



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

**PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO
ULTRAFILTRAÇÃO EM MISCELA NA ETAPA DE
DEGOMAGEM E NA OBTENÇÃO DE LECITINA**

Marinalda da Silva Soares
Engenheira Química

Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

Dr. Luiz Antônio Viotto
Co-orientador

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

Campinas – SP – Brasil
2004

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

So11p Soares, Marinalda da Silva
Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina / Marinalda da Silva Soares. – Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Co-orientador: Luiz Antônio Viotto
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleo de soja. 2. Fosfolipídios. 3. Ultrafiltração.
4. Lecitinas. I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo.
II. Viotto, Luiz Antônio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
IV. Título.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
(Orientador)

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
(Membro)

Dra. Jane Menegaldo Snow
(Membro)

Profa. Dra. Leila Peres
(Membro)

Profa. Dra. Helena Maria André Bolini
(Membro)

Dr. Renato Grimaldi
(Membro)

Dra. Thaís Maria Ferreira de Souza Vieira
(Membro)

“Se as coisas são inatingíveis,
ora não é motivo para não querê-las.

Até porque desejar menos
é condenar-se a obter menos”.

Mário Quintana

Ao Rangel Arthur
por tudo o que representa
em minha vida,
dedico.

Aos meus pais, Agenor e Maria José,
por todo amor e proteção,
pelo apoio nas horas mais difíceis,
e pelo estímulo de sempre,
minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me acompanhar em todas as fases da minha vida.

À Universidade Estadual de Campinas, principalmente à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade que me ofereceu de crescer academicamente e como pessoa.

À Profa. Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves, por sua maravilhosa orientação, dedicação e carinho durante esses anos de curso e por ter sido sempre uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Antônio Luiz Viotto, por sua paciência e ensinamentos, ajudando-me sempre a entender um pouco o mundo da Tecnologia de Membranas, o que se tornou o “coração” da minha Tese.

Ao Dr. Renato Grimaldi, por ter sido sempre presente em todas as etapas desse estudo, ajudando muito com suas valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus, por ter acompanhado o andamento do trabalho e colaborado bastante com suas sugestões.

À Profa. Dra. Leila Peres, por suas correções e sugestões e por ter sido sempre tão atenciosa.

À Dra. Jane Menegaldo Snow, pesquisadora do Instituto de Tecnologia de Alimentos, por ter aceito participar da banca examinadora, colaborando com suas correções.

À Profa. Dra. Helena M. André Bolini, por sua estimável atenção, amizade e carinho.

À Dra. Thaís M. F. S. Vieira, pesquisadora da EMBRAPA/RJ, pela amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À Rosana, Camila, Fabiana, Giovana, Daniel, Alaíde, Cláudia e Hector pela amizade e por estarem sempre dispostos a ajudar.

À CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado.

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

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

À NETZSCH pelo apoio técnico indispensável ao desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Odair Benedito Coutinho, Idemilson Fritzke e Maurício Heinzle, sempre solícitos e atenciosos.

À SOLAE do Brasil Ltda pela doação da amostra de lecitina de soja, em especial ao Roberto Bernardes.

À Altmann S.A. pela concessão de uso do colorímetro automático da Lovibond PFX 995, especialmente ao Sr. Heyns Adolfo Trapp, tão querido.

Ao meu amigo Bei Ning pela amizade e grande apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À maravilhosa equipe de membranas, Ana Paula, Miluska, Juliana, Bei e Márcia, sempre amigos e colaboradores em todas as etapas.

À amiga Gabriela por todo carinho, amizade e assistência durante a realização deste trabalho

Ao Waldomiro pela amizade e colaboração neste trabalho.

Aos amigos Carla, Greice, Denise, Cláudia, Cibele, Maria Luiza, Rafaella, Leila, Elizângela e Juliana Armani por todo apoio, amizade e incentivo.

Ao Jeovani Leal, pelo incentivo amizade e carinho dedicado sempre.

Aos técnicos dos diversos laboratório da FEA, Carla, Priscilla e Ana Koon e aos funcionários Edinho, Cosme e Jaime.

A todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
RESUMO.....	xxvii
SUMMARY.....	xxix
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1 COMPLEXO DA SOJA.....	5
2 ÓLEO DE SOJA.....	8
2.1 Extração por solvente.....	10
2.2 Refino.....	11
2.2.1 Degomagem.....	13
• Lecitina.....	16
2.2.2 Neutralização.....	21
2.2.3 Clarificação.....	22
2.2.4 Desodorização.....	23
3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS.....	25
3.1 Membranas.....	27
3.1.1 Características das membranas.....	28
3.1.2 Tipos de membranas.....	29
Primeira geração.....	29
Segunda geração.....	30
Terceira geração.....	30
3.1.3 Fenômenos envolvidos no processo.....	30
3.1.4 Parâmetros operacionais.....	31
3.1.5 Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo de ultrafiltração.....	32

• Fluxo de permeado (F).....	32
• Coeficiente de retenção.....	33
• Fator de concentração (Fc).....	33
• Pressão transmembrana (PTM).....	33
3.1.6 Aplicação da tecnologia de membranas no refino de óleos vegetais	33
• Degomagem.....	36
• Recuperação de solvente.....	41
• Remoção de pigmentos.....	43
• Separação de ácidos graxos.....	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

CAPÍTULO 2

CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA USO DE SOLVENTES APOLARES.....	57
RESUMO.....	59
1 - INTRODUÇÃO.....	60
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	63
2.1 Solventes.....	63
2.2 Membranas.....	64
2.3 Condicionamento das membranas.....	65
2.4.1 Temperatura.....	67
2.4.2 Pressão transmembrana (PTM)	67
2.4.3 Velocidade tangencial.....	68
3 RESULTADOS	68
3.1 Medidas de fluxos de água antes e após acondicionamento com água – etanol (70%).....	68
3.2 Efeito das propriedades dos solventes.....	71
4 CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

CAPÍTULO 3

ULTRAFILTRAÇÃO DE MISCELA DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA PILOTO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO E PRESSÃO TRANSMEMBRANA.....	79
RESUMO.....	81
1 INTRODUÇÃO.....	82
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	86
2.1 Matéria prima.....	86
2.2 Membranas.....	86
2.3 Definição de parâmetros de processamento.....	89
2.3.1 Temperatura.....	89
Pressão transmembrana.....	89
• Velocidade tangencial.....	89
• Fator de concentração (Fc).....	90
2.4 Degomagem da miscela.....	90
2.5 Planejamento experimental.....	91
2.6 Teor de fosfolipídio da matéria prima (alimentação) e permeado.....	94
2.7 Cálculo do coeficiente de retenção.....	94
2.8 Limpeza da membrana.....	95
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
3.1 Composição mássica (%) média de óleo e hexano	96
3.2 Teor de fósforo no permeado.....	97
3.1.1 Membrana de 19 canais.....	98
3.1.2 Membrana de 37 canais.....	102
3.2 Análise estatística	106
3.3 Limpeza da membrana.....	113

4 CONCLUSÕES.....	114
AGRADECIMENTOS.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
APÊNDICE.....	119
CAPÍTULO 4	
OBTENÇÃO DE LECITINA DE SOJA POR ULTRAFILTRAÇÃO.....	121
RESUMO.....	123
1 INTRODUÇÃO.....	124
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	127
2.1 Matéria prima.....	127
2.2 Lecitina comercial.....	127
2.3 Membrana e processo de ultrafiltração.....	127
2.4 Fator de concentração (Fc)	129
2.5 Obtenção da lecitina.....	129
2.6 – Limpeza da membrana.....	131
2.7 Caracterização físico-química.....	131
2.7.1 Insolúveis em acetona.....	131
2.7.2 Índice de peróxido.....	131
2.7.3 Viscosidade.....	131
2.7.4 Acidez.....	131
2.7.5 Composição em ácidos graxos.....	131
2.7.6 Umidade.....	131
2.7.7 Índice de saponificação calculado.....	131
2.7.8 Índice de iodo calculado.....	131
2.7.9 Teor de Ferro.....	131
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	133
3.1 Obtenção da lecitina por ultrafiltração.....	133
3.2 Caracterização físico-química da lecitina obtida por ultrafiltração	135
4 CONCLUSÕES.....	140

AGRADECIMENTOS.....	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

CAPÍTULO 5

DESODORIZAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO POR ULTRAFILTRAÇÃO: AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	143
RESUMO.....	145
1 INTRODUÇÃO.....	146
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	147
2.1 Matéria prima.....	147
2.2 Membranas.....	148
2.3 Degomagem por ultrafiltração do óleo de soja bruto.....	148
2.4 Desodorização no óleo de soja degomado por ultrafiltração.....	151
2.5 Determinações físico químicas.....	153
2.5.1 Acidez (% ácidos graxos livres).....	153
2.5.2 Índice de peróxido.....	153
2.5.3 Cor.....	153
2.5.4 Clorofila “a”.....	153
2.5.5 Tocoferóis.....	153
2.5.6 Esteróis.....	154
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	155
4 CONCLUSÕES.....	160
AGRADECIMENTOS.....	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161

CAPÍTULO 6

TESTE SENSORIAL DE ACEITAÇÃO DO PRODUTO OBTIDO POR DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO POR ULTRAFILTRAÇÃO.....	165
--	------------

RESUMO.....	167
1 INTRODUÇÃO.....	168
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	169
2.1 Óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado.....	169
2.2 Análise sensorial.....	171
2.3 Análise estatística.....	172
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	173
4 CONCLUSÕES.....	178
AGRADECIMENTOS.....	179
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179
CONCLUSÕES GERAIS.....	181

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO 1	
Tabela 1 - Produção mundial de óleos vegetais.....	7
Tabela 2 - Composição típica do óleo de soja bruto e refinado.....	8
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja.	9
Tabela 4 - Componentes não-triacilgliceróis dos óleos e gorduras brutos.	12
Tabela 5 - Velocidades relativas de hidratação de diferentes fosfolipídios a 80°C..	15
Tabela 6 – Composição (%) da lecitina de soja e de ovo.	18
Tabela 7 - Composição em ácidos graxos (%) da lecitina de soja e de ovo.....	19
Tabela 8 – Influência de polaridade do solvente sobre a micela de fosfolipídio.....	37
CAPÍTULO 2	
Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água, etanol e hexano.	63
Tabela 2. Medidas de fluxo de água, álcool e hexano para as membranas de 19 e 37 canais.	76
CAPÍTULO 3	
Tabela 1 – Delineamento experimental fatorial completo 2^2 , composto por 2 variáveis independentes em 2 níveis, com 3 repetições no ponto central (C), para a degomagem por ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto.	93
Tabela 2 - Teores de fósforo dos permeados nos 11 experimentos de degomagem por ultrafiltração ($F_c=3,2$) realizados para as membranas de 19 e 37 canais.	98
Tabela 3 – Valores do percentual de retenção de fósforo e de fluxo de permeado ($F_c=3,2$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para membrana de 19 canais, velocidade tangencial = 3,5 m/s e temperatura de 40°C.	99
Tabela 4 –Retenção (%) de fósforo e fluxo de permeado ($F_c=3,2$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para membrana de 37 canais (velocidade tangencial = 3.5 m/s e temperatura = 40°C).	103

Tabela 5 – Estimativa dos efeitos sobre os parâmetros que caracterizam o processo de ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto, conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para as membranas de 19 e 37 canais.	106
Tabela 6 - Modelos de regressão e os coeficientes de determinação (R^2) para o percentual de retenção e a medida de fluxo nas membranas de 19 e 37 canais.	108

APÊNDICE

Tabela 1 – Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de fosfolipídios na membrana de 19 canais.	119
Tabela 2 – Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de fosfolipídios na membrana de 37 canais.	119
Tabela 3 – Análise de variância do modelo ajustado para as medidas de fluxo ($F_c=3,2$) na membrana de 19 canais.	120
Tabela 4 – Análise de variância do modelo ajustado para as medidas de fluxo ($F_c=3,2$) na membrana de 37 canais.	120

CAPÍTULO 4

Tabela 1 – Insolúveis em acetona (%) das lecitinas de soja obtida e comercial.....	137
Tabela 2 – Caracterização físico-química da lecitina de soja obtida por ultrafiltração e comercial.	138
Tabela 3 – Composição em ácidos graxos (%) da lecitina de soja obtida por ultrafiltração e comercial.....	139

CAPÍTULO 5

Tabela 1 – Características físico-químicas do óleo de soja bruto e seus permeados obtidos pelo processo de ultrafiltração por membranas.....	155
Tabela 2 – Determinações físico-químicas do óleo de soja desodorizado e do óleo comercial.	157

Tabela 3. Teor de tocoferóis, esteróis totais e carotenóides totais de óleo de soja em diferentes etapas de processo.....	158
--	-----

CAPÍTULO 6

Tabela 1 – Retenção (%) de fosfolipídios e teor final de fósforo nas amostras de óleo de soja ultrafiltrado em membranas cerâmicas de 19 e 37 canais.....	173
Tabela 2 – Medidas de Cor Lovibond para amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, desodorizado e comercial.	174
Tabela 3 – Medidas de clorofila “a” e carotenóides para as amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, desodorizado e comercial.....	175
Tabela 4 – Ácidos graxos livres (%) e Índice de Peróxido ($\text{meqO}_2 \cdot \text{Kg}^{-1}$ óleo) das amostras de óleo de soja desodorizado e comercial.....	176
Tabela 6 – Valores médios dos atributos sensoriais avaliados nas amostras de óleo de soja desodorizado e comercial.	177

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Estrutura dos três principais fosfolipídios da lecitina de soja.....	17
Figura 2 - Fluxograma de degomagem do de soja e obtenção de lecitina.....	20
Figura 3 – Diferença entre a filtração perpendicular (convencional) e a filtração tangencial. R_C é a resistência da torta formada na membrana devido aos solutos impermeáveis, R_M é a resistência da membrana, J é o fluxo.....	26
Figura 4 - Comparação entre os processos convencional e baseado na tecnologia de membranas para o refino de óleos vegetais. UF= ultrafiltração; NF = nanofiltração, OR = osmose reversa; DDO = Desodorizado de Óleo; AGL = Ácidos Graxos Livres.	35
Figura 5 – Tipos de micela: (a) Micela em meio aquoso e (b) Micela inversa, em meio não aquoso.	38

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH.....	65
Figura 2. Fluxos de água, a 32 °C, antes e após o início do condicionamento (após hidratação por 24 horas em solução de água-álcool 70:30) com pressão transmembrana de 2,0 bar e velocidade de 3,0 e 3,5m/s, respectivamente, para as membranas de 19 e 37 canais.	69
Figura 3. Comportamento dos solventes sob o efeito da pressão para membrana de 37 canais, à temperatura de 40 °C e 3,5 m/s.	73

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Tipos de micela: (a) Micela em meio aquoso e (b) Micela inversa, em meio não aquoso.	83
Figura 2 – unidade piloto de ultrafiltração netzsch.	87
Figura 3 – Sistema de ultrafiltração detalhado	91

Figura 4. Percentual do óleo de soja e hexano constituintes na miscela antes e após ultrafiltração nas membranas cerâmicas de 19 e 37 canais. PTM=1,8 e 1,3 bar e P=547 e 543 mg.kg ⁻¹ , respectivamente.	96
Figura 5. Curvas de fluxo de permeado versus tempo para a membrana de 19 canais, com velocidade tangencial = 3,5 m/s e temperatura = 40°C.....	101
Figura 6. Curvas de permeado para as membranas de 37 canais.	105
Figura 7 – Superfícies de contorno referentes às variáveis: % retenção de fosfolipídeos na membrana de 19 canais (a), % retenção de fosfolipídeos na membrana de 37 canais (b), medida de fluxo de permeado na membrana de 19 canais (c) e medida de fluxo de permeado na membrana de 37 canais (d) (Em todos os casos a velocidade tangencial foi de 3,5 m/s e a temperatura de 40°C.....	111

CAPÍTULO 4

Figura 1 – unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH.	129
Figura 2 - Fluxograma de obtenção de lecitina por ultrafiltração do retentado de miscela de óleo de soja em membrana cerâmica de alumina de 19 canais, à temperatura de 40 °C.	133
Figura 3 – Medidas de fluxo de permeado com o tempo nas duas etapas de ultrafiltração do retentado de óleo de soja bruto para obtenção de lecitina, à temperatura de 40°C, velocidade tangencial de 3,5 m/s e pressão transmembrana igual a 1,5 bar.	135

CAPÍTULO 5

Figura 1 – unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH.	149
Figura 2 – Unidade piloto de desodorização/destilação. Onde 1–Desodorizador, 2-Banho térmico de aquecimento, 3-Banho térmico de resfriamento, 4-Frasco de recuperação do destilado.	151
Figura 3 – Cromatograma de separação de tocoferóis de óleo de soja desodorizado após ultrafiltração obtido por CLAE. Detetor fluorescência, coluna Si-	159
Figura 4 – Cromatograma obtido de esteróis de óleo de soja desodorizado após	

ultrafiltração. Coluna capilar LM – 5 (5% fenil, 95% polimetilsiloxano, 30 m, ϕ inte 0,25 mm e 0,03 μ m filme, em isoterma de 300°C. PI: padrão interno (dihidrocolesterol) 160

CAPÍTULO 6

Figura 1 – Ficha de aplicação do teste de aceitação. 172

PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ULTRAFILTRAÇÃO EM MISCELA NA ETAPA DE DEGOMAGEM E NA OBTENÇÃO DE LECITINA

RESUMO

Tradicionalmente o óleo de soja bruto é degomado por adição de água ou solução ácida. A tecnologia de membranas aplicada ao processamento de óleos vegetais tem se tornado importante, pois utiliza baixas temperaturas, não necessita de tratamento de águas residuais, retém compostos indesejáveis, além de preservar compostos minoritários importantes no óleo. Os objetivos deste trabalho foram otimizar as condições de ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto como alternativa à degomagem clássica, avaliar as características físico-químicas e sensoriais do óleo degomado e desodorizado em escala piloto e obter lecitina de soja através da concentração do retentado. A ultrafiltração da miscela foi realizada à 40 °C, em unidade piloto NETZSCH utilizando duas membranas cerâmicas em alumina, pré-condicionadas, com diâmetro de poro de 0,01µm, de 19 e 37 canais. O efeito da pressão transmembrana e do teor de fósforo na alimentação foram avaliados com relação ao fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. A faixa de pressão transmembrana utilizada nos tratamentos foi de 0,6 a 2,0 bar, sob velocidade tangencial de 3,5 m/s. Foi estabelecido um planejamento experimental fatorial 2² completo, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, para cada membrana. O teor de fósforo na alimentação não exerceu efeito considerável no percentual de retenção, entretanto teve efeito negativo sobre o fluxo de permeado nas duas membranas. Valores maiores de pressão transmembrana favoreceram o aumento de fluxo e de retenção para membrana de 19 canais. Entretanto, para membrana de 37 canais, apenas a retenção foi favorecida pelo aumento da pressão, sendo que um grande aumento da pressão (acima de 1,5 bar) para esta membrana, teria efeito negativo sobre o seu fluxo. Os permeados obtidos nos tratamentos que apresentaram melhor retenção de fosfolipídios (>98%) para as duas membranas, ou seja, valores de fósforo abaixo do nível máximo exigido pela

indústria de 10 mg.kg^{-1} , foram desodorizados em unidade piloto de desodorização com vaso de inox encamisado de 3 litros, sob vácuo de 12 mmHg, a 230°C , por 90 minutos, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Após determinações físico químicas que asseguraram a qualidade, os produtos obtidos foram levados à análise sensorial de aceitação ao nível de consumidor e comparados com um óleo de soja refinado comercial. Os óleos desodorizados obtidos não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre si e comparados ao óleo de soja refinado comercial para os atributos aroma e sabor. A lecitina obtida a partir da ultrafiltração dos retentados estava de acordo com os padrões do Food Chemical Codex, com 53 % de insolúveis em acetona.

SOYBEAN OIL PROCESSING USING ULTRAFILTRATION IN MICELLE IN THE DEGUMMING STEP

SUMMARY

Crude soybean oil is traditionally degummed by water addition or phosphoric acid. The membrane technology applied to vegetable oils processing has become important because it allows to use temperatures, reduces waste water treatment, retains undesirable products, besides preserving important minor compounds in the oil. The objectives of this work were to optimize the conditions of crude soybean oil micelle ultra filtration as an alternative to the traditional degumming, evaluate the physical-chemical and sensorial characteristics of the degummed and deodorized oil in pilot plant scale and to obtain soy lecithin through retentate concentration. The ultrafiltration was accomplished at 40° C, in a NETZSCH pilot unit utilizing two pre-conditioned ceramic in alumina membranes with 0.01 µm pore diameter of 19 and 37 channels. The feed transmembrane pressure effect and the phosphorous content were evaluated regarding to the permeate flux and retention of phospholipids. The transmembrane pressure range used in the treatments was from 0.6 to 2.0 bar under tangential velocity of 3.5m/s. A complete 2² experimental design was established with 3 central points and 4 axial points for each membrane. The phosphorous content has not carried on considerable effect in the retention, nevertheless it had a negative effect over the permeate flux in the two membranes. Greater transmembrane pressure values favor the flux and retention increase in the 19 channels membrane. However in 37 channels membranes only the retention was favored by the increasing pressure while, a great pressure increase (above 1.5 bar), presented a negative effect on the its flux. The treatments that showed better phospholipids retention (>98%) for the two membranes, phosphorous values below the maximum level of 10 mg/kg required by the industry were deodorized in a deodorization pilot unity with stainless steel jacketed reactor with 3 liters capacity, under 12 mmHg vacuum, at 230 °C, for 1.5 hours, using

nitrogen as carrier gas. After physical-chemical determinations that assured the quality, the obtained products were analyzed regarding to the sensorial acceptance at the consumer level and compared with commercial soybean refined oil. The statistical analysis have not shown significative difference ($p \leq 0.05$) among the two desodorized oils and commercial soybean neutrative-bleached-desodorized oil for the aroma and flavor atributes. The obtained lecithin was in accordance with the standards of Food Chemical Codex, with 53% of acetone insoluble.

