esta análise não confirma os resultados encontrados via EDS realizada também na membrana limpa onde só foram detectados os elementos carbono e flúor. Apesar de estes resultados serem questionáveis, uma segunda análise via ICP-OES da membrana limpa confirmou a presença destes metais investigados. Não foi possível obter uma informação do fornecedor confirmando ou não a presença destes metais na membrana limpa.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, a ordem de concentração de metais presentes como agentes incrustantes na membrana é: Sódio, Cálcio, Potássio e por último Ferro.

A presença de cátions é esperada visto que a membrana de PVDF possui cargas negativas e, portanto, atrai cargas positivas presentes na solução de alimentação.

De acordo com Müller e colaboradores (2004), polieletrólitos podem ser depositados em uma variedade de materiais por simples adsorção devido a interações eletrostáticas. De acordo com os autores, três maneiras básicas de deposição foram estudadas por eles, conforme a Figura 15.



(a) simples adsorção de componentes cujos policátions adsorvem em superfícies carregadas negativamente. (b) mistura de policátions e poliânions depositados em multicamadas. (c) adsorção de complexos pré-formados de polieletrólitos de tamanho nanoscópico.

Figura 15 – Esquematização modificação de superfícies por polieletrólitos. Fonte: Adaptação: Müller et al, (2004).

Ainda de acordo com Müller e colaboradores (2004), o fenômeno de incrustação de membranas poliméricas é fortemente influenciado pelas interações hidrofóbicas e eletrostáticas que exercem papel importante na deposição de polieletrólitos em multicamadas. Segundo o autor, em soluções modelo contendo proteína e matéria orgânica natural (NOM) é observada a adsorção de polieletrólitos em polímero polipropileno com características hidrofóbicas. Matéria orgânica natural (NOM) é composta por uma parte mais hidrofóbica que são as substâncias húmicas (ácido húmico e fúlvico) e uma parte menos hidrofóbica composta por proteínas, aminoácidos, carboidratos. Esta é uma possível explicação para a presença de material adsorvido por toda a superfície da membrana onde ocorrem preferencialmente deposições do tipo (b) ou (c) conforme Figura 15. A presença de maior teor de carbono identificada através da análise de EDS na membrana incrustada indica a presença de compostos que não foram possíveis de ser identificados pelos métodos aqui empregados. Porém pode ser um indício de uma deposição do tipo (c) da Figura 15, devido à presença de proteínas,

ceras e compostos polares presente no óleo tais como diacilgliceróis, fosfolipídios, esteróis ou glicolipídios.

4. CONCLUSÕES

A membrana de PVDF evidenciou incrustação irreversível relativamente rápido, com cerca de 34h de uso contínuo apresentando necessidade de limpeza. A limpeza realizada não foi eficiente para recuperação da membrana, porém como a intenção era realizar estudo da incrustação foi conveniente não se utilizar métodos mais eficientes de limpeza, sendo, portanto a limpeza um aspecto que deve ser estudado para aplicação desta membrana em processos industriais.

Foi observado um depósito de material sobre toda a superfície da membrana e não somente em pontos isolados, criando uma segunda camada filtrante induzindo a uma queda de fluxo.

Após adsorção do material sobre a superfície não foi possível recuperar a membrana através da limpeza por filtração com hexano puro, sendo que não foi observado aumento de fluxo durante a tentativa de limpeza.

Foi identificada a presença de muitos minerais na superfície da membrana indicando tal como esperado que o material PVDF por ter cargas negativas tem afinidade por cargas positivas criando uma camada carregada com cargas positivas (K^{+1} , Ca^{+2} , Na^{+1} , Fe^{+2} , etc.) sobre a membrana e provocando maior concentração destes minerais no retentado.

Uma ou mais espécies presentes no óleo contendo carbono contribuiu para a formação da incrustação, porém não foi possível identificar neste estudo tais espécies. Como não foi identificada a presença de fósforo nas medições realizadas por EDS e baseando-se nos estudos já realizados por Hancer e colaboradores (2002), não acredita-se tratar de lecitina (fosfolipídios). Porém, pelo fato de fosfolipídio ter características anfóteras, este pode formar camadas sobrepostas interagindo com outros compostos, o que dificulta a sua detecção pelos métodos empregados neste estudo. Compostos tais como proteínas, ceras, compostos polares e ainda fosfolipídios

devem se estudados de maneira mais aprofundada para avaliar sua influencia na formação de incrustação.

De maneira resumida é possível afirmar que alguns dos componentes responsáveis pela incrustação são cátions mono e divalentes, além de ferro, porém não foi possível verificar neste estudo a forma com que estes cátions estão adsorvidos na superfície da membrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5^{ed}, Champaign, 2002

ARAKI, M. S. **Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto**. 152p. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

BASSO, C. R. **Estudo do Processo de Limpeza de Membrana Cerâmica e Obtenção de Lecitina de Soja por Ultrafiltração Seguida de Diafiltração**. 69p. Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas

BRINCK, J.; JONSSON A. S.; JONSSON B.; LINDAU, J. Influence of H on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes by fatty acid. **Journal of Membrane Science**. V. 164, p. 187 – 194, 2000

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

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

COUTINHO, C. M.. **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol**. Campinas, 2008. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

GUPTA, A. K. S. **Processing for refining crude glyceride oils by membrane filtration**. U.S. Patent 4.062.882, Dezembro, 1977.

GUPTA, R; MURALIDHARA, H. S. **Interfacial challenges in the food industry: a review**. Trends in Food Science & Technology. v. 12, p. 382-391, 2001

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, E-papers, 2006, p1-181

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 203-212, 2005

HAFIDI, A.; PIOCH, D.; AJANA H. Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol**. v. 105, p. 136-148, 2003.

HANCER, M.; PATIST, A.; KEAN R. T.; MURALIDHARA, H. S. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces in nonaqueous media. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and engineering Aspects**. v. 202, p. 31-41, 2002

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

LEE S.; AURELLE Y.; ROQUE H., **Journal of Membrane Science**. 19 (1984) 23

LINDAU, J.; JONSSON, A. S. Adsorptive fouling modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 60, p. 65-76, 1999.

MANJULA, S; SUBRAMANIAN R.. Membrane technology ins degumming, dewaxing, deacidifying and decolorizing edible oils. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, p 569-592, 2006.

MÜLLER, M.; MEIER-HAACK, J.; SCHWARS, S.; BUCHHAMMER, H. M.; EICHHORN K. J.; JANKE, A.; KEBLER, B.; NAGEL, J.; OELMANN, M.; REIHS, T.; LUNKWITZ, K. Polyelectrolyte Multilayers and Their Interactions. **The Journal of Adhesion**, v.80, p. 521-547, 2004.

