

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

**DEGOMAGEM DE ÓLEO DE SOJA BRUTO ATRAVÉS DE
ULTRAFILTRAÇÃO**

JULIANA MARIA LEITE NÓBREGA DE MOURA
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr^a. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES
Orientadora

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
(Co-orientador)

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

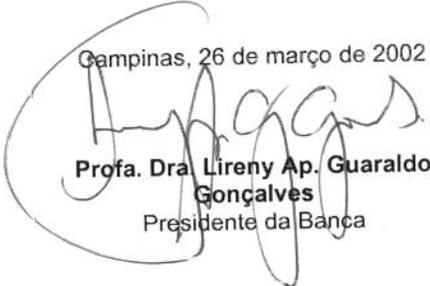
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Juliana Maria Leite Nóbrega de Moura**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de março de 2002.

Campinas/SP
Fevereiro/2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Campinas, 26 de março de 2002


Prof. Dra. Lireny Ap. Guaraldo
Gonçalves
Presidente da Banca

UNIDADE De
Nº CHAMADA FUNICAMP
M865d
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 49403
PROC 16.837/02
C _____ D X
PREÇO R\$ 11,00
DATA _____
Nº CPD _____

CM00168271-5

BIB ID 242846

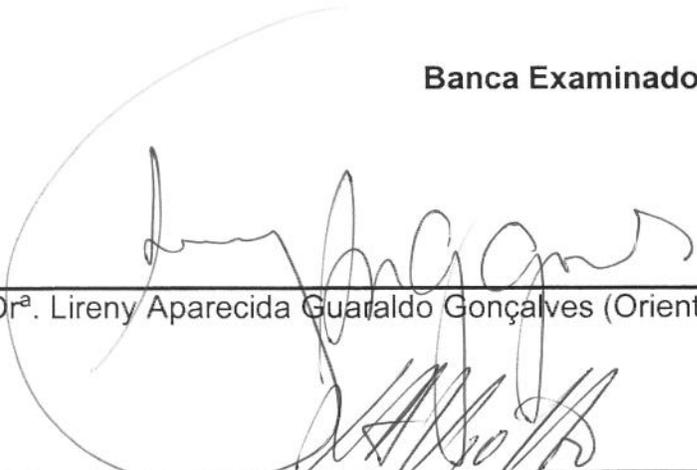
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

M865d Moura, Juliana Maria Leite Nobrega de
Degomagem de óleo de soja bruto através de
ultrafiltração / Juliana Maria Leite Nobrega de Moura.
– Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Co-orientador: José Carlos Cunha Petrus
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual
de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Ultrafiltração. 2.Óleo de soja. 3.Fosfolípidios.
4.Membranas (Tecnologia). I.Gonçalves, Lireny
Aparecida Guaraldo. II.Petrus, José Carlos Cunha.
III.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. IV.Título.

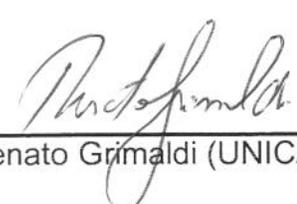
Banca Examinadora



Dr^a. Lirenny Aparecida Guaraldo Gonçalves (Orientadora)



Dr. Luiz Antônio Viotto (UNICAMP)



Dr. Renato Grimaldi (UNICAMP)

Dr^a. Hilary Castle de Menezes (UNICAMP)

Campinas/SP
Fevereiro/2002

Agradecimentos

Aos meus pais e irmãos pelo amor e apoio em todos os aspectos da minha vida.

A professora Dr^a. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves não só por sua orientação durante todo o trabalho mas, principalmente, pela sua amizade e simpatia, o que torna qualquer convivência maravilhosa.

Aos professores Dr. José Carlos Cunha Petrus e Dr. Luiz Antônio Viotto que foram as pessoas que me colocaram em primeiro contato com o “mundo das membranas”, ajudando-me no entendimento do processo e fazendo sugestões importantíssimas para o desenvolvimento do trabalho.

As minhas amigas Neiva e Elizabete pelo apoio recebido no dia a dia, pela harmonia existente no nosso convívio e pela maravilhosa sensação de poder contar com vocês acima de qualquer coisa.

Ao Dr. Renato Grimaldi pela sua constante disponibilidade em ajudar, fosse com novas sugestões, na montagem de equipamentos, enfim, obrigada por sua prestatividade.

Aos técnicos e amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras que sempre tornaram este laboratório um ambiente alegre e acolhedor, contribuindo muito para a realização deste trabalho.

A Deus por me conceder o privilégio de estar me enriquecendo cada vez mais e por poder conviver com pessoas tão especiais.

| | |
|---|------|
| ÍNDICE DEGRÁFICOS E TABELAS..... | VIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | X |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | XII |
| RESUMO..... | XIII |
| ABSTRACT..... | XIV |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 5 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 Soja..... | 6 |
| 3.2 Composição do óleo vegetal bruto..... | 12 |
| 3.3 Processo convencional de refino de óleos vegetais brutos..... | 13 |
| 3.3.1 Degomagem..... | 14 |
| 3.3.2 Neutralização..... | 17 |
| 3.3.3 Branqueamento..... | 17 |
| 3.3.4 Desodorização..... | 18 |
| 3.4 Membranas..... | 20 |
| 3.4.1 Classificação dos processos de separação com membranas..... | 21 |
| 3.4.2 Classificação das membranas..... | 21 |
| 3.4.3 Tipos de filtração..... | 24 |
| 3.4.4 Características das membranas..... | 26 |
| 3.4.5 Fenômenos envolvidos no processo..... | 27 |
| 3.4.5.1 Polarização por concentração..... | 27 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4.5.2 | Formação da camada de gel..... | 27 |
| 3.4.5.3 | Colmatagem..... | 27 |
| 3.4.6 | Fatores que afetam o fluxo de permeado..... | 28 |
| 3.4.7 | Aplicação de membranas em tecnologia de óleos vegetais..... | 29 |
| 3.4.7.1 | Recuperação do solvente..... | 29 |
| 3.4.7.2 | Degomagem..... | 30 |
| 3.4.7.3 | Remoção de pigmentos..... | 32 |
| 3.4.7.4 | Remoção de ceras..... | 33 |
| 3.4.7.5 | Separação de ácidos graxos..... | 34 |
| 3.4.7.6 | Produção enzimática de lipídios estruturados utilizando tecnologia de membranas..... | 35 |
| 4. | MATERIAL E MÉTODOS..... | 37 |
| 4.1 | Matéria-prima..... | 37 |
| 4.2 | Membranas..... | 37 |
| 4.3 | Equipamentos e sistemas utilizados nos ensaios de ultrafiltração e análises físico-químicas..... | 38 |
| 4.4 | Metodologia..... | 40 |
| 4.4.1 | Análises físico-químicas..... | 42 |
| 4.4.2 | Parâmetros de desempenho das membranas..... | 43 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 45 |
| 5.1 | Caracterização da matéria prima quanto ao teor de fósforo..... | 45 |
| 5.2 | Testes iniciais..... | 45 |
| 5.3 | Testes com a membrana F32..... | 52 |
| 5.3.1 | Fluxo de água e estabilidade morfológica e funcional da membrana ao hexano..... | 52 |
| 5.3.2 | Efeito da pressão sobre o fluxo permeado..... | 54 |
| 5.3.2.1 | Óleo de soja refinado..... | 54 |
| 5.3.2.2 | Óleo de soja bruto..... | 57 |
| 5.3.2.3 | Retenção de fósforo..... | 62 |
| 5.3.3 | Desempenho na retenção de fosfolipídios..... | 63 |
| 5.3.3.1 | Óleo bruto..... | 63 |

| | |
|--|----|
| 5.3.3.2 Miscela (25%p/p - óleo/hexano)..... | 64 |
| 5.3.3.3 Filtração sucessiva da miscela..... | 67 |
| 5.3.4 Características do óleo de soja bruto e processado por membranas..... | 69 |
| 5.3.4.1 Viscosidade do óleo bruto e permeado..... | 69 |
| 5.3.4.2 Cor..... | 70 |
| 5.3.4.3 Tocoferóis e ácidos graxos livres..... | 72 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 75 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 77 |

ÍNDICE DE GRÁFICOS E TABELAS

Páginas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Produção mundial de soja..... | 6 |
| Tabela 2: Evolução da produção de soja no Brasil..... | 7 |
| Tabela 3: Composição química da soja..... | 7 |
| Tabela 4: Evolução do consumo aparente de farelo de soja..... | 8 |
| Gráfico 1: Consumo mundial de óleos vegetais..... | 9 |
| Tabela 5: Evolução do consumo de óleo de soja (bruto+ refinado)..... | 10 |
| Tabela 6: Composição em ácidos graxos de óleo de soja..... | 11 |
| Tabela 7: Composição para óleo de soja bruto e refinado..... | 13 |
| Tabela 8: Composição aproximada da lecitina de soja comercial..... | 15 |
| Tabela 9: Velocidades relativas de hidratação de fosfolípidios a 80°C..... | 16 |
| Tabela 10: Condições operacionais utilizadas na preparação das membranas | 38 |
| Tabela 11: Teor e percentual de retenção de fósforo no óleo de soja bruto antes e após a ultrafiltração..... | 46 |
| Tabela 12: Comportamento da viscosidade de óleo de soja bruto em função do teor de fósforo..... | 51 |
| Tabela 13: Teor e percentual de retenção de fósforo em óleo de soja bruto processado com membranas | 64 |
| Tabela 14: Percentual de retenção de fósforo em miscela de óleo de soja bruto processado com membranas | 65 |
| Tabela 15: Redução do teor de fósforo em permeado de óleo de soja bruto duplamente ultrafiltrado..... | 68 |
| Tabela 16: Viscosidade de óleo de soja bruto antes e após processamento com membranas..... | 70 |
| Tabela 17: Variação da cor de óleo de soja bruto processado com membranas..... | 71 |
| Tabela 18: Variação da cor de óleo de soja bruto duplamente ultrafiltrado..... | 72 |

| | |
|--|----|
| Tabela 19: Teor de tocoferóis em óleo de soja bruto antes e após processamento com membranas..... | 73 |
| Tabela 20: Determinação de acidez (AGL) em óleo de soja bruto antes e após processamento com membranas | 74 |

| | |
|--|----|
| Figura 1: Representação da estrutura de uma membrana simétrica..... | 22 |
| Figura 2: Representação da estrutura de uma membrana assimétrica..... | 22 |
| Figura 3: Filtração estática ou perpendicular..... | 25 |
| Figura 4: Filtração tangencial..... | 25 |
| Figura 5: Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios experimentais..... | 39 |
| Figura 6 : Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão para o óleo de soja 1..... | 48 |
| Figura 7: Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão para o óleo de soja 2..... | 50 |
| Figura 8: Fluxo de água da membrana F32 (sem LiCl) antes e após contato com hexano por 1,5 horas..... | 53 |
| Figura 9: Fotomicrografias da superfície da membrana F32 (sem LiCl) – a) membrana nova sem nenhum tratamento; b) membrana submersa em hexano por 48 horas..... | 54 |
| Figura 10: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja refinado em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada hora –F32 (sem LiCl)..... | 55 |
| Figura 11: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja refinado em função da pressão, aumentada à taxa de 2 bar a cada 2 horas.- F32 (sem LiCl).. | 57 |
| Figura 12: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada hora – F32 (sem LiCl)..... | 59 |
| Figura 13: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada hora – F32 (com LiCl)..... | 60 |
| Figura 14: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada ½ hora – F32 (sem LiCl)..... | 61 |
| Figura 15: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada ½ hora – F32 (com LiCl)..... | 62 |
| Figura 16: Retenção de fosfolipídios em função da pressão – F32 (sem LiCl)..... | 63 |
| Figura 17: Retenção de fosfolipídios em miscela de óleo de soja bruto em função do tempo – F32 (sem LiCl)..... | 66 |

Figura 18: Retenção de fosfolipídios em miscela de óleo de soja bruto em função do tempo – F32 (com LiCl).....67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGL- Ácidos graxos livres

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

AOCS – American Oil Chemists' Society

Cg – Camada de gel

Cs - Concentração de solutos na superfície da membrana

Ca – Concentração de solutos na alimentação

Cper – Concentração de solutos no permeado

DHA – Ácido graxo docosaheptaenóico

EPA – Ácido graxo eicosapentaenóico

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FH – Fosfolipídios hidratáveis

FNH – Fosfolipídios não hidratáveis

MT – Milhões de Toneladas

PC – Fosfatidilcolina

PI – Fosfatidilinositol

PSf – Poliestersulfona

PVDF – Polifluoreto de Vinilideno

PES – Polietersulfona

PI- Poliimida

PUFAs – Ácidos graxos poliinsaturados

%R – Percentual de retenção

Rc – Resistência da camada de gel

UF - Ultrafiltração

MOURA, JULIANA MARIA LEITE NÓBREGA DE. Degomagem de óleos de soja bruto através de tecnologia com membranas. Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2002. 84p. (Dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos)

RESUMO

Óleos vegetais brutos necessitam submeter-se a um processo de refino, que consiste em etapas, tais como, degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, a fim de adquirir características finais desejáveis para o consumo. O uso de membranas no processamento de óleos vegetais tem se tornado uma importante aplicação na tecnologia de membranas devido a vantagens oferecidas, tais como, baixo consumo de energia, redução do tratamento de águas residuais, não adição de químicos e retenção de compostos desejáveis. A tecnologia de membranas oferece muitas vantagens comparativamente ao processo convencional. Neste trabalho, quatro membranas com massa molecular de corte na faixa de 69 KDa, preparadas laboratorialmente, foram testadas quanto aos seus fluxos permeados, retenção de fosfolipídios e estabilidade frente ao hexano durante a degomagem da miscela de óleo de soja bruto. As membranas utilizadas foram preparadas com dois tipos diferentes de polímeros, Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Polietersulfona (PES), e preparadas pelo processo de inversão de fases. A ultrafiltração (UF) do óleo de soja bruto e da miscela (óleo/hexano) realizou-se em célula de ultrafiltração perpendicular com agitação e pressurização com N₂. Óleos de soja com baixos e altos teores de fosfolipídios foram avaliados sob diferentes condições de tempo e pressões, a 50°C. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto e miscela variou entre 54,94 – 56,34% e 63,0 – 84,0%, respectivamente, e 90% para a miscela duplamente ultrafiltrada. A ultrafiltração da miscela apresentou maiores fluxos permeados em relação ao óleo bruto. Os resultados sugerem que as membranas testadas podem ser utilizadas para produzir um óleo comestível de qualidade “premium”.

PALAVRAS CHAVE: óleo de soja, membrana, ultrafiltração, degomagem, fosfolipídios, miscela, Polifluoreto de Vinilideno, Polietersulfona.

MOURA, JULIANA MARIA LEITE NÓBREGA DE. Degumming of crude soybean oil using ultrafiltration membranes. Campinas: Food Technology Departament, Faculty of Food Engineering, 2002. 84 p. (Master Thesis in Food Technology)

ABSTRACT

Crude vegetable oil needs to be submitted to refining, bleaching and deodorization process to improve its quality. Degumming is the first step applied in order to remove phospholipids. The use of membranes in edible vegetable oil processing has become one of the most important application of membrane technology due its main advantages like low energy consumption, reduction of wastewater treatment, no addition of chemicals, retention of desirable components, offering a high potential to improve the oil quality. Membrane technology offers many advantages compared to the conventional process. In this work, four different membranes, with molecular cuttoff of 69 kDa, synthesized in laboratory scale, have been tested for their permeation flux, phospholipids retention and stability in hexane during membrane degumming of crude soybean oil. Membranes were made of two different polymeric materials, Poliyinylidenfluoride (PVDF) and Polyethersulfone (PES), and prepared by the phase inversion process. Ultrafiltration (UF) of a crude and soybean oil / hexane extract (miscella - 25% crude soybean oil) was performed in a stirred dead-end UF cell, pressurized with N₂. Soybean oils with high and low phospholipids contents were evaluated at 50°C under different pressure and time conditions. The reduction of phospholipids in crude soybean oil and miscella was in the range of 54.94 – 56.34% e 63.0 – 84.0 %, respectively and 90% for miscella double ultrafiltrated. The permeate flux of miscella ultrafiltration was higher than the crude oil ultrafiltration. The results suggest that the membranes tested can be used to produce a premium quality edible oil.

KEY WORDS: Soybean oil, membrane, ultrafiltration, phospholipids, miscella, Polyvinylidenfluoride, Polyethersulfone

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de óleos em 1990 foi estimada em 80 milhões de toneladas (MT) sendo que aproximadamente 60 MT foram de óleos vegetais, 18,6 MT de óleos de origem animal e 1,4 MT de óleo de peixes. Em termos de volume de produção, os óleos mais importantes são o de soja, palma, canola e girassol. Aproximadamente 80% dos óleos produzidos são utilizados em aplicações alimentícias incluindo óleos para saladas e frituras, maionese, margarinas e chocolates. Os 20% remanescentes são utilizados em aplicações industriais, detergentes, sabões, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (SNAPE & NAKAJIMA, 1996).

A soja é a semente oleaginosa predominante tanto nos Estados Unidos como em todo mercado mundial. Durante a produção anual normal, a soja corresponde por mais da metade das sementes oleaginosas produzidas mundialmente. A sua popularidade aumentou vertiginosamente nos Estados Unidos e Brasil em meados dos anos 70 e espera-se que esse valor aumente consideravelmente com o aumento da população e o melhoramento de suas dietas através da inclusão de gorduras, óleos e fontes protéicas. A predominância da soja decorre de uma variedade de fatores, tais como, características agrônômicas favoráveis, retorno razoável para o produtor e processador, alta qualidade protéica do farelo para alimentação animal, alta qualidade do óleo comestível obtido e, abundância e fornecimento seguro de soja disponível a um preço competitivo. A soja possui uma mistura de aminoácidos e ácidos graxos que torna a proteína e o óleo utilizável na maioria das aplicações alimentícias (ASBRIDGE, 1995).

O óleo de soja é o principal óleo vegetal em termos de produção e consumo, tendo assumido, pela primeira vez, uma posição líder no período de 1950 -1954 (WIEDERMANN & ERICKSON,1991).

Óleos vegetais brutos consistem, principalmente, de triacilgliceróis de ácidos graxos mas, usualmente, contém certos componentes minoritários, tais como, pigmentos, açúcares, ceras, glicerídios parciais, ácidos graxos livres e fosfolipídios. Alguns desses compostos minoritários, dependendo do uso proposto para o óleo, devem ser removidos o mais rapidamente possível a fim de não se afetar a qualidade final do óleo desejado. O refino do óleo bruto, visando remover ou reduzir compostos minoritários indesejáveis, é um procedimento extensivo e consiste em um grande número de estágios. Devido a importância econômica do refino, grandes esforços têm sido realizados para melhorar e simplificar este processo de refino (GUTCHO, 1979).

A degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos vegetais e seu objetivo é, principalmente, a remoção de fosfolipídios através da adição de agentes floculantes (água/ácido) permitindo assim a precipitação e remoção de gomas através de centrífugas separadoras. Os motivos que levam a degomagem do óleo bruto são a necessidade de facilitar o armazenamento e o transporte do óleo bruto, produzir fosfolipídios como um subproduto valioso, facilitar a etapa subsequente de refino alcalino (maior rendimento e qualidade, menor consumo), diminuir os problemas de poluição da água ácida depois do desdobramento da borra e eliminar os fosfolipídios e outros compostos não desejados de forma eficiente para o refino físico (MORETTO & FETT, 1998).

Consideráveis quantidades de energia, em forma de vapor ou eletricidade, são requeridas no refino de óleos vegetais brutos e cada etapa nesse processamento remove apenas um ou dois compostos indesejáveis. Se o óleo bruto não for adequadamente processado, tratamentos posteriores serão dificultados, o que ocasiona desperdício de tempo e trabalho (KOSEOGLU, 1995).

O interesse na aplicação de membranas em tecnologia de lipídios tem crescido muito nos últimos anos. A aplicação de membranas no processamento de

óleos e gorduras geralmente melhora o processo de produção, simplificando-o, possibilita a utilização de baixas temperaturas, ocasionando uma grande redução no consumo de energia, possibilita a retenção de nutrientes desejados, reduz a produção de águas residuais e gastos com tratamentos de efluentes, apresenta facilidade na mudança de escala, possibilidade de não adição de químicos e conduz reações em direções específicas (SNAPE & NAKAJIMA,1996; XU *et al.*,2000).

Estima-se que a utilização de membranas, em substituição ou suplementação ao processo convencional de refino de óleos vegetais (degomagem, refino e branqueamento), gere uma economia em torno de 15 a 21 trilhões Btu/ano. Em adição, se a redução da perda de óleos, economia de vapor e outras economias, tais como, redução do capital de investimento, tratamento de águas residuais e águas de resfriamento forem correlacionadas com a economia de óleo neutro e vapor utilizado, o impacto total dessa nova tecnologia para a indústria de óleos dos Estados Unidos será duplicado (KOSEOGLU, 1995).

A economia de energia decorrente da utilização de membranas no processamento de óleos vegetais pode vir de duas principais áreas. Primeiramente, o processamento por membranas combina branqueamento e degomagem em uma etapa simples e econômica em termos de consumo de energia. Isto permite que estes óleos submetidos ao processamento por membranas possa vir a ser submetido ao refino físico. A segunda área é a redução do uso de vapores. Temperaturas de operação utilizadas no processamento por membranas são mais baixas do que as utilizadas no processo convencional e estima-se que o requerimento de vapor possa decair em 28% utilizando-se o refino físico ao invés do refino químico (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

A maioria das pesquisas utilizando membranas em tecnologia de lipídios tem focado a recuperação de solvente da miscela, degomagem, branqueamento e

neutralização, hidrólise de óleos e gorduras e síntese enzimática de lipídios estruturados em reator com membrana.