INTRODUÇÃO GERAL

A soja (*Glicine max* L.) é um dos principais produtos agrícolas do País, com papel importante na área econômica e social. Em 2002/2003 o Brasil alcançou a safra de 50 milhões de toneladas, representando 23,6% de produção mundial (CONAB, 2003). As exportações somaram 5,7 bilhões de reais em 2003 contribuindo para balança comercial do País.

A utilização dos grãos de soja no País é predominantemente para obtenção de óleo e ração para animais (FREITAS et al., 2000). Os produtos protéicos de soja como farinha, isolado e concentrado, têm sido utilizados principalmente como melhoradores tecnológicos de alimentos industrializados (RODRIGUES, 2003).

O óleo vegetal bruto contém um grande número de compostos de natureza graxa não triglicéridica, em diferentes teores de acordo com a natureza do óleo envolvido. A produção de óleos refinados de alta qualidade requer o máximo possível de remoção de materiais indesejáveis, com um dano mínimo aos triacilgliceróis e tocoferóis associado à perda mínima de óleo neutro (WEISS, 1980; GUNSTONE, 1983).

Enfocando o processamento de óleos vegetais, após a extração do óleo a primeira etapa do processo de refino é a degomagem, que consiste na remoção dos fosfolipídios do óleo de soja bruto. Os fosfolipídios também são chamados de gomas ou lecitina. Um outro termo também é comumente associado à fosfatidilcolina, mas na prática geralmente refere-se à ordem de fosfolipídios presentes em muitos dos óleos vegetais brutos. O óleo de soja é a principal fonte de lecitina comercial, por conter uma quantidade maior de fosfolipídios (ERICKSON, 1995a).

O interesse na aplicação de membranas em tecnologia de lipídios tem crescido muito nos últimos anos. A tecnologia de membranas no processamento de óleos e gorduras geralmente melhora o processo de produção, pois além de simplificá-lo, propicia a utilização de baixas temperaturas, e redução no consumo de energia, possibilita a retenção de nutrientes desejáveis, reduz a produção de águas residuais e gastos com tratamento de efluentes, apresenta facilidade na mudança de escala, com possibilidade da não adição de agentes químicos (SNAPE; NAKAJIMA, 1996; SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997; XU et al., 2000).

Diante das alterações de ordem econômica e nutricional ocorridas na área alimentícia em geral, a tendência em engenharia de processo na área de óleos e gorduras mostra caminhos alternativos para preservação de compostos importantes existentes em óleos brutos. Estes componentes têm mostrado atividades funcionais de reconhecido valor para a saúde humana. Questiona-se atualmente se nossos óleos não estão sendo demasiadamente processados. Na expectativa de preservar grande parte desses nutrientes, o processo através de membranas, efetivado a baixas temperaturas, com eliminação substancial de etapas frente aos processos convencionais apresenta-se altamente viável.

A aplicação de tecnologia de membranas na etapa de degomagem aqui apresentada possibilita seu uso, ainda em miscela. O processo de ultrafiltração com membranas associado à desodorização proporciona a redução do fósforo de aproximadamente 600 mg.kg^{-1} para níveis abaixo de 10 mg.kg^{-1} , na própria unidade de esmagamento com preservação de tocoferóis e sem adição de coadjuvantes.

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 COMPLEXO DA SOJA

Soja é uma planta originária do sudeste asiático e cultivada na China, Japão e Coréia. É nativa da Mandchúria, onde seu cultivo estava concentrado em áreas úmidas, próximo a lagos e rios, junto aos juncos. Apesar de ser originária do Oriente, durante a primeira guerra a soja ingressou na América do Norte, América do Sul e quase todos os países da Europa e da África. Ao lado do arroz, do milho e do trigo é uma das principais lavouras do planeta, com produção anual superior a 100 milhões de toneladas (NUNES et. al., 2003).

Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, Brasil, Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do país (CULTURA DA SOJA, 2003).

No Brasil, a soja foi introduzida em 1908, inicialmente na região de São Paulo, por imigrantes japoneses. Teve sua cultura iniciada no Rio Grande do Sul por volta de 1914, porém a expansão desta leguminosa no estado gaúcho aconteceu na década de 1970, com o interesse crescente da indústria de óleo e a demanda do mercado internacional (EMBRAPA, 2003; NUNES et. al., 2003).

Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil. A produção comercial de soja está sendo ampliada, também, nas regiões Norte e Nordeste do Brasil (CULTURA DA SOJA, 2003).

De 1971 a 2001, a soja cresceu 1.714%. Atualmente nota-se maior desenvolvimento no Centro-oeste brasileiro, onde localizam-se os cerrados

(NUNES et. al., 2003). O Brasil é o segundo maior produtor mundial do grão com cerca de 50 milhões de toneladas na safra de 2002/2003 (USDA, 2003).

A importância econômica da soja é determinada pelo seu elevado potencial produtivo, suas características agrônomicas favoráveis e por sua composição química. Considerando as variações entre variedades e condições climáticas, em média, os grãos de soja contêm 40% de proteínas, 20% de óleo, 35% de carboidratos e 5% de minerais, constituintes que, íntegros ou fracionados em produtos ou matérias-primas com características específicas, permitem uma variada gama de utilizações (WIDERMANN; ERICKSON, 1991; LIU, 2000).

A soja constitui uma das principais fontes de proteína e de óleo vegetal do mundo. Tem sido cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humana e animal por milênios, sem nenhum registro de danos causados aos consumidores ou ao meio ambiente (CULTURA DA SOJA, 2003).

A utilização dos grãos de soja no país é predominantemente para obtenção de óleo e ração para animais, a partir do farelo ou torta (FREITAS; BARBOSA; FRANCA, 2000). A produção mundial de sementes oleaginosas subiu de 313,4 milhões para 323,1 milhões de toneladas em 2001/02 (ERS, 2003).

Os dados da produção mundial de óleos comestíveis nos últimos anos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Produção mundial de óleos vegetais

ITEM	1995/96	1996/97	1997/98	1998/99	1999/00	2000/01	2001/02	2002/03 ¹
	MILHÕES DE TONELADAS							
PRODUÇÃO								
Soja	20,17	20,53	22,57	24,65	24,74	26,80	28,72	29,85
Palma	16,26	17,64	16,97	19,25	21,80	23,93	24,88	25,37
Girassol	9,01	8,61	8,29	9,18	9,63	8,41	7,57	8,32
Canola	11,24	10,52	11,43	11,81	13,64	12,96	12,20	11,41
Algodão	4,15	3,70	3,70	3,57	3,57	3,52	3,82	3,56
Amendoim	4,15	4,38	4,18	4,44	4,15	4,30	4,75	4,51
Coco	3,16	3,69	3,29	2,71	3,34	3,63	3,26	3,23
Oliva	1,45	2,46	2,53	2,50	2,37	2,48	2,53	2,35
Palmiste	2,10	2,22	2,20	2,43	2,75	2,95	3,11	3,17
Total	73,06	73,76	75,16	80,54	85,97	88,98	90,85	91,79

¹ Previsão

Fonte: Foreign Agricultural Service, USDA (2003)

A proteína processada é utilizada como suplemento protéico na ração animal. Esse farelo é torrado/aquecido a ponto de inativar os fatores antinutricionais naturalmente presentes na soja (inibidor de tripsina, estaquiose, rafinose, fitato) (CULTURA DA SOJA, 2003).

2 ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja continua mantendo-se em destaque no consumo global de óleos vegetais, face ao seu preço e por se tratar de um óleo inodoro, de coloração clara com alto teor de ácidos graxos essenciais. Está presente em quase 90% dos lares brasileiros (CAMPESTRE, 2003).

O óleo extraído por solvente é designado como óleo bruto e contém muitos compostos químicos que devem ser removidos pelo processamento antes que esteja pronto para consumo. A Tabela 2 mostra a composição do óleo de soja bruto e refinado (PERKINS, 1995)

Tabela 2 - Composição típica do óleo de soja bruto e refinado.

Componentes	Óleo Bruto	Óleo Refinado
Triacilgliceróis (%)	95 - 97	> 99
Fosfolipídios (%)	1,5 - 2,5	0,003 - 0,045
Matéria Insaponificável (%)	1,6	0,3
Fitosteróis (%)	0,33	0,11-0,18
Tocoferóis (%)	0,15 - 0,21	0,01
Hidrocarbonetos (Esqualeno) (%)	0,014	0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3 - 0,7	< 0,05
	Traços de Metais	
Ferro, mg.kg ⁻¹	1-3	0,1 – 0,3
Cobre, mg.kg ⁻¹	0,03 - 0,05	0,02 – 0,06

Fonte: PERKINS, 1995.

O óleo de soja apresenta alto conteúdo de ácido graxo linoléico e baixo teor de ácidos graxos saturados (Tabela 3), o que o torna mais desejável nutricionalmente que os outros óleos mais saturados (GUNSTONE; HARWOOD; PADLEY, 1994).

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g
Saturados		
C < 14	-	0,1
C 14:0	mirístico	0,2
C 16:0	palmítico	8,0 – 13,5
C 18:0	esteárico	2,0 – 5,4
C 20:0	araquídico	0,1 – 0,6
C 22:0	behênico	0,7
Insaturados		
C 16:1	palmitoléico	0,2
C 18:1	oléico	17,0 - 36,0
C 18:2	linoléico	48,0 - 59,0
C 18:3	linolênico	4,5 - 11,0
C 20:1	eicosenóico	0,5
C 22:1	erúcico	0,3

Fonte: CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION JOINT WHO/FAO (1999).

2.1 Extração por solvente

A qualidade do produto obtido depende tanto da matéria-prima quanto do método de extração (KARLESKIND; WOLFF, 1996). No caso da 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, realiza-se a pré-prensagem. Se o teor de óleo é inferior a 20% como, por exemplo, a soja integral ou qualquer torta obtida de outras oleaginosas, utiliza-se a extração por solvente (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

A maior parte das indústrias de esmagamento de sementes oleaginosas utiliza hexano comercial como solvente de extração para produzir óleo bruto. As sementes pré-tratadas são colocadas em contato com o solvente ou mistura líquida óleo-solvente durante tempo suficiente para que o óleo seja transferido da matriz sólida para o meio fluido (CARDELLI; CRAPISTE, 1996; PRAMPARO; GREGORY; MATTEA, 2002).

A miscela constitui a mistura de óleo-hexano, separada do farelo, que é direcionado ao dessolventizador-tostador. O óleo resultante é destilado para separação do solvente. Todo solvente é reutilizado na extração e tem suas perdas controladas (JOHNSON, 1998).

O hexano satisfaz uma série de exigências de um solvente apropriado: dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa; possui uma composição homogênea e uma faixa estreita de temperatura de ebulição; é imiscível em água, com a qual não forma azeótropos e tem baixo calor latente de vaporização. Entretanto, esse solvente apresenta algumas desvantagens, tais como, a alta inflamabilidade e alto custo (MORETTO; FETT, 1998, GANDHI, et al., 2003; RAGHUNADH, et al, 2003).

2.2 Refino

O refino de um óleo bruto deve resultar em um produto com boa aparência, paladar neutro, resistente à oxidação e livre de substâncias tóxicas e indesejáveis. O processo de refino deve preservar os compostos desejáveis no óleo refinado e, proteger o óleo final de prováveis reações secundárias que produziriam compostos indesejáveis (KARLESKIND; WOLFF, 1996).

Um grande número de componentes indesejáveis está presente em óleos e gorduras e cada um desses deve ser quase ou totalmente removido pelo processo de refino. Na Tabela 4 é apresentada uma lista desses compostos não-triacilgliceróis. Vale ressaltar que é improvável algum óleo ou gordura conter todos esses componentes listados (GUNSTONE; PADLEY, 1997).

Tabela 4 - Componentes não-triacilgliceróis dos óleos e gorduras brutos.

Ácidos graxos livres (AGL)
Gliceróis parciais (mono e diacilgliceróis)
Fosfolipídios
Pigmentos
Esteróis
Tocoferol
Produtos de oxidação
Traços de substâncias minerais (cobre, ferro, enxofre)
Fragmentos de proteína
Ceras
Hidrocarbonetos
Umidade
Sujidades
Resíduos de pesticida
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Fonte: GUNSTONE; PADLEY, 1997

Dois métodos podem ser utilizados no refino de óleos e gorduras: refino químico e físico.

O refino químico ou alcalino consiste em quatro etapas: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização sendo necessário para remover fosfolipídios, ácidos graxos livres e outras impurezas que afetam a estabilidade do óleo de maneira adversa (HOFFMAN, 1989). Esse processo apresenta muitas desvantagens, como alto consumo de energia, perda de óleo neutro, utilização de grandes quantidades de água e uso de produtos químicos, além de produção de efluentes com alta carga poluente e perda de nutrientes (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998).

O refino físico não é um processo relativamente novo e foi originalmente usado em óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres e baixo conteúdo de fosfolipídios, tais como óleo de palma, gordura animal e óleos láuricos (coco e palmiste) (NORRIS, 1982). O processo engloba as etapas de clarificação e desodorização, excluindo-se a etapa de neutralização. Nesse processo os ácidos graxos livres são destilados na etapa de desodorização. O refino físico apresenta muitas vantagens sobre o refino químico, tais como, maior rendimento do óleo neutro, eliminação da separação de sabões e redução na produção de efluentes. Porém, é necessário que o óleo possua um baixo teor de fosfolipídios (deve ser inferior a 10 mg.kg^{-1}) e de ferro (inferior a $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) para ser submetido ao refino físico (CARR, 1989; SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

2.2.1 Degomagem

Degomagem é o processo de remoção dos fosfolipídios do óleo de soja bruto e de outros óleos vegetais. Os fosfolipídios também são chamados de gomas e lecitina. A lecitina também pode ser chamada de fosfatidilcolina, porque na prática representa a ordem de fosfolipídios presentes. O óleo de soja é um dos óleos mais ricos em fosfolipídios (ERICKSON, 1995a).

Fosfolipídios representam de 1 a 2% do total de lipídios do óleo de soja são responsáveis pela perda de óleo neutro durante o processo de neutralização, além de contribuírem para o escurecimento do óleo durante a desodorização. A remoção de fosfolipídios resulta na subsequente remoção de ferro e cobre que decorre na melhoria da estabilidade oxidativa do óleo (NAZAI E PROCTOR, 1999).

O óleo bruto de soja deve ser degomado para torná-lo livre de materiais que se depositam durante o transporte e/ou armazenamento, removendo agentes emulsificantes, isto é, fosfolipídios e gomas mucilaginosas, que aumentam a perda

de 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 (BREKKE, 1980).

A degomagem é simples, mas a qualidade do óleo de soja bruto tem influência na eficácia do processo. Os fosfolipídios do óleo de soja bruto estão presentes em formas hidratáveis (FH) e não hidratáveis (FNH). Os fosfolipídios hidratáveis são removidos por 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 ácido 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, 1995a; SUBRAMANIAN et al., 1999).

Na Tabela 5 estão listadas as velocidades relativas de hidratação dos diferentes fosfolipídios a 80°C. Pode-se observar que a fosfatidilcolina (PC) e o fosfatidilinositol (PI) hidratam-se relativamente rápido. O ácido fosfatídico (PA) e a fosfatidiletanolamina (PE) reagem consideravelmente mais lentamente com a água. Os hidratos de PC não apenas se formam rapidamente, como também podem encapsular PA, PE e PI até aproximadamente 80% de sua própria massa. Isso significa que quando PC atinge 55% do seu conteúdo total de fosfolipídios podem ser eliminados do óleo por hidratação rápida a alta temperatura (BUCHOLD, 1995).

Tabela 5 - 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.

O reconhecimento do papel do cálcio e magnésio conduziu ao uso de água desmineralizada na degomagem e o uso de ácidos fosfórico ou cítrico como auxiliares no processo. Estes dois ácidos se combinam com os sais de cálcio e magnésio e permitem a transferência dos ácidos fosfatídicos do óleo para a fase aquosa, removendo-os dessa forma do óleo bruto. O uso de ácido na degomagem não é recomendado para gomas que se destinam à produção de lecitinas, pois sua presença as escurece (ERICKSON, 1995a).

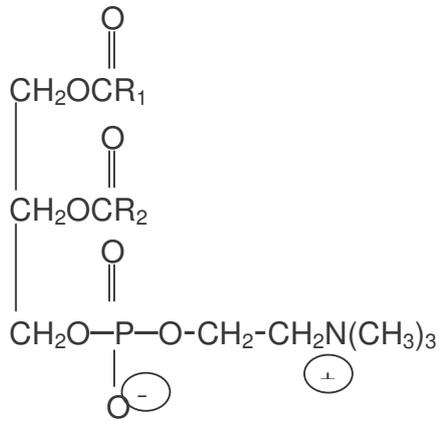
A boa qualidade de um óleo de soja proveniente de extração convencional por solvente determina que ele apresente em torno de 90% de FH, 10% de FNH e um conteúdo total de fosfolipídios entre 1,1 e 3,2% e quanto ao teor de acidez deve estar entre 0,5 e 1,0%. Caso seja submetido a uma degomagem com água,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

A literatura disponibiliza diferentes fatores de conversão de fósforo para fosfolípido, dependendo do fosfolípido predominante (WEIHRAUCH; SON, 1983). No caso de óleo de soja podemos encontrar fatores compreendidos entre 24 e 27. Apesar disso, talvez por facilidade de cálculo, recomenda-se o uso do fator 30. Este fator é calculado tomando-se por base a massa molar média dos fosfolípidos presentes na lecitina ou no óleo, divididos pela massa atômica do fósforo (ERICKSON, 1995a). A relação entre fósforo e fosfolípido é :

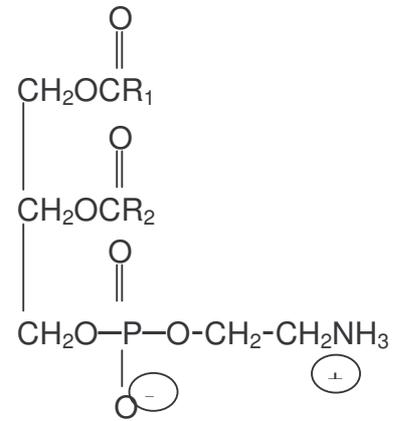
$$\% \text{ Fosfolípido} = 30,0 \times \% \text{ Teor de fósforo}$$

- **Lecitina**

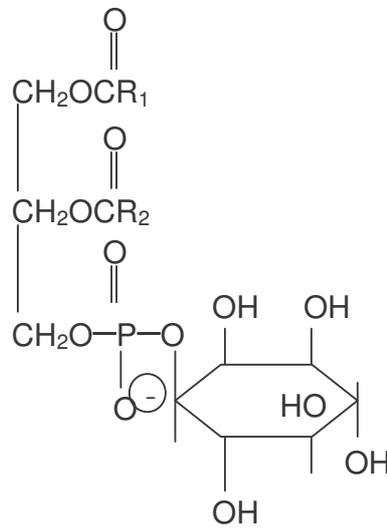
A palavra lecitina é derivada do termo grego lekitos “gema de ovo”, fonte primária comercial de lecitina (SZUHAJ, 1989). Quimicamente, trata-se de compostos orgânicos ricos em fósforo, formados por estruturas lipídicas polares denominadas fosfolípidos e lipídios apolares (ácidos graxos) (TEBERIKLER; KOSEOGLU; AKGERMAN, 2001a). Esses compostos são encontrados em todas as células vivas de animais e vegetais. Em humanos e animais, os fosfolípidos são concentrados nos órgãos vitais, como cérebro, fígado e rins; nos vegetais estão presentes em alta concentração nas sementes, amêndoas e grãos. São participantes ativos no processo metabólico, são essenciais à vida (HUI, 1996). As estruturas químicas dos três fosfolípidos principais estão representadas na Figura 1.



Fosfatidilcolina



Fosfatidiletanolamin



Fosfatidilinositol

Figura 1 - Estrutura dos três principais fosfolipídios da lecitina de soja (ERIKSON, 1995b).

Durante certo tempo, os ovos se destacaram como fonte comercial de lecitina, por apresentarem um conteúdo relativamente alto de fosfolipídios, até a tecnologia da soja torná-lo um produto antieconômico. Os fosfolipídios dos ovos localizam-se principalmente na gema, e pelo menos uma porção deles está combinada com proteína e carboidrato. A principal diferença entre as lecitinas de soja e da gema de ovo é que a lecitina de soja possui quantidades de ácidos graxos insaturados maiores e não possui colesterol. A lecitina de ovo apresenta custo elevado para ser utilizada como ingrediente comercial em alimentos (HUI, 1996). Nas Tabela 6 e 7 são comparadas a composição da lecitina de soja e ovo e a composição de ácidos graxos dessas lecitinas, respectivamente.

Tabela 6 – Composição (%) da lecitina de soja e de ovo.

Lipídios polares	Soja	Ovo
Fosfatidilcolina	20 - 22	68 – 72
Fosfatidiletanolamina	21 – 23	12 – 16
Fosfatidilinositol	18 – 20	0 – 2
Ácido fosfatídico	4 – 8	-
Esfingomielina	-	2 – 4
Outros fosfolipídios	15	10
Glicolipídios	9 - 12	-

Fonte: HUI, 1996.

Tabela 7 - Composição em ácidos graxos (%) da lecitina de soja e de ovo.