NIEWIADOMSKI, H. **Rapeseed Chemistry and Technology**. Elsevier, Polish Scientific Publishers, 1990

PAGLIERO, C.; OCHOA, N.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Vegetable oil degumming with polyimide and polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes. **J. Chem. Technol. Biotechnology**. v. 79, p. 148-152, 2004

PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA N.; MARCHESE, J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. **Journal of Food Engineering**, 2005

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M. ; MCDONALD, B. E. Canola oil. **In: Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

RICE G. S.; KENTISH, S. E.; O'CONNOR A. J.; BARBER A. R.; PIHLAJAMAKI A.; NYSTROM, M. STEVENS G. W. Analysis of separation and fouling behavior during nanofiltration of dairy ultrafiltration permeates. **Desalination**, v. 236, p. 23-29, 2009

SHAHIDI, F. **Oils and Fat, Bailey's industrial oil and fat products**. Edited by Fereidoon Shahidi, 6Th ed, New York, v.2, 2005.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI H. NAKAJIMA M.; ICHIKAWA S.; KIMURA T.; MAECKAWA, T..Rejection of Carotenoids in Oil Systems by a Nonporous Polymeric Composite Membrane. **J. AM. OIL CHEM. SOC.**, v. 78, P. 803-807, 2001 a

SUBRAMANIAN, R.; ICHIKAWA S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA M.; KIMURA T.; MAECKAWA, T. Characterization of phospholipid reverse micelles in relation to membrane processing of vegetable oils. **Eur. J. lipid Sci. Technol.** v. 103, p. 93-97, 2001 b.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J.; NYSTROM, M. The role of membrane charge on nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science.** v. 265, p. 60-166, 2005.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications.** Marcell Dekker Inc. New York, 1996.

ZHANG, M.; NGUYEN, Q. T.; PING Z.; Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) microporous membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 327, p. 79-86, 2009.

CAPÍTULO 6

ADAPTAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO POR NEFELOMETRIA EM ÓLEO DE CANOLA

ADAPTAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO POR NEFELOMETRIA EM ÓLEO DE CANOLA

RESUMO

Este trabalho objetivou a determinação de curvas de equação para encontrar valores de fósforo em óleo de canola em função da unidade de turbidez (NTU). Duas equações foram determinadas: uma para teores de até 150 mg kg^{-1} de fósforo com $R^2 = 0,99$ e desvio relativo máximo de 11,4% e outra para teores acima de 150 mg kg^{-1} de fósforo com $R^2 = 0,96$ e desvio relativo máximo de 9%. O estudo visou também encontrar uma adaptação do método nefelométrico para o uso em espectrofotômetro para amostras provenientes da ultrafiltração em membrana polimérica de óleo de canola com valores variados de teores de fósforo. Foi determinada uma curva relacionando transmitância com valores acima de 150 mg kg^{-1} de fósforo foi determinada com $R^2 = 0,95$ sendo o maior desvio relativo encontrado de 16%.

ADAPTED NEPHELOMETRIC METHOD OF PHOSPHORUS DETERMINATION ON CANOLA OIL

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to determine equations curves to find phosphorus value on canola oil expressed as function of turbidity unit (NTU). Two equations were obtained: one for amount of phosphorous under 150 mg kg^{-1} with $R^2 = 0.99$ and maximum relative deviation of 11,4% and another to phosphorous above 150 mg kg^{-1} with $R^2 = 0.96$ and maximum relative deviation of 9%.

This study also focused on finding an adapted method in order to use on spectrophotometer samples from polymeric membrane ultrafiltration of canola oil with a variety of phosphorus content. One equation relating transmittance to amount of phosphorous above 150 mg kg^{-1} was found with $R^2 = 0.95$ and the maximum relative deviation was 16%.

1. INTRODUÇÃO

O método de análise de teor de fósforo em óleos vegetais mais comumente aceito é o Método Oficial da AOCS (American Oil Chemists' Society) Ca 12- 55 aprovado em 1997. Este é um método espectrofotométrico baseado na formação de complexos fosfomolibdico de coloração azul. Apesar de ser um método validado e aceito, o desenvolvimento de novos métodos se faz necessário com intuito de se reduzir número de etapas e tempo total de análise.

Para os óleo de soja e milho é possível usar um método simples nefelométrico AOCS Ca 19 -86, que é mais rápido, necessita menor quantidade de amostra e ainda implica em menor fonte de erro, já que se trata de apenas diluição e leitura. Este método baseia-se na medição da turbidez provocada pela adição de acetona na amostra uma vez que fosfolipídios são insolúveis em acetona. A turbidez medida em unidades de turbidez (NTU) é diretamente proporcional à concentração de fosfolipídios. Uma desvantagem deste método é a de que só estão validadas as curvas para óleos de milho e soja, outra desvantagem é que o método se aplica a um turbidímetro de marca e modelo específico para este fim.

A proposta deste trabalho é a de montar uma curva para óleo de canola segundo o método Nefelométrico Ca 19-86 usando o turbidímetro e ainda de fazer uma adaptação do método para uso em espectrofotômetro para determinação de teor de fósforo em óleo de canola permeados em ultrafiltração por membranas poliméricas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras

Uma amostra de óleo bruto de canola foi fornecido pela empresa Cocamar (Cooperativa de Cafeicultores e Agropecuária de Maringá LTDA) – Maringá – PR, com teor de fósforo de 405 mg kg⁻¹. A partir desta amostra foram realizadas degomagens por ultrafiltração em membranas resultando em várias amostras com teores de fósforo diferentes. A ultrafiltração de óleo de canola foi objeto de estudo dos capítulos 2,3,4 e 5 desta dissertação na qual a ultrafiltração por 34h consecutivas de miscela de óleo de canola levou a concentração de fosfolipídios no retentado acima do teor inicial do óleo bruto. As concentrações variaram de não detectável (zero mg kg⁻¹) até 585 mg kg⁻¹ de fósforo.

2.2 Equipamentos

- Mufla marca HERAUS, temperatura de até 1300°C
- Rotoevaporador marca FISATOM
- Estufa marca NOVA ÉTICA com controle digital e termômetro INCOTERM
- Balança analítica marca OHAUS, modelo Adventurer, capacidade de 200g e precisão de 0,0001g
- Aquecedor marca IKA WECK, modelo RCT
- Espectrofotômetro UV / visível, marca PERKIN ELMER, modelo Lambda 20
- Turbidímetro marca Hach, modelo 2100N, com auto-ajuste de escala e calibrado com padrões gelex. Padrões gelex variando de 0,058 a 2360,4 NTU.