A utilização de membranas no processo de degomagem de óleos vegetais brutos tem sido exaustivamente pesquisada por diversos autores e têm-se obtidos valores de retenção de fosfolipídios acima de 96% para degomagem do óleo sem adição solvente e acima de 98% para degomagem de misturas de óleo/solvente (OCHOA, 2001; SUBRAMANIAN & NAKAJIMA, 1997).

A presença de quantidades substanciais de fosfolipídios pode ocasionar o escurecimento do óleo e também servir como precursor de “flavors” indesejáveis. Portanto, a remoção máxima dos fosfolipídios é muito importante para a qualidade do produto final (SUBRAMANIAN *et al.*, 1999).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo principal verificar o desempenho de diferentes membranas preparadas pelo Laboratório de Processos de Separação com Membranas – LABSEM (Universidade Federal de Santa Catarina) quanto às suas capacidades de retenção de fosfolipídios e fluxo de permeado de óleo de soja bruto com e sem solvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Baseando-se nos resultados dos testes seletivos iniciais:

- Escolher a membrana que apresentar maior percentual de retenção de fosfolipídio e melhor fluxo de permeado.
- Verificar a influência da pressão no fluxo de permeado e no percentual de retenção de fosfolipídio (%R).
- Analisar a resistência da membrana escolhida frente ao hexano puro através da comparação de seu fluxo de água antes e após a permeação com hexano.
- Determinar a resistência da membrana ao hexano através da ultrafiltração da miscela óleo/hexano (25/75%p/p) a partir da determinação do percentual de retenção de fosfolipídio em relação a um tempo de filtração prolongado.
- Analisar microscopicamente a membrana submetida ao contato com hexano por 48 horas.
- Verificar a influência da adição de LiCl na formulação da membrana testada.
- Analisar o permeado quanto a cor (Lovibond), viscosidade, tocoferóis e acidez (AGL).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Soja

A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, junto aos juncos nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, onde começou a ser utilizada como alimento. Foi no início do século XX que passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. A partir de então, houve um rápido crescimento na produção, com o desenvolvimento dos primeiros cultivares comerciais (EMBRAPA,2001). A produção mundial de soja pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1: Produção mundial de soja (milhões de toneladas - MT, 2000/2001)

| Soja | Produção (MT) | Produtividade (kg/ha) |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| Estados Unidos | 75,38 | 2560 |
| Brasil | 35,5 | 2610 |
| Argentina | 26 | 2640 |
| Chile | 15,7 | 1690 |

Fonte: USDA (abril/2001), citado por EMBRAPA(2001)

No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzido oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleo e a demanda do mercado internacional (EMBRAPA,2001). A evolução da produção de soja no Brasil pode ser observada na Tabela 2

Tabela 2: Evolução da produção de soja no Brasil (MT)

| Região | 96/97 | 97/98 | 98/99 | 99/2000 | 2000/2001 |
|--------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Norte | 28,6 | 94,3 | 123,2 | 150,7 | 184,4 |
| Nordeste | 1300,1 | 1561,1 | 1609,8 | 2064,0 | 2018,8 |
| Sul | 11894,8 | 14323,6 | 12918,9 | 12614,9 | 15730,1 |
| Sudeste | 2498,4 | 2495,5 | 2757,0 | 2569,7 | 2780,4 |
| Centro-Oeste | 10438,1 | 12889,9 | 13356,1 | 14945,3 | 16504,6 |
| Brasil | 26160,0 | 31364,4 | 30765,0 | 32344,6 | 37218,3 |

Fonte: Conab/DIPLA, citado por EMBRAPA (2001)

A soja é uma dicotiledônea possuindo uma forma esférica que pode variar dependendo do cultivar e condições de crescimento. Uma das principais características agrônômicas da soja é a sua capacidade de retirar nitrogênio do ar e fixá-lo para posterior utilização das plantas, o que a torna uma boa colheita rotacional para uso com colheitas com alto consumo de nitrogênio como o milho (PERKINS, 1995; ASBRIDGE, 1995).

A soja é uma oleaginosa que apresenta um conteúdo relativamente baixo de óleo (20%) e um alto conteúdo protéico (40%) (WIEDERMANN & ERICKSON, 1991). Na Tabela 3 encontra-se listada a composição química da soja.

Tabela 3: Composição química da soja (em base seca)

| Componentes | % |
|--------------|------|
| Proteína | 40,3 |
| Lipídios | 21% |
| Cinzas | 4,9 |
| Carboidratos | 33,9 |

Fonte: PERKINS (1995)

Um importante fator responsável pelo sucesso da soja como alimento é a quantidade e a qualidade protéica do farelo produzido. O farelo é utilizado extensivamente em alimentação para animais e espera-se um aumento na sua utilização para produção de alimentos protéicos voltados para o consumo humano. Através da Tabela 4 pode-se avaliar o consumo aparente de farelo de soja (mil toneladas).

Tabela 4: Evolução do consumo aparente de farelo de soja (10^3 T)

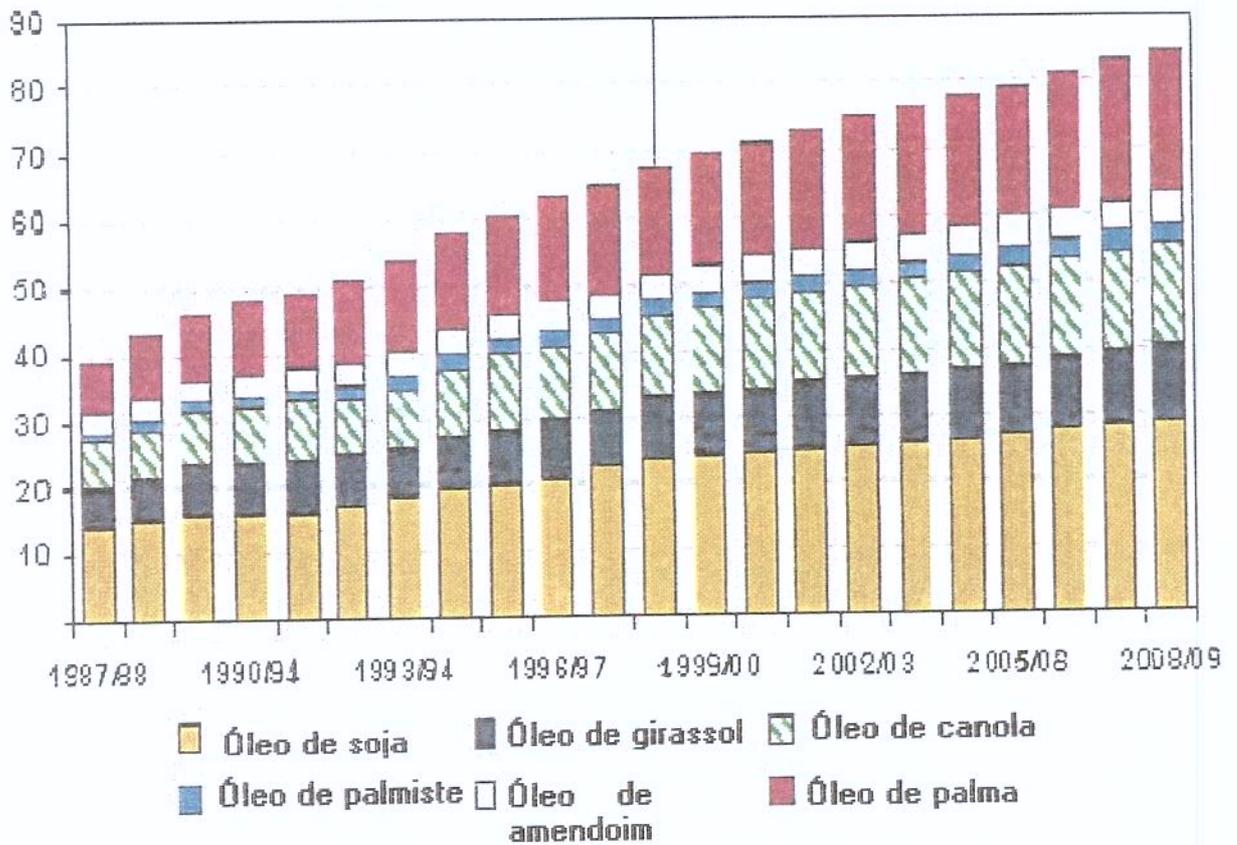
| Meses/Ano | 93/94 | 94/95 | 95/96 | 96/97 | 97/98 | 98/99 | 99/2000 | 2000/01 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| Fevereiro | 214 | 242 | 308 | 393 | 408 | 384 | 434 | 539 |
| Março | 278 | 388 | 526 | 462 | 419 | 476 | 503 | 614 |
| Abril | 294 | 313 | 327 | 439 | 481 | 543 | 593 | 649 |
| Mai | 302 | 345 | 465 | 469 | 463 | 570 | 580 | 634 |
| Junho | 342 | 337 | 447 | 481 | 502 | 590 | 696 | 618 |
| Julho | 409 | 431 | 486 | 421 | 551 | 658 | 657 | 593 |
| Agosto | 286 | 418 | 423 | 424 | 389 | 578 | 644 | 598 |
| Setembro | 327 | 417 | 572 | 500 | 536 | 623 | 619 | 623 |
| Outubro | 338 | 359 | 449 | 420 | 465 | 593 | 570 | 626 |
| Novembro | 332 | 410 | 413 | 439 | 357 | 547 | 617 | 503 |
| Dezembro | 341 | 300 | 422 | 443 | 418 | 506 | 559 | 528 |
| Janeiro | 300 | 333 | 491 | 351 | 398 | 367 | 472 | 543 |
| Σ Fev/Jan | 3.741 | 4.293 | 5.329 | 5.242 | 5.387 | 6.434 | 6.945 | 7.066 |

Fonte: ABIOVE (2001)

Outro produto decorrente do processamento da soja muito importante é o óleo, especialmente em alimentos. A participação do óleo de soja em relação ao consumo total de óleos e gorduras comestíveis nos Estados Unidos foi de 77% em 1992, superior 73% ao consumo em 1986. O aumento no consumo doméstico de óleo de soja comestível foi de 12,6% entre 1986 -1992, enquanto o consumo total de óleos e gorduras comestíveis aumentou apenas 7,2% no mesmo período. O óleo de soja é, usualmente, mais barato do que óleos de milho, girassol e açafoa e tem muitas características desejáveis que o torna um óleo "premium" (ASBRIDGE, 1995).

O consumo mundial para os principais óleos e gorduras encontra-se listado no gráfico 1.

Gráfico 1: Consumo mundial de óleos vegetais (MT)



Fonte: www.fapri.org/brfbk99/BrfBk99-chtsColors/sld054.htm

Na Tabela 5 podemos observar a evolução do consumo de óleo de soja (bruto + refinado) no Brasil.

Tabela 5: Evolução do consumo de óleo de soja (bruto+refinado) em 10³ T

| MESES/ANO | 1993/94 | 1994/95 | 1995/96 | 1996/97 | 1997/98 | 1998/99 | 1999/00 | 2000/01 |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Fevereiro | 165 | 168 | 161 | 160 | 181 | 163 | 178 | 209 |
| Março | 213 | 184 | 242 | 182 | 220 | 242 | 237 | 263 |
| Abril | 208 | 189 | 197 | 224 | 232 | 253 | 237 | 266 |
| Mai | 190 | 230 | 234 | 221 | 263 | 255 | 239 | 266 |
| Junho | 177 | 224 | 210 | 224 | 248 | 242 | 242 | 280 |
| Julho | 213 | 226 | 227 | 253 | 233 | 270 | 251 | 248 |
| Agosto | 213 | 220 | 220 | 254 | 243 | 249 | 274 | 268 |
| Setembro | 205 | 208 | 229 | 240 | 229 | 242 | 231 | 247 |
| Outubro | 172 | 192 | 189 | 238 | 246 | 242 | 229 | 236 |
| Novembro | 203 | 184 | 228 | 245 | 194 | 226 | 261 | 251 |
| Dezembro | 186 | 230 | 206 | 241 | 204 | 231 | 241 | 240 |
| Janeiro | 173 | 170 | 236 | 182 | 189 | 212 | 201 | 241 |
| ΣFev/Jan | 2.318 | 2.425 | 2.579 | 2.664 | 2.682 | 2.826 | 2.820 | 3.015 |

Fonte: ABIOVE (2001)

O óleo de soja apresenta alto conteúdo de ácido linoléico e baixo conteúdo de ácidos graxos saturados (Tabela 6), o que o torna mais desejável nutricionalmente do que outros óleos mais saturados (GUNSTONE *et al.*, 1994).

Apresenta conteúdo relativamente alto de fosfolipídios que devem ser removidos durante o processamento. Os fosfolipídios podem ser removidos e utilizados como fonte comercial de lecitina ou podem retornar para o farelo da soja (ASBRIDGE, 1995). A lecitina comercial consiste em cerca de 60% de fosfolipídios, 38% de óleo e 2% de umidade. Os valores para se converter fosfolipídios em fósforo dependem da composição dos mesmos mas, usualmente, utiliza-se o fator 30 (MORETTO & FETT, 1998, AOCS, 1993).

Tabela 6: Composição em ácidos graxos de óleo de soja

| Ácidos graxos | Conteúdo de ácidos graxos g/100g óleo(%) |
|--------------------------------|---|
| Saturados | |
| Mirístico - C14:0 | 0,0-0,1 |
| Palmitico - C16:0 | 8-13,3 |
| Esteárico - C18:0 | 2,4-5,4 |
| Araquídico - C20:0 | 0,1-0,6 |
| Behênico - C22:0 | 0,3-0,7 |
| Lignocérico - C24:0 | 0,0-0,4 |
| Insaturados | |
| Palmitoléico - C16:1(9) | 0,0-0,2 |
| Oléico - C18:1(9) | 17,7-26,1 |
| Linoléico - C18:2 (9, 12) | 49,8-57,1 |
| Linolênico - C18:3 (9, 12, 15) | 5,5-9,5 |
| Gadoléico - C20:1 | 0,0-0,3 |
| Erúcico - C22:1 | 0,0-0,3 |

Fonte: GUNSTONE (1994)

3.2 Composição do óleo vegetal bruto

Como em todos os tipos de óleos, a qualidade do óleo de soja refinado é influenciada pela qualidade do óleo no seu estado bruto e pela qualidade da soja a partir da qual foi extraído.

No caso de extração de óleos a partir de sementes oleaginosas, o tipo de extração depende do teor inicial de óleo do material a ser processado. Se o conteúdo de óleo é superior a 20% como, por exemplo, girassol, canola, algodão, o óleo deve ser extraído por prensagem mecânica. Para matérias-primas com teor de óleo inferior a 20% como, por exemplo, a soja e a torta extraída pela prensagem mecânica, utiliza-se a extração por solvente (SNAPE & NAKAJIMA, 1996).

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95% de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolípidios, esteróis, pigmentos, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres, matéria insaponificável, tocoferóis e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir “flavor” e cor indesejáveis, podendo ocasionar uma redução na estabilidade do óleo. Torna-se necessário submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis. Na Tabela 7 encontram-se listadas as características comparativas entre o óleo de soja bruto e refinado (LIN *et al.*, 1997; PRYDE, 1980; HOFFMAN, 1989).

Tabela 7: Composição para óleo de soja bruto e refinado

| Composição média (%) | Óleo bruto | Óleo refinado |
|---|------------|---------------|
| Triglicerídios | 95-97 | >99 |
| Fosfolipídios | 1,5-2,5 | 0,003-0,045 |
| Matéria insaponificável | 1,6 | 0,3 |
| Esteróis | 0,33 | 0,13 |
| Tocoferóis | 0,15-0,21 | 0,11-0,18 |
| Hidrocarbonetos | 0,014 | 0,01 |
| Ácidos graxos livres | 0,3-0,7 | <0,05 |
| Traços de metais (mg.kg ⁻¹) | | |
| Ferro | 1-3 | 0,1-0,3 |
| Cobre | 0,03-0,05 | 0,02-0,06 |

Fonte: PRYDE (1990).

3.3 Processo convencional de refino de óleos vegetais brutos

Dois métodos podem ser utilizados para o refino de óleos e gorduras: refino químico e físico.

O processo convencional de refino químico consiste em quatro etapas: degomagem, onde são removidos os fosfolipídios; neutralização, onde os ácidos graxos livres são neutralizados com NaOH produzindo sabões; branqueamento, onde os pigmentos são adsorvidos por terras branqueadoras e desodorização, onde são eliminados ácidos graxos remanescentes, aldeídos, cetonas e produtos de decomposição (HOFFMAN, 1989). Este processo apresenta muitas desvantagens, como um alto consumo de energia, perda de óleo neutro, utilização

de grandes quantidades de água e produtos químicos, produção de efluentes com alta carga poluente e perda de nutrientes (SUBRAMANIAN *et al.*, 1998).

O processo convencional de refino físico engloba as etapas de degomagem, branqueamento e desodorização, excluindo-se a etapa de neutralização. Neste processo os ácidos graxos livres são destilados na etapa de desodorização e o mesmo oferece muitas vantagens sobre o processo de refino químico, tais como, maior rendimento do óleo neutro, eliminação da separação de sabões e redução na produção de efluentes. No entanto, é necessário que o óleo possua um baixo teor de fosfolipídios (deve ser inferior a 10 mg.kg^{-1}) e de ferro (inferior $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) para que possa se submeter ao refino físico (CARR, 1989; SNAPE & NAKAJIMA, 1996).

Como o óleo de soja apresenta, normalmente, alto conteúdo de fosfolipídios e baixa acidez, as únicas razões para se considerar o refino físico são para se evitar a formação de sabões e/ou problemas de poluição associados com a acidulação dos sabões e água de lavagem descartada ou se o óleo degomado tem um baixo conteúdo de fosfolipídios (WIEDERMANN & ERICKSON, 1991).

Todos estes processos requerem grandes quantidades de energia e estima-se que, nos Estados Unidos, 15 a 21 trilhões Btu/ano poderiam ser economizados pela aplicação da tecnologia de membranas no refino e processamento de óleos e uma economia adicional de 2 trilhões Btu/ano poderia ser obtida com a utilização de membranas na recuperação de solventes provenientes da extração de óleos vegetais brutos (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

3.3.1 Degomagem

O processo de degomagem visa a remoção de fosfolipídios dos óleos vegetais brutos. Os fosfolipídios também são chamados de lecitina. Dentre os óleos vegetais brutos que contêm gomas, o óleo de soja é a maior fonte comercial de lecitina.

Na tabela 8 encontra-se listada a composição de alguns componentes principais da lecitina comercial de soja.

Tabela 8: Composição aproximada da lecitina de soja comercial

| Componente | % |
|----------------------------|-----------|
| Óleo de soja | 35 - 40 |
| Fosfatidilcolina (PC) | 15 - 21 |
| Fosfatidiletanolamina (PE) | 11 - 13 |
| Fosfatidilinositol (PI) | 8 - 10 |
| Umidade | 0,2 – 0,3 |

Fonte: PARDUN (1988)

O óleo bruto pode ser degomado para produzir um óleo tipo exportação, livre de materiais que se depositem durante o transporte e/ou armazenamento; para retirar fosfolipídios que podem ser processados para produzir lecitina; para remover agentes emulsificantes, isto é, fosfolipídios e gomas mucilaginosas, que aumentam a perda do óleo neutro quando o óleo é submetido ao refino cáustico ou para reduzir o conteúdo de fosfolipídios e pró-oxidantes metálicos suficientemente para que o óleo possa submeter-se ao processo de refino físico, isto é, sem precisar se submeter a neutralização alcalina (BREKKE,1990).

O óleo de soja apresenta fosfolipídios hidratáveis (FH) e não hidratáveis (FNH). Os fosfolipídios hidratáveis são removidos pela adição de água (degomagem com água) sob temperaturas entre 60 - 75°C, enquanto que os não hidratáveis são removidos através da adição de ácido fosfórico ou cítrico (degomagem ácida). Dentre os diferentes tipos de fosfolipídios, a fosfatidilcolina (PC) possui a maior velocidade de hidratação, sendo seguida pelo fosfatidilinositol

(PI). A PC hidratada pode encapsular até 80% dos outros fosfolipídios. Os FNH consistem basicamente em sais de ácidos fosfórico de cálcio e magnésio (ERICKSON, D. R, 1995a; SUBRAMANIAN *et al.*, 1999).

Na tabela 9 estão listadas as velocidades relativas de hidratação de diferentes fosfolipídios a 80°C.

Tabela 9: Velocidades relativas de hidratação de diferentes fosfolipídios a 80°C

| Fosfolipídio | Velocidade de hidratação |
|---|---------------------------------|
| Fosfatidilcolina (PC) | 100 |
| Fosfatidilinositol (PI) | 44 |
| Sais de Cálcio de fosfatidilinositol | 24 |
| Fosfatidiletanolamina (PE) | 16 |
| Sais de Cálcio de fosfatidiletanolamina | 0,9 |
| Ácido Fosfatídico (PA) | 8,5 |
| Sais de Cálcio de ácido fosfatídico | 0,6 |

Fonte: BUCHOLD (1995)

Um óleo de soja, proveniente do processo de extração por solvente, de boa qualidade deve apresentar em torno de 90% de FH, 10% de FNH e um conteúdo total de fosfolipídios entre 1,1 e 3,2%, enquanto que o teor de acidez deve estar entre 0,5 e 1,0%. Caso seja submetido a uma degomagem com água, seu conteúdo de fósforo deve ser inferior a 50 mg.kg⁻¹ (0,005%), que é inferior ao limite máximo permitido de 200 mg.kg⁻¹ (0,02%) (ERICKSON, 1995a).