Tipo de ácido graxo	Soja	Ovo
Saturado		
Palmítico	15 - 18	27 - 29
Esteárico	3 - 6	14 - 17
Insaturado		
Oléico	9 - 11	35 - 38
Linoléico	56 - 60	15 - 18
Linolênico	6 - 9	0 - 1
Araquidônico	0	3 - 5

Fonte: HUI, 1996.

O processo de obtenção da lecitina é apresentado na Figura 2

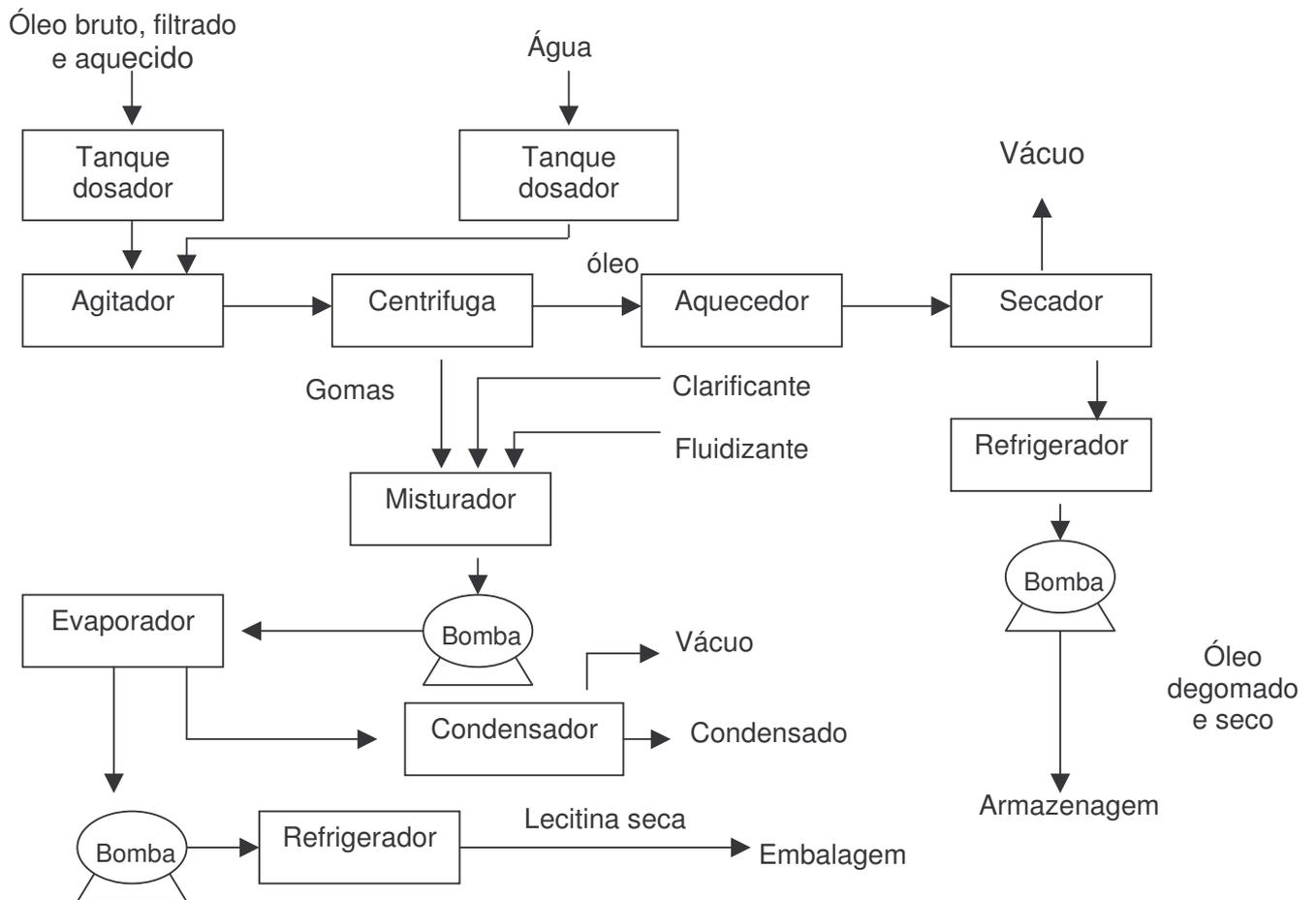


Figura 2 - Fluxograma de degomagem do de soja e obtenção de lecitina (HUI, 1996).

A lecitina bruta é um líquido gorduroso de coloração marrom a amarelo-claro com consistência plástica. Contém 60-70% de lipídios polares, 30-40% de óleo neutro e aproximadamente 0,5-2% de umidade. A cor depende da origem e condições de processo. Sua consistência é determinada pelo teor de óleo, ácidos graxos livres e umidade. Lecitinas bem purificadas têm aroma tipicamente neutro e pouco sabor (PARDUN, 1988).

Lecitinas desengorduradas são obtidas a partir da extração do óleo neutro com acetona, já que os lipídios polares, fosfolipídios e os glicolipídios são praticamente insolúveis nesse solvente (TEBERIKLER; KOSEOGLU; AKGERMAN, 2001b).

Encontramos inúmeras aplicações da lecitina em indústrias de alimentos, farmacêuticas e químicas, onde sua ação como emulsionante de excelente relação custo/benefício é sempre uma solução viável e segura. Dentre os vários setores que utilizam a lecitina como insumo temos a seguinte percentagem de distribuição: margarina, 25-30%; chocolate e sorvete, 25-30%; indústria de tintas, 2-10%, produtos técnicos, 10-20%; cosméticos, 3-5%; e farmacêuticos, 3% (WU; WANG, 2003).

2.2.2 Neutralização

O objetivo principal da etapa de neutralização é a remoção de quase todos os ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, o qual é tratado com uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio, que reage com ácido graxo livre produzindo sabão e água (GUNSTONE; PADLEY, 1997). O uso de soluções cáusticas para remoção de compostos não glicerídios indesejáveis e AGL é efetivo, mas pode ocasionar a saponificação de lipídios neutros e arraste dos mesmos pelos sabões formados, aumentando, assim, a perda no refino (KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

A quantidade de AGL pode ser determinada por um método simples e rápido e tornou-se o método padrão para se determinar a quantidade de álcali a ser adicionada originando o termo neutralização. A experiência mostrou que os melhores resultados são obtidos usando-se mais que a quantidade estequiométrica de álcali necessária para simples neutralização. Essa quantidade

adicional é chamada de excesso, expressa geralmente em concentrações de soda na unidade de graus Baumé (°Bé) (ERICKSON, 1995b).

A concentração da solução de soda cáustica é geralmente entre 16-18 °Bé, sendo a solução cáustica adicionada ao óleo pré-aquecido e deixando-os em contato por determinado tempo, sendo aquecidos até 90 °C para o óleo degomado, com posterior centrifugação. Após separação dos sabões por centrifugação, o óleo é submetido a uma lavagem com água aquecida (90 °C) e a uma outra centrifugação para a separação da 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 neutralizado, lavado e seco deve ser armazenado ou submetido diretamente a etapa de clarificação (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991).

2.2.3 Clarificação

O óleo neutro, lavado e seco pode ainda conter pequenas quantidades de impurezas que têm que ser removidas para produzir um óleo de cor e sabor aceitáveis ao consumidor final (GUNSTONE, 1983).

As funções da etapa de clarificação consistem na remoção ou redução dos níveis de pigmentos (cor), sabões, produtos de oxidação, traços de metais e fosfolípidios. Inicialmente, a teoria da clarificação foi desenvolvida em função da eficácia da remoção da cor, mas na presença de grandes teores de clorofila, faz-se necessário que esta etapa seja bastante eficiente (ERICKSON, 1995c).

O processo de clarificação é relativamente simples. Consiste na adição de terras clarificantes, ativadas ou naturais ao óleo neutro. A presença de umidade (0,5 a 2,2%) nas terras clarificantes foi reconhecida há muitos anos, quando se

descobriu que terras anidras são muito menos eficientes na remoção da cor (ERICKSON, 1995c).

A dosagem mínima de argila é cerca de 0,2-0,4 % em relação à massa do óleo, mas pode alcançar 1,5-2,0 %, dependendo do óleo e da atividade da argila. As temperaturas usadas situam-se ao redor de 82 °C em condições de vácuo. Um tempo de 10-15 minutos de contato à temperatura máxima é o mais usual (GUNSTONE, 1983). Atualmente são raros os usos de altos teores de argila, devido a problemas ecológicos envolvidos e altos gastos com aquisições de áreas de descarte.

Em busca de refinados menos poluentes e mais econômicos, alguns estudos apresentam o uso de sílicas tratadas para remoção de fosfolipídios e sabões. O refino cáustico modificado (RCM) com aplicação de sílicas, pretende fornecer uma alternativa econômica e ambiental ao tradicional refino cáustico. Na presença de sabões, as sílicas disponíveis comercialmente têm uma capacidade muito alta para adsorver fosfolipídios. O RCM oferece muitos benefícios ao refinador, os quais incluem a eliminação da centrífuga de água de lavagem e sua água de descarte da torta, ciclos de filtração mais longos, melhoria da qualidade do produto e controle de processo e redução de custos operacionais (PARKER, 1993).

2.2.4 Desodorização

Um óleo neutralizado e clarificado é essencialmente livre de fosfolipídios. Possui baixo teor de AGL (aprox. 0,1%) e tem baixo nível de pigmentos. Pode conter aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos e uma miscelânea de outros compostos derivados da composição de peróxidos e pigmentos. A concentração desses componentes geralmente é menor que 1000 mg.kg⁻¹. Em um óleo bem processado estes níveis são da ordem de 200 mg.kg⁻¹. Entretanto, alguns desses compostos podem ser detectados no óleo pelo sabor ou odor ao nível de

1-30 mg.kg⁻¹. Portanto, uma desodorização é sempre recomendada. (GUNSTONE, 1983).

A eficiência da desodorização é função dos seguintes parâmetros: pressão absoluta, temperatura, tempo e razão de fluxo de vapor de alimentação. Contudo, para óleos como o de soja, não se recomenda utilizar temperaturas excedentes a 255 °C, situando-se uma faixa ótima entre 245-250 °C (WIEDERMANN; ERICKSON, 1991). Temperaturas superiores levam à formação de isômeros trans (~ 4% a 250 °C), de ácidos graxos conjugados e isomerização do ácido linoléico. Pequenos teores de polímeros (~ 1%) são detectados em óleos de soja desodorizados (CMOLIK; POKONNY, 2000).

Na maioria dos desodorizadores o vapor de destilação é usado tanto para agitação quanto para destilação. A maioria do vapor deve ir para o óleo somente na temperatura máxima onde a codestilação acontece. O vapor deve ser admitido de forma a se tornar saturado com substâncias voláteis a serem removidas (ZEHNDER, 1995).

O uso do nitrogênio tem como objetivo melhorar a destilação dos óleos e gorduras nos aspectos de qualidade, produtividade e economia de vapor, água e energia, mantendo-se as mesmas condições operacionais de pressão e temperatura do processo convencional (GOMES, 1996).

Para se utilizar nitrogênio como gás de arraste é necessário adequar o sistema de condensação do destilado e de obtenção de vácuo, bem como adequar a necessidade de maior capacidade de bombeamento, dada a maior quantidade de gás a ser retirada do sistema, uma vez que o nitrogênio não condensa como o vapor de água (CONSTANTE et al., 1991).

3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Os processos não convencionais de concentração e clarificação vêm sendo muito utilizados com o intuito de se reduzir o consumo de energia elétrica, assim como melhorar a qualidade dos alimentos processados e obter subprodutos de alto valor agregado. Dentre os processos não convencionais, que utilizam a tecnologia de membranas, destacam-se: osmose reversa (OR), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), eletrodialise e pervaporação (OSTERGAARD, 1989).

Esta tecnologia envolve a separação de componentes de um fluido através de membranas especiais, conduzindo ao fracionamento, à purificação e à concentração desses compostos. Esse processo é baseado na massa e tamanho molecular, na forma dos compostos e nas interações com a superfície das membranas e outros componentes da mistura (KESSLER, 1981; SILVA, 1995).

O mecanismo de separação ocorre, na prática, de maneira mais complexa devido a influência de diversos parâmetros tais como: composição da membrana, configuração do equipamento, superfície da membrana, pressão, temperatura e dinâmica do fluido (KOSEOGLU; RHEE; LUSAS, 1989).

Em um sistema de filtração convencional, o escoamento do fluido, líquido ou gasoso, é perpendicular à superfície da membrana, fazendo com que os solutos se depositem sobre a mesma, sendo necessária a interrupção do processo para limpeza ou substituição do filtro. Na filtração tangencial por membranas o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana. Devido a alta velocidade ocorre o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície, o que torna esse processo mais eficiente (PAULSON; WILSON; SPATZ, 1984). A Figura 3 representa a comparação entre os dois sistemas de filtração, sendo que a

filtração com membrana pode ser classificada quanto ao tipo de membrana utilizada e a força motriz de separação.

A força motriz usada para atingir o fluxo hidrodinâmico desejado é um gradiente de pressão hidrostática. Em alguns casos, os gradientes de concentração e potencial elétrico podem ser usados como forças motrizes adicionais (ROSENBERG, 1995).

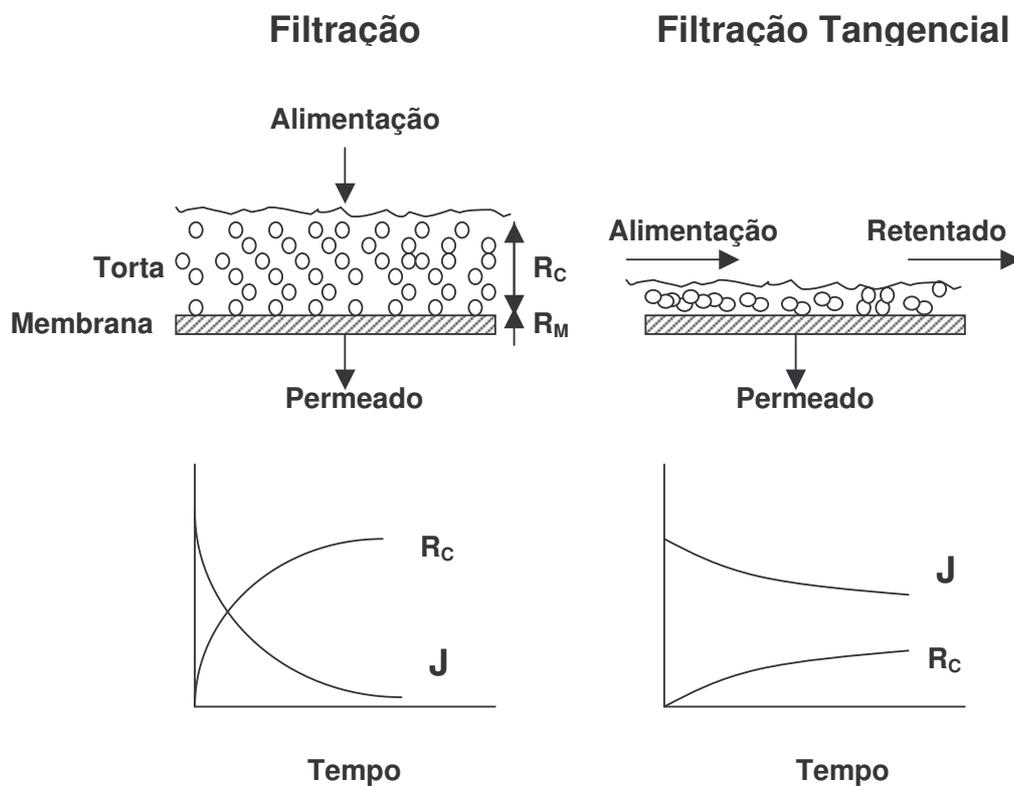


Figura 3 – Diferença entre a filtração perpendicular (convencional) e a filtração tangencial. R_c é a resistência da torta formada na membrana devido aos solutos impermeáveis, R_M é a resistência da membrana, J é o fluxo (CHERYAN, 1998).

De um modo geral, a filtração convencional separa solutos maiores que 10 μ m, enquanto que tamanhos menores são separados pelo sistema tangencial. A osmose reversa retém todos os componentes exceto a água, enquanto que a ultrafiltração retém macromoléculas ou partículas maiores que 0,002 a 0,2 μ m (ou 500 a 300.000 Daltons). Sendo assim, pode-se dizer que a osmose reversa é essencialmente um processo de concentração, enquanto que a microfiltração e a ultrafiltração são processos de fracionamento (OSTERGAARD, 1989).

3.1 Membranas

A principal função de uma membrana é atuar como barreira seletiva, permitindo a passagem de certos componentes de uma mistura e retendo outros. Sua seletividade está relacionada às dimensões da molécula ou partícula e ao tamanho do poro, assim como à difusividade do soluto na matriz e às cargas elétricas associadas (CHERYAN, 1998).

Um sistema de membranas é selecionado a partir do tipo de aplicação. Além disso, a porosidade e o coeficiente de retenção da membrana devem ser considerados na escolha de um sistema adequado (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 1997).

Geralmente o tamanho de poro de uma membrana é indicado na literatura e principalmente pelos fabricantes, através da massa molecular de corte (MWC), que designa a massa molar do menor componente que será retido com uma eficiência de pelo menos 95%. De um modo geral, quando se trata da separação de macromoléculas, a unidade mais utilizada para a massa molar de corte é o Dalton. Para o poro de membranas de microfiltração, geralmente maior que o de membranas de ultrafiltração, é preferencialmente dado pelo diâmetro de poro em μ m (MODLER, 2000).

3.1.1 Características das membranas

De um modo geral as características mais importantes das membranas são: espessura, diâmetro dos poros (seletividade), permeabilidade à água e porosidade (volumes vazios), que é a fração de volume não ocupado pela própria membrana. Outras características são fluxos de permeado, resistência térmica, química e mecânica (CHERYAN, 1986).

Membranas assimétricas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo e, portanto menor a taxa de permeação. As membranas utilizadas industrialmente apresentam, também um material suporte onde a membrana é depositada durante a sua elaboração. Essa nova resistência precisa ser considerada e sempre é inferior à da subcamada (PETRUS, 1997)

A porosidade não deve ser confundida com o tamanho dos poros e sim, como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura (porosidade global). Pode ser relativa à parte filtrante da membrana (pele filtrante) e, nesse caso, é expressa em poros/cm² (densidade dos poros). 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 (PETRUS, 1997).

A única medida prática da capacidade de separação da membrana é a sua propriedade de retenção a determinados solutos. Nesse método, a permeabilidade de solutos selecionados de diferentes tamanhos moleculares é medida sob condições controladas de temperatura, pressão e agitação (CHERYAN, 1986). A permeabilidade à água é uma das medidas mais importantes sendo sua determinação simples, não destrutiva e fundamental na caracterização de uma

membrana, pois garante a eficiência do processo de limpeza e a reprodutibilidade dos resultados (RODRIGUES, 1998).

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 e adsorção de solutos na membrana (CHERYAN, 1986).

Ao contrário de laboratórios, em escala industrial são processados grandes volumes de fluidos e a eficiência na separação (volume processado por unidade de tempo) é importante para a viabilidade do processo. Assim, são preferidas as membranas que apresentam altas taxas de fluxo, sem detrimento de suas propriedades seletivas (PETRUS, 1997).

3.1.2 Tipos de membranas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, constituídos de material orgânico como acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, polifluoreto de vinilideno dentre outros; e os inorgânicos, como metais e materiais cerâmicos (CHERYAN, 1986). De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em três classes distintas:

Primeira geração: membranas derivadas de acetato de celulose que foram desenvolvidas originalmente para dessalinização da água do mar. São sensíveis ao pH (3 – 8) e a temperatura (máximo 50°C), além de serem suscetíveis a microrganismos e desinfetantes.

Segunda geração: são membranas elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Foram introduzidas a partir de 1975, com diferentes composições químicas e propriedades funcionais, tais como as de poliamidas e polibenzimidazoles que são resistentes à hidrólise e ao ataque de microrganismos, porém degradam na presença de cloro (ZANINI, 1994; PETRUS, 1997).

Terceira geração: são membranas constituídas de material cerâmico à base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre uma superfície de grafite ou outros materiais. Possuem grande resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bar). Além disso, toleram toda faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C; são quimicamente inertes e de custo muito mais elevado (SUTHERLAND; FREE, 1991).

3.1.3 Fenômenos envolvidos no processo

Durante o processo de separação por membrana, geralmente ocorre um declínio do fluxo de permeado (à pressão constante) com o tempo. Os principais problemas relacionados com esse comportamento são: formação da camada de gel, colmatagem, e polarização por concentração.

A formação da camada de gel ocasiona um prejuízo no funcionamento hidrodinâmico do sistema, pois constitui-se em mais uma barreira para o fluxo de permeação. Essa camada de gel ocorre quando na superfície da membrana há uma precipitação de macromoléculas. A colmatagem, entretanto, resulta da penetração de solutos presentes em soluções de macromoléculas ou de suspensões coloidais nos poros da membrana, acarretando também uma diminuição no fluxo do solvente e alterando as características de retenção (PETRUS, 1997).

Além disso, durante o processo de membrana ocorre um acúmulo de solutos próximo à superfície da membrana, por transporte convectivo, onde parte do solvente é removido do fluido, o que ocasiona um 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 da 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).

3.1.4 Parâmetros operacionais

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 condições restritas, o aumento da pressão ou da temperatura acarreta 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, temperaturas maiores proporcionam maiores fluxos de permeados em regiões em que existe controle de pressão e de transferência de massa. O efeito da temperatura é decorrente da redução ocasionada na viscosidade do fluido e na mobilidade das moléculas, ou seja, na difusividade (CHERYAN, 1986).