2.3 Métodos analíticos

Todas as amostras foram analisadas previamente pelo método AOCS Ca 12- 55 considerado para este estudo como método primário (padrão).

2.3.1 Método primário

O método da AOCS Ca 12-55 consiste basicamente em se pesar cerca de 3 g da amostra e adicionar 0,5 g de óxido de zinco em cadinho de porcelana e aquecer até cerca de 200°C para se promover uma queima da amostra em temperaturas mais brandas para evitar perdas da amostra. Após a primeira etapa a amostra é colocada na mufla com temperatura de 580 a 600°C para promover queima total da matéria orgânica até obtenção da cinza. Adiciona-se água e HCl a quente para dissolver a amostra, neutraliza-se com KOH e se adiciona gotas de HCl até desfazer o precipitado e então dilui-se para 100 mL. Um alíquota de 10 mL é tratada com sulfato de hidrazina e molibdato de sódio e forma-se então um complexo de coloração azul que é lido em espectrofotômetro a 650 nm. O teor de fósforo é determinado comparando a leitura de absorvância com a curva preparada previamente com NaH_2PO_4 .

2.3.2 Método via Espectrofotometria

De acordo com Chorilli e colaboradores (2007), os fosfolipídios não exibem picos de absorção específicos, portanto, foi realizada uma varredura para determinar os picos de menor transmitância para servir de referência para as leituras de outras amostras.

Primeiramente, foi realizada a varredura espectrofotométrica da transmitância da acetona pura, para avaliar a influencia desta nos picos encontrados na mistura de óleo e acetona (Figura 1 ANEXO). Depois foi realizada a varredura de uma amostra de óleo diluída em acetona para verificar o pico de menor transmitância, e conseqüentemente o de maior absorvância (Figura 2 ANEXO).

O método adaptado consiste basicamente em se pesar cerca de $0,33 \pm 0,01$ g da amostra de óleo em balão volumétrico e diluir para 50 mL com acetona. Homogeneizar a amostra e levar para leitura em espectrofotômetro.

Foi verificado a formação de 3 picos ou vales, conforme (Figura 2 a e b, ANEXO). Para um total de 20 amostras foi realizada leitura de absorvância e transmitância comprimentos de onda 475nm, 445 nm e 416nm. Com relação aos resultados obtidos por via primária as 20 amostras foram divididas em dois grupos: um grupo com

resultados de fósforo até 150 mg kg^{-1} e outro com resultado fósforo acima de 150 mg kg^{-1} . Para cada grupo foi calculado, R^2 tanto para transmitância quanto para absorvância em cada um dos 3 comprimentos de onda. Foi escolhido o melhor resultado de R^2 para se realizar os cálculos dos Coeficientes de Regressão linear e ainda verificados os desvios relativos encontrados em relação aos valores reais.

2.3.3 Método Nefelométrico

Foram separadas 10 amostras de óleo bruto com resultados de fósforo acima de 150 mg kg^{-1} e 10 amostras de óleo degomado com resultados de fósforo entre 20 e 150 mg kg^{-1} . Em um balão de vidro de 50 mL pesou-se $0,33\text{g} \pm 0,01\text{g}$ para óleos brutos e $1,67 \text{ g} \pm 0,01\text{g}$ para óleos degomados. Os balões foram completados até seu volume nominal com acetona, agitados, transferida a solução para a cubeta específica do equipamento. A cubeta foi inserida no equipamento na posição indicada pelo fabricante e foi aguardado até 5 min para leitura do resultado em unidades de turbidez (NTU).

2.4 Análise dos resultados

Os cálculos de correlação linear e de coeficientes de correlação foram obtidos através do Microsoft Office Excel.

3. RESULTADOS

3.1 Método Espectrofotométrico

É apresentada nas Figuras 1 (a) e (b) do Anexo, a varredura de absorvância e transmitância para acetona pura. Foi observado que os espectros não apresentam picos acima de 350 nm (região visível).

Para a amostra de óleo bruto diluída em acetona foram encontrados picos tanto varredura da absorvância quanto de transmitância em 475 nm; 445 nm; 416 nm,

Figuras 2 (a) e (b) do Anexo. Os valores de transmitância e absorvância lidos nos três comprimentos de onda foram considerados para a avaliação da melhor correlação.

3.1.1 Resultados de transmitância e absorvância e R^2 para o grupo de amostras com valores abaixo de 150 mg kg^{-1} de fósforo.

Através da análise dos dados da Tabela 1, é possível verificar que não foram encontrados bons coeficientes de correlação para estas amostras testadas em nenhum comprimento de onda. Portanto, não foi realizado cálculo de coeficientes de regressão. Considerou-se que este método não se aplica nas condições em que foram testados para amostras com baixo teor de fósforo.

Tabela 1 – Valores de transmitância, absorvância e R^2 para amostras até 150 mg kg^{-1} de fósforo obtidos através de espectrofotômetro.

Amostra	Transmitância			Absorvância			Valor Fósforo (mg kg^{-1})
	475 nm	445 nm	416 nm	475 nm	445 nm	416 nm	
1	98	97,6	96,9	0,055	0,060	0,066	0
2	94,3	93,4	91,8	0,065	0,072	0,082	1
3	76,9	72,8	74,9	0,146	0,175	0,165	4
4	78,2	74	76,6	0,117	0,142	0,127	11
5	74	69,8	72,6	0,156	0,183	0,169	13
6	76,3	72,2	74,4	0,143	0,169	0,158	30
7	61,1	55,9	55,4	0,239	0,281	0,286	56
8	64,5	60,7	63	0,191	0,217	0,202	58
9	69,1	65	67,2	0,151	0,179	0,165	78
10	78,8	74,6	76,4	0,131	0,159	0,150	81
R^2	0,41	0,40	0,41	0,31	0,33	0,30	-

3.1.2 Resultados de transmitância e absorvância e R^2 para o grupo de amostras com valores acima de 150 mg kg^{-1} de fósforo.

A partir de resultados de coeficiente de correlação aceitáveis tal como os encontrados na Tabela 2, foram realizados os cálculos dos coeficientes de regressão, bem como calculados os desvios em relação aos valores reais. A partir destes dados foi verificado que a melhor correlação e os menores desvios são encontrados a 416 nm tanto para transmitância quanto para absorvância e estes dados são apresentados na Figuras 1 e 2.