3.3.2 Neutralização

O óleo degomado é tratado com uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) para reagir e precipitar os ácidos graxos livres (AGL) como sabões e, ao mesmo tempo, remover traços remanescentes de fosfolípidios. O uso de soluções cáusticas para remoção de não glicerídios indesejáveis e AGL é efetivo, mas pode ocasionar a saponificação de lípidios neutros e arraste dos mesmos pelos sabões formados, aumentando, assim, a perda no refino (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990; ERICKSON, 1995b).

Os dois métodos mais utilizados para expressar concentrações de NaOH em uso são grau Baumé (°Be) e normalidade. A seleção da concentração da solução de NaOH é calculada baseando-se no conteúdo de AGL do óleo bruto ou degomado e utiliza-se um excesso, baseando-se na experiência, de 15-20% de solução em graus Bé. Usualmente, utiliza-se entre 16-18°B, sendo a solução cáustica adicionada ao óleo pré-aquecido e deixando-os em contato por determinado tempo, sendo aquecidos até 60°C e 90°C para o óleo bruto e degomado, respectivamente, com posterior centrifugação. Após centrifugação dos sabões, o óleo é submetido a uma lavagem com água aquecida (90°C) e a uma outra centrifugação para a retirada dessa água de lavagem. A quantidade desejada de sabões na água da primeira lavagem do óleo deve ser inferior a 50-100 mg.kg⁻¹ e para água decorrente da segunda lavagem, caso necessário, deve ser inferior a 10 mg.kg⁻¹. O óleo lavado deve ser seco e armazenado ou deve ir direto para a etapa de branqueamento (WIEDERMANN & ERICKSON, 1991; ERICKSON, 1995b).

3.3.3 Branqueamento

Resumidamente, as funções do branqueamento são a remoção ou redução dos níveis dos pigmentos (cor), sabões, produtos de oxidação, traços de metais e fosfolípidios. Previamente, a teoria do branqueamento foi desenvolvida em função da eficácia da remoção da cor. Isto ainda permanece útil porque a redução da cor

acontece paralelamente ao processo de remoção ou mudança dos produtos oxidados, que é, pelo menos, tão importante quanto a redução da cor. A exceção para isso ocorre na presença de grandes quantidades de clorofila, o que não é muito frequente, necessitando de um tratamento especial em relação aos óleos normais de soja (ERICKSON, 1995c).

No processamento de óleo de soja a redução de cor ocorre em cada etapa do processamento: degomagem, neutralização, branqueamento, hidrogenação e desodorização. De fato, a etapa de branqueamento, algumas vezes, tem sido omitida devido ao fato do óleo de soja não necessitar se submeter ao branqueamento para uma redução de cor adequada, exceto nos casos em que há excesso de clorofila (ERICKSON, 1995c).

O branqueamento de óleos vegetais consiste na adição de terras clarificantes, ativadas ou naturais, ao óleo neutralizado. A ação da terra clarificante é mais eficiente em meio anidro e, portanto, a primeira etapa do branqueamento é a secagem do óleo, já que o óleo proveniente da etapa de neutralização e lavagem contém sempre umidade. O óleo neutralizado é misturado com uma determinada dosagem de terra clarificante (determinada em função da qualidade do óleo neutralizado e da redução desejada de pigmentos, normalmente utiliza-se entre 0,3 e 0,6%), aquecido à temperatura de branqueamento, usualmente entre 110 e 120°C, por um período de tempo entre 20 e 30 minutos, resfriado entre 60 – 70°C e filtrado (ERICKSON, 1995c).

3.3.4 Desodorização

A etapa final do processamento de óleos vegetais é a desodorização e tem como objetivo produzir um óleo com uma qualidade aceitável, baseando-se em uma série de especificações a serem seguidas e que são baseadas em legislações específicas e preferências regionais. Os óleos desodorizados devem

apresentar cor reduzida (Lovibond), máximo 10 unidades de amarelo e menos 1 unidade de vermelho, pequenas quantidades de AGL (inferior a 0,03%) e apresentar ausência de sabor e odor estranhos (ZEHNDER, 1995; WIEDERMANN & ERICKSON, 1991). De acordo com a Legislação Brasileira, portaria 482 do Ministério da Saúde (1999), fica estabelecido como limite máximo, para óleo comestível, o valor de AGL de 0,3% em ácido oléico.

Esta etapa visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis, onde as seguintes substâncias são removidas: compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento das sementes e óleos, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídios e outros; substâncias naturais presentes nos óleos, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média; ácidos graxos livres e peróxidos (MORETTO & FETT, 1998).

A eficiência da desodorização é função dos seguintes parâmetros: pressão absoluta, temperatura, tempo e razão de fluxo de vapor de alimentação. Contudo, para óleos leves como o de soja, não se recomenda utilizar temperaturas excedentes a 255°C, situando-se uma razão ótima entre 245-250°C (WIEDERMANN & ERICKSON, 1991).

As condições operacionais de desodorização utilizadas na produção de um óleo de soja de alta qualidade são: pressão absoluta de 1 - 6 mm Hg, temperatura 252 - 266°C, tempo de exposição do óleo as condições pré-determinadas 15 - 60 min e vapor (% peso do óleo) 1 - 3 %. Cada variável operacional pode ser revista em função do tipo do processo de desodorização utilizado (ZEHNDER, 1995).

3.4 Membranas

De forma geral, as membranas podem ser definidas como uma barreira semipermeável que separa duas fases e restringe o transporte de várias substâncias de uma maneira específica. As membranas podem ser homogêneas ou heterogêneas, simétricas ou assimétricas em sua estrutura; podem ser homogêneas ou líquidas; podem ser neutras ou podem carregar cargas positivas ou negativas ou ainda se apresentarem com duas polaridades. Sua espessura varia desde 0,05 até 1mm (STRATHMANN, 1990).

Os processos com membranas têm, nos últimos anos, deixado de ser apenas técnicas laboratoriais para serem utilizados industrialmente. Baseando-se nos bons resultados alcançados, principalmente nas indústrias químicas e de alimentos, vislumbra-se um futuro bastante promissor para estes processos, apesar de ainda ser preciso solucionar alguns problemas pertinentes às questões ligadas ao entupimento das membranas, baixa resistência aos agentes químicos, aos processos ainda demorados de limpeza e o elevado custo.

Atualmente, processos com membranas são utilizados na produção de água potável a partir da água do mar, através da osmose inversa; para tratar efluentes industriais e recuperar constituintes por eletrodialise; no fracionamento de soluções macromoleculares em alimentos e na indústria de remédios através de ultrafiltração; para remover uréia e outras toxinas do sangue por diálise etc. Apesar das diferenças entre os processos com membranas, como a própria membrana, a pressão de operação e o preparo das soluções a tratar, algumas características em comum tornam a separação através desta técnica muito atrativa (STRATHMANN, 1990).

Em muitos casos, o processo de separação por membranas é mais rápido, econômico e eficiente do que as técnicas de separação convencionais, tais como,

centrifugação, evaporação, precipitação, etc. Com membranas, a separação ocorre, usualmente, à temperatura ambiente, permitido que soluções termo-sensíveis possam ser tratadas sem que seus constituintes sofram alterações químicas, nutricionais e/ou sensoriais. Isto é muito importante nas indústrias farmacêuticas e de alimentos, onde produtos sensíveis à temperatura precisam ser submetidos a um processamento térmico. As membranas também podem ser preparadas no próprio laboratório para aplicações em menor escala ou para uma separação específica (STRATHMANN, 1990).

3.4.1 Classificação dos processos de separação com membranas

Através dos cinco principais processos de separação com membranas, osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração, diálise e eletrodialise, é possível proceder a separação e/ou fracionamento de partículas/moléculas abrangendo uma ampla variação de tamanhos, formas ou cargas (CHERYAN, 1996).

Segundo NAKAO (1996), citado por SNAPE & NAKAJIMA (1996), as membranas industriais podem ser classificadas em várias categorias com base na pressão a ser utilizada, no tamanho das partículas ou de sua massa molecular. A microfiltração utiliza pressões inferiores à 0,2 MPa e separa moléculas entre 0,025 – 10 μm ; a ultrafiltração utiliza pressões acima de 1,0 MPa e geralmente separa moléculas de massa molecular entre 1 e 300 KDa; a nanofiltração utiliza pressões entre 1 e 4 MPa e separa partículas de massa molecular entre 0,35 e 1,0 KDa e a osmose inversa utiliza pressões entre 4 e 10 MPa e concentra moléculas com massa molecular menor que 0,1 KDa.

3.4.2 Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas, quanto à sua estrutura, como simétricas ou assimétricas. Esta assimetria é considerada em relação à estrutura

interna das membranas. As simétricas possuem poros de tamanhos uniformes na seção transversal e as assimétricas possuem poros que normalmente crescem em direção oposta à superfície filtrante conforme mostrado nas Figuras 1 e 2 (CHERYAN, 1996)

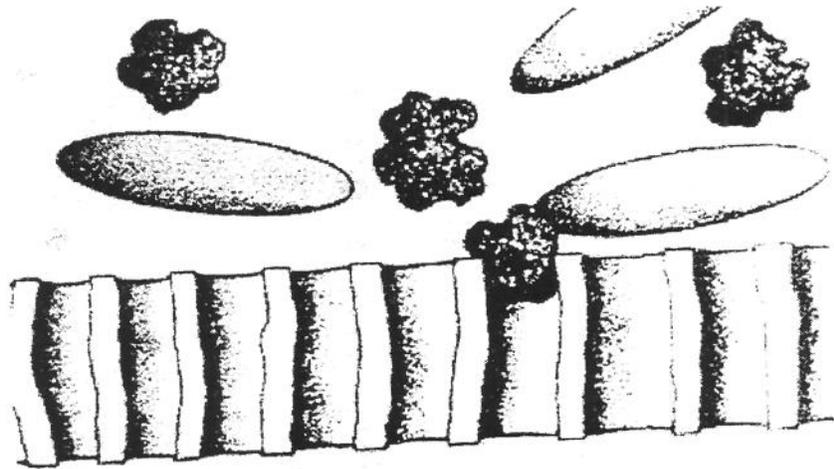


Fig.1: Representação da estrutura de uma membrana simétrica

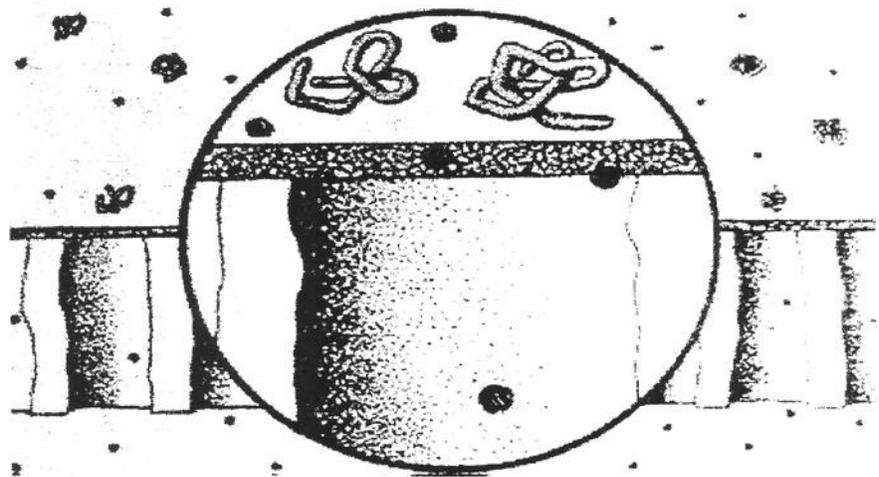


Fig 2: Representação da estrutura de uma membrana assimétrica

As membranas derivadas de acetato de celulose são classificadas em membranas de primeira geração e são sensíveis ao pH e temperatura. As membranas de segunda geração são preparadas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila e polifluoreto de vinilideno, sendo mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e tolerando, sem comprometimento de sua estrutura, temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C. O desenvolvimento das chamadas membranas de terceira geração, conhecidas como membranas minerais ou inorgânicas, veio atender às necessidades de processos que utilizam pressões elevadas ou na filtração de soluções quimicamente agressivas ou ainda que necessitam no processamento, de altas temperaturas. Estas membranas são preparadas a partir da síntese de pós extremamente finos, geralmente zircônia ou alumina (PETRUS, 1997).

Os principais polímeros utilizados na preparação de membranas orgânicas são o acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, polifluoreto de vinilideno dentre outros polímeros (CHERYAN, 1986).

O método de preparação das membranas determina se a camada superficial da membrana (pele filtrante) vai ser porosa ou não porosa. Camadas superficiais resultantes do processo de inversão de fases são, provavelmente, porosas, enquanto que as camadas superficiais que são depositadas a partir de solução ou plasma em um suporte são, provavelmente, não porosas. Outra importante diferença entre membranas assimétricas e microporosas está na definição e caracterização dos limites de retenção. A retenção das membranas simétricas é dada em função do seu diâmetro equivalente de poro máximo, enquanto que para as membranas assimétricas essa retenção é expressa como razão nominal, que se refere a um tamanho molecular ou peso molecular acima do qual vai haver uma determinada percentagem de retenção do soluto na solução de alimentação sob condições controladas (CHERYAN, 1986).

A influência da adição de aditivos não poliméricos sobre as propriedades das membranas ainda não é muito clara. PETRUS (1997) utilizou membranas preparadas a partir de soluções a 15% de PVDF em N,N'dimetilacetamida (DMA), variando-se apenas as concentrações de LiCl, entre 0,0 e 6,0%, e mantendo-se todas as demais condições constantes durante o preparo. Observou-se que, com o aumento da concentração de LiCl, de 0,0% para 6,0%, houve um aumento das cavidades e, conseqüentemente, da espessura da membrana. Melhores resultados de fluxos e de retenção foram obtidos com 6,0% de LiCl na solução polimérica e acredita-se haver um aumento no diâmetro médio dos poros na superfície da membrana quando se utilizou 1,0% de LiCl. Em nível de 6,0% ocorreu, provavelmente, uma redução no diâmetro dos poros, compensado pelo aumento no seu número na superfície, justificando a manutenção do alto fluxo de permeado. Portanto, verificou-se que a adição de LiCl influenciou na cinética de coagulação do PVDF, resultando em importantes alterações morfológicas e nas propriedades de fluxo e retenção.

3.4.3 Tipos de filtração

A maioria dos processos de filtração utiliza o princípio de filtração tangencial, onde o fluxo de alimentação é bombeado tangencialmente à superfície da membrana e recirculado com velocidades acima de 10 -100 vezes em relação à velocidade do fluxo de permeado, o que ocasiona uma redução na polarização formada na superfície da membrana. As partículas removidas da alimentação não ficam depositadas na membrana; a maioria é recirculada aumentando assim a concentração no retentado. O outro princípio de filtração refere-se à filtração estática, na qual o fluxo de alimentação e permeado possuem a mesma direção, conforme as figuras 3 e 4 (PORTER, 1990b).

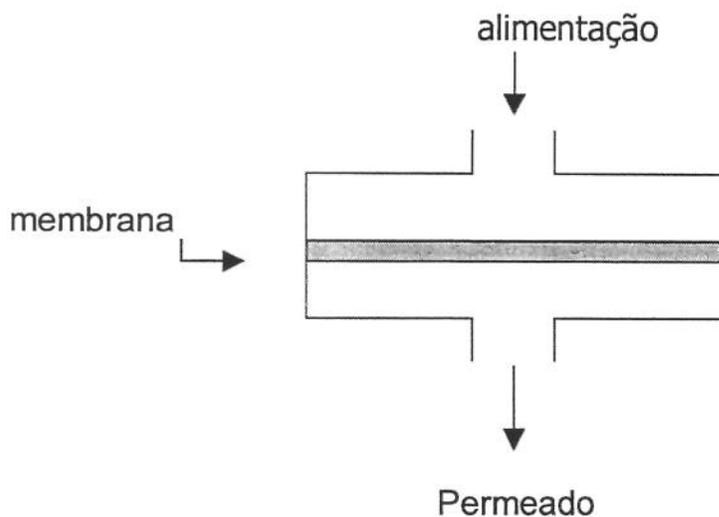


Fig. 3: Filtração estática ou perpendicular

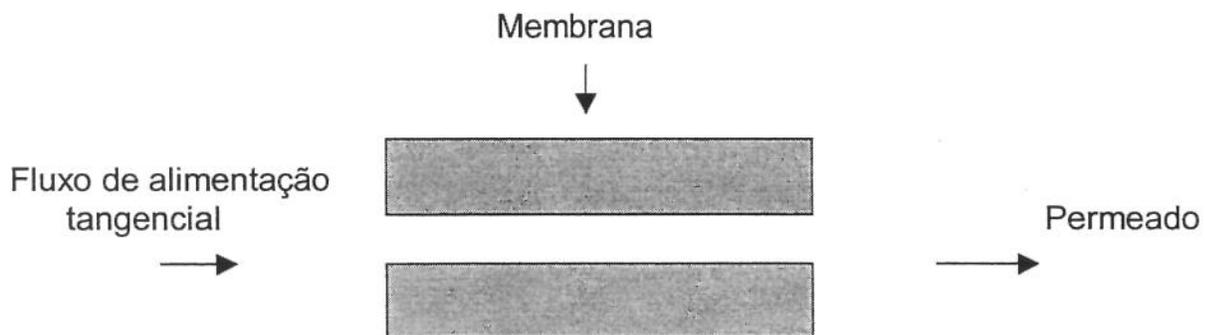


Fig. 4: Filtração tangencial

3.4.4 Características das membranas

As principais características das membranas estão relacionadas com o perfil de tamanho dos poros (usualmente o diâmetro dos poros ou equivalente), densidade dos poros (número de poros por unidade de área de superfície da membrana) e porosidade (volume de vazios), que é a fração de volume não ocupado pela própria membrana. Outras características importantes são a rejeição da membrana em relação a determinados solutos, fluxos de permeado, resistência a temperaturas elevadas, solventes e pressões utilizadas (CHERYAN, 1986).

A resistência ao fluxo de um solvente puro se dá, fundamentalmente, na pele filtrante, camada superficial, e vai depender de sua estrutura, mais fechada ou menos fechada, e de sua espessura. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo e menor taxa de permeação. A porosidade da membrana está relacionada não com o tamanho de poros mas com a relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a quantidade de vazios em sua estrutura (porosidade global). Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. A determinação do diâmetro de poros de uma membrana é de grande importância para sua caracterização. Os métodos mais utilizados nessa determinação experimental são: medida direta com auxílio de microscópio eletrônico de varredura, porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido e uso de soluções de polímeros polidispersos (PETRUS, 1997).

O ponto de corte de uma membrana é dado pela massa molecular da menor molécula retida em pelo menos 90% pela membrana (PORTER, 1990a).

A única medida prática da capacidade de separação da membrana é sua propriedade de rejeição a determinados solutos. Neste método, a permeabilidade de solutos selecionados de diferentes tamanhos moleculares é medida sob condições controladas de temperatura, pressão e agitação (CHERYAN, 1986).

A capacidade de retenção das membranas pode ser afetada pelos seguintes fatores: tamanho e forma das partículas, tipo do material da membrana, configuração da membrana, concentração de substâncias retidas, adsorção de solutos na membrana (CHERYAN, 1986).

3.4.5 Fenômenos envolvidos no processo

Os principais fenômenos que ocorrem nos instantes iniciais de uma filtração e que são responsáveis pelo decréscimo de fluxo de permeado são a polarização por concentração, formação da camada de gel e colmatagem, descritos a seguir.

3.4.5.1 Polarização por concentração

Durante o processo de filtração ocorre um acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, por transporte convectivo, onde parte do solvente é removido do fluido, o que ocasiona uma maior concentração de solutos na superfície da membrana em relação à da solução. Esse aumento da concentração de solutos na superfície da membrana é conhecido como polarização por concentração e é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial, comparando-se com o fluxo de água pura (CHERYAN, 1986).

3.4.5.2 Formação da camada de gel

O aumento da concentração de solutos na superfície da membrana resulta na formação de uma camada de gel, que passa a atuar como uma nova membrana, ocasionando uma resistência adicional ao fluxo de permeado, em adição à resistência já oferecida pela membrana e pela polarização por concentração (CHERYAN, 1996).

3.4.5.3 Colmatagem

Na maioria dos casos, o fluxo de permeado decai gradualmente com o tempo de filtração. Uma das causas desse declínio, além das razões anteriormente

citadas, é o bloqueio dos poros pelo acúmulo de solutos. A utilização de uma maior velocidade tangencial tende a desorganizar os solutos depositados sobre a superfície da membrana. A utilização de baixas pressões evita a compactação da camada de gel, reduzindo assim o bloqueio dos poros (PORTER,1990).

3.4.6 Fatores que afetam o fluxo de permeado

Os principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado são: pressão, temperatura, concentração de alimentação e velocidade tangencial.

O fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade pode ser controlada por dois fatores: concentração de sólidos na alimentação e temperatura. Sob determinadas condições restritas, o aumento da pressão ou da temperatura ocasiona um aumento de fluxo de permeado. Entretanto, a utilização de pressões muito elevadas pode ocasionar a compactação da camada de gel aumentando a colmatagem da membrana (CHERYAN, 1986).