O aumento da velocidade tangencial aumenta a taxa de permeação por provocar maior turbulência. 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 efetivos de se controlar o efeito da polarização da concentração (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).

3.1.5 Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo de ultrafiltração

Para a análise do desempenho e eficiência do processo de ultrafiltração os seguintes parâmetros são fundamentais (RENNER; SALAM, 1991):

- **Fluxo de permeado (F):** é a quantidade obtida de permeado em kg, por m² de membrana por hora (kg. m⁻².h⁻¹).

- **Coefficiente de retenção:** fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter por exemplo as moléculas de fosfolipídios, sob determinadas condições de operação. É dada em porcentagem. $R = (1 - C_p/C_i) * 100$, onde C_i e C_p são respectivamente, a concentração inicial de fosfolipídios no óleo e a concentração de fosfolipídios no permeado em cada amostragem.
- **Fator de concentração (Fc):** quantifica a redução de massa atingida pela ultrafiltração. É calculada como a razão entre a massa inicial na alimentação e a massa final de retentado: $Fc = M_A / M_R$, onde M_A = massa na alimentação e M_R = massa no retentado.
- **Pressão transmembrana (PTM):** é a média do gradiente da pressão entre o lado do retentado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica, no início e no fim da membrana. $P = (P_{ent} + P_{saída})/2$.

3.1.6 Aplicação da tecnologia de membranas no refino de óleos vegetais

As pesquisas de membranas no processamento de óleos vegetais iniciaram-se no final da década de 80 e ainda se encontram em fase de estudos laboratoriais.

O interesse na aplicação de membranas em tecnologia 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 produtos químicos, além de permitir fácil mudança da escala (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

A maioria das pesquisas utilizando membranas em tecnologia de lipídios está relacionada com recuperação de solvente da miscela, degomagem, branqueamento e neutralização, hidrólise de óleos e gorduras, síntese de lipídios estruturados em reator com membrana e separação de ácidos graxos livres (MOURA, 2002).

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 nos Estados Unidos. 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).

O processo convencional de refino de óleos vegetais, bem como o refino baseado na tecnologia de membranas, são mostrados na Figura 4.

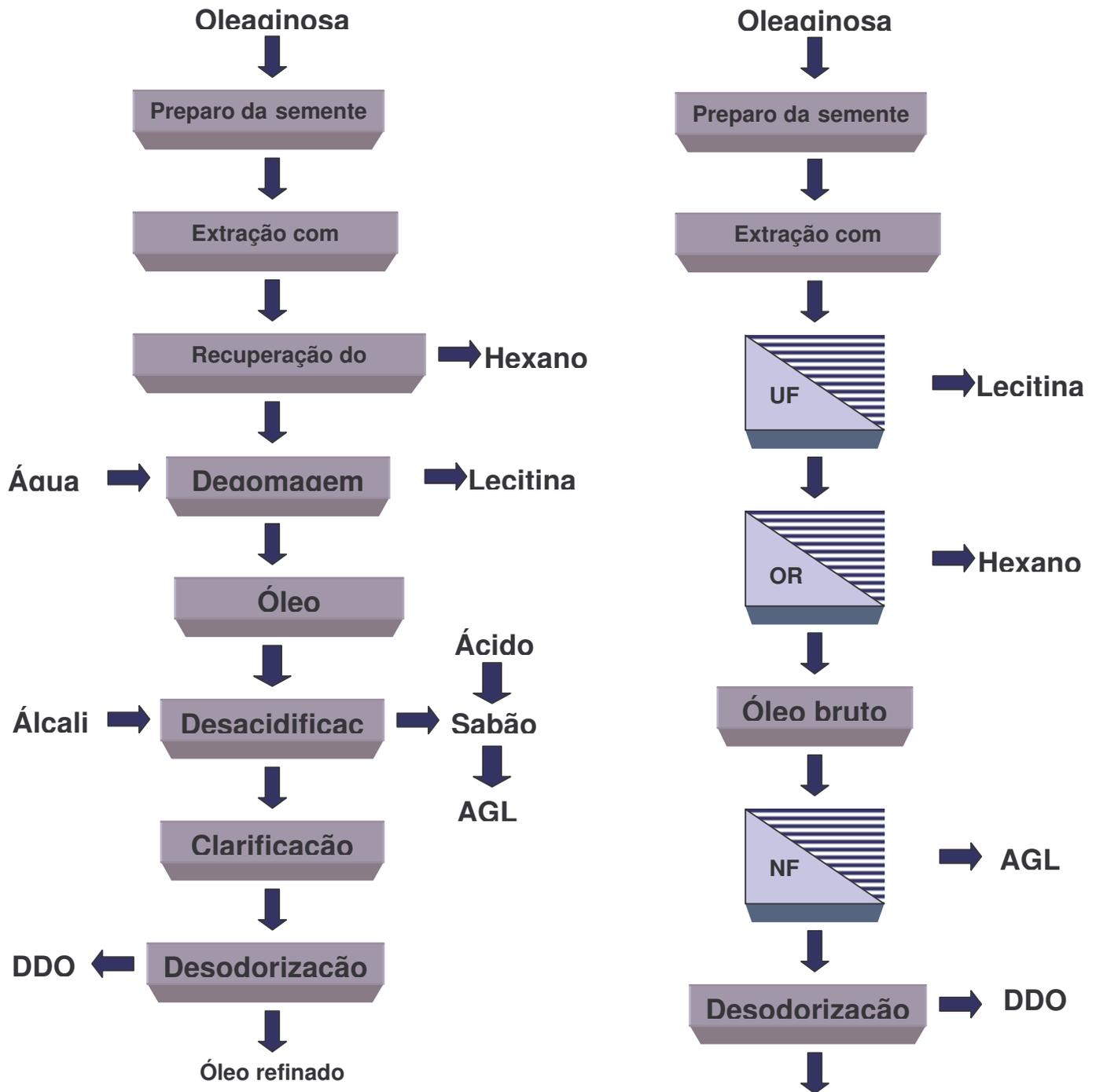


Figura 4 - Comparação entre os processos convencional e baseado na tecnologia de membranas para o refino de óleos vegetais. UF= ultrafiltração; NF = nanofiltração, OR = osmose reversa; DDO = Desodorizado de Óleo; AGL = Ácidos Graxos Livres. Fonte: CHERYAN (1998)

- **Degomagem**

Segundo Subramanian e Nakajima (1997), é difícil separar triacilgliceróis (massa molar médio de 900 Da) e fosfolípido (massa molar 800 Da) por membranas de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas molares. Entretanto os fosfolípidos tendem a formar micelas em meio não-polar de hexano ou óleo. “Micelle enhanced ultrafiltration” (MEUF) é uma técnica recentemente descoberta em membranas em que se emprega agentes surfactantes. Os fosfolípidos são removidos do fluxo de alimentação por criar um complexo maior que não pode passar através dos poros das membranas.

Segundo Pardun (1988) micela é a associação de moléculas anfóteras que se agregam. A formação da micela dá-se acima de uma determinada concentração de monômeros denominada concentração crítica da micela (CMC). O seu tamanho é definido de acordo com sua massa molar e entende-se ainda que está relacionada com a massa molar dos fosfolípidos e com o número de monômeros utilizados para formá-la.

A Tabela 8 representa a influência da polaridade do solvente sobre a micela de fosfolípidos.

Tabela 8 – Influência de polaridade do solvente sobre a micela de fosfolípido.

Solvente	Constante Dielétrica (D*)	Massa molar da micela (Da)	Nº de monômeros por micela
Fosfatidilcolina (PC) de ovos - Massa molar = 770 Da			
Metanol	33	2300	3
Etanol 93,4%	29	770	1
Etanol anidro	24	7100	9
Butanol	18	18000	24
Hexanol	13	22000	28
Benzeno	2	61600	80
1,2Dipalmitoil-Sn-PC – Massa molar = 734			
Metanol	33	734	1
Etanol	24	734	1
Metanol 79,7 em benzeno	21	734	1

*D = Debye; Da = Daltons

Fonte: PARDUN (1988).

O hexano não está tabelado, mas apresenta constante dielétrica de 1,88D (RYDBERG; MUSIKAS; CHOPPIN, 1992), ou seja, este valor situa-se próximo ao do benzeno, caracterizando formação de uma micela com número de monômeros em alto nível de agregação

A estrutura de um fosfolípido com ambas as terminações hidrofóbica e hidrofílica e tipos de micelas obtidos em misturas aquosas e não aquosas são ilustradas nas figuras 5 e 6 (LIN et al., 1997).



Figura 5 – Tipos de micela: (a) Micela em meio aquoso e (b) Micela inversa, em meio não aquoso.

Iwama (1989) avaliou uma membrana de poliamida de ultrafiltração tubular de massa molar média de corte 20 kDa (NTU4200, Nitto Denko) para degomagem de óleo de soja em hexano. Durante a degomagem por batelada em planta piloto, com uma redução de volume de 80 vezes, o fluxo permeado da mistura óleo-hexano variou de 6 a 60 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, a 50 °C e uma pressão de transmembrana de 4 bar. A concentração de fosfolípido no permeado variou de 10 a 50 mg/L. Para condições ótimas de produção de óleo permeado, a concentração ótima do óleo foi de 25 a 30%(v/v), temperatura de 40 a 50 °C, pressão de 3 a 6 bar e fluxo do óleo permeado de 13 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. O autor conclui que a degomagem por membranas tem potencial de fornecer um óleo de qualidade igual ou superior ao processo de degomagem convencional.

Koseoglu; Rhee; Lusas (1989) avaliaram misturas solvente-óleo (25% óleo) em 4 repetições em célula teste de 400 mL, à temperatura ambiente e pressão de 2,5 a 70 bar. Foram avaliadas membranas de polissulfona, poliamida aromática e polímero fluorado, com massa molar média de corte de 500 a 30.000 Da. A limpeza foi realizada com hexano. Somente 5 de 15 membranas de ultrafiltração testadas foram estáveis ao hexano, mas os resultados foram satisfatórios: o fluxo variou de 42,4 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a 9,36 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e houve remoção quase completa de fosfolípidios. Segundo o autor, as diferenças observadas na seletividade podem resultar da diferença na composição da membrana e cargas dos fosfolípidios, que

podem causar interações fracas ou fortes com outras impurezas. O autor também sugere que a massa molar média de corte para separar micelas de fosfolipídios, não pode ser maior que 10 000Da.

Segundo Subramanian e Nakajima (1997), o uso de membranas para degomagem parece ser mais apropriado com óleo bruto (sem diluição em solvente orgânico) do que com miscela-óleo-hexano. Os autores verificaram a degomagem de óleos de soja e canola em testes de célula de membranas poliméricas, com silicone como camada ativa e polissulfona e poliimida como camadas suporte (membranas hidrofóbicas). Com alimentação inicial de 100g de óleo bruto, as condições do teste foram as seguintes: temperatura de 40°C, pressão de 3 bar e agitação de 800 rpm. A redução de gomas foi de 99,7%, ou seja, muito maior que a degomagem convencional com água, pois as membranas permitem a remoção de gomas hidratáveis e não hidratáveis. Entretanto o fluxo do permeado deve ser melhorado significativamente para adoção industrial.

Subramanian e outros (1999) avaliaram a adição de surfactantes no processo de degomagem por membranas com óleo de soja e canola. Utilizando-se uma membrana de polietileno (30µm de espessura), adição de 4% de lecitina e 1% de água, obtiveram uma redução de fosfolipídios na faixa de 85,8 – 92,8% e 66,4 – 83,2% para óleo de soja e canola, respectivamente. A baixa redução de fosfolipídios no óleo de canola, comparada com o óleo de soja, deve-se provavelmente à presença de maiores quantidades de sais não hidratáveis como cálcio e magnésio. Verificou-se que, no processamento com membranas, a quantidade de fosfolipídios rapidamente hidratáveis é aumentada pela adição de lecitina antes da hidratação resultando, posteriormente, em uma maior redução de fosfolipídios sem o uso de qualquer outro eletrólito.

Hasegawa (2000) processou óleo de milho bruto (teor de fósforo de 325 mg.kg⁻¹) em escala laboratorial, através de membranas de microfiltração (polipropileno, 0,036m² de área de membrana e tamanho médio de poro de 0,2µm) e ultrafiltração polifluoreto de vinilideno (PVDF), massa molecular de corte de 150000Da e 0,018m² de área) sem adição de solventes orgânicos. Verificou-se que no sistema combinado de micro e ultrafiltração houve separação de fosfolipídios em até 78% e redução de unidades de vermelho da cor do óleo. Os fluxos foram da ordem de 24 e 4 L/m²h para microfiltração e ultrafiltração, respectivamente.

Koris e Vatai (2002) realizaram degomagem de óleo de soja e girassol, sem nenhum pré-tratamento, utilizando membrana polimérica com massa molar média de corte de 15kDa e área de superfície de 100 cm². As filtrações foram realizadas em escala laboratorial, com temperatura entre 40 – 60 °C, pressão entre 2 e 5 bar e vazões de 0,3 – 0,4 m³/h. Alcançou-se uma retenção constante de fosfolipídios de 70 a 77%, a 5 bar, 60 °C e 0,3 m³/h, para os dois óleos analisados.

Moura (2002) utilizou membrana de polietersulfona (PES) em escala laboratorial, na degomagem de óleo de soja. A membrana foi preparada em laboratório pelo processo de inversão de fase, apresentando ponto de corte de aproximadamente 70kDa. Realizou-se ultrafiltração de óleo de soja bruto e da miscela 25% p/p (óleo/hexano) em célula de filtração perpendicular com agitação e pressurização com N₂. Óleos de soja com baixos e altos teores de fosfolipídios foram avaliados sob diferentes condições operacionais, a 50 °C. A redução de fosfolipídios para o óleo de soja bruto (10,55 L.m⁻².h⁻¹) e miscela (67,38 L.m⁻².h⁻¹) variou entre 56% e 84%, respectivamente, e 90% para a miscela duplamente ultrafiltrada. Os resultados sugerem que a membrana testada pode ser utilizada para produzir um óleo comestível de qualidade “premium”.

Pagliari e outros (2003b) reportaram o uso de membranas de PVDF na degomagem de óleo bruto (soja e girassol) e hexano (25% m/m), preparadas a partir do método de inversão de fases. A membrana utilizada foi caracterizada por massa molar de corte de 6000 Da e tamanho médio de poro de 27,2 Å. Os ensaios foram realizados em células de 300 mL, com agitação constante de 750 rpm. A pressão transmembrana e a temperatura de operação variaram entre 2 e 6 bar e 30 – 50 °C, respectivamente. Em todas as condições estudadas os coeficientes de retenção de fosfolipídios foram superiores a 95 %, indicando alta permeo-seletividade da membrana sintetizada. Os fluxos de permeado variam entre 17,7 e 42,2 l.m⁻².h⁻¹ para a soja e 18,9 e 80,0 l.m⁻².h⁻¹ para o girassol.

- **Recuperação de solvente**

Razões econômicas, ambientais e de segurança fazem da recuperação do solvente uma das etapas mais críticas no processamento de óleos comestíveis. Estima-se que cerca de 2,1.10¹² KJ/ano podem ser economizados através de um sistema baseado na separação por membranas (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS,1990).

A aplicação da tecnologia de membranas para separação óleo/solvente na miscela pode ser efetuada logo após a extração do óleo, resultando na obtenção do óleo bruto para posterior refino. Nesse sentido, Koseoglu e Engalgau (1990), propõem um processo combinado para a recuperação do hexano, aliando a utilização de membranas e a destilação convencional. O emprego da nanofiltração forneceria uma corrente rica em hexano, que seria enviada ao extrator de óleo, além de uma corrente rica em óleo, que poderia ser processada por destilação para recuperação do hexano restante. De acordo com esquema proposto por Raman; Cheryan; Rajagopalan (1996), após a nanofiltração da miscela em membrana compatível, o permeado, contendo principalmente hexano, passaria ao

reciclo. O retentado poderia ser enviado para um segundo estágio de nanofiltração, visando maximizar a recuperação do óleo.

Alternativamente, a recuperação do solvente através de membranas pode ser realizada após a degomagem da miscela pelo processo de ultrafiltração, de forma que seja obtido óleo degomado isento de hexano. Segundo Snape e Nakajima (1996), a miscela óleo/hexano, previamente degomada a partir da ultrafiltração, poderia ser alimentada em um processo de nanofiltração, visando a recuperação máxima do solvente, sendo o restante separado através de destilação.

Membranas de osmose reversa 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 retenção do óleo (KOSEOGLU E ENGELGAU, 1990).

A viabilidade da separação do óleo e hexano através do uso de membranas ocorre devido à suas características e propriedades. Triacilgliceróis possuem massa molar aproximada de 900 g/mol, enquanto o massa molar do hexano é de 86 g/mol. Os tamanhos moleculares dos triacilgliceróis em meio de hexano e do próprio hexano são estimados em 16,2 e 7,5 Å, respectivamente. Além disso, a difusividade do hexano é superior à difusividade do óleo de soja e a razão entre elas torna-se maior com a redução do tamanho de poro (WU; LEE, 1999).

Geng; Lin; Tam (2002) investigaram a separação do solvente em miscela de óleo de soja bruto/hexano (30% v/v). Foram utilizadas membranas cerâmicas comerciais com diferente massa molar média de corte (1kDa, 3kDa e 5kDa). A membrana massa molar média de corte igual a 1kDa forneceu resultados satisfatórios, com retenção de 70% de óleo, embora com baixos fluxos de permeado. Os autores sugerem que maiores fluxos podem ser alcançados a partir

da aplicação de maior pressão transmembrana, porém não informam a pressão utilizada.

Pagliari e outros (2003a) avaliaram a recuperação de solvente em misturas de óleo degomado de girassol/hexano com concentrações compreendidas entre 25 – 45% (p/p) de óleo. As membranas, sintetizadas a partir de PVDF e preparadas pelo processo de inversão de fases, foram avaliadas em relação a seus fluxos e seletividade frente ao óleo. Os ensaios foram realizados em célula de 400 mL, com área efetiva da membrana igual a $31,66 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ e agitação de 750 rpm. A melhor separação foi alcançada a pressões entre 4 e 6 bar, temperatura de 50 °C e 25% de óleo na mistura, correspondendo a um fluxo de 30 L/m²h, em que obteve-se 17% de óleo no permeado, com retenções de 30 a 33 %.

- **Remoção de pigmentos**

O alto custo de terra de branqueamento, associado com perdas de óleo e subsequente problemas de descarte da terra, tem levado a um interesse na aplicação de tecnologia de membranas para substituir o processo de branqueamento tradicional (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Redy e Nakajima (1996) verificaram em testes de célula de membranas a remoção de clorofila e β -caroteno de óleo de girassol e soja. Membranas de microfiltração de polietileno (0,03 μm) apresentaram baixo nível de redução de clorofila (<4%) em contraposição à membranas de poliamida que levaram a 95% redução. Baixos níveis de fluxo de permeado (0,1 a 0,2 kg.m⁻²h⁻¹) foram melhorados (200 vezes) com adição de hexano (50%), com perda de redução de clorofila (70%).

Experimentos para performance de cor em célula de ultrafiltração de 400 mL com misturas de óleo-hexano (25% óleo) foram realizados por Koseoglu; Rhee; Lusas (1989). As leituras de cor do permeado para clorofila e β -caroteno foram reduzidas em média para 10% para os óleos bruto de girassol, soja, canola e amendoim. De quinze membranas, somente cinco foram estáveis ao hexano, mas sua identidade não foi revelada por razões comerciais.

Como os materiais utilizados para elaboração de membranas podem ser susceptíveis à adsorção de pigmentos, esta avaliação deve ser efetivada após exaustivo uso das membranas para que os resultados sejam validados.

- **Separação de ácidos graxos**

A separação de ácidos graxos é factível na faixa de nanofiltração.

Kumar e Browmickd (1996) realizaram em um teste de planta piloto, nanofiltração de mistura de ácidos graxos, óleo e álcool através de membranas de acetato de celulose, polissulfona e poliamida. Obtiveram um fluxo de 67,36 L/m²h, à pressão de 7 bar os seguintes resultados: 86,82% de ácidos graxos livres no permeado e 61,71% de ácidos graxos livres no retentado. Segundo os autores, a melhor separação dos triacilgliceróis de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas, porque são membranas menos hidrofílicas e ocorre menor compactação.

Raman; Cheryan; Rajagopalan (1996) analisaram a desacidificação de óleo de soja na presença de solvente após a filtração através de membranas de nanofiltração. Obteve-se um fluxo na ordem de 25 Lm⁻²h⁻¹ e retenção acima de 90% em ácidos graxos. Os elementos-chave deste processo foram: solvente com alta taxa de extração de ácidos graxos livres e baixa taxa de extração para triacilgliceróis e uma membrana estável ao solvente. Utilizando-se de um sistema

modelo foi possível reduzir a acidez a níveis de ácidos graxos livres de 0,04% em ácido oléico.

Kale; Katikaneni; Cheryan (1999), reportaram a desacidificação de óleo bruto de arroz através de nanofiltração. A concentração de ácidos graxos livres foi reduzida de 16,5 % para 3,7 % através da extração com metanol, na proporção de 1,8:1 metanol/óleo (massa) e foi recuperada por nanofiltração utilizando-se membranas comerciais (Osmonics, Film Tec). Segundo os autores, 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% de ácidos graxos livres e que podem ser reciclados para uma outra extração de ácidos graxos.