Tabela 2 – Valores de Transmitância, absorvância e R^2 para amostras com teores acima 150 mg kg^{-1} de fósforo obtidos através de espectrofotômetro

Amostra	Transmitância			Absorvância			Valor Fósforo (mg kg^{-1})
	475 nm	445 nm	416 nm	475 nm	445 nm	416 nm	
11	72,1	67,6	69,2	0,176	0,207	0,198	161
12	69,5	64,7	65,6	0,178	0,210	0,203	174
13	68,2	63,7	64,7	0,184	0,218	0,215	210
14	64,5	60,7	63	0,190	0,217	0,202	250
15	61,1	56	55,9	0,226	0,266	0,269	288
16	60,0	55	54,8	0,242	0,82	0,286	317
17	59,3	54,2	53,9	0,254	0,300	0,300	339
18	59,4	54,7	54,6	0,271	0,270	0,272	385
19	56,7	51,8	51,4	0,292	0,334	0,340	405
20	49,6	43,5	41	0,310	0,367	0,393	585
R^2	0,95	0,95	0,95	0,81	0,84	0,90	

3.1.2.1 Correlação para transmitância a 416nm:

$$\text{Fósforo (mg kg}^{-1}\text{)} = 1167,23 - 14,91 * T_{(416\text{nm})}$$

Equação (1)

onde T é o valor de transmitância.

Como pode ser observado na Figura 1, o maior desvio para esta curva de correlação é de 16% para a amostra 11 cujo valor real é o mais baixo e para amostra 15.

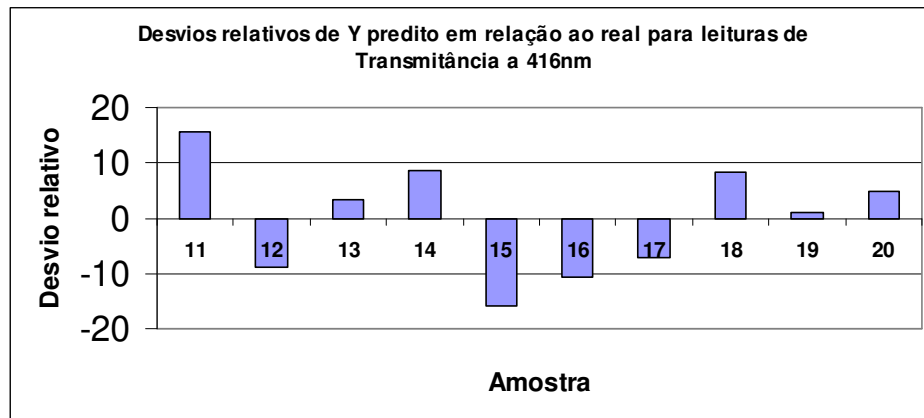


Figura 1 - Desvios relativos de Y predito em relação ao real para leituras de transmitância a 416nm

3.1.2.2 Correlação para absorvância a 416nm:

$$\text{Fósforo (mg kg}^{-1}\text{)} = -183,49 + 1847,98 * A_{(416\text{nm})}$$

Equação (2)

onde A é o valor de Absorvância

O gráfico dos desvios relativos apresentado na Figura 2 demonstra altos desvios de até 111%, ficando evidente a impossibilidade do uso da correlação apresentada para predição de valores de fósforo em função da absorvância obtida nas condições do estudo.

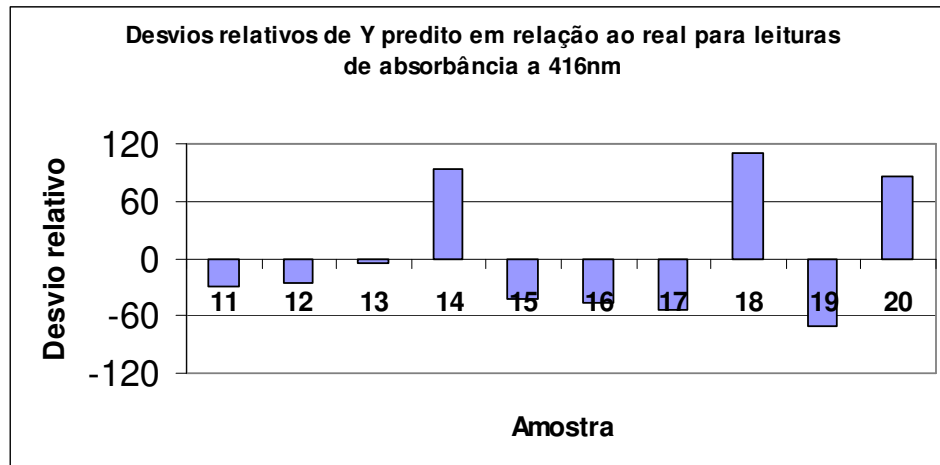


Figura 2 - Desvios relativos de Y predito em relação ao real para leituras de absorvância a 416nm

3.2 Método Nefelométrico

3.2.1 Resultados das amostras com valores abaixo de 150 mg kg^{-1}

Inicialmente foi realizada leitura de valor de NTU na acetona utilizada nos testes e foi encontrado valor de 0,121 NTU, sendo portanto aceita para as determinações posteriores. O máximo permitido segundo o método é de 0,5 NTU para não influenciar nos resultados. A partir dos dados obtidos em NTU através de leituras de 10 amostras com baixos teores de fósforo no turbidímetro apresentado na Tabela 3, foi possível determinar o coeficiente de correlação linear R^2 de 0,99.

Tabela 3 – Dados de NTU, valores preditos pela equação da curva e desvios relativos em relação ao real

Amostra	Valor Fósforo (mg kg^{-1})	Valor em NTU	Valor Predito (Y)	Desvio relativo (%)
A	23	9,5	24	-4,5
B	30	11,3	33,4	-11,4
C	42	13,2	43,3	-3,1
D	45	13,7	45,9	-2,0

Amostra	Valor Fósforo (mg kg ⁻¹)	Valor em NTU	Valor Predito (Y)	Desvio relativo (%)
E	49	4,5	50,1	-2,2
F	71	17,3	64,6	8,9
G	85	20,8	82,9	2,5
H	115	25,7	108,4	5,8
I	131	30	130,8	0,2
J	147	34,6	154,7	-5,2

Foram determinados os coeficientes de regressão através do Excel, encontrando-se a equação da curva:

$$\text{Fósforo (mg kg}^{-1}\text{)} = -25,42 + 5,21 \text{ NTU} \quad \text{Equação (3)}$$

para amostras de até 150 mg kg⁻¹

De acordo com a Tabela 3 e a Figura 3, o maior desvio relativo entre o valor real e o valor predito foi de 11,4%