O aumento na concentração de alimentação afeta a viscosidade, densidade e difusividade da solução de alimentação, ocasionando um decréscimo no fluxo de permeado.

Em geral, maiores temperaturas proporcionam maiores fluxos de permeados em regiões onde existe controle de pressão e de transferência de massa. O efeito da temperatura é decorrente da redução ocasionada na viscosidade do fluxo e na mobilidade das moléculas, ou seja, na difusibilidade (CHERYAN, 1986).

A turbulência, proveniente de agitação ou bombeamento do fluxo, promove uma desorganização na concentração de solutos na superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada limite. Este é um dos métodos mais simples e efetivo de se controlar o efeito da concentração por polarização (CHERYAN, 1986).

A configuração também afeta o desempenho das membranas. Um alto desempenho de uma membrana, quanto ao fluxo de permeado e retenção do soluto desejado, deve ser balanceado quanto à sua maior propensão à colmatagem, custo, facilidade de limpeza e substituição (PORTER,1990).

3.4.7 Aplicação de membranas em tecnologia de óleos vegetais

O interesse na aplicação de membranas em tecnologias de lipídios tem crescido bastante nos últimos anos. Os processos que as utilizam melhoram o processo de produção, simplificando a tecnologia, reduzindo o consumo de energia e a produção de águas residuais, com a possibilidade de não adição de químicos e de fácil mudança de escala (SNAPE & NAKAJIMA,1996).

A maioria das pesquisas utilizando membranas em tecnologia de lipídios tem focado tópicos sobre recuperação de solvente da miscela, degomagem, branqueamento e neutralização, hidrólise de óleos e gorduras, síntese de lipídios estruturados em reator com membrana e separação com ácidos graxos livres.

Através da utilização de membranas, em substituição ou complementação ao processo convencional de degomagem, neutralização e branqueamento, poder-se-ia gerar uma economia de 15 a 21 trilhões de Btu/ano. A utilização de membrana apresenta também outras vantagens em relação ao processo convencional de refino como a redução na perda de óleo neutro e na utilização de terras branqueadoras (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

3.4.7.1 Recuperação do solvente

Membranas de osmose inversa e ultrafiltração têm sido utilizadas na recuperação do solvente da miscela (óleo/solvente) proveniente do processo de extração. No entanto, as membranas devem resistir à ação dos solventes utilizados e apresentar alta rejeição do óleo (KOSEOGLU & ENGELGAU, 1990).

RAMAN *et al.* (1996) utilizaram membranas resistentes ao hexano no processo de recuperação de solvente da miscela. Após a extração, a miscela (20% óleo) foi alimentada para o primeiro estágio de filtração. Dois fluxos foram obtidos, um retentado enriquecido em óleo e um permeado pobre em óleo. O retentado pode alimentar o evaporador de hexano. No processo convencional, quando 100 kg de miscela, a 20% de óleo, são alimentados diretamente para o evaporador, 80 kg de hexano têm que ser removidos. No entanto, com a utilização de membranas, uma quantidade bem inferior de hexano deve ser evaporada, em torno de 31,5 a 36,4 kg. O permeado do primeiro estágio pode ser enviado para um segundo estágio de filtração para uma maior recuperação do óleo.

3.4.7.2 Degomagem

A utilização de membranas no processo de degomagem de óleos vegetais tem sido exaustivamente pesquisada. Diferentes alternativas têm sido propostas, algumas baseadas na remoção de fosfolipídios a partir da miscela (óleo/hexano) e outras na remoção a partir do óleo sem adição de solventes. No primeiro caso, a maior dificuldade encontrada é a baixa estabilidade das membranas em solventes orgânicos e, no segundo caso, o baixo fluxo de permeado como consequência da alta viscosidade do óleo (OCHOA *et al.*, 2001).

Teoricamente, triacilgliceróis e fosfolipídios possuem massa molecular similar, em torno de 900 Da, o que dificultaria o processo de separação por membranas. No entanto, os fosfolipídios são surfactantes naturais e formam misturas em meio não aquoso. As misturas formadas têm uma massa molecular em torno de 20 KDa ou mais e podem ser separadas dos triacilgliceróis através da utilização de membranas adequadas (GUPTA, 1977).

LIN *et al.* (1997) reportaram que a separação por membranas é efetiva na remoção de fosfolipídios e outras impurezas para o óleo de algodão bruto,

utilizando misturas óleo/solvente (25% óleo) com um grande potencial em economia de energia. O fluxo de permeado obtido foi de $26,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, e a rejeição de fosfolipídios foi acima de 99% para a membrana DS-7 (peso molecular 1000) à pressão de 300 psi, temperatura de 40°C e vazão de 220 L/h. Neste caso a rejeição foi determinada, a cada instante, relacionando-se não o percentual de fosfolipídios no óleo inicial e sim a sua concentração no retentado.

HASEGAWA (2000) processou óleo de milho bruto através de membranas de microfiltração (polipropileno, $0,036\text{m}^2$ de área de membrana e tamanho médio de poro de $0,2\mu\text{m}$) e ultrafiltração (polifluoreto de vinilideno, massa molecular de corte de 150000 Da e $0,018\text{m}^2$ de área) sem adição de solventes orgânicos. Verificou-se que no sistema combinado de micro e ultrafiltração houve separação de fosfolipídios em até 78%, redução da cor do óleo em unidades de vermelho e pouca influência sobre a retenção de ácidos graxos livres e ceras do óleo de milho.

A degomagem de óleos vegetais com membranas produz frações de permeado e retentado contendo triacilgliceróis e fosfolipídios, respectivamente. A maioria dos pigmentos, alguns AGL e outras impurezas são ocluídas pelas misturas formadas e removidos com a fração do retentado (OCHOA *et al.*, 2001).

WU & LEE (1999) utilizaram membranas cerâmicas para ultrafiltração da mistura de soja/hexano, contendo 33% de óleo (peso/peso), baseando-se nas diferentes difusibilidades entre o hexano e o óleo e verificaram que a energia de evaporação pode ser economizada na produção de óleo de soja pela pré-separação da porção do hexano. A ultrafiltração tangencial foi realizada utilizando-se membranas com diâmetro de poros de $0,02\mu\text{m}$ e espessura de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

OCHOA *et al.* (2001) testaram diferentes membranas preparadas em laboratório, "tailor made", quanto ao fluxo de permeado, retenção de fosfolipídios e

estabilidade ao hexano durante o processo de degomagem da miscela (25% óleo). Foi utilizado o princípio de filtração perpendicular ou estática em célula de filtração com agitação e sob pressão de nitrogênio. Os resultados mostraram que o polifluoreto de vinilideno (PVDF) é mais estável ao hexano do que o polietersulfona (PE) e poliestersulfona (PSf). Foram obtidos valores de retenção de fósforo superiores a 98% para as membranas de PVDF, 83,6% para a membrana de PES e 60% para a membrana de PSf.

SUBRAMANIAN & NAKAJIMA (1997) avaliaram o uso de membranas poliméricas na degomagem de óleos de soja e canola obtendo uma redução de fosfolipídios de 99,7%, ou seja, superior à obtida com a degomagem convencional com água. Isso decorre do fato de que as membranas permitem a remoção de gomas hidratáveis e não hidratáveis. No entanto, o fluxo de permeado deve ser melhorado significativamente para adoção industrial.

Membranas de polissulfona, poliamida aromática e polímero fluorado, com tamanho de poros variando de 500 a 30 KDa foram avaliadas na degomagem de mistelas (25% de óleo). Dentre as 15 membranas de ultrafiltração testadas, apenas 5 membranas foram estáveis ao hexano. Contudo, os resultados foram satisfatórios: o fluxo variou de $9,36 \text{ L.h.}^{-1}\text{m}^{-2}$ a $42,4 \text{ L.h.}^{-1}\text{m}^{-2}$ e obteve-se a remoção quase completa dos fosfolipídios. O autor também sugere que o tamanho de poro máximo usado para separar mistelas de fosfolipídios não pode ser maior que 10 KDa (KOSEOGLU *et al.*, 1989).

3.4.7.3 Remoção de pigmentos

SUBRAMANIAN *et al.* (1999) testaram diferentes membranas poliméricas não porosas para obter um melhoramento na qualidade do óleo de amendoim e girassol e obtiveram redução máxima de cor Lovibond amarelo e vermelho de 75,6 e 50% no óleo de amendoim e 77,9 e 77,8 no óleo de girassol, respectivamente.

No processo convencional os pigmentos são removidos através de várias etapas e a redução é maior durante o branqueamento. No subsequente estágio de desodorização quase todos os pigmentos termicamente degradáveis são removidos (SUBRAMANIAN *et al.*, 1999).

KOSEOGLU *et al.* (1989) testaram 15 membranas quanto à capacidade de retenção de fósforo, pigmentos e gossipol de óleo bruto de algodão, soja, canola e amendoim. Clorofila e β -caroteno foram rejeitados pelas membranas mas, a eficiência variou entre as membranas e os óleos. A leitura de cor dos permeados foi reduzida em média para 10% da cor do óleo bruto. Uma das membranas foi capaz de reduzir 70,7 - 82% de gossipol do óleo de algodão.

REDDY *et al.* (1996), citados por SNAPE & NAKAJIMA (1996), investigaram o uso de membranas para a remoção de clorofila e β -caroteno de óleo de girassol e soja. Foram testadas membranas de polietileno (PE) e poliimida (PI). As membranas de microfiltração de PE (0,03 μm) apresentaram reduções muito baixas de clorofila (<4%), enquanto que membrana de PI apresentou redução superior a 95%. Neste último caso o fluxo do permeado foi muito baixo (0,1 a 0,2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Através da adição de até 50% de hexano, o fluxo de permeado aumentou quase 200 vezes, no entanto a retenção foi reduzida para aproximadamente 70%.

3.4.7.4 Remoção de ceras

No processamento de óleos comestíveis, a remoção de ceras é realizada entre o branqueamento e a desodorização e é uma área onde a tecnologia de membrana tem sido aplicada com sucesso (SNAPE & NAKAJIMA, 1996).

WATANABE & CHAYAMIZU (1991), citados por SNAPE & NAKAJIMA (1996) utilizaram membranas de microfiltração, com área total de 6,3 m^2 e tamanho de poro de 0,2 μm , para a remoção de ceras de óleo de girassol. Devido à alta viscosidade do óleo de girassol foi necessária a realização periódica de

fluxo reverso de gás a fim de manter o fluxo permeado dentro de limites aceitáveis. Neste processo, 1063 kg de óleo (teor de cera de 700 (mg/L) foram alimentados no módulo de membrana a 5 - 10° C e 993 kg de óleo (teor de cera de menos 20 mg/L) foram obtidos no permeado. Foram processados 70 kg do óleo concentrado por filtração secundária e 63 kg de óleo foram recuperados. Foram obtidos 7 kg de cera sólida (teor de cera 10%). Fluxos reversos de gás periódicos foram necessários a fim de se manter o fluxo de permeado em limites aceitáveis. Após 5-20 ciclos de filtração e fluxo reverso de gás, fluxo reverso com óleo quente (80°C) foi realizado para remover qualquer cera que tivesse sido depositada na superfície da membrana. Sob estas condições de operação e pressão de 0,3 Mpa, foi obtido um fluxo de óleo de 27-48 L. h⁻¹m⁻².

3.4.7.5 Separação de ácidos graxos

Em óleo bruto de arroz a concentração de ácidos graxos livres foi reduzida de 16,5% para 3,7% através de extração com metanol, na proporção de 1,8:1 metanol/óleo (peso/peso). A segunda extração, utilizando-se o retentado proveniente da primeira extração e adicionando-se solvente fresco, foi realizada na proporção de 1:1 entre óleo/metanol e reduziu os ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo para 0,03%. Os AGL no extrato metanólico foram obtidos através da utilização de membranas comerciais de nanofiltração DS-5 e BW-30. Há indicações de que um sistema com dois estágios de membrana pode recuperar 97,8% dos ácidos graxos livres e pode resultar em uma fonte de retentado final com 20% ou mais de ácidos graxos livres e uma fonte de permeado com concentrações mínimas de ácidos graxos livres (0,13%) e que podem ser reciclados para uma outra extração de ácidos graxos livres (KALE *et al.*, 1999).

SAHASHI *et al.* (1993, 1994), citado por SNAPE & NAKAJIMA (1996), têm pesquisado uma forma de processar óleos de peixe contendo ácidos graxos poliinsaturados w-3 (PUFAs), como eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico

As condições operacionais para a preparação de membranas estão listadas na Tabela 10.

A seleção das faixas de concentração dos polímeros foi estabelecida a partir de trabalhos desenvolvidos por PETRUS (1997).

Tabela 10: Condições operacionais utilizadas na preparação das membranas

| Membrana | Concentração de polímero e LiCl (%p/p) | | | % DMF |
|----------|--|--------|---------|-------|
| | PVDF(%) | PES(%) | LiCl(%) | |
| F20 | 10 | - | 3 | 87 |
| F25 | 12 | - | 3 | 85 |
| F21 | 14 | - | 3 | 83 |
| F32 | - | 12 | - | 88 |
| F32 | - | 12 | 3 | 85 |

Fonte: PETRUS (1997)

4.3 Equipamentos e sistemas utilizados nos ensaios de ultrafiltração e análises físico-químicas

- Célula de ultrafiltração, composta pelos seguintes acessórios: célula de filtração com capacidade de 200 mL, banho termostaticado, manômetro (1-5 kgf.cm⁻²) e cilindro de nitrogênio. Um desenho esquemático da célula de ultrafiltração é mostrado na Figura 5.
- Espectrofotômetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 20.
- Tintômetro Lovibond (Lovibond Tintometer Model E).

(DHA) que, devido aos benefícios causados à saúde pela sua ingestão, estão sendo foco de muita atenção no Japão. Foram testadas diversas membranas planas e uma solução de 75% de etanol foi utilizada para a extração dos ácidos graxos dos triacilgliceróis. O fluxo de permeado variou na razão de 40-80 L. h⁻¹m⁻². Este método combina extração por solvente e separação por membrana.

RAMAN *et al.* (1996) utilizaram membranas de nanofiltração para dessolventização e desacidificação parcial da miscela de óleo extraído com hexano (20% de óleo). A miscela foi concentrada a 45% de óleo a uma média de fluxo de 91 L.h⁻¹m⁻² a 2,76 Mpa e 24°C. O permeado desse estágio foi reconcentrado nove vezes a uma média de fluxo de 20 L.h⁻¹m⁻². A parte recuperada do óleo foi superior a 99%, com a simultânea redução de 40% de AGL e mais de 50% de economia no consumo de energia necessária para a evaporação do hexano.

3.4.7.6 Produção enzimática de lipídios estruturados utilizando tecnologia de membranas

O interesse na produção de lipídios estruturados específicos tem aumentado continuamente devido às suas aplicações médicas, nutricionais e alimentícias. Os lipídios estruturados específicos contendo ácidos graxos de cadeia média nas posições 1,3 do glicerol e ácido graxo poliinsaturado (PUFA) na posição 2 possuem a combinação de efeitos de rápida absorção e oxidação e outros benefícios à saúde devido à presença dos ácidos graxos insaturados de cadeia longa. São utilizados em dietas para pessoas com problemas de má absorção de gorduras (nutrição enteral e parenteral), em fórmulas para bebês prematuros e em alimentos voltados para atletas (JENNINGS & AKOH, 2001).

A utilização de membranas no processo de síntese enzimática de lipídios estruturados permite a integração do processo de reação de interesterificação e

separação, já que os mesmos podem ocorrer simultaneamente, proporcionando meios de se obter uma otimização de parâmetros de processos e uma grande economia quanto a separação e purificação dos triacilgliceróis desejados (XU *et al.*, 2000)

XU *et al.* (2000) aplicaram a tecnologia de membranas na produção enzimática de lipídios estruturados específicos. Vinte e seis membranas planas de materiais diferentes foram testadas utilizando-se óleo de canola e ácido cáprico. Membranas apropriadas foram selecionadas em termos de elevada permeabilidade de ácidos graxos e menor taxa de permeação de óleo de canola. Avaliou-se também o fluxo de efluentes com relação à estabilidade das membranas e quanto ao comprimento da cadeia de ácidos graxos. A avaliação de triacilgliceróis de cadeia média e ácidos graxos poliinsaturados n-3 (PUFA) separados por membrana empregada com lipozyme foi completada em 90 horas de reação. Demonstrou-se bom desempenho de incorporação de PUFA (~15%) no sistema proposto.

Balcão & Malcata (1998) relataram alterações ocorridas na combinação de ácidos graxos da manteiga submetida à interesterificação enzimática e acidólise com ácido oléico, catalisada pela lipase comercial, *Mucor javanicus*, e imobilizada por adsorção física em membrana de fibra oca hidrofóbica a 40° C ,sob atividade de água controlada. O principal objetivo dos autores era conseguir aumentar o nível de ácidos graxos insaturados da manteiga e reduzir, concomitantemente, o nível de ácidos graxos saturados tipo láurico e mirístico. Para um certo grau de hidrólise líquida da manteiga observada, os níveis de triacilgliceróis (TGs) da manteiga submetidos à acidólise encontrados foram cerca de 30% a mais de ácido oléico (p/p) e observou-se reduções em proporções de 2 a 8 % para o ácido mirístico e láurico, respectivamente, tendo em vista a composição da manteiga original.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Foram utilizadas duas amostras de óleo de soja bruto, cedidas pela Van den Bergh (Unilever -Valinhos/SP) e pelo grupo Bunge (Esteio /RS). As amostras foram homogeneizadas com agitação vigorosa a partir do próprio recipiente de remessa, acondicionadas em embalagens de 1L e estocadas à temperatura ambiente para o desenvolvimento do trabalho. Como controle para medida de fluxo máximo de cada membrana utilizou-se óleo de soja refinado adquirido em comércio local.

4.2 Membranas

Foram utilizadas membranas de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) adicionadas de 3% de Cloreto de Lítio (LiCl) e membranas de Polietersulfona (PES) com e sem adição de LiCl. As membranas foram preparadas seguindo o processo de inversão de fases onde o solvente utilizado foi N' N' dimetilformamida (DMF) e a fase não solvente foi água. O suporte da membrana plana foi colocado sobre uma placa de vidro e a solução polimérica foi espalhada sobre o mesmo, mantendo-se uma espessura determinada. A coagulação foi realizada pela imersão do material em banho de imersão de não solvente (água) a 20°C por 4 horas. Findo este período, as membranas foram secas à temperatura ambiente. Estas membranas foram preparadas e fornecidas pelo LABSEM – Laboratório de Processos de Separação com Membranas, da Universidade Federal de Santa Catarina.

- Espectrofotômetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 20.
- Microscópio Eletrônico de Varredura- Philips – modelo XL 30.

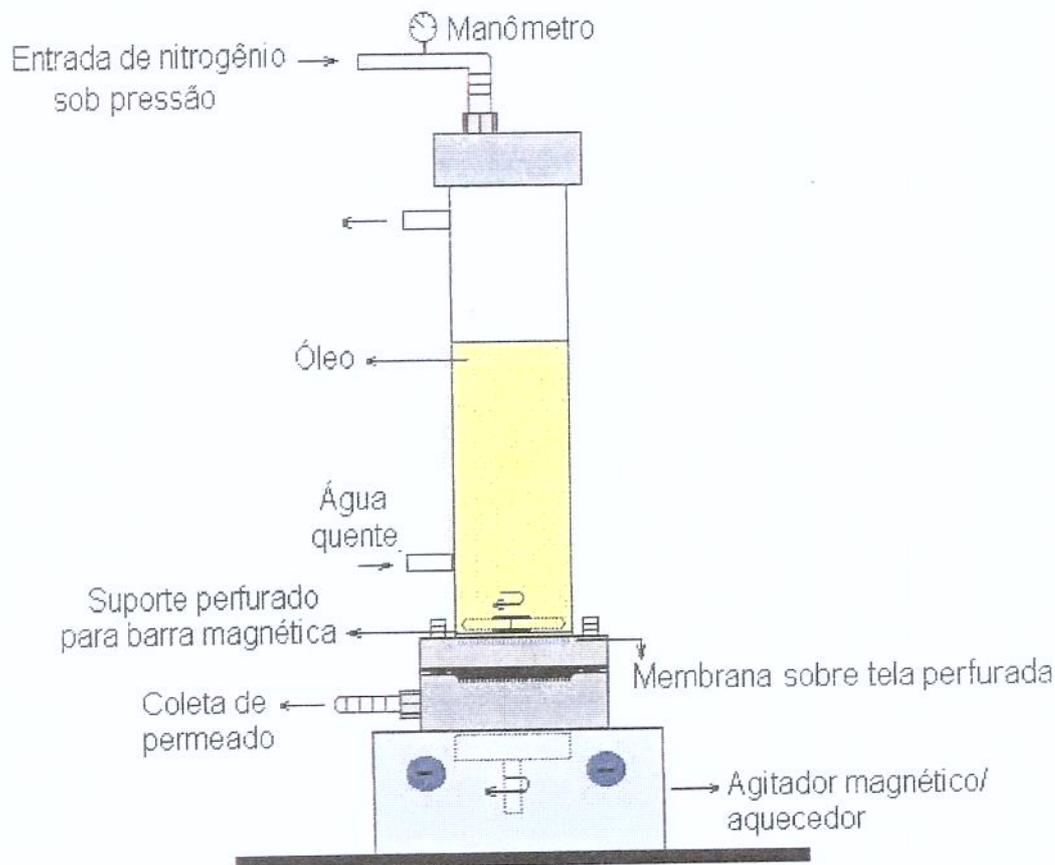


Figura 5: Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios experimentais

- Viscosímetro Brookfield de baixa viscosidade.
- Banho térmico Lauda (-20 a 120°C).
- Mufla (Heraeus), temperatura de até 1300°C.
- Determinação de tocoferóis:

Cromatógrafo HPLC PERKIN ELMER – Bomba isocrática LC 250 acoplado a detector de fluorescência (Shimadzu - RF-10AxL) nas seguintes condições:

- Espectrofotômetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 20.
- Microscópio Eletrônico de Varredura- Philips – modelo XL 30.