Koike e outros (2002), avaliaram diferentes tipos de membranas poliméricas comerciais (série NTGS – Nitto Denko, Japão) quanto à suas capacidades de separação de ácidos graxos livres. Utilizou-se óleo de girassol alto oléico anteriormente submetido à hidrólise enzimática, diluído em hexano ou etanol. Os ensaios foram realizados em célula com capacidade de 100 mL, a 30°C e 40 bar. O melhor resultado foi obtido com membrana composta silicone/poliamida, para misturas óleo/hexano, em que a retenção de ácidos graxos livres foi de 70,2 %.

O processamento de óleos vegetais utilizando a tecnologia de membranas nas etapas de degomagem da miscela, recuperação do solvente, desacidificação e remoção de pigmentos, apresenta-se como uma forte e promissora tecnologia alternativa ao processo convencional de refino, uma vez que se caracteriza por condições brandas de processamento, menor consumo energético sem uso de produtos químicos, redução de efluentes e retenção de nutrientes desejáveis

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 1980.

BUCHOLD, H. **EnzyMax** – A State of the Art Degumming Process and its Application in the Oil Industry. 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.

CAMPESTRE. Disponível em: < www.campestre.ind.br/pg26html > Acesso em 31 out. 2003.

CARDELLI, D.A.; CRAPISTE, G.H. Hexane sorption in oilseed meals. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.73, n.12, p.1657-1661, 1996.

CMOLÍK, J.; POKONNÝ. Physical refining of edible oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technology**. v.102, p.472-486, 2000.

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

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co., Illinois, 1986. 374p.

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

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

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Soja – Comparativo de área, produção e produtividade. Safras 2002/03. , Disponível em: <www.cnpso.embrapa.br/numeros/conab0203.doc > Acesso em 18 dez. 2003.

CONSTANTE, E. G. et al. Deacidification by distillation using nitrogen as stripper. Possible application to the refining of edible fats. **Grasas y Aceites**. Sevilla, v.42, n.4, p.286-292, 1991.

CULTURA DA SOJA. Soja. 2003. Disponível em : <www.agromil.com.br/origemsoja.html> Acesso em 31 out. 2003.

EMBRAPA, 2003. **A expansão da soja**. Disponível em < www.cnpso.embrapa.br > Acesso em 28 out. 2003.

ERS, 2003. **Oil Crops Situation and Outlook Yearbook**. Market and Trade Economics Division, Economic Research Service, U.S. Department of Agriculture, Disponível em: < www.usda.gov > Acesso em 31 out. 2003.

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

ERICKSON, D.R. Neutralization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.184-202, 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, p.203-217, 1995c.

GANDHI, A.P., et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**. Oxford, v.38, p.369-375, 2003.

GENG, A.; LIM, H.T.; TAN, Y. **Solvent recovery from edible oil extract using nano-filtration ceramic membranes**. In: World Conference and exhibition on oilseed and edible, industrial, and specialty oils, 2002. Istanbul, Turkey. Abstracts, p.17.

GOMES, T. C. Desodorização com nitrogênio, uma nova alternativa no refino de óleos. **Óleos e Grãos**. São Paulo, março/abril, p.39-42, 1996.

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

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J. L. & PADLEY, F.B. **The Lipid Handbook**. Second edition. Chapman & Hall, London, 1994. 722p.

GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F. B. **Lipid technologies and application**. New York: M. Dekker, 1997, 834p.

GUPTA, A. K. S. **Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration.** US Patent 4062882, 1977.

HARBERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. Aspectos gerais dos processos com membranas. In: HARBERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas.** Rio de Janeiro, cap.1, 1997.

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

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

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

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society.** Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1989.

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

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

KARLESKIND, A.; WOLFF, J.P. **Oils and Fats Manual** – A Comprehensive Treatise: properties, production and applications. v.2, Lavoisier Publishing. New York, 1996, 572p.

KESSLER, H. G. **Food Engineering and Dairy Technology**. Freising German, Publishing House Ferlag A. Kessler, 1981, 619p.

KOIKE, S. et al. Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign , v.79, n.9, p.937-942, 2002.

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

KOSEOGLU, S. S.; ENGELGAU, D. E. Membrane Applications and Research in the Edible Oil Industry An Assessment. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.4, 1990.

KOSEOGLU, S.S; LAWHON, J.T.; LUSAS, E.W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.5, p.315-322, 1990.

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

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

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

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

MODLER, W.H. Milk Processing. In: SHURYO, N.; MODLER, W. H. **Food Protein Processing Applications**, Wiley – VCH, Inc, United States of America, p.1-88, cap1, 2000.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Ed. Varela, São Paulo, 1998.

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

NAZAI, J.M.; PROCTOR, A. Soy lecithin phospholipid determination by fourier transform infrared spectroscopy and the acid digest/arseno-mobilidate method: a comparative study. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.76, n.1, 61-79, 1999.

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

NUNES, A.G. et al. Análise da cadeia produtiva da soja. Disponível em: <<http://grãosoja.sites.uol.com.br>> Acesso em: 30 out. 2003.

OSTERGAARD, B. **Applications of membrane processing in the Dairy Industry; Diarmuid MacCarthy**. In: Concentration and Drying of Foods, Elsevier Applied Science Publishers, England, 1989, p.133-145.

PAGLIERO, C.; et al. Recuperación de solvente a partir de miscelas aceite de girasol/hexano usando tecnología de membranas. In: **4 °CONGRESSO IBERO-AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS**. Florianópolis, SC, Brasil. Resumos, p.51. Editado por Petrus, J.C.C.; Porto, L.M. e Laurindo, J.B. Florianópolis, SC, 2003a.

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

PAULSON, D.J.; WILSON, R.L.; SPATZ, D.D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, Chicago, v.12, p.77-87, 1984.

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine**. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen-Mühlen-Werke, Augsburg (1988), 559p.

PARKER, P. M. **Commercial experience with Modified caustic Refining (MCR) Using TrSyl ® Silicas**. In: 84th Annual Meeting of the American Oil Chemists' society. Anaheim, California: W.R. Grace & Co. Conn, 1993, p.16.

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

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

PORTER, M.C. Ultrafiltration. In: PORTER, M.C. (Ed.) **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990.

PRAMPARO, M.; GREGORY, S. ; MATTEA, M. Immersion vs. percolation in the extraction of oil from oleaginous seeds. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.79, n.10, p.955-960, 2002.

RAGHUNADH, P.; et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.38, p.369-375, 2003.

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

REDY, K. K. & NAKAJIMA, M. Membrane decolorization of crude oil. **Int. Congr. Memb. Proc.** Yokohama, Japan. 1996. paper 894.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A. ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, elsevier Science. Cap. 2, p.7-29, 1991.

RODRIGUES, R.B. **Tecnologia para obtenção de concentrado natural de aroma e sabor de cogumelo shitake (*Lentinula edodes* Sing) por processo conjugado de ultrafiltração e osmose inversa**. Campinas, 1998. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RODRIGUES, S.R. **Caracterização de extratos de soja obtidos de grãos, farinha integral e isolado protéico visando a formulação e avaliação biológica (em coelhos) de bebida funcional à base de extrato de soja e polpa de pêssegos**. Campinas, 2003. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ROSENBERG, M. Current and future applications for membrane process in the dairy industry. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v.6, p.12-19, 1995.

RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G.R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York, Marcel Dekker, Inc. 1992, 584p.

SILVA, F.T. **Concentração de suco de laranja (*Citrus sinensis*) por Osmose inversa**. Campinas, 1995. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

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

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapessed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.74, n.8, p.971 -975, 1997.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of Vegetable Oils Using Polymeric Composite Membranes. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.38, p.41-56, 1998.

SUBRAMANIAN, R. et al. Evaluation of Surfactant- Aided Degumming of Vegetable Oils by Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, vol. 76, n.10, p.1247-1256, 1999.

SUTHERLAND, J.; FREE, M.J. A method for monitoring leakage through membranes during ultrafiltration of milk, **Journal Dairy Technology**, Austr, v.46, n.1, p.40-42, 1991.

SZUHAJ, B. F. **Lecithins**: Sources, Manufacture and Uses. The American Oil Chemists' Society, Champaing, 1989. 283p.

TEBERIKLER, L.; KOSEOGLU, S.; AKGERMAN, A. Deoling of Crude Lecithin Using Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of co-solvents. **Journal of Food Science**, Chicago, v.66, n.6, p.850-853, 2001a.

TEBERIKLER, L.; KOSEOGLU, S.; AKGERMAN, A. Selective extraction of phosphatidylcholine from lecithin by supercritical carbon dioxide/ethanol mixture. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.78 (2), 2001b.

USDA, 2003. **Foreign Agricultural Service**. Disponível em: <www.usda.gov> Acesso em 31 out. 2003.

WEIHRAUCH, J.; SON, Y. The phospholipids content of foods. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.60, n.12, p.1971-1978, 1983.

WEISS, T.J. **Food Oils and Their Uses**. S.1.: The AVI Publishing Company Inc, p.47-58, 1980

WIEDERMANN, L. & ERICKSON, D. Soybean oil: modern processing and utilization. **Inform**, Champaign, 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.

WU, Y.; WANG, T. Soybean Lecithin Fractionation and Functionality. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.80, n.4, p.319-326, 2003.

XU, X., et al. Production os Structured Lipids by Lipase-Catalysed Interesterification in a Flat Membrane Reactor. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.77, n.10, p.1035-1041, 2000.

ZANINI, J.M. Reaproveitamento de águas de lavagem das lavadoras de garrafas das indústrias de bebidas. **Engarrador Moderno**, v.36, p.8-13, 1994.

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.

CAPÍTULO 2

CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA USO COM SOLVENTES APOLARES

Artigo que será enviado para revista Journal of Membrane Science

CONDICIONAMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA USO COM SOLVENTES APOLARES

RESUMO

Óleo de soja é obtido industrialmente pela extração com hexano. Após a extração, recupera-se esse solvente por destilação, para dar continuidade às etapas que constituem o refino do óleo bruto. Poucos trabalhos têm sido realizados estudando a degomagem de óleos através da tecnologia de membranas. No caso das membranas cerâmicas o fluxo de permeado é melhor com uso de miscela (óleo-hexano) em relação ao óleo bruto. Quando se utilizam membranas cerâmicas (alumina) é necessário um condicionamento para o uso com hexano, devido a alta hidrofobicidade das mesmas. Este trabalho discute o condicionamento das membranas cerâmicas de ultrafiltração para o uso no processo de degomagem da miscela de óleo de soja bruto. O condicionamento foi realizado através de misturas líquidas de polaridade decrescente utilizando água, etanol e hexano em duas membranas cerâmicas (alumina) com 19 e 37 canais, área de permeação e diâmetro de canal de 0,20 e 0,23 m² e 3,3 e 2,0 mm, respectivamente, comprimento de 1 m e diâmetros de poros de 0,01µm. A cada 24 horas foram trocados sucessivamente os solventes de água pura para água-etanol e para etanol-hexano nas proporções: 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 e 0:100, em todas as etapas, até hexano puro. O fluxo de permeado das membranas ao final do condicionamento com água-etanol foi de 280 e 391 kg/m²h, respectivamente para membrana de 19 e 37 canais e ao final do condicionamento com hexano puro alterou para 210,5 e 365,3 kg/m²h.

1 - INTRODUÇÃO

O hexano é o solvente mais utilizado na extração de óleo de sementes oleaginosas, com ponto de ebulição próximo de 70°C. A solução de óleo no solvente é chamada de miscela e contém entre 25 e 30% em volume de óleo. Após a extração é realizada a etapa de dessolventização, geralmente por destilação, obtendo-se então óleo bruto, o qual será submetido às etapas posteriores de refino (WU E LEE, 1999; GANDHI, et al., 2003).

O uso de solventes orgânicos nas etapas de extração, purificação e processamento de produtos farmacêuticos, alimentícios, nutracêuticos e compostos de sabor tem aumentado. Porém, em quase todas as aplicações atuais da tecnologia de membrana utilizam-se sistemas aquosos (SHUKLA; CHERYAN, 2002).

Na literatura, poucos trabalhos com uso de membranas em sistemas não aquosos são apresentados devido à baixa resistência química das membranas poliméricas. Porém existem alguns exemplos de utilização de solventes orgânicos em concentrações entre 50 e 100%, sendo que a maioria deles está relacionada com membranas de nanofiltração (CHERYAN, 1998).

O estudo da tecnologia de membranas tem sido proposto em várias etapas do processo de obtenção de óleo comestível, como a degomagem, recuperação do hexano, desacidificação e branqueamento, que podem ser realizadas por ultrafiltração e nanofiltração (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Várias membranas inorgânicas produzidas a partir de metais, polímeros inorgânicos e cerâmicas foram propostas em aplicações de separação líquido-gás. O interesse em utilizar esses materiais em processos de separação aumentou com o surgimento de membranas cerâmicas devido a sua melhor qualidade,

disponibilidade comercial e menor tamanho de poro. As membranas inorgânicas apresentam propriedades físico-químicas que não são observadas em membranas orgânicas, tais como: uso em temperaturas elevadas, estabilidade estrutural, sem os problemas de inchamento ou compactação; elevada resistência a meios químicos, não estão sujeitas a ataque microbiológico, podendo ser limpas em contra-fluxo e esterilizadas com vapor ou autoclavadas (CHERYAN, 1998).

A composição química das membranas tem relevância no que se refere ao transporte de solventes orgânicos. Solventes apolares apresentam maiores fluxos em membranas de natureza hidrofóbica, notadamente as poliméricas, cujos mecanismos de separação envolvem interações polímero-solvente, solvente-soluto e soluto-polímero (BHANUSHALI et al., 2001).

As membranas minerais, por serem inertes às soluções quimicamente agressivas, podem ser utilizadas com hexano. Essas membranas são preparadas por sinterização de pós extremamente finos, geralmente zircônia ou alumina (CHERYAN, 1998). A permeação de solvente pela membrana principalmente aquelas de menor tamanho médio de poros, está diretamente relacionada com a interação química entre eles. Portanto, quando se utilizam membranas cerâmicas (alumina) é necessário um condicionamento para o uso em hexano, devido a alta hidrofiliabilidade destas membranas.

Segundo Ritcey (1992) o condicionamento geralmente se refere ao equilíbrio do solvente com o material ao qual deverá interagir. O método de condicionamento de membranas tem grande influência no efeito do fluxo do solvente, integridade da membrana e faixas de pressão a serem utilizadas. Algumas membranas que apresentam uma boa retenção às proteínas solúveis em etanol com baixas pressões (1,38 bar; 20 psi) perdem suas propriedades com pressões maiores (4,13 bar; 60 psi) se condicionadas incorretamente, e vice-versa. Portanto, o contato com solventes orgânicos reduz significativamente a

faixa de pressão a ser utilizada no processo de separação (SHUKLA; CHERYAN, 2002).

Ochoa e outros (2001), trabalhando em escala laboratorial com quatro tipos de membranas poliméricas resistentes a solventes orgânicos, realizaram um pré-tratamento nessas membranas cada 48 horas, antes da etapa de degomagem de miscela de óleo de soja. Utilizaram solventes de polaridades decrescentes (50:50 água:isopropanol; 50:50 isopropanol:hexano e hexano puro), para reduzir a ação do hexano na estrutura da membrana. Cada membrana foi testada inicialmente com solvente puro sob pressão (0,5 a 4,0 bar) e temperatura de 20 °C.

Shukla e Cheryan (2002), condicionaram 18 tipos de membranas poliméricas com solução de água e etanol em até 70%, utilizando diferentes métodos, porém sempre com etapas de 6 horas para a troca da concentração: 1 - aumento gradual de 10 em 10% da concentração de etanol, a partir de 0%, até atingir 70%; 2 - em duas etapas, diretamente de 0 para 70% de etanol; 3 - colocadas diretamente em etanol 70%; 4 – Diminuição gradual da concentração de etanol de 10 em 10%, a partir de 100% até 70%. A exposição direta ao etanol 70% teve um efeito destrutivo na maioria das membranas, assim como o método 4 (exposição a 100% de etanol). O método considerado mais eficiente foi o número 1, porque conservou melhor a integridade das membranas além de apresentar, aumento de permeabilidade.

No projeto aqui apresentado foi observado que quando houve contato direto do hexano com a membrana cerâmica, previamente hidratada, o fluxo de permeado foi zero. Portanto, com o objetivo de viabilizar o uso das membranas cerâmicas com diâmetro médio de poro 0,01µm, de 19 e 37 canais para ultrafiltração da miscela de óleo de soja bruto foi realizado um condicionamento das mesmas. Neste trabalho foram observados os fluxos de permeado durante as

etapas de condicionamento das membranas utilizando água, etanol e hexano, em diferentes proporções, durante vários dias.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2 1 Solventes

Os solventes utilizados durante o condicionamento das membranas foram: água deionizada, etanol 99% e hexano puro, ambos da marca Synth. Algumas propriedades físico-químicas desses solventes estão apresentadas na Tabela 1. Optou-se pelo etanol por apresentar polaridade intermediária entre a água e o hexano,.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água, etanol e hexano.

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

*Escala de polaridade segundo Hildebrand

Fonte: HAWLEY, 1977; COLLINS; BRAGA; BONATO 1997.

2.2 Membranas

Foram utilizadas membranas cerâmicas de alumina multicanais (19 e 37 canais) com área de permeação e diâmetro de canais de 0,20 e 0,23 m² e 3,3 e 2,0mm, respectivamente, comprimento de 1 m e diâmetro médio de poro de 0,01µm. Cada membrana foi instalada em uma unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH (Figura 1) constituída de bomba de lóbulos com deslocamento positivo com acionamento elétrico do variador de rotações, modelo R47 AM 100, pressão máxima de 6 bar; rotâmetro (400 a 5000 L/h) marca GEMÜ com escala calibrada para miscela; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; 1 termômetro ZURICH com escala de 0 a 120 °C, conjunto de válvulas borboletas sanitárias CASTINOX de diâmetro de 1”; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado e isolado, com capacidade máxima de 40 litros; banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de ± 0,1°C, marca MGW Lauda, modelo C20 e balança digital com capacidade para 20 kg e precisão de 0,005 kg, marca MARTE, modelo LC20.



Figura 1 – Unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH

2.3 Condicionamento das membranas

As membranas desse estudo, de natureza hidrofílica, foram posteriormente utilizadas na etapa de degomagem de miscela de óleo de soja (75% hexano). Entretanto, devido a maior afinidade dessas membranas por água, houve a necessidade de condicioná-las para o uso de hexano.

As membranas foram condicionadas usando o seguinte procedimento:

- 1 – O fluxo de água pura para cada membrana foi medido inicialmente, sob as condições operacionais descritas no item 2.4.
- 2 – As membranas foram imersas em água pura por 24 horas. Após esse período, nova medida de fluxo foi realizada.

3 – Em seguida, a cada 24 horas foram trocados os solventes de água pura para água-etanol e para etanol-hexano nas seguintes proporções: 100:0, 70:30, 50:50, 30:70 e 0:100, até hexano puro.

4 – Os fluxos de etanol e hexano puros também foram medidos para as membranas com solvente puro após 24 horas de contato.

As medidas de cada fluxo de permeado foram realizadas em triplicata.

2.4 Condições de medidas de fluxo

Para as determinações do fluxo de permeado utilizou-se um volume de 10 litros de solvente, sob as seguintes condições :

2.4.1 Temperatura

Devido à volatilidade do hexano, a temperatura utilizada em todas as etapas de processo foi máximo de 40 °C.

2.4.2 Pressão transmembrana (PTM)

Definida como o valor médio do gradiente de pressão entre o lado do retentado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica, no início e no fim da membrana. $PTM = (P_i + P_f)/2$, onde P_i = pressão de entrada e P_f = pressão de saída (RENNER; SALAM, 1991). Seu valor esteve entre 0,5 e 3,0 bar.

2.4.3 Velocidade tangencial

A velocidade tangencial foi fixada em 3,5 m/s, utilizando-se várias pressões transmembranas. Estes dois últimos parâmetros foram ajustados em função dos limites operacionais do sistema, estabelecidos pelo fabricante.

3 RESULTADOS

3.1 Medidas de fluxos de água antes e após acondicionamento com água – etanol (70%)

Antes de se iniciar o condicionamento das membranas, foram realizadas medidas de fluxo com água para as duas membranas, sendo que somente a membrana de 19 canais foi colocada em contato direto com hexano puro. Neste caso, o fluxo de hexano foi sempre zero, devido a baixa afinidade entre o material da membrana (cerâmica) e o hexano, o que não se observa com solventes polares como água e etanol. A membrana 37 canais permaneceu em solução de álcool-água (30:70) para que se mantivesse hidratada e livre de ataque microbiológico.

Na Figura 2 estão apresentados os valores de fluxo de permeado para água. Os valores próximos a 300 e 400 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ foram obtidos após simples permanência em água. Já os fluxos mais elevados foram encontrados, também com água, após condicionamento em água - etanol (70%), sendo que seus valores foram aumentados em cerca de 2,4 e 2,8 vezes, respectivamente para as membranas de 19 e 37 canais.