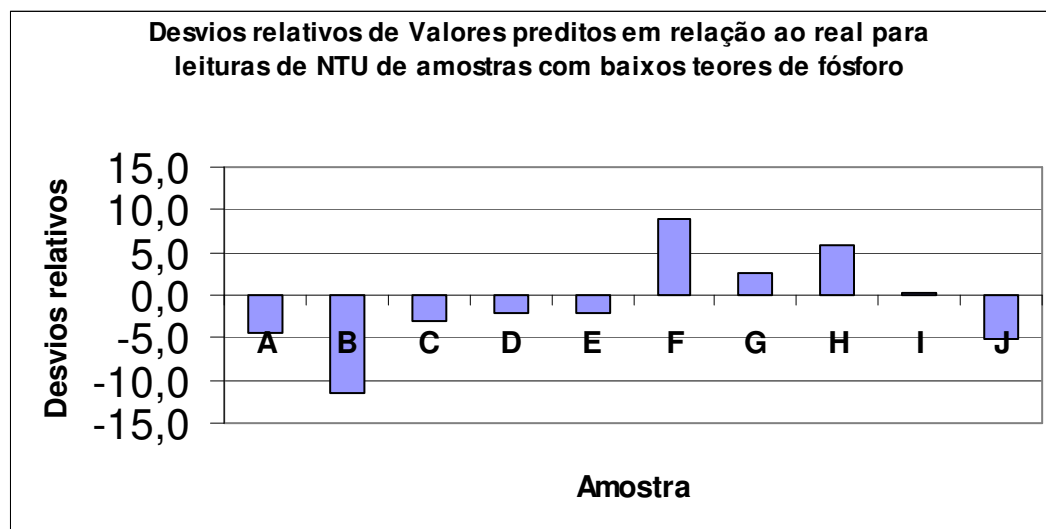


Figura 3- Desvios relativos de valores preditos em relação ao real para leituras de NTU de amostras com baixos teores de fósforo

3.2.2 Resultados das amostras com valores acima de 150 mg kg⁻¹

A partir dos dados obtidos em NTU através de leituras de 10 amostras com teores de fósforo acima de 150 mg kg⁻¹ no turbidímetro (Tabela 4), foi possível determinar o coeficiente de correlação linear R² de 0,96.

Tabela 4 – Dados de NTU, valores preditos pela equação da curva e desvios relativos em relação ao real para amostras acima de 150 mg kg⁻¹

Amostra	Valor Fósforo (mg kg⁻¹)	Valor em NTU	Valor Predito (Y)	Desvio relativo (%)
K	161	3,29	168,7	-5,02
L	174	4,05	175,9	-0,88
M	195	6,49	199,3	-2,32
N	210	6,60	200,4	4,58
O	257	10,1	233,9	8,98
P	288	16,2	292,4	-1,52
Q	289	17,5	304,8	-5,34
R	339	20,3	331,7	2,02
S	317	21,6	344,1	-8,56
T	405	25,7	383,4	5,33

Foi determinada a equação da curva apresentada abaixo (Equação 4) e foram calculados os desvios relativos entre o valor real e o valor predito que são apresentados na Figura 4.

$$\text{Fósforo (mg kg}^{-1}\text{)} = 137,14 + 9,58 \text{ NTU}$$

Equação (4)

para amostras acima de 150 mg kg⁻¹

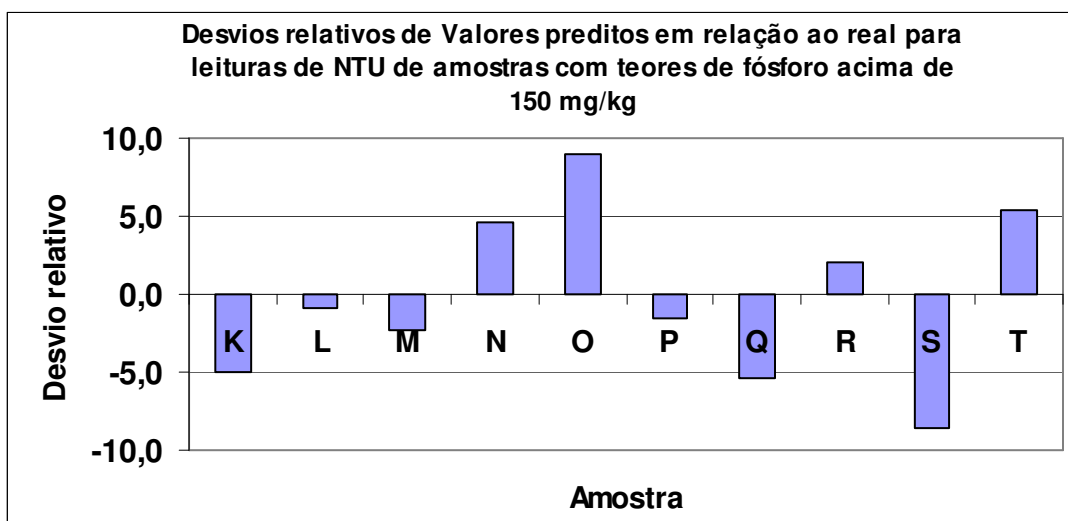


Figura 4- Desvios relativos de valores preditos em relação ao real para leituras de NTU de amostras com baixos teores de fósforo

De acordo com a Tabela 4 e Figura 4 o maior desvio relativo encontrado foi de aproximadamente 9%.

3.3 Validação das equações

Quatro amostras de óleo bruto denominadas α , β , γ e δ foram utilizadas na validação das Equações 1, 3 e 4. Estas amostras não foram utilizadas na elaboração das equações das curvas. Duas das amostras apresentam resultados acima de 150 mg kg⁻¹ e as duas outras apresentam resultados abaixo de 150 mg kg⁻¹. Cada equação foi validada com apenas duas amostras, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Validação das equações das curvas

Amostra	Valor Fósforo (mg kg ⁻¹)	Valor predito pela Equação (1)	Valor predito pela Equação (3)	Valor predito pela Equação (4)
α	250	270	-	237,8
β	295	334	-	315,4
γ	82	-	79,7	-
δ	57	-	55,3	-

Os maiores desvios de 13,2% são encontrados quando se utiliza a Equação (1) que foi originada pelo método usando espectrofotômetro. Quando se usa as equações originadas pelo método nefelométrico os desvios são menores de no máximo 6,9%.

A AOCS não traz um estudo de média e desvio aceitável para os dois métodos Ca 12 - 55 e Ca 19 - 86, mas através das curvas apresentadas foi possível perceber uma diferença de até 27 mg kg⁻¹ entre os dois métodos validados.

4. CONCLUSÕES

Não foi possível usando as condições de massa, diluição e comprimento de onda utilizada no estudo encontrar uma boa correlação para amostras de baixo teor de fósforo através do método espectrofotométrico.