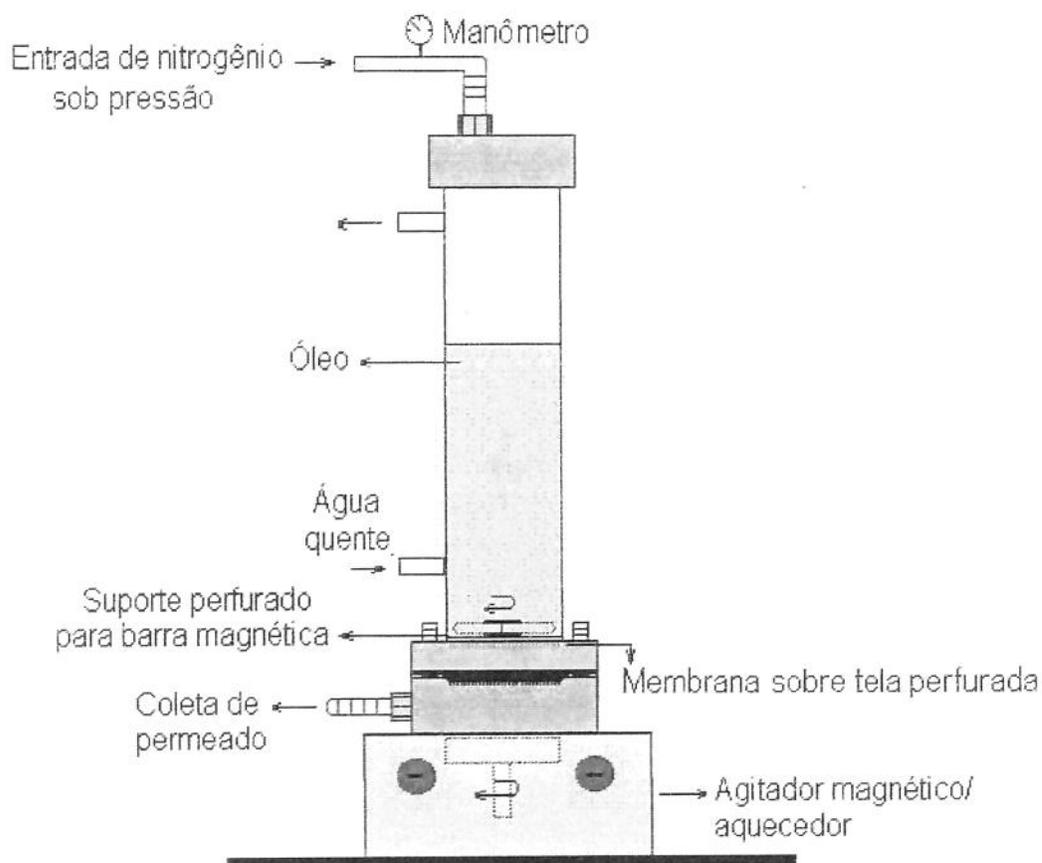


Figura 5: Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios experimentais

- Viscosímetro Brookfield de baixa viscosidade.
- Banho térmico Lauda (-20 a 120°C).
- Mufla (Heraeus), temperatura de até 1300°C.
- Determinação de tocoferóis:

Cromatógrafo HPLC PERKIN ELMER – Bomba isocrática LC 250 acoplado a detector de fluorescência (Shimadzu - RF-10AxL) nas seguintes condições:

Coluna Lichrosorb Si60 (5 μ m) de 0.25 m x 4 mm, solvente: hexano/isopropanol (99:1), vazão 1 mL/min.

Comprimento de onda de emissão de 290 nm e comprimento de onda de fluorescência de 290 nm.

Amostra não saponificada. Equipamento acoplado ao sistema de integração Peak Simple onde se utiliza para quantificação uma curva de padrão externo com padrões (Sigma) de diferentes tocoferóis (alfa, beta, gama e delta) injetados na faixa de concentração de 1,2 a 10 ug/mL.

Curvas de calibração adotadas para este trabalho : α -tocoferol – $y = 717,9780.x$ ($R^2 = 0,9992$); β -tocoferol – $y = 989,1903.x$ ($R^2 = 0,9995$); γ -tocoferol – $y = 1145,6739.x$ ($R^2 = 0,9992$) e δ -tocoferol - $y = 1308,4153.x$ ($R^2 = 0,9994$).

4.4 Metodologia

A permeação do óleo de soja bruto foi realizada em uma célula de filtração com capacidade de 200 mL, área de membrana efetiva de $1,02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e diâmetro da célula de 0,036m (Fig.5). A célula foi disposta sobre um agitador magnético e uma barra magnética foi colocada no interior para realizar a agitação. A temperatura do sistema foi mantida a $50 \pm 2^\circ\text{C}$ através de um banho termostaticado com recirculação de água. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio e a pressão requerida foi aplicada através do ajuste do regulador de pressão do cilindro de nitrogênio.

Para os testes iniciais, seletivos de membranas, foi utilizada a seguinte condição operacional:

- Pressão de 5 bar, iniciando-se com 1 bar e aumentado-se 1 bar a cada 30 minutos. A célula foi carregada com 60g de óleo e o experimento foi finalizado quando se atingiu o tempo de filtração de 7 e 2,5h, para o óleo 1

e 2, o que permitiu filtrar, em média, 23 e 38g de permeado, respectivamente. O fluxo foi determinado em intervalos de tempo de 30min.

Para os testes subsequentes, com a membrana F32, foram adotadas as seguintes condições operacionais:

- Nas determinações do fluxo de água da membrana e na verificação da influência do hexano sobre o fluxo de permeado de água, utilizou-se 1bar bar de pressão. Foram comparados os fluxos de água durante 3 horas, antes e após a filtração de hexano por 1,5 horas. Os fluxos de permeados de água e hexano foram calculados a cada 30 minutos.
- Na determinação da influência do hexano sobre o material da membrana, a mesma foi submersa em hexano por 48 horas para posterior análise microscópica.
- Na análise do comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja refinado, em função do aumento da pressão, utilizou-se pressões entre 1 e 5bar, aumentando-se 1bar a cada hora. O experimento foi finalizado com 5 horas de filtração. O fluxo foi calculado a cada hora. Para melhor visualização do comportamento do fluxo do óleo de soja refinado utilizou-se pressão de 1bar por 2 horas, aumentando-se em 2bar a cada 2 horas, até pressão de 5bar. O fluxo foi calculado a cada 30 minutos.
- Na análise do comportamento do fluxo permeado de óleo de soja bruto, em função do aumento da pressão, utilizou-se pressões entre 1 e 5 bar, aumentando-se 1 bar a cada 30 minutos e aumentando-se um 1 bar a cada hora. A célula foi carregada com 100 mL de óleo e o experimento foi finalizado quando se atingiu o tempo de 5 horas. Os fluxos de permeados foram calculados a cada 30 minutos, para os experimentos em que a

pressão foi aumentada a cada 30 minutos, e a cada hora para os experimentos em que a pressão foi aumentada a cada hora.

- Na determinação da retenção de fosfolípidios em função do aumento da pressão utilizou-se pressões entre 1 e 5 bar, aumentando-se 1 bar a cada hora. O experimento foi finalizado quando se atingiu 5 horas de filtração e o fluxo de permeado foi calculado a cada hora.
- Na determinação da influência do hexano (filtração da miscela) sobre a retenção de fósforo em função do tempo foi utilizado 0,5 bar de pressão e tempo de filtração de 15 horas. Os fluxos de permeados foram calculados a cada 3 horas de filtração.
- Foi utilizada a pressão de 0,5 bar para a filtração da miscela, contendo 25% de óleo e 75% de hexano (peso/peso). A célula foi carregada com ~135 mL de miscela e o experimento foi finalizado quando se atingiu 1 hora de filtração. O permeado obtido foi novamente ultrafiltrado na mesma membrana. O fluxo de permeado foi calculado a cada 30 minutos.

4.4.1 Análises físico-químicas

- Cor (Lovibond) método AOCS Cc 13e-92 (1993).
- Viscosidade (Viscosímetro Brookfield de baixa viscosidade) - temperatura ambiente.
- Teor de fósforo, método da AOCS Ca 12-55 (1993) e adaptado por ANTONIASSI & ESTEVES (1995).
- Determinação de tocoferóis por CLAE com detector de fluorescência, metodologia AOCS Ce 8-89(1993).
- Teor de ácidos graxos livres - método AOCS Ca 5a-40 (1993).

4.4.2 Parâmetros de desempenho das membranas

As membranas foram avaliadas quanto às suas capacidades de retenção de fosfolipídios e fluxos permeados.

Amostras de permeados foram analisadas quanto ao teor de fósforo conforme metodologia citada no item 4.4.1. O conteúdo total de fosfolipídios foi determinado pela multiplicação do teor de fósforo pelo fator 30 (AOCS, 1993) O coeficiente de retenção de fosfolipídios (%R) foi calculado como:

$$\%R = [(Cal - C_{per}) \times 100] / Cal, \quad \text{Equação 1}$$

onde Cal e C_{per} são os teores de fosfolipídios na alimentação e permeado, respectivamente, a um dado fator de concentração.

Os fluxos permeados são expressos em litros por m² de membrana por hora (L.h⁻¹.m⁻²)

De forma geral, maiores temperaturas ocasionam maiores fluxos de permeado. A temperatura de filtração nas membranas foi fixada neste trabalho em 50 °C. Esse aumento no fluxo ocorre devido ao efeito da temperatura sobre a viscosidade da matéria-prima e difusividade dos solutos na camada de gel depositada na superfície da membrana. Em termos práticos, um aumento de 30 - 45°C é necessário para que se dobre o fluxo permeado (CHERYAN,1996).

LIN *et al.* (1997) utilizaram a temperatura de 60°C nos experimentos de filtração de misturas de óleo/hexano. Normalmente utiliza-se uma temperatura que seja inferior ao ponto de ebulição do solvente.

A escolha da temperatura para os experimentos deste trabalho baseou-se em dados obtidos por HASEGAWA (2000), onde maiores fluxos de permeado, para filtrações com óleo de milho bruto, foram obtidos com temperatura de 50°C. A

utilização de temperaturas superiores a 50°C não correspondeu mais a um aumento de fluxo permeado.

A redução da viscosidade, em função do aumento da temperatura, acima de determinados valores, além de não se apresentar de forma significativa, leva à oxidação do óleo, com o agravante de afetar sua coloração, pois as ligações amínicas dos fosfolípidios apresentam escurecimento pela aplicação de temperaturas mais elevadas que exigem maior consumo de energia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da matéria prima quanto ao teor de fósforo

Foram utilizados óleos brutos de soja com diferentes teores de fosfolipídios. O óleo com menor teor de fósforo, óleo 1, apresentou 123 mg.kg^{-1} de fósforo e o óleo com maior teor de fósforo, óleo 2, apresentou teores de fósforo que variaram entre 400 e 600 mg.kg^{-1} .

5.2 Testes iniciais

O objetivo destes testes foi submeter algumas membranas preparadas pelo grupo de pesquisa em membranas da Universidade Federal de Santa Catarina, a testes de filtração com óleo vegetal bruto e miscela, para se verificar a aplicabilidade nesta área, visto que tais membranas nunca foram submetidas a testes com matrizes naturais lipofílicas.

As membranas utilizadas nos testes iniciais e, posteriormente, na segunda etapa deste trabalho, foram selecionadas baseando-se em testes realizados por PETRUS (1997) onde foi verificado que as mesmas retiverem a BSA – Albumina do Soro Bovino (Massa molecular de 69 kDa), entre 88 – 94%. Este experimentos foram conduzidos à pressão de 2 bar e temperatura de 25°C .

Foram analisadas quatro membranas de ultrafiltração, sendo três preparadas com PVDF e uma com PES, quanto às suas capacidades de retenção de fosfolipídios e fluxo de permeado. Nos testes iniciais foram utilizadas membranas de PVDF com LiCl e de PES sem LiCl.

A retenção de fósforo pelas membranas de ultrafiltração, designadas pelos códigos F20, F25, F21 e F32, para o óleo de soja 1, teor de fósforo de 123 mg.kg^{-1} , e para o óleo de soja 2, teor de fósforo de 437 mg.kg^{-1} , encontra-se na Tabela 11. Os dados aqui obtidos referem-se à média de duplicatas de filtrações e determinações de fósforo.

Tabela 11: Teor e percentual de retenção de fósforo no óleo de soja bruto antes e após a ultrafiltração.

| Membrana | Óleo 1 (123 mg.kg ⁻¹) | | Óleo 2 (437mg.kg ⁻¹) | |
|----------|--|------------|--|------------|
| | Fósforo no permeado (mg.kg ⁻¹) | % R (Eq.1) | Fósforo no permeado (mg.kg ⁻¹) | % R (Eq.1) |
| F20 (*) | 92 | 25 | 245 | 44 |
| F25 (*) | 80 | 35 | 184 | 58 |
| F21 (*) | 84 | 32 | 213 | 51 |
| F32 (**) | 32 | 74 | 189 | 57 |

(*) PVDF (com LiCl)

(**) PES (sem LiCl)

Dentre as membranas preparadas com PVDF (F20, F25 e F21) as que apresentaram maiores percentuais de retenção de fosfolipídios foram a F25, com retenções de 35 e 58%, e F21, com retenções de 32 e 51% para os óleos 1 e 2, respectivamente. No entanto, baseando-se apenas na composição das membranas em termos de concentração de PVDF, o tamanho médio de poros da membrana F20 é maior, em consequência desta ter sido preparada com menor concentração de PVDF comparativamente com as membranas F25 e F21 (Tabela 10). Normalmente membranas preparadas a partir de soluções menos concentradas em polímero apresentam maior diâmetro médio de poros, quando se utilizam as mesmas condições de preparo.

A membrana F32, preparada a partir do polímero PES, apresentou maior retenção de fosfolipídios em comparação com as demais membranas, sendo 74 e 57% para os óleos 1 e 2, respectivamente.

Através dos dados obtidos, podemos observar que a utilização de um óleo com um maior teor de fosfolípido e, conseqüentemente de fósforo, influenciou positivamente no aumento do percentual de retenção deste composto para as membranas F20, F25 e F21 e diminuiu significativamente a viscosidade do óleo durante a ultrafiltração, ocasionando um aumento no fluxo de permeado, conforme pode ser visto comparando-se as Figuras 6 e 7. No entanto, a membrana F32 apresentou uma retenção de 57% de fosfolípidios para o óleo 2, inferior aos 74% obtidos para o óleo 1. Para melhor entendimento dessas diferenças será preciso considerar os diferentes materiais poliméricos e suas capacidades adsortivas, bem como as interações entre os solutos, que fogem ao escopo deste trabalho.

Os experimentos de ultrafiltração, para os óleos 1 e 2, foram finalizados quando o tempo de ultrafiltração atingiu 9 e 2,5h, respectivamente. Durante 9 horas de ultrafiltração para o óleo 1 filtrou-se, em média 24 g de óleo, enquanto que para o óleo 2, com 2,5 horas de filtração, filtrou-se, em média, 38 gramas. Esse aumento do fluxo de permeado obtido com a utilização do óleo 2 foi fator determinante na escolha do mesmo para os experimentos subsequentes. Através da comparação entre as Figuras 6 e 7 pode-se visualizar, graficamente, a diferença entre os fluxos de permeados obtidos com a utilização do óleo 1 e 2.

Na figura 6, percebe-se que o aumento da pressão, desde 1 até 5 bar, aumentando-se 1 bar a cada hora, não ocasionou um aumento no fluxo permeado em comparação com os fluxos permeados iniciais obtidos. Este fenômeno pode ser decorrente da concentração de solutos que se forma na superfície da membrana, ocorrendo a formação da camada de gel, e que passa a conferir uma maior resistência ao fluxo de permeado. Sabe-se, normalmente, que o aumento do fluxo de permeado em função do aumento da pressão pode ser verificado antes da formação da camada de gel. Após a formação dessa camada, o fluxo torna-se praticamente independente do aumento da pressão. Como na filtração de óleos vegetais trabalha-se com fluxos muito baixos, essa camada de gel tende a se

formar rapidamente, minimizando o efeito do aumento da pressão sobre o fluxo de permeado.

Tem-se que considerar, ainda, a compactação das membranas sob o efeito da pressão, o que as torna mais densas e, conseqüentemente, aumenta a resistência ao fluxo de massa.

Um outro efeito, que pode resultar na queda de fluxo permeado com o aumento da pressão, e que deve ser considerado, é a penetração nos poros superficiais das membranas dos fosfolipídios, devido à maiores pressões, resultando em maior entupimento.

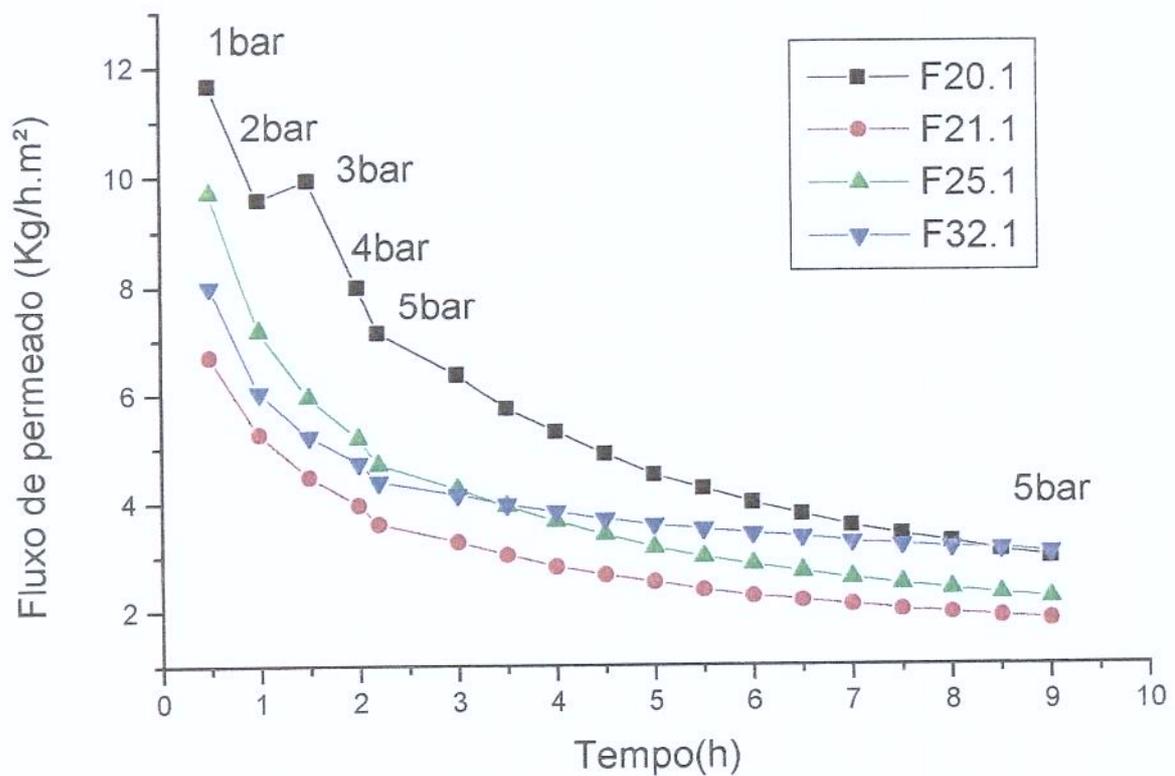


Fig. 6: Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão para o óleo de soja 1.

Através da Figura 7, verifica-se que as membranas preparadas com PVDF apresentaram comportamento semelhante de fluxo de permeado em função da pressão. No entanto, a membrana F-32, preparada com PES, apresentou comportamento diferente das demais. Verificou-se um aumento no fluxo de permeado de óleo de soja bruto com o aumento da pressão de 1 até 3bar e uma tendência a manter-se estável quando se aumentou de 3 até 5bar. Essa diferença entre o comportamento do fluxo de permeado entre as membranas preparadas com PVDF e PES pode ser explicada por possíveis interações que podem ocorrer entre os solutos e o material constituinte da membrana. Dependendo do tipo de material essas interações podem ser mais fracas ou mais fortes, afetando a disposição das misturas sobre a superfície da membrana.

Para um maior entendimento deste comportamento, seria necessário, também, o conhecimento dos perfis das distribuições/concentrações de tamanhos de poros na superfície das membranas e dos tamanhos moleculares dos componentes do óleo.