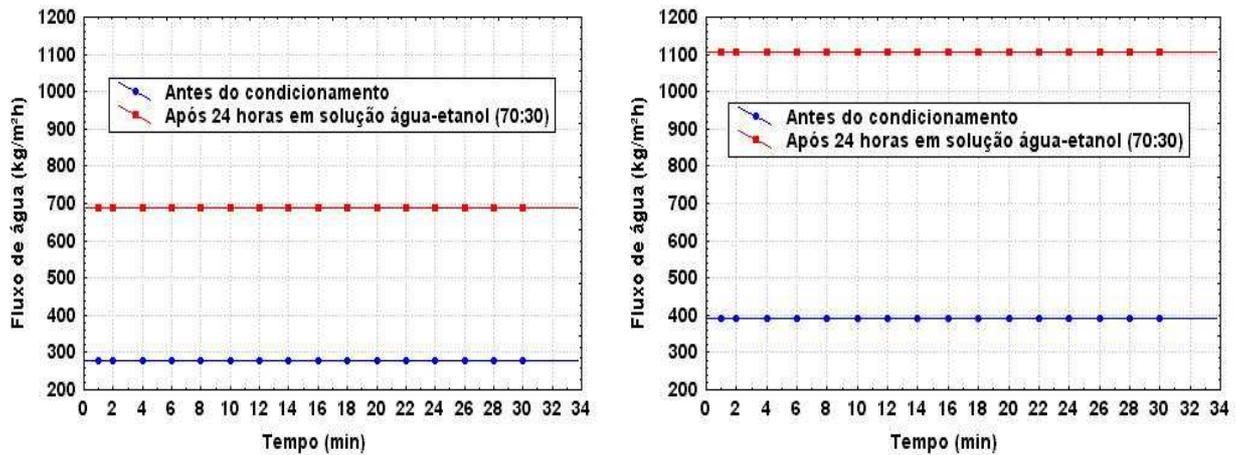


Figura 2. Fluxos de água, a 32 °C, antes e após o início do condicionamento (após hidratação por 24 horas em solução de água-etanol 70:30) com pressão transmembrana de 2,0 bar e velocidade de 3,0 e 3,5m/s, respectivamente, para as membranas de 19 e 37 canais.

As medidas de fluxo com água, a 32 °C, foram realizadas antes do condicionamento e após 24 horas de imersão em água e etanol (70:30), com pressão transmembrana de 2,0 bar e velocidade de 3,0 e 3,5m/s, respectivamente, para as membranas de 19 e 37 canais. Observou-se um aumento de aproximadamente três vezes do fluxo de água após o condicionamento com água e etanol (70:30) para as duas membranas.

De acordo com a Figura 2, é possível verificar que as medidas de fluxo de água para a membrana de 37 canais foram bem maiores que a de 19 canais, apesar de possuírem o mesmo diâmetro médio de poro (0,01µm). Os resultados parecem indicar menor resistência hidráulica da membrana de 37 canais, possivelmente devido ao material do suporte da membrana efetiva, e a diferença na velocidade tangencial, o que pode ser previsto devido a diferença entre o fluxo inicial de água entre as membranas estudadas (280 e 391 kg.m⁻²h⁻¹, respectivamente para membrana de 19 e 37 canais).

3.2 Efeito das propriedades dos solventes

A idéia de passar diretamente de água pura para hexano foi descartada devido a grande diferença de polaridade, 23,4 e 7,3, respectivamente (COLLINS; BRAGA; BONATO 1997), além de não serem solventes miscíveis. Portanto, havia a necessidade do uso de um solvente com polaridade intermediária e miscível em água e hexano. O etanol foi escolhido por ser de fácil acesso, custo relativamente baixo e ao mesmo tempo apresentar polaridade intermediária e ser miscível em água e hexano.

A Figura 3 apresenta o fluxo de permeado dos solventes mediante o aumento de pressão para a membrana de 37 canais, a 40 °C e 3,5m/s.

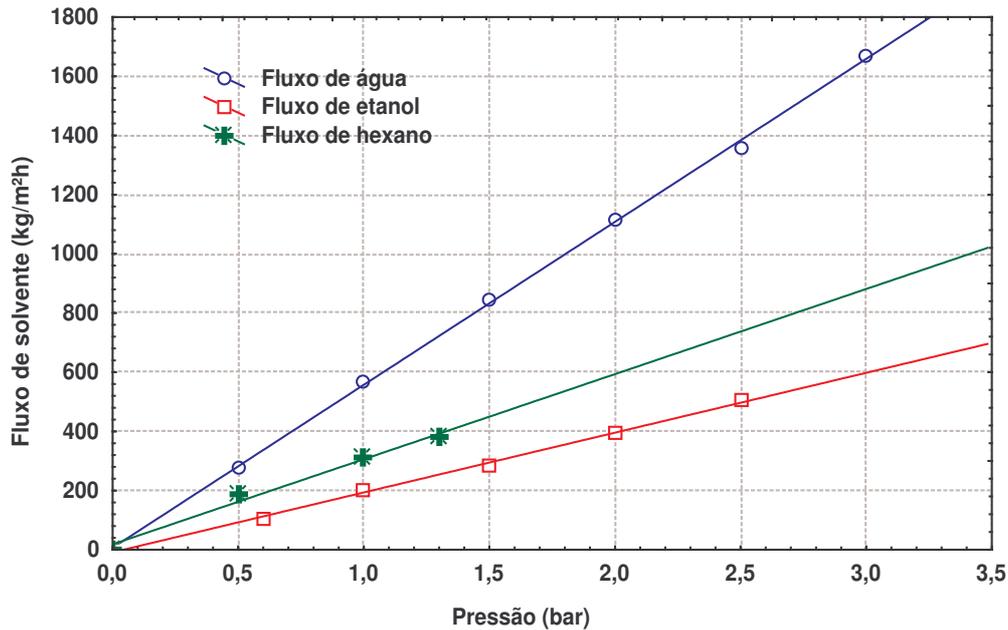


Figura 3. Comportamento dos fluxos de diferentes solventes sob o efeito da pressão para membrana de 37 canais, à temperatura de 40 °C e velocidade de 3,5m/s, após 24 horas de contato com o solvente puro no condicionamento realizado.

Foi observado um aumento linear no fluxo de permeado com o aumento da pressão para todos os solventes. O fluxo de hexano foi superior ao do etanol, o que pode ser explicado pela menor viscosidade do hexano. Machado e outros (1999) estudando os efeitos das propriedades de cinco solventes (água, metanol, etanol, n-propanol e acetona) sobre os fluxos de permeado, verificaram que a viscosidade e a tensão superficial são os parâmetros de maior influência. Com exceção da água, todos os outros solventes apresentam um considerável aumento de fluxo com a diminuição da viscosidade (IN-CHUL et. al., 2002).

Guizard; Ayrál; Julbe (2002) relataram em estudos recentes com membranas cerâmicas que a permeação de solventes orgânicos através das mesmas não obedece simplesmente a Lei de Darcy convencional, a qual normalmente é aplicada à membranas porosas. Esses autores estudaram o

potencial de filtração dos solventes orgânicos em membranas cerâmicas e compararam às membranas poliméricas. Embora seus resultados não abordem todos os solventes, destacam a complexidade das interações membrana-solvente, as quais afetam a permeabilidade dos mesmos. A rigidez da rede porosa e a ausência do fenômeno de sorção constituem a principal diferença em relação às membranas poliméricas. Conseqüentemente, teorias sobre solvatação, forças estruturais e de hidratação relacionadas à superfícies sólidas são aplicadas à membranas cerâmicas microporosas.

A obtenção de fluxos de hexano diferente de zero após o condicionamento, pode ser explicada através da interação gradativa entre o solvente e o material da membrana, ou seja, algumas moléculas de hexano preencheram espaços vazios entre os poros da membrana, este processo é geralmente conhecido como solvatação. Se o solvente fosse água seria uma hidratação (RUSSEL, 1982). É claro que a interação entre as moléculas do hexano com o material da membrana é muito pequena, por isso o fluxo é menor que o da água.

O condicionamento melhora a molhabilidade da membrana com o solvente de interesse. Nesse caso, ocorreu a substituição da película aquosa pelo hexano.

O efeito da polaridade dos solventes foi confirmado em alguns estudos (MACHADO; HASSON; SEMIAT, 1999, MACHADO; HASSON; SEMIAT, 2000) onde também mostram que a interação entre a membrana e o solvente levam à diminuição da hidrofiliçidade e hidrofobicidade da membrana.

Na Tabela 2 são apresentadas as medidas de fluxo de água, etanol e hexano para as membranas de 19 e 37 canais

Tabela 2. Medidas de fluxo de água, etanol e hexano para as membranas de 19 e 37 canais, após 24h de contato com o solvente puro no condicionamento realizado

Solvente	Membrana (canais)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Fluxo (Kg/m² h)
Água	19	2,0	32	3,0	280,0
	37	2,0	32	3,5	391,0
Álcool	19	1,0	38	3,5	190,5
	37	1,0	40	3,5	199,4
Hexano	19	1,0	40	3,5	210,5
	37	1,0	40	3,5	300,3

Todas as medidas de fluxo de solventes para membrana de 19 canais foram inferiores às obtidas para a membrana de 37 canais, pois como já discutido anteriormente, esta membrana parece indicar menor resistência hidráulica.

4 CONCLUSÕES

O condicionamento das membranas cerâmicas com o uso de solventes polares (água e álcool) e apolares (hexano) mostrou-se eficiente, pois este procedimento permitiu a obtenção de fluxo de hexano, 210,5 e 300,3 kg.m⁻².h⁻¹, respectivamente para membranas de 19 e 37 canais, diminuindo a hidrofobicidade das mesmas.

O condicionamento melhora a molhabilidade da membrana com o solvente de interesse formando uma película estável.

O aumento da pressão nas membranas cerâmicas utilizadas neste estudo provoca um maior aumento de fluxo para água e hexano do que para o álcool.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHANUSHALI, D. *et al.* Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling. **Journal of Membrane Science**. v.189, p.1-21, 2001.

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

COLIINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Editora da Unicamp, Campinas-SP, 1997, 279p.

GANDHI, A.P., *et al.* Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.369-375, 2003.

GUIZARD, C.; AYRAL, A. ; JULBE, A. Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes. **Desalination**, Amsterdam, 147, p.275-280, 2002.
(2002)

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

IN-CHUL, K. *et al.* Phospholipids separation (degumming) from crude vegetable oil by polyimide ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**. v.205, p.113-123, 2002.

MACAHADO, D.R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part I: investigation of

parameters affecting solvent flux. **Journal of Membrane Science**, v. 163 , p. 93 – 102, 1999.

MACAHADO, D.R.; HASSON, D.; SEMIAT, R. Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes. Part II: investigation of parameters affecting solvent flux. **Journal of Membrane Science**, v. 166 , p. 63 – 69, 2000.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A. ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, elsevier Science. Cap. 2, p.7-29, 1991.

RITCEY, G.M. Development of Industrial Solvent Extraction Process. In: RYDBERG, J.; CLAUDE, M.; CHOPPIN, G.R. **Principles and Practices of Solvent Extraction**. Marcel Dekker, Inc: New York, p.449-510, 1992

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

SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol–water solutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**, v. 198, p. 75 – 85, 2002.

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

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.

CAPÍTULO 3

ULTRAFILTRAÇÃO DE MISCELA DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA PILOTO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO E PRESSÃO TRANSMEMBRANA

Artigo que será enviado para revista Journal of Membrane Science

ULTRAFILTRAÇÃO DE MISCELA DE ÓLEO DE SOJA EM ESCALA PILOTO: EFEITO DO TEOR DE FÓSFORO E PRESSÃO TRANSMEMBRANA

RESUMO

Quando se utiliza o processo de refino clássico, o óleo bruto é degomado por adição de água ou ácido fosfórico com objetivo de separar fosfolipídios, os quais estão presentes em óleos vegetais brutos em até 2%. Os fosfolipídios agem como surfactantes naturais e tendem a formar micelas em meio apolar de hexano. As micelas assim formadas podem ter uma massa molar de 20.000 Daltons ou mais, facilitando a separação por ultrafiltração. O objetivo deste trabalho foi estudar o uso da ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto (32% de óleo m/m), em escala piloto, como alternativa à degomagem clássica utilizando duas membranas cerâmicas em alumina, com diâmetro de poro de 0,01 μ m, de 19 e 37 canais e avaliar o efeito das variáveis independentes, pressão transmembrana e do teor de fósforo na alimentação (331-1017 mg.kg⁻¹), sobre fluxo de permeado e na retenção de fosfolipídios. Foi estabelecido um planejamento experimental fatorial 2² completo, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, para cada membrana. O teor de fósforo na alimentação não exerceu efeito considerável no percentual de retenção dos fosfolipídios, entretanto apresentou efeito negativo sobre o fluxo de permeado nas duas membranas. Valores maiores de pressão transmembrana (1,4 e 2,0 bar) favoreceram o aumento de fluxo de permeado e de retenção de fosfolipídios para a membrana de 19 canais, enquanto que, para a membrana de 37 canais, ocorreu um efeito positivo somente na retenção.

1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais brutos são constituídos por mais de 95% de triacilgliceróis e por compostos minoritários como fosfolipídios, esteróis, pigmentos, carboidratos, proteínas, ácidos graxos livres, matéria insaponificável, tocoferóis e seus produtos de degradação. Estas substâncias podem conferir sabor e cor indesejáveis, podendo ocasionar uma redução na estabilidade do óleo, tornando-se necessário submeter o óleo bruto a um processo de refino para que o mesmo adquira características desejáveis (hoffman, 1989; Lin; Rhee; Koseoglu, 1997).

A aparente dificuldade de se separar triacilgliceróis (massa molar média de 900 Da) e fosfolipídios (massa molar média de 800 Da) por membrana de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas molares é superada pela tendência dos fosfolipídios à formação de micela em meio apolar de hexano ou óleo. Os fosfolipídios são então retidos pela membrana no lado da alimentação devido à formação de um complexo maior (micela) que não passa através dos poros das membranas de ultrafiltração (Subramanian e Nakajima, 1997). A formação da micela dá-se acima de uma determinada concentração de monômeros denominada concentração crítica da micela (CMC). O seu tamanho é definido de acordo com sua massa molar e entende-se ainda que está relacionada com a massa molar dos fosfolipídios e com o número de monômeros utilizados para formá-la (Pardun, 1988)

Fosfolipídios representam de 1,1 a 3,2% do total de lipídios do óleo de soja (Erickson, 1995), sendo excelentes emulsificantes. Sua retirada é necessária para diminuição da perda de óleo neutro durante o processo de neutralização e a presença desses fosfolipídios afeta a cor do óleo durante a desodorização. A remoção de fosfolipídios resulta na subsequente remoção de ferro e cobre e melhora a estabilidade oxidativa do óleo (Nazai e Proctor, 1999).

A estrutura de um fosfolipídio com ambas as terminações hidrofóbica e hidrofílica

e tipos de micelas obtidos em misturas aquosas e não aquosas são ilustradas na Figura 1 (Lin; Rhee; Koseoglu, 1997). As micelas formadas podem ter uma massa molar aparente de 20.000 Daltons ou mais, o que facilita a sua separação por ultrafiltração (Gupta, 1977).

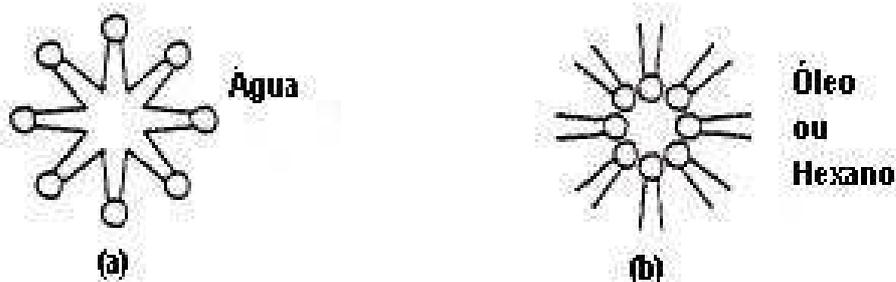


Figura 1 – Tipos de micela: (a) Micela em meio aquoso e (b) Micela inversa, em meio não aquoso.

Iwama (1989) avaliou uma membrana de poliamida de ultrafiltração tubular de massa molar de corte de 20 kDa (NTU4200, Nitto Denko) para degomagem de óleo de soja em hexano. Durante a degomagem em batelada em planta piloto, com uma redução de volume de 80 vezes, o fluxo de permeado da mistura óleo-hexano variou de 6 a 60 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, à temperatura de 50 °C, pressão de transmembrana de 4 bar e a concentração de fosfolípido no permeado variou de 10 a 50 mg/L. Para condições ótimas de qualidade de permeado, a concentração ótima da miscela foi de 25 a 30%(v/v), temperatura de 40 a 50 °C, pressão de 3 a 6 bar e fluxo do óleo permeado de 13 $\text{kg/m}^2\text{h}$. O autor conclui que a degomagem por membranas tem potencial de fornecer um óleo de qualidade igual ou superior ao processo de degomagem convencional.

Koseoglu; Rhee; Lusas (1989) avaliaram misturas de miscelas (25% óleo) em 4 repetições em célula teste de 400 mL, à temperatura ambiente e pressão de 2,5 a 70 bar. Foram utilizadas membranas de polissulfona, poliamida aromática e polímero fluorado, com massa molar média de corte variando entre 0,5 a 30 kDa.

Para um lote de 15 membranas de ultrafiltração somente 5 delas apresentaram estabilidade ao hexano e resultados satisfatórios de fluxos de permeado com valores entre 9,4 e 42,4 L/m²h, com retenção quase completa de fosfolipídios. A limpeza das membranas foi realizada com hexano

Wu e Lee (1999) avaliaram membranas cerâmicas em disco para ultrafiltração de miscela de óleo de soja/hexano (33 % de óleo) no processo de separação de óleo e hexano. A filtração tangencial foi realizada com um disco de membrana com diâmetro de poros de 0,02 µm e espessura aproximada de 0,1 µm. As melhores condições de separação encontradas foram com pressão transmembrana igual a 4 bar e velocidade de agitação de 120 rpm. A concentração do óleo de soja decresceu de 33 % na alimentação para 27 % no permeado isto é, cerca de 20 % de retenção. Os autores não estudaram a retenção de fósforo pela membrana.

Koris e Vatai (2002) realizaram degomagem de óleo de soja e girassol sem nenhum pré-tratamento, utilizando membrana polimérica com massa molar de corte de 15kDa e área de permeação de 100 cm². As filtrações foram realizadas em escala laboratorial, com temperatura entre 40 e 60 °C, pressão entre 2 e 5 bar e vazões de 0,3 a 0,4 m³/h. Alcançou-se uma retenção constante de fosfolipídios (70 a 77%) a 5 bar, temperatura de 60 °C e 0,3 m³/h, para os dois óleos analisados.

Alicieo e outros (2002) avaliaram a influência da temperatura e da pressão transmembrana no fluxo de permeado de óleo de soja bruto, através de membrana cerâmica tubular (0,01µm) e membrana de polissulfona “hollow fiber” (100 kDa). Os valores de temperatura e pressão foram 50, 60 e 70°C e 3, 4,5 e 6 bar para membrana cerâmica; 50, 60 e 70°C e 0,7 e 1,4 bar, para membrana de polissulfona. O fluxo de permeado aumentou com a pressão para membrana cerâmica, mas permaneceu o mesmo com variação de temperatura. Para

membrana polissulfona o fluxo aumentou com o aumento da pressão e da temperatura. A membrana cerâmica apresentou maior retenção que a de polissulfona. O fluxo de permeado para membrana cerâmica foi menor que para membrana de polissulfona. O melhor fluxo para membrana cerâmica foi de 4,16 kg/m²h, a 50 °C e 6,0 bar e para membrana polissulfona 11,58 kg/m²h, a 70 °C e 1,5 bar.

Moura (2002) degomou óleo de soja utilizando membrana de polietersulfona (PES), preparada em laboratório pelo processo de inversão de fase, apresentando ponto de corte de aproximadamente 70kDa. Foi realizada a ultrafiltração do óleo de soja bruto e da miscela (óleo/hexano) em célula de filtração perpendicular com agitação e pressurização com N₂. Óleos de soja com baixos e altos teores de fosfolipídios foram avaliados sob diferentes condições operacionais, à temperatura de 50 °C. A retenção de fosfolipídios para o óleo de soja bruto e miscela variou entre 56 % e 84 %, respectivamente, e 90 % para a miscela duplamente ultrafiltrada. Os valores de fluxo variaram entre 8,98 e 10,55 L/m²h. Os resultados sugerem que a membrana testada pode ser utilizada para produzir um óleo comestível de qualidade “premium”.

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

Apesar de reduzida quantidade, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre degomagem da miscela de óleos vegetais está relacionada com a aplicação de membranas poliméricas, que nem sempre são resistentes a solventes orgânicos (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998; MOURA, 2002). Com relação a trabalhos realizados em escala piloto, ainda não se tem conhecimento.

O objetivo deste trabalho foi estudar o uso da ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto + hexano, em escala piloto, como alternativa à degomagem clássica utilizando duas membranas cerâmicas em alumina de 19 e 37 canais, com diâmetro de poro de 0,01 μ m e avaliar o efeito da pressão transmembrana e do teor de fósforo na alimentação sobre o fluxo de permeado e na retenção de fosfolipídios.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Para a realização da degomagem em miscela de óleo de soja bruto com diferentes teores de óleo de fósforo foram utilizados dois lotes de óleo de soja bruto com diferentes teores de fósforo (cerca de 600 e 800 mg.kg⁻¹) e óleo de soja refinado, acondicionados em latas de 16,4 kg, de origem industrial proveniente da empresa Cargill Agrícola S.A. – unidade de Mairinque. Foi utilizado hexano comercial da marca Synth para a formação de miscela e limpeza das membranas.

2.2 Membranas

Foram utilizadas duas membranas cerâmicas de alumina, multicanaís (19 e 37 canais), com as seguintes dimensões: diâmetro 25,5 mm; comprimento: 1000 mm; diâmetro de poro 0,01 μ m, área de permeação: 0,20 e 0,23 m² e diâmetro dos

canais de 3,3 e 2,0 mm, respectivamente. A membrana foi instalada em unidade piloto de ultrafiltração netzsch (Figura 2) constituída de bomba de lóbulos com deslocamento positivo com acionamento elétrico do variador de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, pressão máxima de 6 bar; rotâmetro (400 a 5000 L/h) marca Gemü com escala calibrada para miscela; 2 manômetros Zurich com escala de 0 a 10 bar; 1 termômetro Zurich com escala de 0 a 120 °C, conjunto de válvulas borboletas Castinox de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado e isolado com capacidade máxima de 40 litros; banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, marca MGW Lauda, modelo C20.