Através do método nefelométrico foi possível determinar duas equações de curvas, uma para amostras com baixo teor de fósforo, para óleos degomados e outra para amostras com altos teores de fósforo, para óleos brutos. As curvas apresentaram boas correlações de R², de 0,96 para baixos valores de fósforo e 0,99 para altos valores de fósforo. As duas curvas apresentaram desvios relativos aceitáveis de no máximo 11,4%.

Uma adaptação ao método nefelométrico utilizando espectrofotômetro foi alcançada através da determinação da equação da curva relacionando teor de fósforo com a porcentagem de transmitância. A curva apresentou correlação de R² de 0,95 e

desvio relativo máximo de 16% para amostras com teor de fósforo acima de 150 mg kg⁻¹.

Através do método nefelométrico foi possível determinar curvas para óleo de canola que não constam no método oficial da AOCS e foram as equações que melhor substituíram o método clássico, fornecendo os resultados mais próximos do real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS (American Oil Chemists' Society). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5^{ed}, Champaign, 2002

CHORILLI, M.; RIMÉRIO T. C.; OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; Estudo da Estabilidade de Lipossomas Compostos de Fosfatidilcolina de Soja e Fosfatidilcolina de Soja Hidrogenada Adicionados ou Não de Colesterol por Método Turbidimétrico **Latin American Journal of Pharmacy** 26 (1): 31-7 (2007)

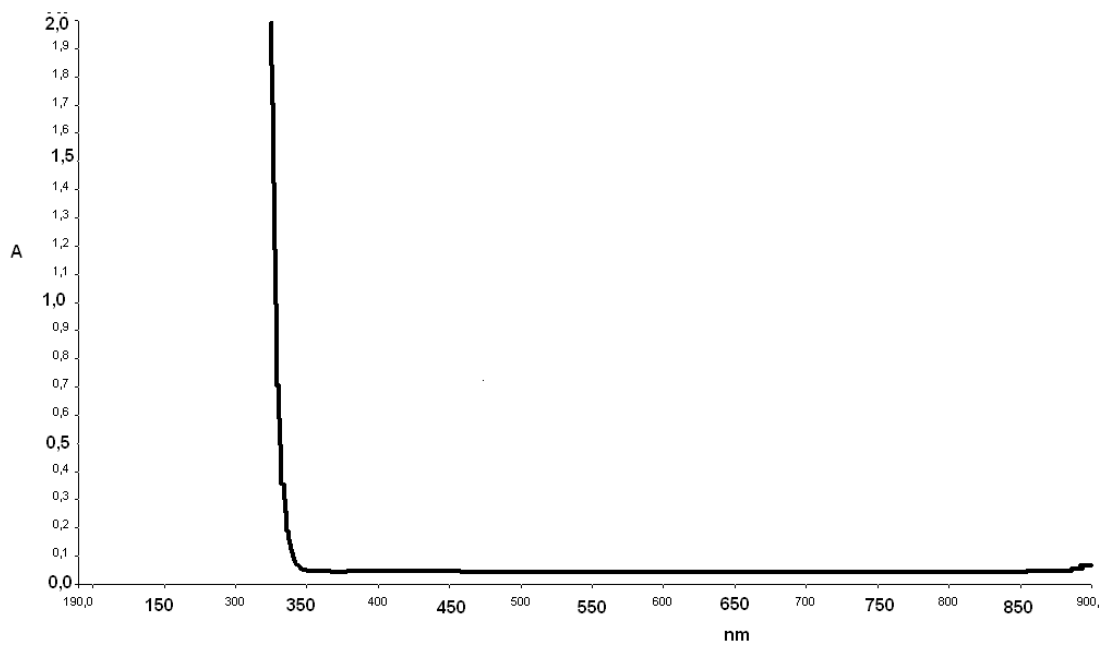
DAUN, J. K.; DAVIDSON L. D.; BLAKE, J. A.; YUEN, WO. Comparasion of methods of phosphorus in canola oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. P. 914-916, October, 1981.

LEITE, F.; **Validação em Análise Química**. Ed. Átomo, Campinas; 1996

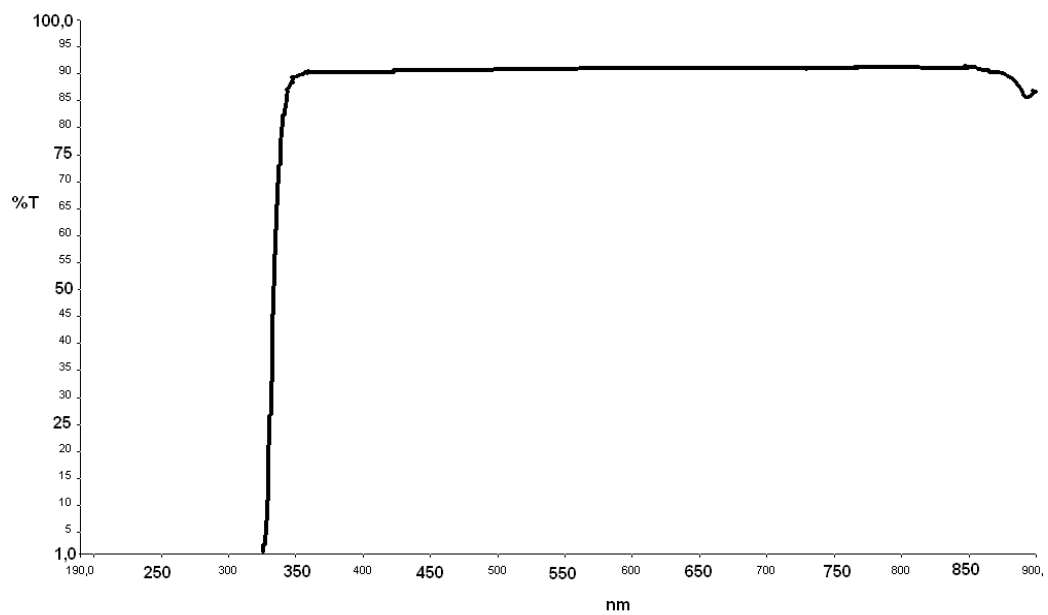
RODRIGUES, M. I; IEMMA, A. F.; **Planejamento de Experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**; Casa do Pão Editora, Campinas, 2005

SINRAN, R. D.; Nephelometric Determination of Phosphorus in Soybean and Corn Oil Processing. **Journal of American Oil Chemists' Society**. V. 63, n^o5, 1986