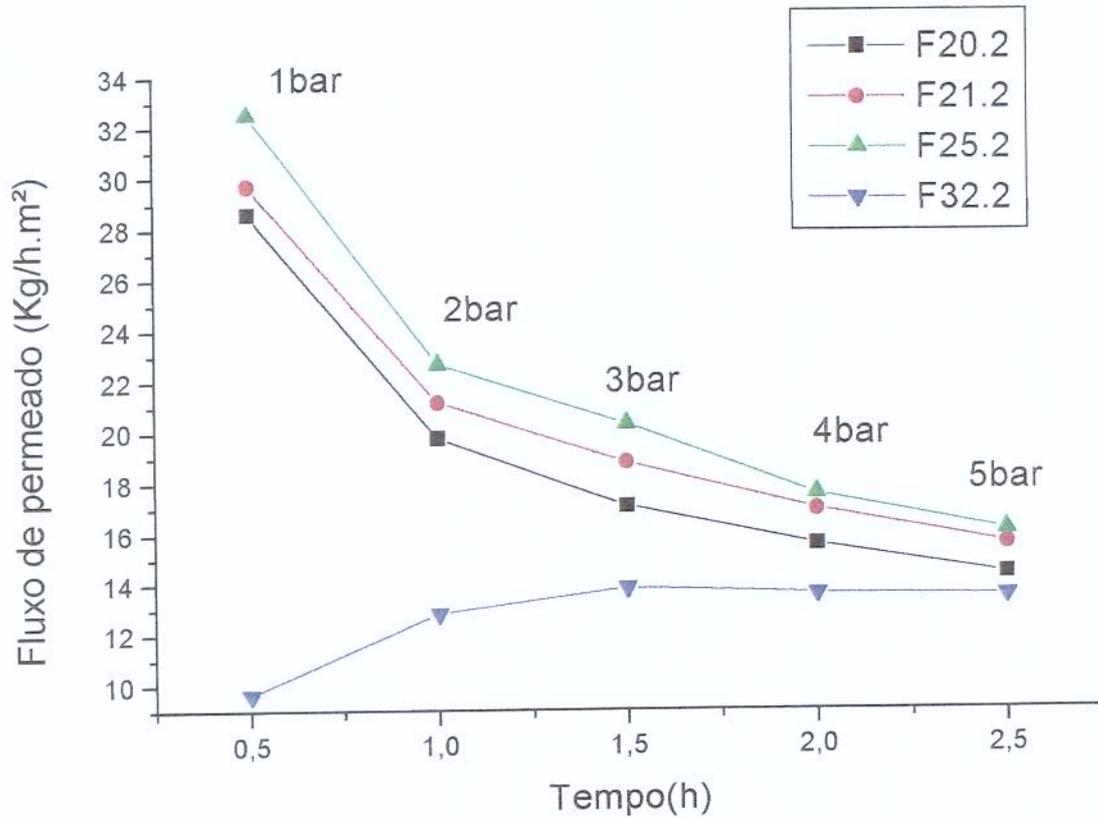


Fig.7: Comportamento do fluxo de permeado em função da pressão para o óleo de soja 2.

Apesar de um maior conteúdo de fósforo no óleo, aumentar ligeiramente sua viscosidade (Tabela 12), durante a ultrafiltração parece que esta condição é benéfica. Supõe-se que uma maior concentração de fosfolipídios auxilie na formação das misturas, durante a ultrafiltração, ocasionando uma maior agregação destas e liberação dos triacilgliceróis, reduzindo, assim, sua viscosidade (na fração do óleo com menor concentração de fosfolipídios). As viscosidades dos óleos 1 e 2 foram determinadas à temperatura ambiente de $27,5 \pm 0,5$ °C. A melhor propriedade filtrante do óleo 2, durante a ultrafiltração (Figuras 6 e 7), determinou sua escolha para uso em experimentos posteriores.

Tabela 12: Comportamento da viscosidade de óleo de soja bruto em função do teor de fósforo

| Óleo de soja bruto | Teor de fósforo (mg.kg⁻¹) | Viscosidade (cP) a 27,5 °C |
|---------------------------|---|---------------------------------------|
| Óleo 1 | 123 | 46,6 |
| Óleo 2 | 437 | 51,3 |

Dentre as quatro membranas testadas, a F32 (PES) foi mais efetiva na redução de fosfolipídios, apresentando retenção de 74% e 57% para os óleos de soja 1 e 2, respectivamente. Foram obtidos fluxos de permeados para o óleo 1, com 9 horas de filtração, de 3,0 kg.h⁻¹.m⁻² e para o óleo 2, com 2,5h de filtração, de 13,5 kg.h⁻¹.m⁻².

Os permeados obtidos através destes testes iniciais, tendo em vista o uso de duas fontes de óleo bruto com valores bem diferenciados em fosfolipídios, leva à indicação de que a redução mais rápida de fosfolipídios se dá nestas membranas quando é mais fácil agregar as misturas, por conta de elevados teores de fosfolipídios. Porém, como em óleos vegetais os teores máximos de fosfolipídios, para que haja um tratamento físico por desodorização, não deve ser maior que 10 mg.kg⁻¹, nenhum dos resultados atendeu a esta especificação.

Podemos discutir um pouco os resultados aqui obtidos com os dois teores diferentes de fosfolipídios iniciais baseando-se em observações relatadas por SUBRAMANIAN *et al.* (2001). Neste trabalho os autores demonstraram que a completa formação da mistura dá-se a partir de uma determinada concentração crítica da mistura, ou seja, para valores de fosfolipídios acima de 1020 mg.kg⁻¹, formando misturas com tamanhos variando entre 3,56 e 4,70 nm. Matrizes com teores mais baixos de fosfolipídios, ou seja, abaixo da concentração crítica da mistura, podem ainda ter sua retenção justificada em função da distribuição de surfactantes como monômeros, que apresentam baixa solubilidade sobre a membrana. A concentração crítica da mistura é um valor onde, abaixo do qual, o aumento da concentração de surfactantes vai ocasionar um decréscimo na tensão

superficial da solução. Acima desse valor de concentração crítica da miscela, o excesso de surfactante forma miscelas, no entanto, a tensão superficial permanece constante. Porém, amostras com teores tão elevados de fosfolipídios são raras industrialmente.

5.3 Testes com a membrana F32

5.3.1 Fluxo de água e estabilidade morfológica e funcional da membrana ao hexano

O fluxo de água é uma determinação muito importante na caracterização não destrutiva de uma membrana. Essa determinação foi realizada através de uma filtração com água durante três horas (fluxo 1), seguida por uma filtração com hexano, por 1,5h e, novamente, por mais uma filtração com água por três horas (fluxo 2). Através da comparação entre os fluxos 1 e 2, observou-se que a filtração de hexano por 1,5h, aparentemente, não afetou as propriedades morfológicas e funcionais da membrana, já que o fluxo não se alterou de forma significativa, indicando que não ocorreram alterações morfológicas na estrutura das membranas por ação do hexano (Figura 8)

O maior fluxo de hexano em relação aos fluxos de água deve-se ao caráter hidrofóbico da membrana que tem maior afinidade pelo hexano em comparação à água.

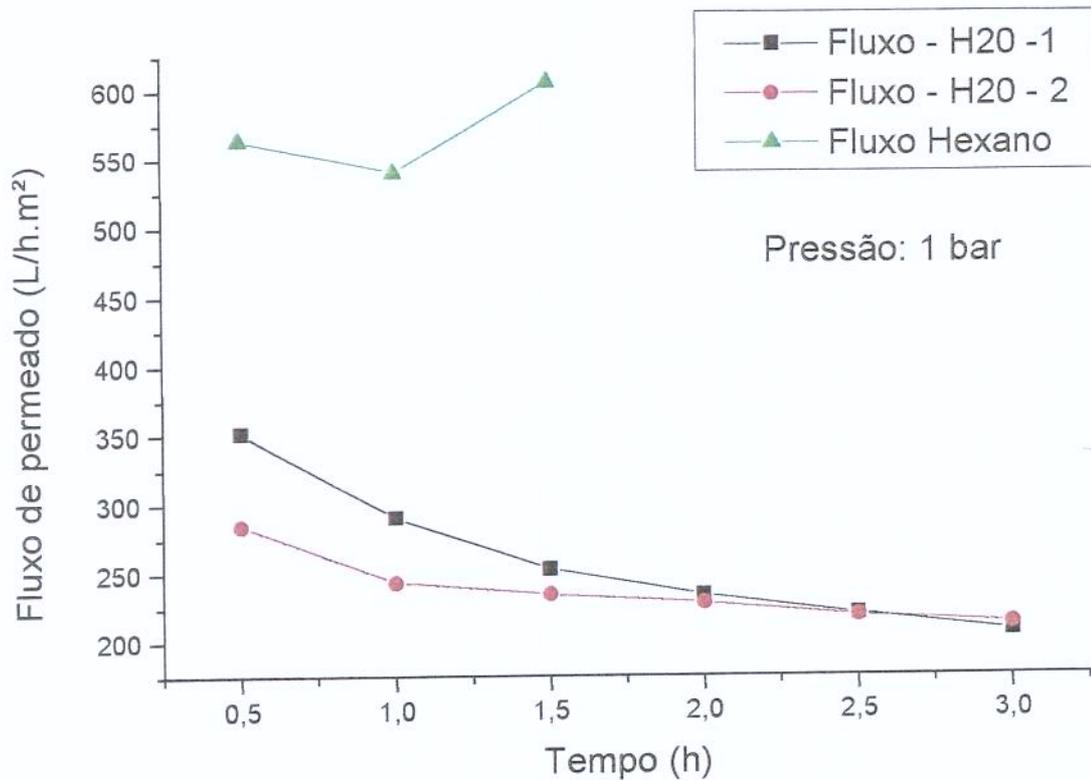


Fig. 8: Fluxo de água da membrana F32 (sem LiCl) antes e após contato com hexano por 1,5 horas.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar o comportamento da membrana F32, sem LiCl, em função do contato com hexano por 48 horas. Através das fotomicrografias da membrana F32, apresentadas na Figura 9, antes e após contato com hexano, verifica-se que, aparentemente, não houve alterações visuais na morfologia da superfície da membrana após imersão neste solvente. Paralelamente, observou-se que a utilização do hexano não ocasionou alterações significativas nos fluxos de permeados e na seletividade da membrana.

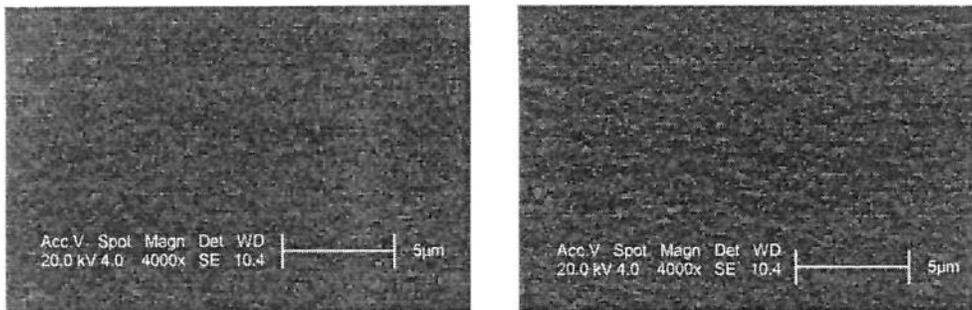


Figura 9– Fotomicrografias da superfície da membrana F32 (sem LiCl) – a) membrana nova sem nenhum tratamento; b) membrana submersa em hexano por 48h.

O interesse em testar estas membranas com solventes como hexano é estabelecer uma tecnologia de aplicação de membranas imediatamente após a etapa de esmagamento da soja (ou outra oleaginosa), onde a concentração da miscela, na faixa de 25% de óleo é encontrada normalmente. Antes da evaporação desse solvente, presente na miscela e que faz parte do processo de refino dos óleos vegetais, poderia ser feita a degomagem com a utilização de membranas, o que implicaria em ganhos pelo aumento de fluxos permeados. Caso exista tecnologia disponível para tal, a etapa de eliminação do hexano do meio lipídico já é de domínio industrial.

5.3.2 Efeito da pressão sobre o fluxo permeado

5.3.2.1 Óleo de soja refinado

A Figura 10 apresenta o comportamento do fluxo permeado de óleo de soja refinado, sob diferentes pressões durante a ultrafiltração. O óleo de soja refinado foi utilizado como controle em comparação com o óleo de soja bruto. O fluxo permeado de óleo de soja refinado, devido sua ausência quase total de solutos, deveria aumentar com o aumento da pressão. No entanto, percebe-se um comportamento estável no fluxo de permeado em função do aumento da pressão de 1bar até 5bar, aumentando-se 1bar a cada hora. Isto pode ser explicado principalmente pelo efeito de compactação da membrana ocasionado pela pressão. A compactação comprime os poros da membrana ocasionando um

decréscimo no fluxo de permeado. No entanto, neste caso, o decréscimo no fluxo de permeado decorrente da compactação foi compensado pelo aumento do fluxo de permeado decorrente do aumento da pressão.

Pode-se considerar, ainda, que os fosfolipídios remanescentes neste óleo refinado, provocaram um entupimento parcial dos poros superficiais da membrana, resultando em redução de fluxo que foi compensado pelo aumento da pressão, como considerado anteriormente.

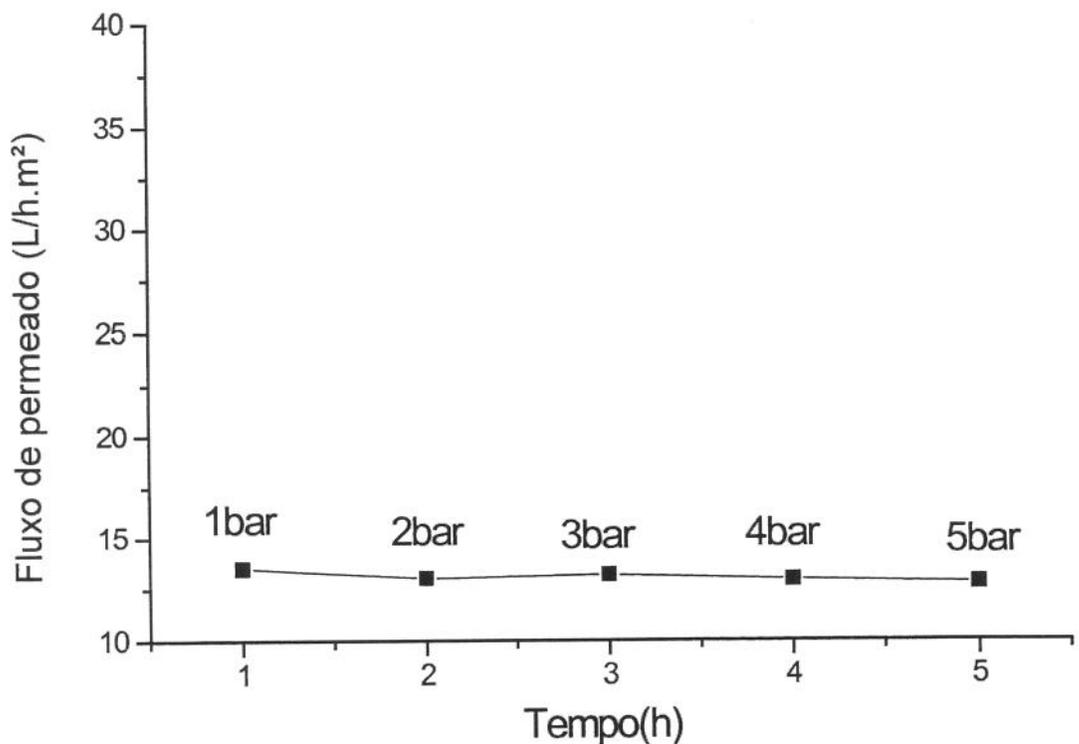


Figura 10: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja refinado em função da pressão, aumentada à taxa de 1bar a cada hora –F32 (sem LiCl).

Através da utilização de maiores tempos de filtração pode-se observar melhor o efeito do aumento do fluxo de permeado em função do aumento da pressão e o efeito da compactação da membrana, conforme mostrado na Figura 11. Durante as duas primeiras horas de filtração a 1bar observa-se um decréscimo no fluxo de permeado devido ao efeito da compactação da membrana já que não existem solutos no óleo refinado que possam conferir resistência ao fluxo de permeado. No entanto, aumentando-se a pressão de 1 até 3bar, verifica-se um aumento no fluxo de permeado e que ele permanece constante durante as 2 horas em que foi utilizada a pressão de 3bar, sugerindo que, a partir daí, a membrana já foi compactada e que tende a apresentar um fluxo de permeado estável para a mesma pressão. O mesmo verifica-se quando se aumenta a pressão de 3 até 5bar.

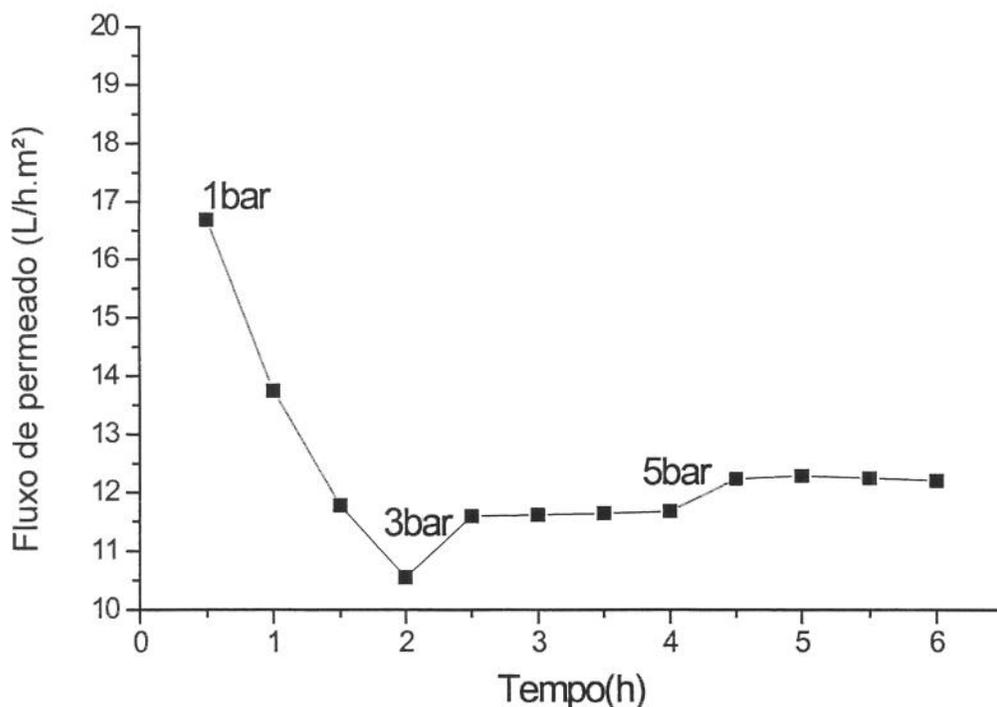


Figura 11: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja refinado em função da pressão, aumentada à taxa de 2bar a cada 2 horas –F32 (sem LiCl).

5.3.2.2 Óleo de soja bruto

Através das Fig. 12 e 13 podemos observar que o aumento de pressão, em intervalos de 1 hora, não ocasionou um aumento no fluxo de permeado. Observa-se que o decréscimo no fluxo de permeado ocorre desde os instantes iniciais da ultrafiltração e a magnitude desse decréscimo depende da natureza da membrana e do produto. Esse decréscimo no fluxo de permeado sugere uma rápida formação da camada de gel na superfície da membrana, o que vai conferir uma maior resistência ao fluxo de permeado, podendo ocorrer um bloqueio de parte dos poros da membrana e uma redução na possibilidade de permeação do fluido através da membrana. A partir do momento em que se forma a camada de gel na

superfície da membrana o fluxo de permeado pode se tornar praticamente independente da pressão ou inversamente proporcional a ela.

Inicialmente, através do aumento de pressão, obtêm-se maiores fluxos de permeado. Esse aumento resulta em uma maior razão de transporte convectivo de soluto para a superfície da membrana. Se o sistema ainda não é gel-polarizado, a concentração de solutos (C_s) na superfície da membrana aumenta resultando em um aumento do transporte difusivo contrário ao fluxo de permeado. A C_s vai aumentar até que o transporte difusivo se iguale ao transporte convectivo contrário. Quando a C_s aumenta até um certo valor ocorre a formação da camada de gel (C_g). A C_g vai ser compactada como uma forma de compensar o aumento de pressão aplicada através de um aumento da resistência da camada de gel. O resultado é que o fluxo decresce para o seu valor original no estado estacionário. Além disto, no estado gel-polarizado, o fluxo é independente da pressão, dependendo apenas do transporte difusivo contrário (PORTER, 1990b).

Com a utilização da membrana F32 (PES + 3% de LiCl) ocorreu uma diminuição do fluxo de permeado, variando de 3,79 a 4,71 L.h⁻¹.m⁻², em relação a membrana contendo apenas PES, que variou de 8,98 a 10,55 L.h⁻¹.m⁻².