Figura 2 – Unidade piloto de ultrafiltração netzsch.

2.3 – Definição de parâmetros de processamento

2.3.1 Temperatura

Segundo Cheryan (1986), a energia de ativação para o fluxo de permeado e viscosidade são similares na região de temperatura de 20 a 50 °C, cerca de 3400 cal/mol. Devido a volatilidade do hexano, a temperatura escolhida de ultrafiltração foi de 40 °C.

2.3.2 Pressão transmembrana

Pressão transmembrana (PTM) é a média do gradiente de pressão entre o lado do retentado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica tomada como uma média aritmética, no início e no fim da membrana (parte interna). $P = (P_i + P_f)/2$, onde P_i = pressão de entrada e P_f = pressão de saída (RENNER; SALAM, 1991).

Foi possível a obtenção de valores de pressão transmembrana entre 0,6 e 2,0 bar sob velocidade fixa de 3,5 m/s, para as duas membranas. Para a pressão de 4 bar, a vazão da miscela no sistema foi de 400 L/h, correspondendo a uma velocidade muito baixa (0,68 e 0,96 m/s, respectivamente para as membranas de 19 e 37 canais).

2.3.3 Velocidade tangencial

Em função dos limites da unidade de ultrafiltração, a velocidade tangencial média foi fixada em 3,5 m/s, correspondendo aproximadamente aos valores de vazão de 2000 e 1500 L/h, para as membranas de 19 e 37 canais respectivamente.

- **Fator de concentração (Fc)**

O fator de concentração indica a redução da massa de miscela da alimentação atingida pela ultrafiltração. É calculada como a razão entre a massa inicial de miscela e a massa final de retentado: $F_c = M_A / M_R$, onde M_A = massa de miscela na alimentação e M_R = massa de miscela no retentado. Em todos os experimentos a alimentação foi concentrada 3,2 vezes, valor estabelecido de acordo com as condições do processo, ou seja, até que não se formasse vórtice no tanque de alimentação.

2.4 Degomagem da miscela

A alimentação de miscela no tanque foi sempre de 14,5 kg (correspondente a 20 L). Para a partida da corrida o tanque foi carregado com 9,9 kg de hexano necessários para a constituição da miscela de 32% (m/m), circulando pelo sistema unidade-membrana até que a temperatura atingisse 40°C através da água quente na camisa. Nesse momento, desligou-se o sistema e isolou-se a membrana através de um conjunto de válvulas (A = fechada e B = aberta), de acordo com a Figura 3. Adicionou-se a quantidade de óleo referente à formação da miscela (4,6 kg), e ligou-se o sistema para recirculação da miscela através de uma mangueira que desviou esta mistura da membrana para o tanque, até a completa homogeneização da mesma. Em seguida a vazão foi direcionada para membrana, abrindo-se a válvula A e fechando-se a válvula B, dando início à coleta do permeado em um recipiente de 20 litros sobre a balança digital semianalítica.

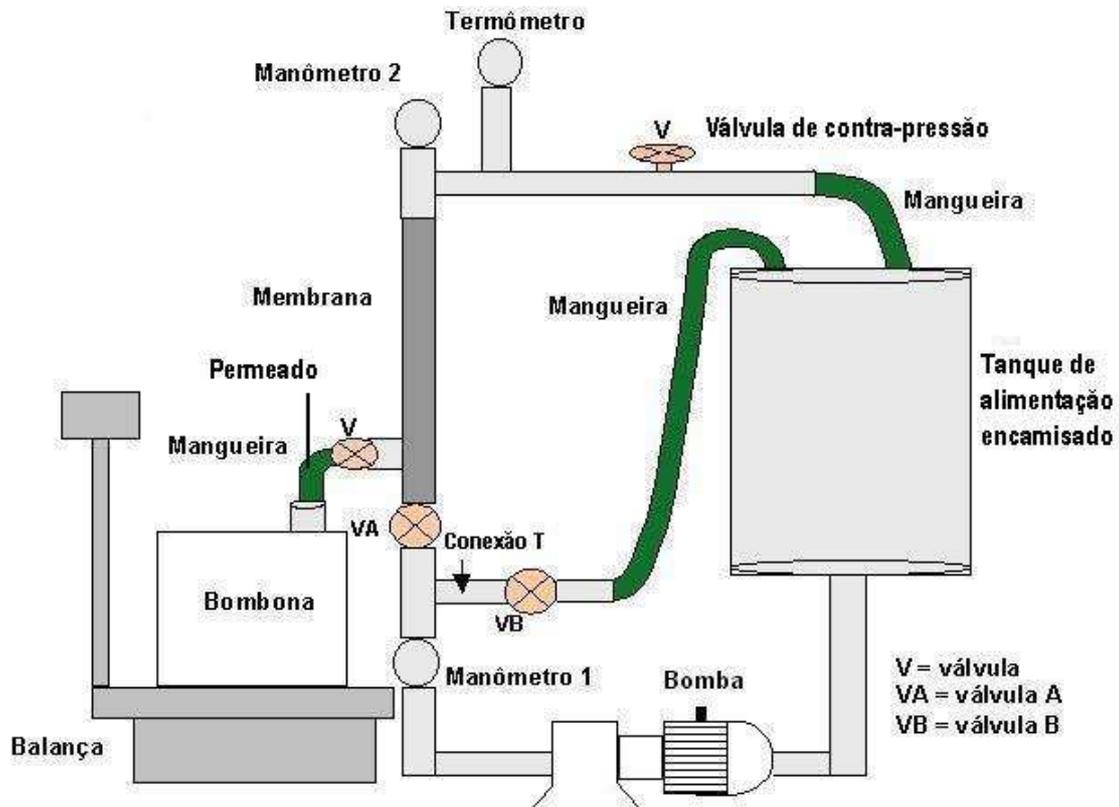


Figura 3 – Sistema de ultrafiltração detalhado.

O fluxo de permeado foi determinado pela pesagem do filtrado durante o processo, em função do tempo de duração do experimento.

2.5 Planejamento experimental

Foi estabelecido um planejamento experimental fatorial 2^2 completo do tipo composto rotacional central, com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, para cada membrana, baseado na Metodologia de Superfície de Resposta (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 1995). O teor de fósforo na alimentação e a pressão transmembrana foram as variáveis independentes estudadas no processo de degomagem por ultrafiltração de miscela do óleo de soja bruto (25% v/v),

estabelecidas em níveis codificados : $-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$. Os níveis codificados e decodificados das variáveis estão apresentados na Tabela 1. Para os níveis de pressão transmembrana, cada membrana teve o seu delineamento experimental, porém quanto aos níveis de teor de fósforo na alimentação, os valores foram iguais para as duas membranas. Devido a dificuldade de se obter um número exato para essa variável, foi estabelecida uma faixa de teor de fósforo para cada nível.

Tabela 1 – Delineamento experimental fatorial completo 2^2 , composto por 2 variáveis independentes em 2 níveis, com 3 repetições no ponto central (C), para a degomagem por ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto.

Tratamento	Níveis codificados		Níveis reais		
	P (mg.kg^{-1})	PTM (bar)	P (mg.kg^{-1})	PTM (bar)	
				19 canais	37 canais
1	-1	-1	$500 \leq P < 600$	1,2	0,7
2	+1	-1	$800 \leq P < 900$	1,2	0,7
3	-1	+1	$500 \leq P < 600$	1,8	1,3
4	+1	+1	$800 \leq P < 900$	1,8	1,3
5	$-\alpha$	0	$300 \leq P < 400$	1,5	1,0
6	$+\alpha$	0	$900 \leq P < 1000$	1,5	1,0
7	0	$-\alpha$	$400 \leq P < 600$	1,0	0,6
8	0	$+\alpha$	$400 \leq P < 600$	2,0	1,4
9	0	0	$600 \leq P < 800$	1,5	1,0
10	0	0	$600 \leq P < 800$	1,5	1,0
11	0	0	$600 \leq P < 800$	1,5	1,0

P : mg.kg^{-1} de fósforo na alimentação
 PTM: Pressão Transmembrana

Para obtenção das várias faixas de teor fósforo na alimentação, foi considerado o teor de fósforo nas dois lotes de óleo de soja bruto utilizados como descrito abaixo.

Alguns fosfolipídios formam micelas com o óleo e quando não homogeneizadas tendem a precipitar no fundo da lata. Após separar o conteúdo da lata em duas porções: sobrenadante e concentrado, as duas foram analisadas quanto ao teor de fósforo, verificando-se que a porção sobrenadante continha um teor de fósforo ao redor de 400 mg.kg⁻¹, sendo considerada o nível - α , e a outra parte mais concentrada um teor de 1000 mg.kg⁻¹.

Os dois lotes de óleo de soja bruto continham diferentes teores de fósforo. O primeiro deles, com 600 mg.kg⁻¹, foi utilizado como sendo o teor do fósforo para os pontos centrais, enquanto que o segundo lote, com 800 mg.kg⁻¹, para o nível +1. Para se obter os níveis -1 e + α , fez-se a mistura entre dois óleos com diferentes teores de fósforo, através de balanço de massa e em seguida submetidos à análise de fósforo para verificação.

2.6 Teor de fosfolipídio da matéria prima (alimentação) e permeado

O teor de fósforo foi determinado nos óleos da miscela de alimentação e dos permeados segundo o método AOCS Ca 19-86 (2002). Baixos teores de fósforo foram lidos a 830 nm conforme indicado por Antoniassi e Esteves (1995).

2.7 Cálculo do coeficiente de retenção

O coeficiente de retenção fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter, no caso, as moléculas de fosfolipídios, sob determinadas condições operacionais, sendo dada em porcentagem:

$$\%R = [(C_{al} - C_{per}) \cdot 100] / C_{al} \quad (1)$$

Onde C_{al} e C_{per} são os teores de fósforo na alimentação e no permeado a um dado fator de concentração (F_c), no caso um valor de 3,2.

2.8 Limpeza da membrana

Para que fossem utilizadas em meio apolar (óleo e hexano), as membranas foram inicialmente condicionadas em hexano. Como referência para determinação do fluxo de permeado padrão com hexano puro, utilizou-se a velocidade de 3,5 m/s, temperatura de 40 °C e pressão transmembrana de 1 e 1,3 bar, e foram encontrados os fluxos de 210,5 kg/m²h e 365,3 kg/m²h, para as membranas de 19 e 37 canais, respectivamente.

Após cada experimento as membranas foram imediatamente limpas com o mesmo solvente utilizado na formação da miscela (hexano). Inicialmente adicionou-se cerca de dez litros do solvente, sendo que, ao se ligar a unidade, os primeiros dois litros foram recolhidos separadamente, desviando-se a mangueira para fora do tanque de tal forma que arrastasse a maior parte do resíduo e não voltasse ao sistema. Para melhor funcionamento do equipamento, completou-se o volume no tanque para doze litros, os quais circularam à 40°C por no máximo 90 minutos, com velocidade tangencial máxima e pressão transmembrana mínima para os sistemas com 19 e 37 canais (5 m/s; 0,5 bar e 4,8 m/s; 0,5 bar, respectivamente), com a válvula do permeado sempre fechada. Após 60 minutos, o fluxo foi medido. Caso este valor não fosse igual ao original, repetia-se o processo de limpeza por mais 30 minutos, seguido de nova determinação de fluxo.

Todo o hexano de limpeza foi reutilizado no preparo das misturas subsequentes, onde se quantificou o teor de fósforo de 390 mg.kg⁻¹ no óleo residual (0,2% m/m). Entretanto, esse resíduo de óleo correspondeu a 5,6% do total de óleo que compôs a miscela, resultando em uma contribuição final de aproximadamente 22 mg.kg⁻¹ de fósforo, valor este que não interfere na faixa prevista para alimentação de cada experimento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição mássica (%) média de óleo e hexano

A Figura 4 apresenta o percentual médio do óleo de soja e hexano constituintes na miscela na alimentação e após a ultrafiltração no permeado e retentado de todos os experimentos realizados nas membranas cerâmicas de 19 e 37 canais.

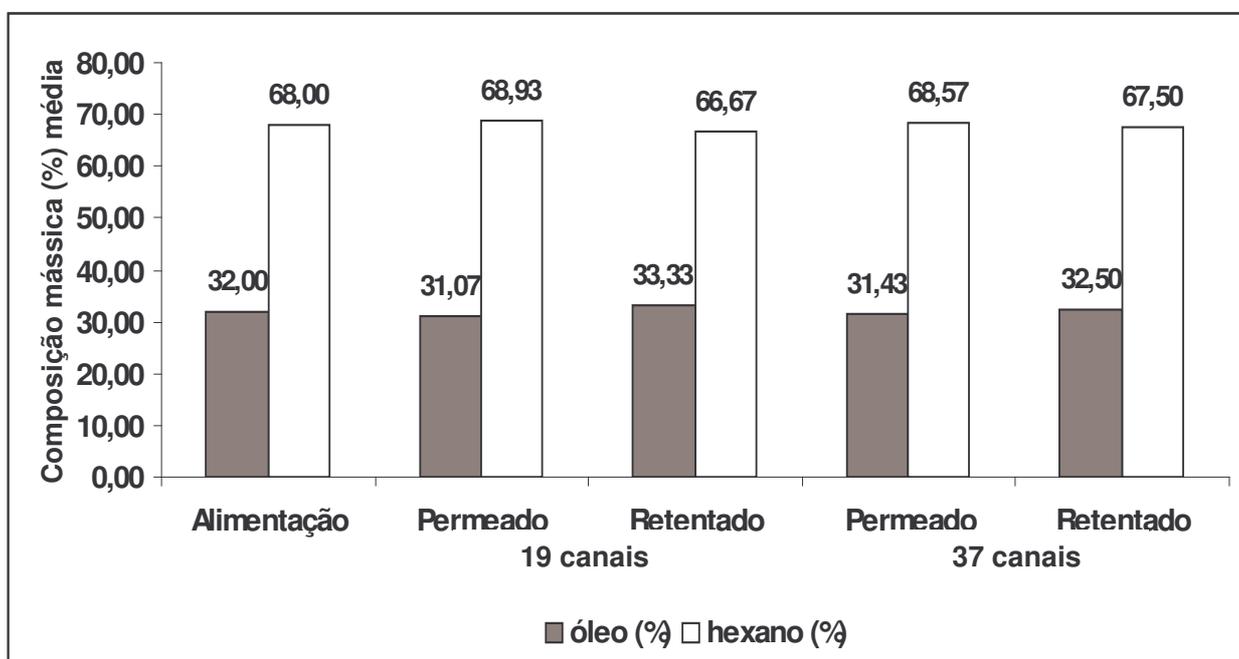


Figura 4 – Percentual médio do óleo de soja e hexano constituintes na miscela antes e após ultrafiltração nas membranas cerâmicas de 19 e 37 canais. PTM = 1,8 e 1,3 bar e P = 547 e 543 mg.kg⁻¹, respectivamente.

Estes resultados mostram que os percentuais de cada constituinte (óleo de soja e hexano) no permeado e retentado permaneceram próximos aos teor inicial da alimentação, indicando que praticamente não houve retenção de óleo.

3.2 Teor de fósforo no permeado

Do ponto de vista do processo tecnológico de refino de óleo de soja, deseja-se que ao final da etapa de degomagem o conteúdo de fósforo esteja abaixo de 10 mg.kg^{-1} , para que não ocorra reações indesejáveis em etapas posteriores, prejudicando a qualidade do produto final.

Através da Tabela 2 pode-se verificar para a membrana de 37 canais que somente dois experimentos (3 e 4) atingiram valores abaixo de 10 mg.kg^{-1} , ou seja, $7,2$ e $6,9 \text{ mg.kg}^{-1}$, salientando-se que os teores iniciais de fósforo estiveram entre as faixas de $300-400$ e $900-1000 \text{ mg.kg}^{-1}$. Para o ponto central, o permeado dessa membrana apresentou o teor de fósforo mais elevado (ao redor de 50 mg.kg^{-1}) sendo os demais permeados com valores acima de $11,1$ e abaixo de $36,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Tabela 2. Teores de fósforo dos permeados nos 11 experimentos de degomagem por ultrafiltração ($F_c=3,2$) realizados para as membranas de 19 e 37 canais.

Experimento	$P_{\text{Alimentação}}$ (mg.kg^{-1})	PTM (bar)	P_{permeado} 19 canais (mg.kg^{-1})	P_{permeado} 37 canais (mg.kg^{-1})
1	-1	-1	5,1	11,1
2	+1	-1	17,5	16,1
3	-1	+1	13,5	7,2
4	+1	+1	3,8	6,9
5	-1,41	0	6,2	32,2
6	+1,41	0	49,6	36,2
7	0	-1,41	4,3	18,6
8	0	+1,41	3,2	13,6
9	0	0	26,9	50,4
10	0	0	28,7	51,6
11	0	0	26,1	52,5

Para a membrana de 19 canais, observou-se que cinco experimentos (1,4,5,7 e 8) apresentaram permeados com teores de fósforo abaixo de 10 mg.kg^{-1} , ou seja, entre $3,2$ e $6,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, enquanto que o experimento 6 apresentou maior teor de fósforo ($49,6 \text{ mg.kg}^{-1}$). Os demais experimentos resultaram em teores de $13,5$ e $28,7 \text{ mg.kg}^{-1}$.

3.2.1 Membrana de 19 canais

Na Tabela 3 são apresentados os valores de retenção (%) de fósforo e fluxo de permeado para fator de concentração (F_c) igual a $3,2$ para a membrana de 19

canais, nos 11 experimentos, conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , sob velocidade tangencial e temperatura constante de 3,5 m/s e 40°C, respectivamente.

Tabela 3 – Valores do percentual de retenção de fósforo e de fluxo de permeado ($F_c=3,2$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para membrana de 19 canais, velocidade tangencial = 3,5 m/s e temperatura de 40°C.

Experiment	P (mg.kg ⁻¹)	PTM (bar)	Retenção* (%)	Fluxo (kg/m ² h)
0				
1	547	1,2	99,07	32,97
2	825	1,2	97,87	29,81
3	547	1,8	97,53	40,54
4	858	1,8	99,56	40,57
5	331	1,5	98,13	41,24
6	1017	1,5	95,12	42,33
7	665	1,0	99,35	47,47
8	735	2,0	99,56	69,91
9	750	1,5	96,40	48,65
10	747	1,5	96,15	44,90
11	721	1,5	96,38	47,62

P: teor de fósforo

PTM: Pressão transmembrana

*Valores em negrito correspondem aos permeados com teor de fósforo menor que 10 mg.kg⁻¹.

Pode-se observar, para o processo realizado em batelada, que as respostas de fluxo e retenção para a membrana de 19 apresentaram boa repetibilidade nos pontos centrais. Apesar do sistema operar a pressões mais elevadas chegando até 2 bar, à exceção dos experimentos 1 e 2 que tiveram fluxos abaixo de 33 kg/hm², quase todos os outros apresentaram valores de fluxo que variaram entre 40 e 49 kg/hm². O experimento 8 apresentou o maior valor de fluxo de permeado (próximo a 70 kg/hm²). Nesta experimento é possível verificar que a curva de fluxo de permeado versus o tempo, apresentada na Figura 4,

apresenta uma tendência de queda relativamente suave, o que torna os resultados desta condição experimental extremamente interessante do ponto de vista industrial. Possivelmente a continuidade do processo por um tempo maior ainda permitiria a manutenção deste fluxo elevado.

Sob pressão de 1,5 bar e teor de fósforo máximo ou mínimo, as curvas de fluxo de permeado apresentaram-se próximas (Figura 5), o que parece indicar que o teor de fósforo, nos níveis utilizados não afeta de forma importante o fluxo de permeado para a membrana de 19 canais.