ANEXO

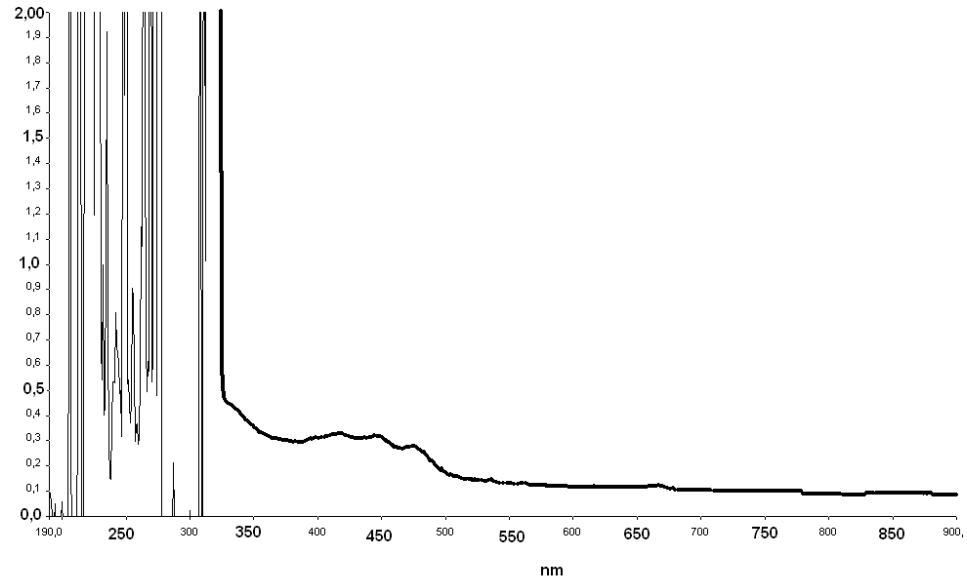


(a)

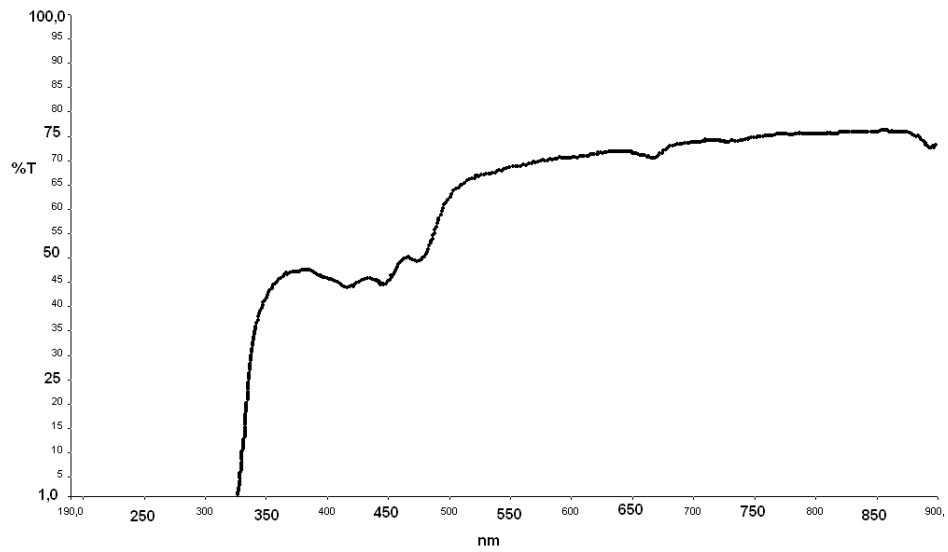


(b)

Figura 1- Varredura espectrofotométrica de absorvância (a) e transmitância (b) da acetona pura



(a)



(b)

Figura 2- Varredura espectrofotométrica de absorvância (a) e transmitância (b) da mistura de óleo bruto diluído em acetona

CONCLUSÕES GERAIS

- ◆ A membrana CME 0,025 μm não demonstrou ser eficiente na degomagem de óleo de canola, apresentando baixas retenções tanto de fosfolipídios quanto de pigmentos quando comparada a outras membranas avaliadas neste estudo.
- ◆ A membrana PES 10 kDa, por apresentar poros mais fechados, não permitiu permeação de óleo bruto não diluído. Apesar de apresentar maiores retenções de fosfolipídios e impurezas em ultrafiltração de miscela, apresentou também os menores fluxos não justificando o seu uso em escala industrial.
- ◆ Não foi possível estipular um método eficiente de degomagem por ultrafiltração do óleo bruto não diluído em hexano. Quando comparada à ultrafiltração de miscela, nas mesmas condições de operação, a ultrafiltração do óleo bruto apresentou menores fluxos de permeado, menores retenções de fosfolipídio e baixas retenções de impurezas.
- ◆ Apesar da filtração de óleo pré-tratado apresentar uma remoção quase completa de fosfolipídios, não foi observado acréscimo de fluxo de permeado que justifique o uso da técnica, quando comparada às outras estudadas. Este método não apresentou vantagens adicionais em termos de retenção de impurezas e nem de preservação de compostos de interesse tais como tocoferol. Além de apresentar fluxos baixos, o princípio desta técnica é baseado na adição de insumos químicos, contrariando tendências mundiais que sugerem processos de menor custo e de menor geração de poluentes
- ◆ No estudo em unidade piloto de degomagem de óleo de canola por ultrafiltração de miscela, a variável de maior impacto tanto no fluxo de permeado quanto na retenção de fosfolipídios foi a pressão. Pressões entre 1,4 a 1,8 bar, aliadas a velocidades acima de 3,71m/s delimitam fluxos de 162 L m⁻² h⁻¹ e retenção de fosfolipídio de 88%. Nestas condições é observado residual menor que 50% de

fosfolipídio no degomado, sendo um residual menor que o normalmente encontrado através do processo convencional. Fluxos de $162 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ são mais atrativos para indústria de óleo.

- ◆ Condições operacionais de pressões mais altas induzem a maior resistência total à permeação em membranas poliméricas. Condições de mesma pressão promovem resistências totais semelhantes, porém em velocidades tangenciais mais altas favorecem redução da resistência devido à camada polarizada, mas aumentam a resistência devido à membrana. Condições intermediárias de pressão e velocidade tangencial favorecem a resistência à permeação devido à incrustação.
- ◆ A ultrafiltração de miscela oferece condições de maior redução de impurezas e compostos minoritários tais como umidade, cor, clorofila e carotenos de coloração vermelha. As reduções de fosfolipídio, pigmentos, em especial a clorofila observados após esta técnica, implicam em redução de terra clarificante na etapa de refino, induzindo a um menor custo de produção. Adicionalmente, este método apresentou conservação total dos tocoferóis naturalmente presentes e redução de teor de metais no óleo degomado, sem prejuízo das qualidades nutricionais atrativas do óleo de canola.
- ◆ Óleos refinados a partir da degomagem por ultrafiltração possuem maior qualidade quando comparados aos refinados a partir da degomagem convencional, atingido padrão de qualidade aceitável em condições brandas de refino.
- ◆ Processos de degomagem de óleo de canola por ultrafiltração de miscela através de membrana PVDF 30 kDa conservam totalmente os tocoferóis presentes. Estes compostos, embora apresentem baixos pesos moleculares em relação aos triacilgliceróis, aparentemente não demonstram afinidade pelas micelas formadas durante a ultrafiltração.