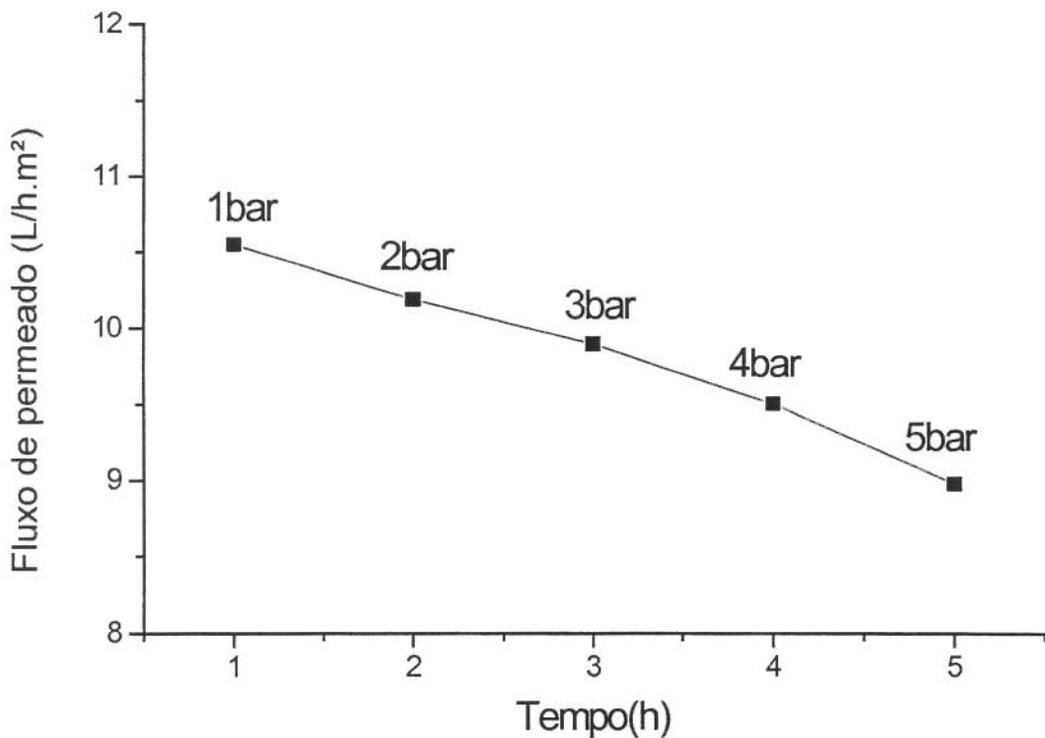


Fig. 12: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1bar a cada hora – F32 (sem LiCl).

A adição de LiCl no preparo da membrana afeta a sua porosidade. Dependendo do material da membrana, por exemplo, PVDF, ocorre um aumento das cavidades e, conseqüentemente, da espessura da membrana (PETRUS, 1997).

Verificou-se que a adição de 3% de LiCl na preparação da membrana F32 (PES) ocasionou uma redução de fluxo de permeado em relação à membrana preparada apenas com PES. A adição de LiCl pode ter ocasionado uma redução na porosidade superficial da membrana, isto é, na quantidade de poros, já que a mesma apresentou um percentual de retenção de fósforo similar ao da membrana preparada apenas com PES, indicando que não houve redução no tamanho dos poros e sim redução na quantidade de poros (ver item posterior).

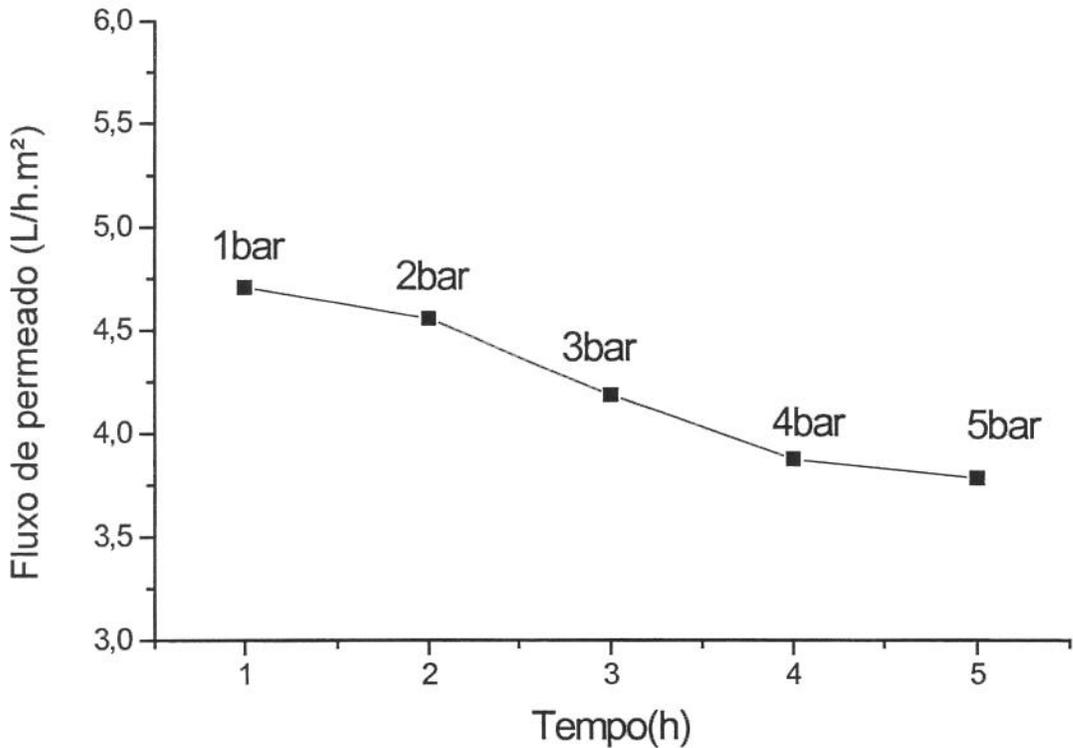


Fig. 13: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1bar a cada hora – F32 (com LiCl)

Através das figuras 14 e 15 podemos perceber um pequeno aumento no fluxo de permeado, nas primeiras horas, quando a pressão foi aumentada a cada 0,5h. Esse discreto aumento de fluxo, nos primeiros instantes, indica a possibilidade da camada de gel ainda não ter sido formada. Mais uma vez, percebe-se um menor fluxo de permeado para a membrana contendo LiCl, que apresentou um fluxo máximo de $5,23 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ enquanto que a membrana contendo apenas PES apresentou um fluxo máximo de $15,02 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

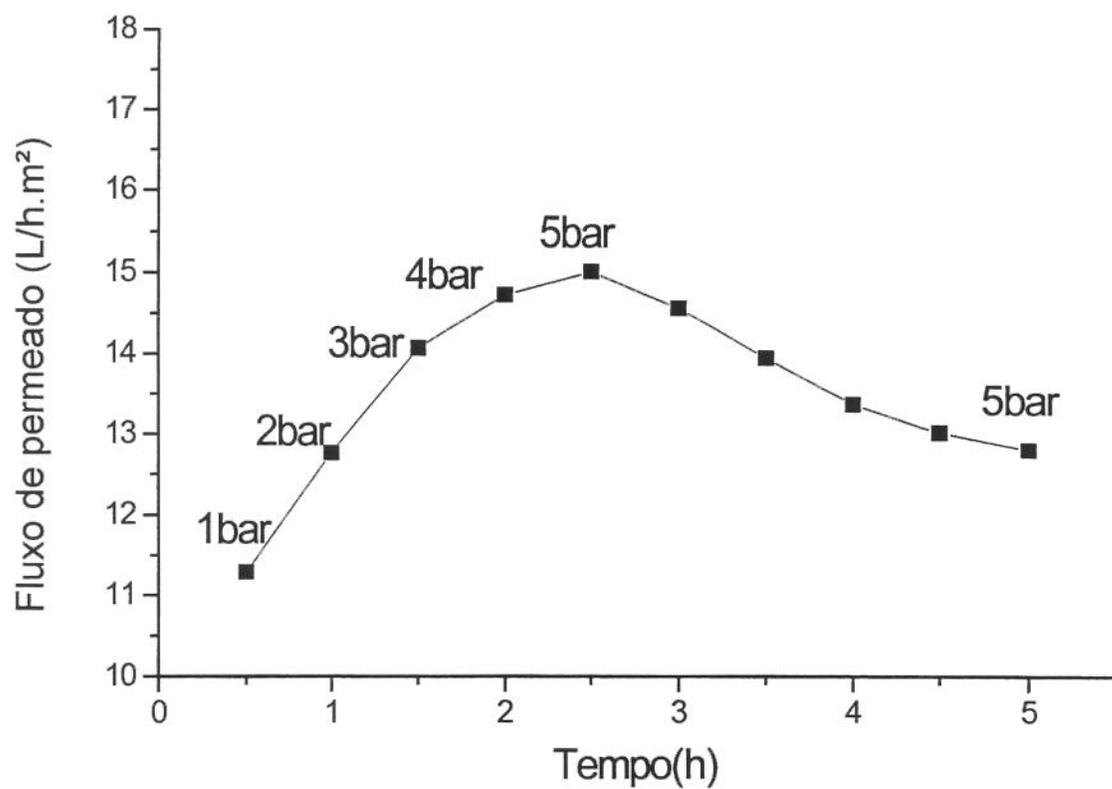


Fig. 14: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1 bar a cada 1/2 hora – F32 (sem LiCl).

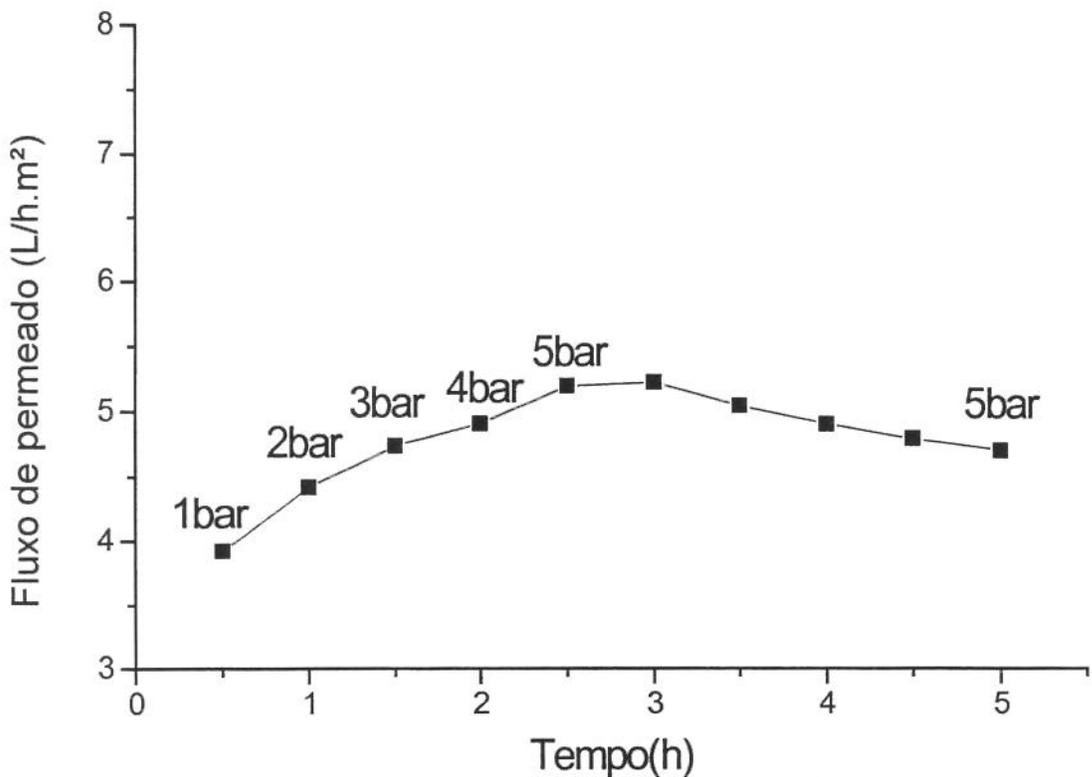


Fig. 15: Comportamento do fluxo de permeado de óleo de soja bruto em função da pressão, aumentada à taxa de 1bar a cada ½ hora – F32 (com LiCl).

5.3.2.3 Retenção de fósforo

Através da Fig. 16 podemos observar um decréscimo no percentual de retenção de fósforo com o aumento da pressão de 1 até 2bar. Esse aumento de pressão pode estar compactando a membrana e comprimindo demasiadamente os fosfolipídios, permitindo a sua passagem em maior quantidade através dos poros da membrana.

O fluxo de permeado de óleo de soja refinado em função do aumento da pressão mostrou que a membrana é mais sensível à compactação nas primeiras horas (Figura 11).

Verificou-se um aumento no percentual de retenção de fósforo com o aumento de 2 até 5bar de pressão. Esse aumento pode ser explicado pela deposição de solutos na superfície da membrana que, a partir de uma determinada concentração, passa a formar uma camada de gel sobre a mesma aumentando a sua capacidade de retenção.

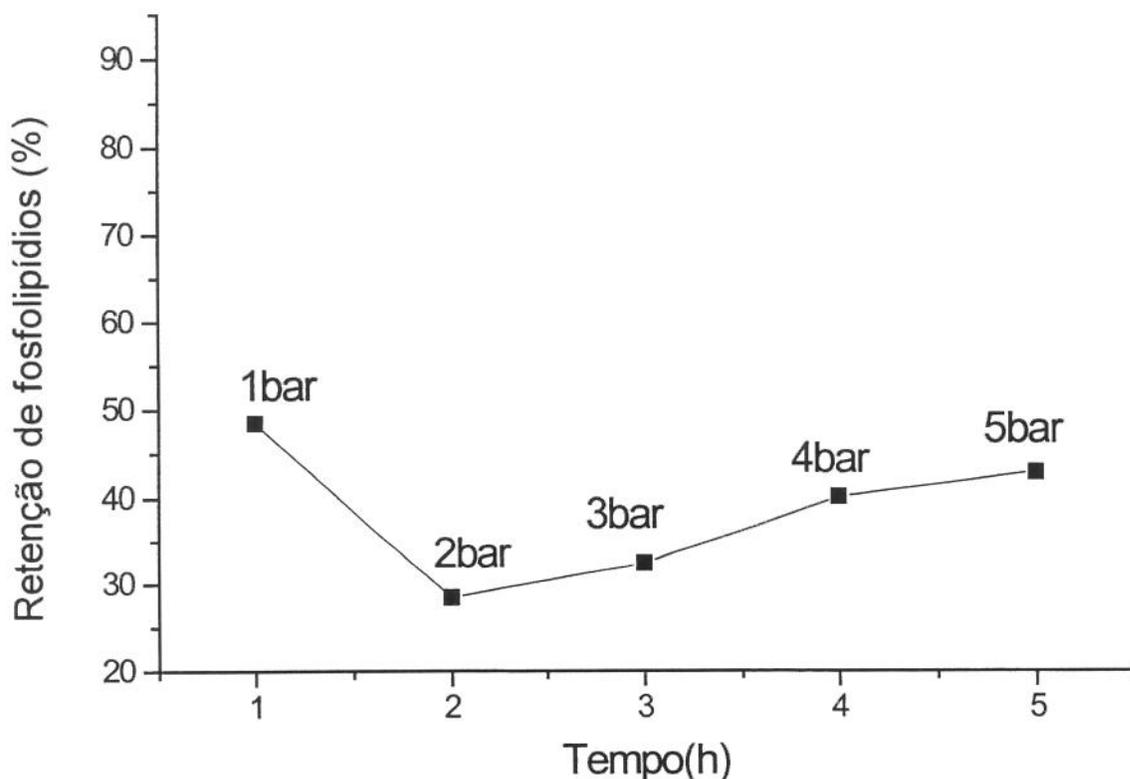


Fig. 16: Retenção de fosfolipídios em função da pressão – F32 (sem LiCl)

5.3.3 Desempenho na retenção de fosfolipídios

5.3.3.1 Óleo bruto

Utilizando-se óleo de soja bruto, verificou-se que a diferença na retenção de fósforo das membranas de PES, com e sem LiCl, foi discreta, conforme mostrado na Tabela 13, onde a redução de fósforo enquadrou-se faixa de 50%.

Tab. 13: Teor e percentual de retenção de fósforo em óleo de soja bruto processado com membranas

| Membrana | Teor de fósforo no permeado (mg.kg ⁻¹) | %R |
|------------------|--|-----------|
| F32 – PES + LiCl | 249 | 55 ± 2,46 |
| F32 – PES | 218 | 56 ± 9.95 |

5.3.3.2 Miscela (25% p/p - óleo/hexano)

Visando melhorar a retenção de fosfolipídios e principalmente o fluxo de permeado, realizou-se a ultrafiltração da miscela com 75% de hexano. Utilizando-se as membranas contendo PES e PES + LiCl obteve-se um percentual máximo de retenção de fosfolipídios de 84 e 63%, respectivamente, como mostrado na Tabela 14.

A utilização das membranas de PES e PES + LiCl permitiu a redução do teor de fósforo inicial do óleo bruto de 593 mg.kg⁻¹ para valores entre 94,0 – 276 e 184-246 mg.kg⁻¹, respectivamente, o que representa uma redução bastante significativa. Apresentaram fluxos de permeados, com 15h de ultrafiltração, de 67,38 e 48,59 L.h⁻¹.m², respectivamente.

A utilização da miscela apresenta grandes vantagens quanto ao aumento no fluxo de permeado, o que é vantajoso industrialmente. Além disso, a retenção de fosfolipídios é melhorada sensivelmente.

Tab. 14: Percentual de retenção máxima de fósforo em miscela de óleo de soja bruto processado com membranas

| Membrana | Redução máxima de fósforo (%) |
|-----------------|--------------------------------------|
| F32-PES | 84 |
| F32-PES+LiCl | 63 |

A utilização da miscela apresenta como uma importante vantagem o aumento no fluxo de permeado o que, industrialmente, é um grande problema no processamento de óleos vegetais com membranas e possibilita a utilização de pressões inferiores (0,5bar) às utilizadas no processamento do óleo bruto.

No processo de extração de óleos vegetais com solventes, obtêm-se uma miscela que é composta aproximadamente por 25% de óleo e 75% de solvente, normalmente hexano. Esse solvente é evaporado e o óleo é submetido à primeira degomagem para que possa ser transportado para a unidade de refino. A ultrafiltração da miscela vai produzir, após evaporação do solvente, um óleo já degomado, gerando uma economia de energia e apresentando a vantagem de se obter maiores fluxos de permeados em relação à ultrafiltração com óleo bruto sem diluição. No entanto, o maior inconveniente encontrado no processamento de misturas com membranas é a facilidade de alteração de sua estrutura morfológica e propriedades funcionais devido à utilização de solventes, o que não foi observado, preliminarmente, neste trabalho.

Foi verificada, também, a variação na retenção de fosfolipídios em função do tempo de ultrafiltração da miscela. As ultrafiltrações foram realizadas durante 15 h e os resultados indicaram que não houve redução significativa da retenção de fosfolipídios em função do tempo, o que sugere que o hexano utilizado na miscela não alterou de forma significativa as propriedades funcionais da membrana após

longo período de filtração. Utilizou-se pressão de 0,5 bar, como mostrado nas Figuras 17 e 18.

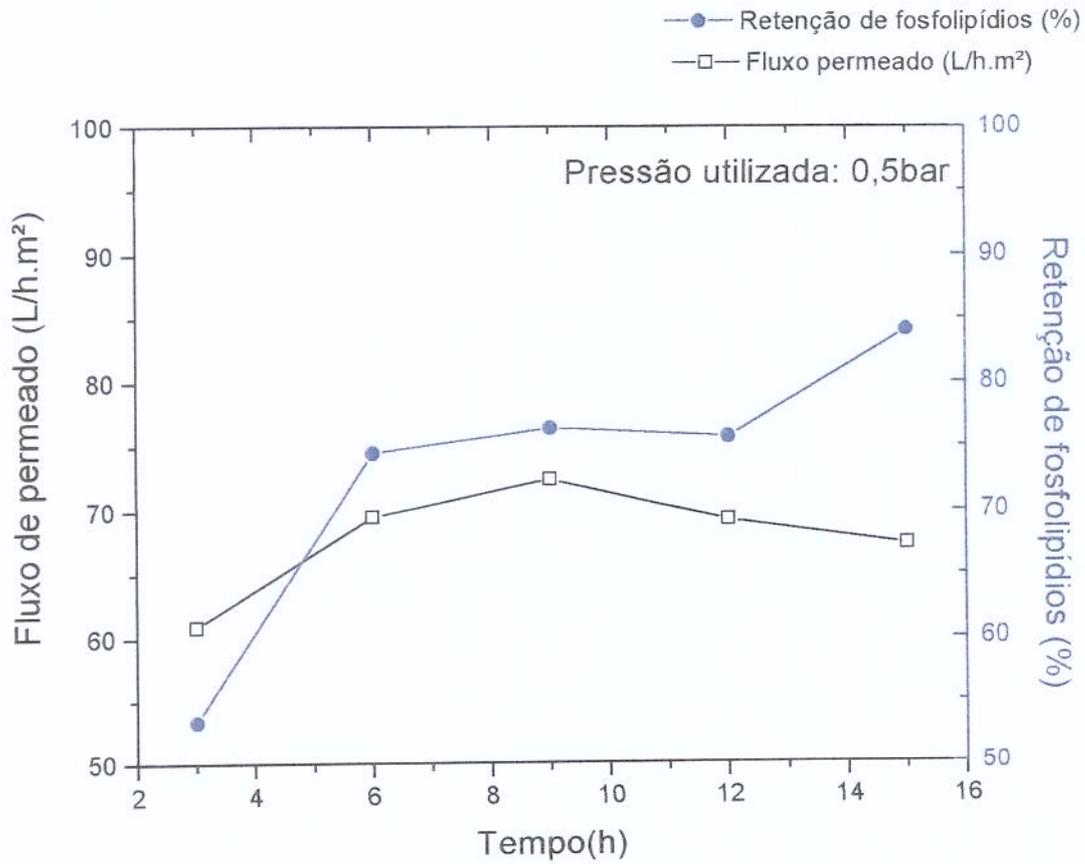


Fig. 17: Retenção de fosfolipídios em miscela de óleo de soja bruto em função do tempo de ultrafiltração - F32 (sem LiCl)

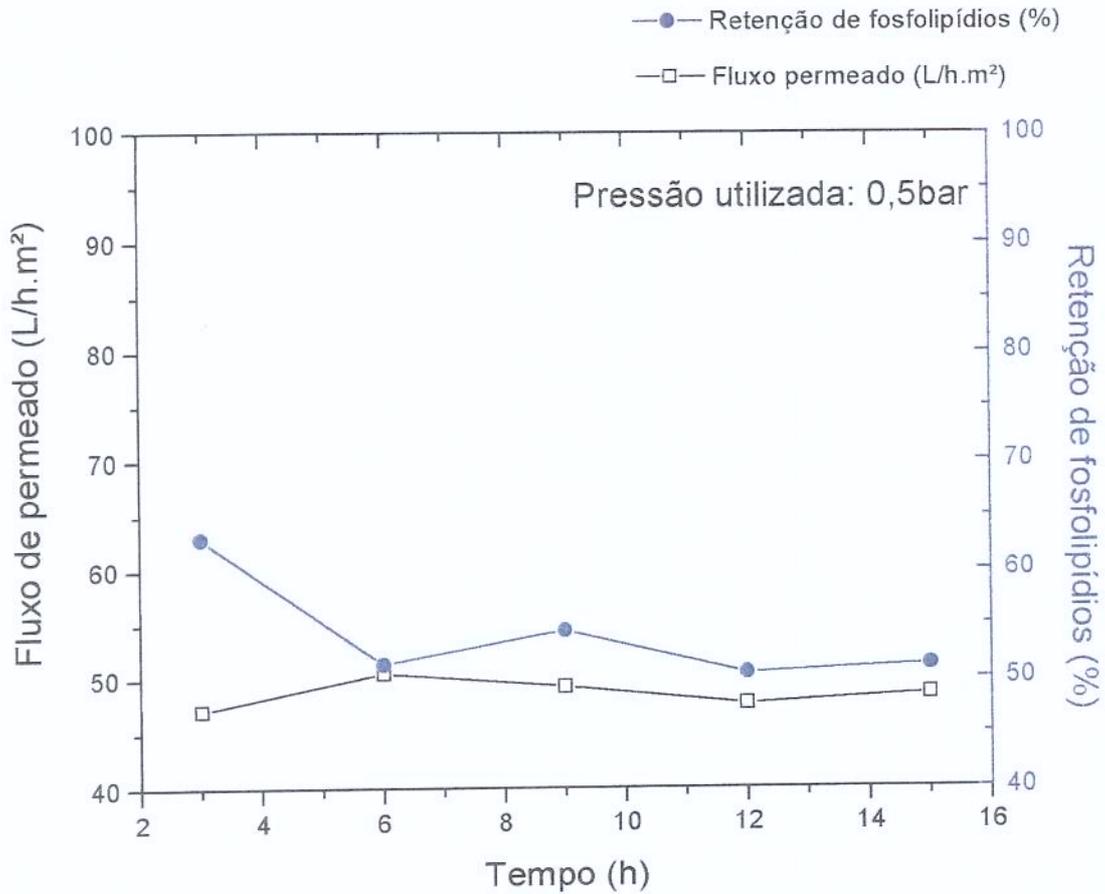


Fig. 18: Retenção de fosfolípidios em miscela de óleo de soja bruto em função do tempo de ultrafiltração - F32 (com LiCl).