- ◆ A ultrafiltração de miscela por cerca de 34 h em membrana PVDF 30 kDa promoveu uma queda de 85% do fluxo inicial, inviabilizando o uso da mesma. Análise via MEV/EDS demonstrou a presença de cátions presentes no material adsorvido em toda superfície da membrana. A presença de compostos contendo carbono também foi evidenciada, mas não foi possível identificá-los pelos métodos empregados neste estudo. Análise realizada via ICP-OES demonstrou que processos de degomagem através de ultrafiltração de miscela induzem a maior remoção de metais em especial K^{+1} , Ca^{+2} , Na^{+1} promovendo um óleo de melhor qualidade, visto que metais são catalisadores de reações de oxidação.
- ◆ O uso de método nefelométrico para determinações de teor de fósforo é um método rápido e confiável, fornecendo desvios relativos menores do que 11%. O método adaptado para uso em espectrofotômetro demonstrou ser aplicável para amostras de teor de fósforo acima de 150 mg kg^{-1} em determinações onde não se exige alta precisão com desvios relativos da ordem de 16%.

Luciene Ara Campos

É graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (1996). Atuação em indústria multinacional de processamento de grãos milho e soja, na área de Controle, Garantia da Qualidade e Segurança Alimentar (1997 - 2005).

Dados pessoais

Contato: lucieneacampos@hotmail.com

Formação acadêmica/Titulação

- 2007 - 2009** Mestrado em Tecnologia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
Título: Estudo da tecnologia de membrana polimérica aplicada à ultrafiltração de óleo de canola
Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
- 1991-1996** Graduação em Engenharia Química.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.
Título: Aproveitamento da Celulignina do Processo Furfural para Produção de Polpa de Celulose e Adubo Nitrogenado.
Orientador: Evandro Afonso do Nascimento.

Formação complementar

- 2004 - 2004** Formação / Reciclagem de Auditores
Nexus Resultadores Empresariais.
- 2003 - 2003** Fundamentose Princípios de Cromatografia Líquida,
Merck S. A..
- 2003 - 2003** Cromatografia em Fase Gasosa.
T & E Analítica.
- 2003 - 2003** Capacitação de Auditores em ISO9001:2000.
Food Design Consultoria e Planejamento SC Ltda..
- 2003 - 2003** Métodos de Análise Microbiológica em alimentos.
Instituto de Tecnologia de Alimentos.
- 2002 - 2002** Validação de Métodos Analíticos.
Schaffer Empreendimentos S/C Ltda.
- 2001 - 2001** Extensão universitária em Controle Estatístico de Processo - CEP.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.
- 2001 - 2001** Interpretação e implementação da ISO9001:2000.
Nexus Resultadores Empresariais
- 2000 - 2000** Tratamento de Águas de Caldeiras.
Buckman Laboratories.
- 1999 - 1999** Análise Sensorial: implantação de Laboratório.
PROFIQUA.
- 1999 - 1999** Responsabilidade Técnica em Elaboração Planos APPC.
Centro de Consultoria Análise Microbiológica e Alimentos.
- 1995 - 1995** Técnicas de Preparação de Membranas Poliméricas.
Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

Atuação profissional

- 1997- 2004** **Cargill Agrícola S/A**
Enquadramento Funcional: Supervisor de Controle de Qualidade

- 1999 - 1999** **Serviço Social da Indústria, SESI**
Enquadramento Funcional: Professor de Química
- 2004- 2005** **IMCOPA**
Enquadramento Funcional: Supervisor de Controle de Qualidade

Atividades

- 09/2003 - 09/2004** Responsável da Unidade pelo programa de Food e Feed Safety.
- 10/2000 - 09/2004** Responsável pela Garantia da Qualidade da Unidade.
- 09/2000 - 09/2004** Responsável pela implementação e gerenciamento do programa de Análises Interlaboratoriais e Proficiência a nível Internacional
- 06/2004 - 06/2004** Coordenador Responsável pelos programas de treinamentos da Semana da Qualidade
- 10/2003 - 10/2003** Treinamentos ministrados
Formação de Equipe de Provadores
- 07/2003 - 07/2003** Treinamentos ministrados
Práticas de Food e Feed Safety
- 05/2003 - 05/2003** Treinamentos ministrados
Normas ISO9000
- 11/2002 - 11/2002** Treinamentos ministrados
Semana da Qualidade - Treinamento Food Safety - Motoristas
- 09/2002 - 11/2002** Desenvolvimentos de Curva de calibração para análise de Lecitina via NIR- Infrared
- 03/2002 - 05/2002** Colaborador - Comitê de Implementação de Feed Safety.
- 02/2000 - 03/2000** Linhas de pesquisa
Processo de acidificação da borra de refino para obtenção de ácidos graxos
- 12/1999 - 01/2000** Implementação de Software de armazenamento, controle de dados e geração de relatórios
- 09/1999 - 12/1999** Desenvolvimentos de curvas de calibração para NIR- Infrared para análises de soja e farelo.

Idiomas

- Inglês** Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.
- Espanhol** Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

Prêmios e títulos

- 2004** Honorable Mention in the analytical work for the determination of Unground Soybean Meal, AOCS CHAMPAIGN IL.

Participação em Eventos

1. III Sipiósio Internacional: Tendência e Inovações em Tecnologia de Óleos e Gorduras. 2008.
2. XII Congresso Latino-americano de Óleos e Gorduras. 2007.
3. I Simpósio Regional em Qualidade na Segurança Alimentar. 2003.
4. Simpósio Internacional de Segurança de Microbiologia dos Alimentos. 2002.
5. VI Encontro de Iniciação Científica- Módulo PIBIC/CNPq. Aproveitamento da Celulignina do Processo Furfural para produção de polpa de celulose e adubo nitrogenado. 1997.
6. 5ª Jornada de Engenharia Química. Aproveitamento da Celulignina do processo furfural para produção de polpa de celulose e adubo nitrogenado. 1997.
7. XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. 1996.
8. 4ª jornada de Engenharia Química. 1996.