5.3.3.3 Filtração sucessiva da miscela

Na tabela 15 podemos verificar o percentual de retenção de fosfolípidios em uma filtração dupla da miscela para óleos de soja bruto com diferentes teores de fósforo .

Após a primeira ultrafiltração, retirou-se o retentado da célula de ultrafiltração, realizou-se uma limpeza na membrana com hexano e, subsequentemente, o permeado foi ultrafiltrado novamente na mesma membrana.

As membranas de PES e PES + LiCl apresentaram uma retenção de fosfolipídio de aproximadamente 90% na segunda ultrafiltração. Verifica-se, como discutido anteriormente, que um maior teor de fósforo ajuda positivamente na formação da miscela e, conseqüentemente, promove maior retenção de fósforo. Nos permeados que foram ultrafiltrados pela segunda vez, os que apresentaram um menor teor de fósforo apresentaram também menores retenções de fósforo em relação a primeira ultrafiltração.

Tabela 15: Redução do teor de fósforo em permeado da miscela de óleo de soja bruto duplamente ultrafiltrado

| Membrana | Primeira ultrafiltração | | | Segunda ultrafiltração | |
|---------------------|--|--|------------------------|--|------------------------------|
| | Teor de fósforo no óleo bruto (mg.kg ⁻¹) | Teor de fósforo no permeado (mg.kg ⁻¹) | Redução de fósforo (%) | Teor de fósforo no permeado (mg.kg ⁻¹) | Redução total de fósforo (%) |
| F32-PES | 592,85 | 94,03 | 84,13 | 61,54 | 89,61 |
| F32-PES | 123,00 | 16,7 | 86,42 | 14,45 | 88,25 |
| F32-PES-LiCl | 497,43 | 163,54 | 67,12 | 44,69 | 91,01 |

O óleo processado com membranas pode ser utilizado no processo de refino físico, suprimindo assim, etapas como a degomagem convencional e neutralização, etapas que apresentam alto consumo de água, energia e geram uma grande quantidade de efluentes poluentes. Seria necessário um monitoramento do teor de fósforo antes da sua desodorização, para que se verifique se o teor de fósforo é inferior a 5 mg.kg^{-1} .

FILLETI (2000) pesquisou a tecnologia de refino a seco como alternativa para o processo convencional de neutralização do óleo de soja degomado. A tecnologia de refino a seco utiliza um sistema de silicato impregnado com álcali e uso subsequente de sorbamol (sílica sequestradora de sabões) e argilas clarificantes. Um óleo degomado com membranas pode vir a ser submetido a um refino a seco omitindo-se a etapa de desodorização e obtendo-se um óleo minimamente processado, onde são preservados os teores iniciais de tocoferóis, carotenóides, fitoesteróis e outros compostos minoritários presentes.

5.3.4 Características do óleo de soja bruto processado por membranas

5.3.4.1 Viscosidade do óleo bruto e permeado

Foram determinadas as viscosidades de alguns óleos brutos antes e após o processo de ultrafiltração. Verifica-se o aumento da viscosidade para óleos com maiores teores de fósforo. Os óleos brutos utilizados nas ultrafiltrações e seus respectivos permeados obtidos apresentaram uma viscosidade média de $50,32 \pm 2,49$ e $44,37 \pm 2,65$ cP, respectivamente (Tabela 16). Os permeados analisados apresentaram uma redução em suas viscosidades em torno de 12,6%.

Tabela 16: Viscosidade de óleo bruto de soja antes e após processamento com membranas

| Teor de fósforo inicial (mg.kg⁻¹) | Viscosidade a 27,5 °C (cP) | Teor de fósforo no permeado (mg.kg⁻¹) | Viscosidade a 27,5 °C |
|---|-----------------------------------|---|------------------------------|
| 123 | 46,6 | 14,45 | 40,7 |
| 583,32 | 51,8 | 123,65 | 44,2 |
| 436,72 | 51,3 | 171,82 | 46,0 |
| 553,22 | 51,6 | 258,85 | 46,6 |

5.3.4.2 Cor

A tabela 17 resume os dados de Cor “Lovibond” dos óleos de soja bruto e permeados ultrafiltrados com membranas, sem e com LiCl. O processo de ultrafiltração ocasionou uma redução de cor de aproximadamente 25% em unidades de amarelo para os permeados das membranas com e sem LiCl.

No entanto, como os materiais utilizados para elaboração de membranas podem ser susceptíveis à adsorção de pigmentos, esta avaliação de redução de cor deve ser efetivada após extensivo uso das membranas para que os resultados sejam avaliados.

Tabela 17: Variação da cor de óleo de soja bruto processado com membranas

| Óleo de soja | Cor Lovibond (Cubeta 1") |
|--|---------------------------------|
| Óleo bruto | 41Y/3R |
| Óleo bruto ultrafiltrado - F32 (PES) | 30,5Y/3,2R |
| Óleo bruto ultrafiltrado - F32 (PES+ LiCl) | 30,4Y/3,1R |

A análise do permeado duplamente filtrado na mesma membrana sugere que a redução inicial de unidades de amarelo pode estar relacionada com a saturação da capacidade adsorptiva do material utilizado na membrana. Durante a primeira ultrafiltração houve uma redução de 41 para 30 unidades de amarelo enquanto que o permeado obtido da segunda ultrafiltração permaneceu com 30 unidades de amarelo, o que indica que após a saturação da capacidade adsorptiva da membrana a mesma poderá não mais ocasionar redução de cor no óleo a ser processado (Tabela 18).

Valores comumente aceitos para coloração de óleo de soja para envase encontram-se na faixa de 15 a 20 de cor Amarela com contribuição de 2 a 4 unidades de vermelho, dependendo do padrão aceito pelas firmas processadoras. Hoje, com o advento da embalagem PET para óleos, as indústrias processadoras têm envidado esforços no sentido de eliminarem sensivelmente o residual de pigmentos de carotenos, na tentativa de apresentar um óleo de coloração amarelo bem claro ao consumidor. Esta prática apresenta detrimento de qualidade nutricional, visto o enfoque que se tem dado ao beta caroteno como protetor de células. Vale salientar que a redução de coloração vermelha e amarela de óleos

vegetais é obtida normalmente por degradação dos pigmentos durante a etapa de desodorização.

Tabela 18: Variação de cor de óleo de soja bruto duplamente ultrafiltrado

| Membranas | Cor Lovibond (Cubeta 1") | | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| | Óleo bruto | Primeira ultrafiltração | Segunda ultrafiltração |
| F32 - PES | 41Y/3R | 30Y/3,5R | 30Y/3,4R |
| F32 – PES + LiCl | | 30Y/3,4R | 30Y/3,3R |

5.3.4.3 Tocoferóis e ácidos graxos livres

Tocoferóis são antioxidantes naturais presentes em óleos vegetais e conferem um efeito benéfico na qualidade do produto final. Valores encontrados para tocoferóis totais em óleo de soja estão na faixa de 53 a 150 mg/100g (GUNSTONE *et al.*, 1994).

O conteúdo individual de tocoferóis presente no óleo de soja bruto e processado por membranas encontra-se na Tabela 19. Tocoferóis são compostos com massas moleculares relativamente menores sem apresentar afinidade com as misturas de fosfolípidios formadas durante a ultrafiltração. A utilização de membranas no processamento de óleos vegetais consegue preservar os antioxidantes naturais presentes nos óleos brutos, conferindo maior qualidade ao produto acabado.

Tabela 19: Teor de tocoferóis em óleo de soja bruto antes e após processamento com membranas

| | Tocoferóis totais (mg/100g) | α-tocoferol (mg/100g) | β-tocoferol (mg/100g) | γ-tocoferol (mg/100g) | δ - tocoferol (mg/100g) |
|--|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Óleo bruto | 130,07 | 13,07 | 2,03 | 81,85 | 33,12 |
| Óleo ultrafiltrado F32 (PES) | 129,0 | 12,83 | 2,18 | 81,12 | 32,86 |
| Óleo ultrafiltrado F32 (PES + LiCl) | 131,70 | 12,38 | 1,64 | 84,95 | 32,74 |

Os ácidos graxos livres correspondem à, aproximadamente, um terço da massa molecular dos triacilgliceróis, tornando difícil a sua separação dos triacilgliceróis através da utilização exclusivamente de membranas. No entanto, RAMAN *et al.*(1996), realizaram a desacidificação de óleo de soja através da utilização de membranas de nanofiltração e osmose reversa. O princípio do método baseia-se na extração de AGL do óleo bruto pela ação de solventes e posterior filtração desse extrato (solvente+AGL) através de membranas apropriadas para a separação do solvente dos AGL. Dois elementos-chaves desse processo são: a utilização de um solvente com uma alta capacidade de extração de AGL associada à pequena afinidade com lipídios e uma membrana que seja estável ao solvente e apresente uma alta rejeição aos ácidos graxos livres. Em resumo, que retenha os AGL permitindo a passagem do solvente.

A ultrafiltração do óleo de soja bruto com a membrana F32, apresentou uma razão de permeação similar para AGL e triacilgliceróis, indicando a não retenção dos AGL presentes no óleo bruto pela membrana utilizada e sugerindo uma não afinidade dos mesmos em relação às misturas formadas durante a ultrafiltração (Tabela 20).

Tabela 20: Determinação de acidez (AGL) em óleo de soja bruto antes e após processamento com membranas

| Óleo de soja | AGL(%) |
|--|---------------|
| Óleo bruto | 0,33 |
| Óleo ultrafiltrado F32 (PES) | 0,26 |
| Óleo ultrafiltrado F32 (PES + LiCl) | 0,25 |

6. CONCLUSÕES

- No presente trabalho, verificou-se que as membranas testadas apresentaram potencial de redução de fosfolipídios de óleo de soja bruto em diferentes valores de retenção. A membrana que apresentou maior retenção de fosfolipídios e maiores fluxos permeados foi a elaborada com polímero de polietersulfona (F32-PES).
- Verificou-se que a adição de 3% de LiCl na preparação da membrana de PES ocasionou uma redução do fluxo de permeado em comparação com a membrana preparada apenas com PES. Foram obtidas variações de fluxos entre 3,79 a 4,71 L.h⁻¹.m⁻² e 8,98 a 10,55 L.h⁻¹.m⁻² para a membrana contendo LiCl e em sua ausência, respectivamente.
- Observou-se que a utilização de pressões no processo de ultrafiltração ocasiona uma compactação na membrana de PES. Essa compactação ocorre nas primeiras horas de filtração.
- O aumento de pressão de forma acentuada no processo pode ocasionar um decréscimo na retenção de fosfolipídios, provavelmente pela compactação excessiva dos solutos, permitindo a passagem dos mesmos através dos poros.
- O aumento de pressão de 1 bar a cada hora no processo não ocasionou aumento do fluxo de permeado, verificando-se um decréscimo. Esse decréscimo no fluxo de permeado é decorrente da rápida formação da camada de gel na superfície da membrana, que passa a conferir uma maior resistência ao fluxo de permeado, tornando-o independente do aumento da pressão. No entanto, aumentando-se a pressão em intervalos de ½ hora percebe-se um aumento no fluxo de permeado em relação ao aumento da pressão.

- O processamento de óleo de soja bruto com membranas em uma única etapa foi capaz de reduzir o teor de fósforo dos óleos brutos contendo entre 437 – 554 mg.kg⁻¹ para 218 -249 mg.kg⁻¹ de fósforo no permeado
- Filtrações de mistelas com membranas de PES e PES + LICI apresentaram retenção máxima de fosfolipídios na ordem de 84 e 63%, respectivamente.
- Testes realizados em mistelas a pressões bem baixas, da ordem de 0,5 bar, apresentaram fluxos bem superiores aos obtidos com processos utilizando apenas óleo bruto a altas pressões. Seria possível, aplicando esta tecnologia, obter óleo degomado nas unidades de esmagamento, em faixas de fosfolipídios bem abaixo dos níveis aceitáveis para efetivar o transporte de óleo bruto para as unidades de refino.
- Processos submetidos à filtração dupla da mistela, com a mesma membrana, levaram à redução de 90% de fosfolipídios. Os teores aqui obtidos apresentaram-se na faixa de 15 mg.kg⁻¹, para o óleo filtrado com menor teor de fósforo (123 mg.kg⁻¹)
- Verificou-se que o processamento com membranas PES preserva os antioxidantes naturais do óleo bruto, não afetando portanto sua estabilidade oxidativa ao longo da estocagem.
- Pequenas reduções de coloração do óleo indicam que pode estar ocorrendo apenas um processo de adsorção de pigmentos pelo próprio material construtivo da membrana.
- A ultrafiltração nas membranas utilizadas não reduz o teor de ácidos graxos livres no permeado.

8. BIBLIOGRAFIA

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

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Dados estatísticos.** Disponível na Internet: <http://www.abiove.com.br>. Novembro, 2001.

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

ANTONIASI, R. & ESTEVES, W. **Otimização da metodologia da AOCS (Ca 12-55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos.** In: 6º Latin America Congress and exhibit on fats and oils processing, Campinas, SP, Brasil, 1995. Proceedings. editado por Barrera-Arellano, D.; Regitano, M. A. B. e Gonçalves, L. A. G. Campinas, SP, 1995.

BALCÃO, V. M & MALCATA, F. X. Lipase-catalyzed modification of butterfat via acidolysis with oleic acid. **J. Mol. Catal. B: Enzymatic.** V3:161-169,1997.

BUCHOLD, H. EnzyMax – **A State of the Art Degumming Process and its Application in the Oil Industry.** In: 6º Latin America Congress and exhibit on fats and oils processing, Campinas, SP, Brasil, 1995. Proceedings. editado por Barrera-Arellano, D.; REGITANO, M. A. B. e GONÇALVES, L. A. G. Campinas, SP, 1995.

BREKKE, O. L. Oil Degumming and Soybean Lecithin. In: **Handbook of Soy Oil Processing and Utilization.** Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean

- Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1980.
- CHERYAN, M. Ultrafiltration Handbook. Lancaster: Technomic Publ. Co., 1986.
- CARR, R. A. Processing of Oilseeds Crops. In: **Oil crops of the world. Their breeding and utilization**. ROBBELEN, G; DOWNEY, RS. K; ASHRI, A. McGraw-Hill, p. 226-259, 1989.
- EMBRAPA. **A expansão da soja**. Disponível na internet: <http://www.cnpso.embrapa.br>. Novembro, 2001.
- ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1995a.
- ERICKSON, D.R. Neutralização. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1995b.
- 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, Champaign, Illinois, 1995c.
- FILLETI Jr., W. **Refino a seco de óleo de soja**. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP. São Paulo, 2000.
- FAPRI. The Food and Agricultural Policy Research Institute. http://www.fapri.org/brfbk99/BrfBk99_chtsColors/sld054.htm.
- GUPTA, A. K. S. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration. US Patent 4062882, 1977.

- GUTCHO, M. Edible Oils and Fats. Noyes Data Corporation, New Jersey, U.S.A., 1979.
- GUNSTONE, F.D; HARWOOD, J. L. & PADLEY, F.B. The Lipid Handbook. Second edition. Chapman & Hall, London,1994.
- HASEGAWA, F. **Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho**. Tese de Mestrado em Tecnologia de Alimentos. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas/SP, 2000.
- HOFFMAN, G. The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products. Academic Press, San Diego, CA, 1989.
- JENNINGS, B. H. & AKOH, C. C. Lipase catalysed modification of fish oil to incorporate capric acid. **Food Chemistry**, V 72, 273-278, 2000.
- KALE, V.; KATIKANENI, S. P. R.; CHERYAN, M. Deacidifying rice bran oil by solvent extraction and membrane technology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 76, n.6, p.723-727, 1999.
- KOSEOGLU, S. S. **Use of Membrane Technology in Edible Oil Processing: Current status and future prospects**. In: 6^o.Latin America Congress and exhibit on fats and oils processing, Campinas, SP, Brasil, 1995. Proceedings. editado por Barrera-Arellano, D.; Regitano, M. A. B. e Gonçalves, L. A. G. Campinas, SP, 1995.
- KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K.C.; LUSAS E.W. Membrane Processing of Crude Vegetable Oils: Laboratory Scale Membrane Degumming, Refining and Bleaching. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p.182-188, 1989.
- KOSEOGLU, S. S. & ENGELGAU, D. E. Membrane Applications and Research in the Edible Oil Industry An Assessment. **JAACS**, Vol. 67, nº 4, 1990.
- LIN, L.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**. 134, p. 101-108, 1997.

- MORETO, E. & FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Ed. Varela, São Paulo, 1998)
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº482, de 23 de set. de 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília, seção 1, p. 82-87. 13 out. 1999.
- OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 22-23, p. 417-422 (2001).
- PARDUN, H. Die Pflanzenlecithine. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen-Mühlen-Werke, Bremen (1998).
- PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. Tese de doutorado em tecnologia de alimentos. Faculdade de Engenharia de alimentos. UNICAMP. Campinas/SP, 1997.
- PERKINS, E. G. Composition of Soybeans and Soybean Products. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1995.
- PRYDE, E. H. Composition of Soybean Oil. In: **Handbook of Soy Oil Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1980.
- PORTER, M. C. Microfiltration. In: **Handbook of Industrial Membrane technology**. Ed. PORTER, M. C. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1990a.

- PORTER, M. C. Ultrafiltration. In: **Handbook of Industrial Membrane technology**. Ed. PORTER, M. C. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1990b.
- RAMAN, L. P; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Solvente Recovery and Partial Deacidification of Vegetable Oils by Membrane Technology **Fett/Lipid**. Vol.1, p.10-14, 1996.
- STRATHMANN, H. Synthetic Membranes and Their Preparation. In: **Handbook of Industrial Membrane technology**. Ed. PORTER, M. C. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1990.
- SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; YASUI, A.; NABETANI, H.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Evaluation of Surfactant- Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. **JOACS**, vol. 76, n.10, 1999.
- SUBRAMANIAN, R.; ICHIKAWA, S.; 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.
- SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of Vegetable Oils Using Polymeric Composite Membranes. **Journal of Food Engineering**, vol. 38, p. 41-56, 1998.
- SUBRAMANIAN, R & NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.74, n.8, p.971-974, 1997.
- SNAPE, J.B. & NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. 30, p.1-41, 1996
- WIEDERMANN, L. & ERICKSON, D. Soybean oil: modern processing and utilization. **Inform**, V. 2, nº 3, Março de 1991.

- WU, J. C. S. & LEE, E. H. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 154, p.251-259, 1999.
- ZEHNDER, C. T. Deodorization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, 1995.
- XU, X.; BALCHEN, S.; JONSSON, G.; ADLER-NISSEN, J. Production of Structured Lipids by Lipase-Catalysed Interesterification in a Flat Membrane Reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 77, n.10, p.1035-1041, 2000.