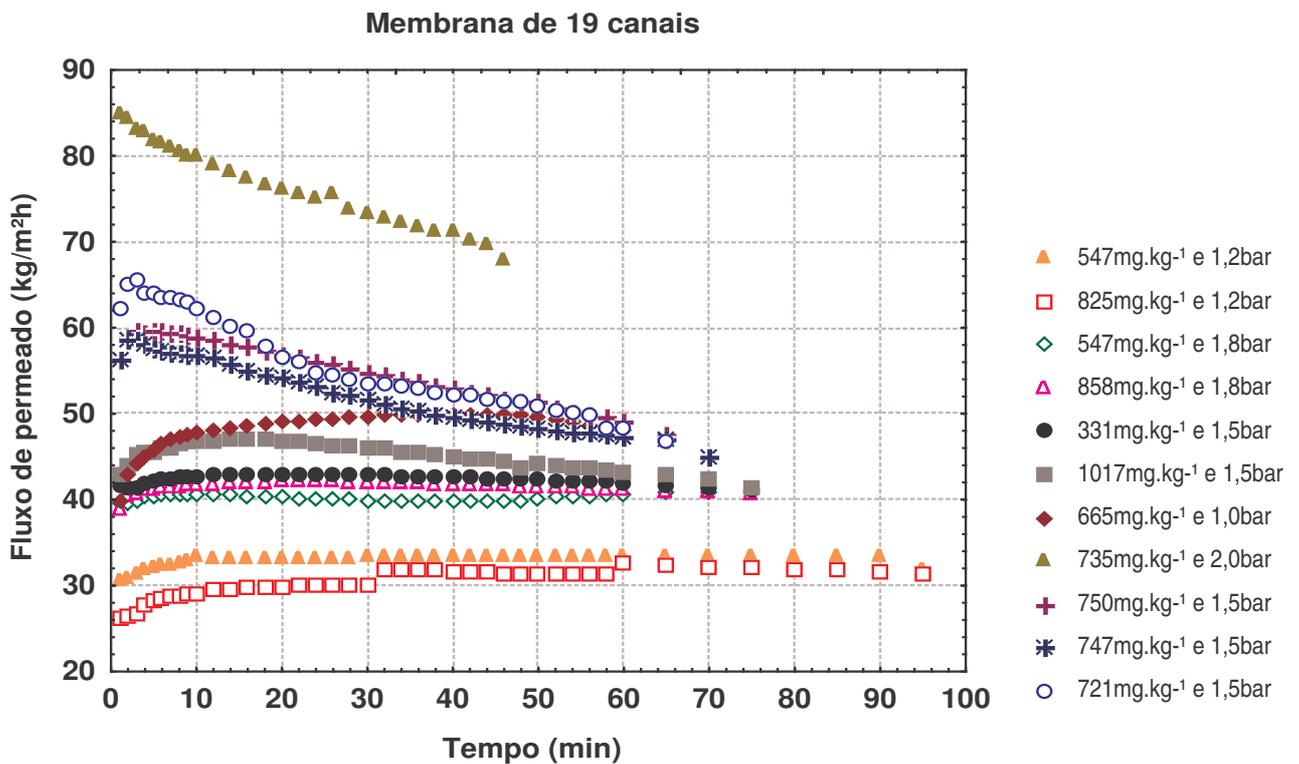


Figura 5. Curvas de fluxo de permeado versus tempo para a membrana de 19 canais, com velocidade tangencial = 3,5 m/s e temperatura = 40°C.

O experimento de maior pressão (2,0 bar) e os relativos aos pontos centrais apresentaram curvas típicas de queda de fluxo em função do tempo. Todas as

demais corridas tiveram comportamento oposto nos minutos iniciais, ou seja, aumento de fluxo indicando que, momentaneamente, a membrana recebe os elementos formadores da camada gel polarizada que provocam um baixo fluxo inicial. No decorrer do processo ocorre a modificação desta camada, tornando-a mais porosa e conseqüentemente há um aumento de fluxo que tende a se estabilizar após cerca de 10 minutos.

3.2.2 Membrana de 37 canais

Na Tabela 4 são apresentados os valores de retenção do teor de fósforo e fluxo de permeado para fator de concentração (F_c) igual a 3,2 para a membrana de 37 canais nos 11 experimentos, conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , sob velocidade tangencial e temperatura constantes de 3,5 m/s e 40°C, respectivamente.

Verifica-se que as melhores retenções (%) de fósforo, para membrana de 37 canais, ocorreram nos experimentos 3 e 4, onde a pressão transmembrana foi de 1,3 bar, indicando possível influência deste parâmetro, independente do teor de fósforo nessas condições. Porém para a condição do ponto central, com teor de fósforo entre 600 e 800 mg.kg⁻¹ e pressão de 1 bar, a retenção foi menor.

Tabela 4 –Retenção (%) de fósforo e fluxo de permeado ($F_c=3,2$), conforme planejamento experimental fatorial completo 2^2 , para membrana de 37 canais (velocidade tangencial = 3.5 m/s e temperatura = 40°C).

Experimento	P (mg.kg ⁻¹)	PTM (bar)	Retenção* (%)	Fluxo (kg/m ² h)
1	501	0,7	97,78	30,33
2	803	0,7	98,00	32,65
3	543	1,3	98,67	42,42
4	816	1,3	99,15	47,73
5	339	1,0	90,51	63,26
6	940	1,0	96,15	60,21
7	673	0,6	97,24	35,25
8	715	1,4	98,10	68,65
9	652	1,0	92,26	56,71
10	676	1,0	92,36	57,08
11	664	1,0	92,10	53,66

P: teor de fósforo

PTM: Pressão transmembrana

*Valores em negrito correspondem aos permeados com teor de fósforo menor que 10 mg.kg⁻¹.

As membranas cerâmicas utilizadas parecem não apresentar a mesma seletividade, pois não mostraram comportamento similar quanto à retenção de fosfolipídios, apesar de possuírem o mesmo tamanho médio de poro. Verificou-se que para membrana de 19 canais cinco experimentos apresentaram permeados com teor de fósforo menor que 10 mg.kg⁻¹, contra dois para membrana de 37 canais.

Como ocorreu com a membrana de 19 canais, as respostas de fluxo de permeado e retenção (%) para membrana 37 canais apresentaram boa repetibilidade nos pontos centrais. A uma mesma pressão (1,0 bar), quando o teor

de fósforo teve seus valores máximos e mínimos, todas as curvas de fluxo de permeado apresentaram-se próximas (Figura 6).

Nitidamente os valores de fluxo de permeado para membrana de 37 canais foram bastante baixos para os experimentos com pressão de 0,6 e 0,7 bar, independentemente do teor de fósforo. Para pressões entre 1,0 e 1,4 bar os fluxos atingiram valores acima de 60 kg/m²h, indicando ótimos resultados, porém com teores de fósforo superiores a 10 mg.kg⁻¹. Vale ressaltar que o experimento 8 atingiu 13,6 mg.kg⁻¹.

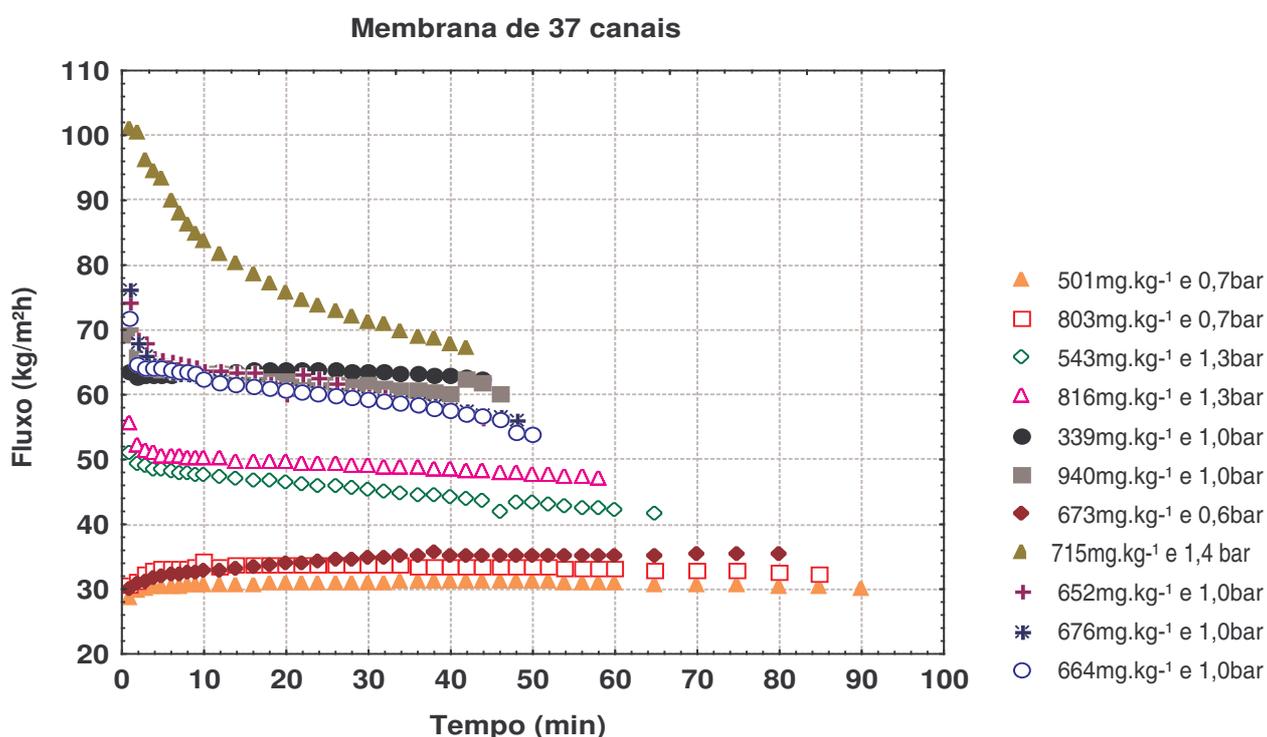


Figura 6. Curvas de permeado para as membranas de 37 canais.

O ponto com maior pressão (1,4 bar) e os pontos centrais apresentaram curvas típicas de queda de fluxo em função do tempo.

Para cada membrana observou-se que provavelmente há uma combinação entre os parâmetros estudados que resulta em um bom desempenho em relação à redução do teor de fósforo, ou seja, para membrana de 19 canais pode-se

observar que para condições de fósforo na faixa de 300 a 700 mg.kg⁻¹ com pressões entre 1,0 e 1,5 bar e para teor de fósforo acima de 600 mg.kg⁻¹ com pressões acima de 1,8 bar ocorrem as menores retenções. Entretanto, para a membrana de 37 canais, as melhores retenções ocorreram a pressões maiores, independente do teor de fósforo. Talvez o efeito da pressão sob a camada gel polarizada formada sob velocidade fixa de 3,5 m/s para esta membrana tenha promovido uma ótima retenção.

3.3 Análise estatística

Na Tabela 5 estão apresentados os efeitos estimados dos fatores lineares e quadráticos e das interações das variáveis independentes (teor de fósforo na alimentação e PTM) sobre o percentual de retenção de fósforo e o fluxo de permeação, para as membranas de 19 e 37 canais.

Tabela 5 – Estimativa dos efeitos sobre os parâmetros que caracterizam o processo de ultrafiltração de miscela de óleo de soja bruto, conforme planejamento experimental fatorial completo 2², para as membranas de 19 e 37 canais.

Fatores	Membrana de 19 canais		Membrana de 37 canais	
	Retenção (%)	Fluxo (kg/m ² h)	Retenção (%)	Fluxo (kg/m ² h)
P (L)	-0,85607	-0,39946	2,219704	0,834859
P (Q)	0,548641	-12,5447	2,531474	-3,1042
PTM (L)	0,111858	12,52988	0,865726	18,6214
PTM (Q)	3,39558	4,461499	6,897452	-12,9478
P (L) x PTM (L)	1,615	1,595	0,03	1,495

Valores em negrito são significativos ao nível de 95% de confiança (p ≤ 0,05)

P: Teor de fósforo na alimentação

PTM: Pressão transmembrana

(L): termo linear

(Q): termo quadrático

Observa-se que a pressão transmembrana (termo linear) apresentou efeito positivo, indicando que a maior retenção e um melhor fluxo, ocorrem quando se se passa do nível (-1) para (+1), nas duas membranas. Lin; Rhee; Koseoglu (1997) também verificaram aumento de fluxo quando utilizaram pressões mais elevadas para ultrafiltração de miscela de óleo de algodão e hexano (25% m/m) com 99,6% de retenção de fosfolipídio.

O aumento no teor de fósforo teve pouca influência na retenção de fosfolipídios para as duas membranas estudadas. Moura (2002) trabalhando com membranas poliméricas de polietersulfona preparadas em laboratório, em escala laboratorial, fez degomagem por ultrafiltração em mistelas de óleo de soja bruto (25% p/p), com diferentes teores de fósforo, na alimentação, 592, 123 e 497 mg.kg⁻¹, obtendo retenções de 89, 88 e 91%, respectivamente, demonstrando que o teor de fósforo não teve forte influência na retenção dessas membranas.

A eliminação dos parâmetros não significativos resulta em um maior refinamento do modelo. Portanto, na Tabela 6 estão apresentados apenas os parâmetros estatisticamente significativos ($p \leq 0,05$), os modelos de regressão e coeficientes de determinação (R^2) para o percentual de retenção de fosfolipídios e fluxo de permeado a $F_c = 3,2$ para as duas membranas.

Tabela 6 - Modelos de regressão e os coeficientes de determinação (R^2) para o percentual de retenção e a medida de fluxo nas membranas de 19 e 37 canais.

Membrana 19 canais – Modelo de Regressão	R^2
%Retenção = $96,3082 - 0,428P + 0,2743P^2 + 1,6978(PTM)^2 + 0,8075P.PTM$	0,85
Fluxo = $49,20216 - 6,92232P^2 + 6,264938PTM$	0,56
Membrana 37 canais – Modelo de Regressão	R^2
%Retenção = $92,2288 + 1,1099P + 1,2657P^2 + 0,4328PTM + 3,4487 (PTM)^2$	0,78
Fluxo = $54,08362 + 9,310699PTM - 6,02165 (PTM)^2$	0,54

P: Teor de fósforo na alimentação

PTM: Pressão transmembrana

De acordo com a Tabela 6, os coeficientes de determinação (R^2) para o percentual de retenção nas duas membranas foram todos superiores a 0,78, significando que os modelos de regressão explicam pelo menos 78% da variação dos dados observados. O termo R^2 para os fluxos de permeado das membranas estudadas foi ao redor de 0,55, significando que a variação desse parâmetro não pode ser amplamente explicada pelos modelos determinados, devido ao comportamento irregular da pressão quando se passou dos níveis centrais (1,5 e 1,0) para o nível +1 (1,8 e 1,3), houve redução de fluxo para as duas membranas, e de +1 para o nível +1,41 (2,0 e 1,4), houve aumento significativo de fluxo, respectivamente para as membranas de 19 e 37 canais.

Caso a pressão transmembrana fosse extrapolada para valores maiores nos modelos obtidos, poderia haver um aumento de fluxo e de retenção para membrana de 19 canais, porque esse parâmetro apresentou um efeito positivo nos dois casos. Entretanto, para membrana de 37 canais, apenas a retenção seria melhor, pois o efeito é positivo, sendo que um grande aumento da pressão (acima

de 1,5 bar) para esta membrana, teria efeito negativo sobre o seu fluxo, devido ao termo quadrático da pressão (PTM(Q)) ser negativo.

As tabelas 1 a 4 do Apêndice apresentam a análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de fosfolipídios e fluxos de permeado para as membranas de 19 e 37 canais, respectivamente. Em todos os casos a regressão foi significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), embora não possam ser utilizados para fins preditivos (F_{tabelado} não é 3 vezes maior que o $F_{\text{calculado}}$). O teste F para a falta de ajuste também foi estatisticamente significativo. Entretanto, o coeficiente de determinação (R^2) para a retenção de fosfolipídios foi maior que 0,70 nas duas membranas e a falta de ajuste observada neste caso pode ser associada ao erro puro, que foi muito baixo.

Com base nos modelos gerados foram construídas superfícies de contorno para o percentual de retenção de fosfolipídios e de fluxo de permeado ($F_c=3,2$) para as duas membranas, as quais são ilustradas na Figura 7.

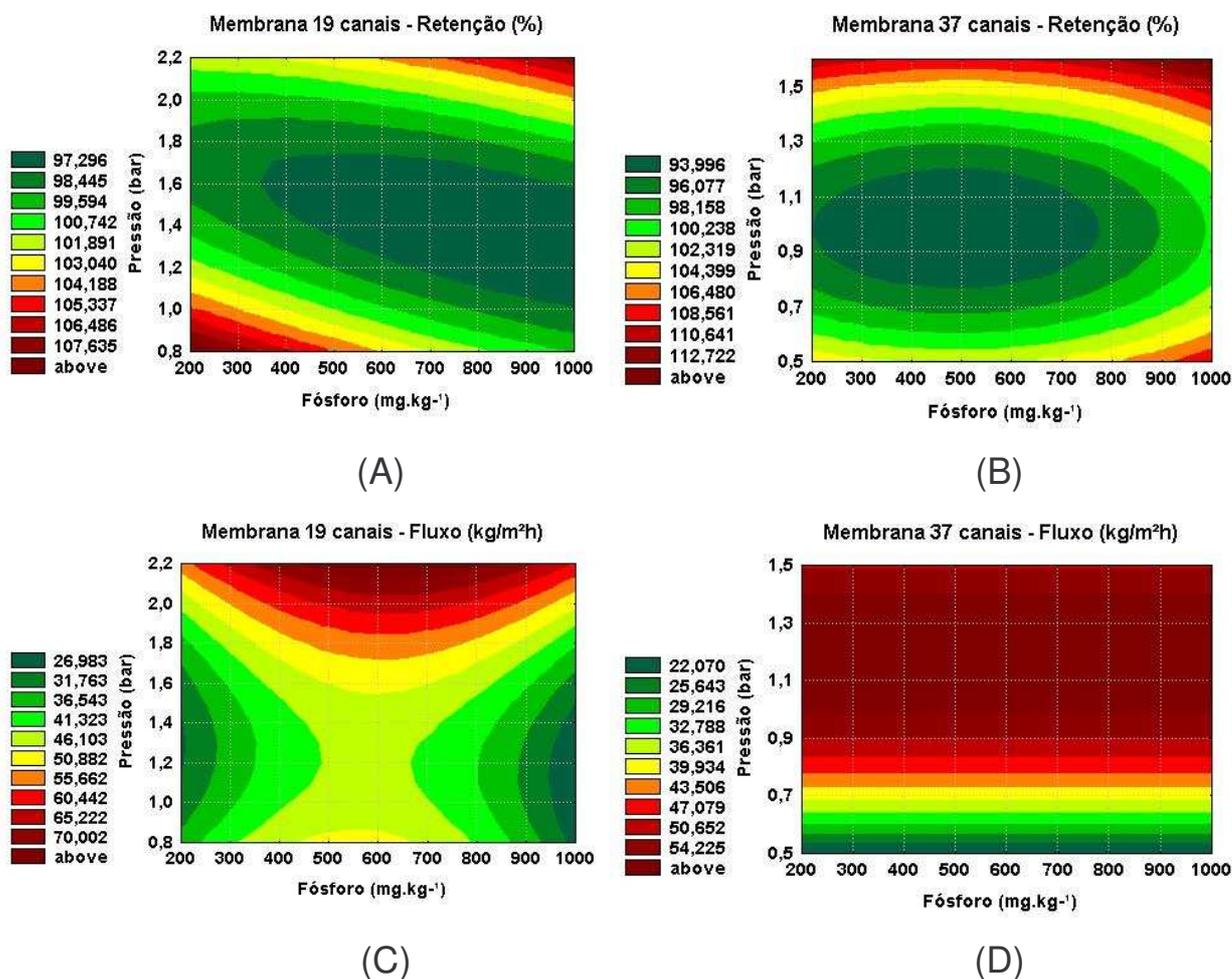


Figura 7 – Superfícies de contorno referentes às variáveis: % retenção de fosfolipídios na membrana de 19 canais (a), % retenção de fosfolipídios na membrana de 37 canais (b), medida de fluxo de permeado na membrana de 19 canais (c) e medida de fluxo de permeado na membrana de 37 canais (d) (Em todos os casos a velocidade tangencial foi de 3,5 m/s e a temperatura de 40°C).

Pela Figura 7 é possível verificar que o maior percentual de retenção na membrana de 37 canais é observado para maiores pressões, porém na membrana de 19 canais esse percentual está compreendido principalmente nos valores mínimos e máximos de pressão havendo interação entre a pressão e o teor de fósforo na alimentação. O fluxo de permeado da membrana de 19 canais é

favorecido principalmente para valores de pressão na faixa entre 1,5 bar (nível 0) e 2,0 bar (nível +1,41). Para membrana de 37 canais, os maiores valores de fluxo são observados a partir do ponto central de pressão até o maior nível dessa variável (1,4 bar), pois a partir desse momento ocorre uma diminuição do fluxo. De um modo geral, o teor de fósforo não foi muito significativo para a membrana de 37 canais quanto ao fluxo de permeado. Nas Figuras 5 e 6 foi verificado como perfil de queda de fluxo, devido à formação da camada gel polarizada, a curva de maior pressão para as duas membranas, fenômeno esse explicado pelo acúmulo de partículas de fosfolipídios sobre a superfície da membrana.

3.3 Limpeza da membrana

Em vários processos de membrana quando o fluxo de permeado apresenta significativamente bons resultados, a etapa de limpeza pode ser crucial na viabilização do processo (Cheryan, 1998).

Neste caso, adotou-se um tempo arbitrário de 60 minutos para execução de limpeza com hexano e os resultados foram surpreendentemente positivos. Isto provavelmente ocorreu devido ao reduzido “*fouling*” formado pelos fosfolipídios no interior dos poros da membrana, em função da baixa interação deles com a alumina. Deve-se ressaltar que a miscela foi composta por óleo bruto e hexano, sendo este solvente o próprio material utilizado para limpeza. Após o tempo de condicionamento o hexano puro apresentou fluxo de permeado na ordem de 210,5 (3,5 m/s e 1,0 bar) e 365,3 kg/m²h (3,5 m/s e 1,3 bar), respectivamente, para as membranas de 19 e 37 canais, à temperatura de 40 °C.

As condições de limpeza estabelecidas foram eficientes, pois conseguiu-se atingir os valores de fluxo inicial para o hexano em 60 minutos, com poucas exceções em que a limpeza excedeu esse período. Não houve necessidade de se realizar contra-fluxo em nenhum momento. Porém deve-se pensar na

possibilidade de otimização dessa etapa no sentido de verificar a influência da velocidade, PTM, temperatura, tempo de limpeza e a combinação da abertura total ou parcial da válvula de permeado durante o procedimento.

4 CONCLUSÕES

Os experimentos de degomagem de óleo de soja em miscela através de ultrafiltração com as duas membranas cerâmicas apresentaram excelente repetibilidade em relação à retenção de fosfolípidios e ao fluxo de permeado.

Para a membrana de 19 canais a maior retenção de fósforo (99,56%) e o melhor fluxo (69,91 kg/m²h) ocorreram sob condições de maior pressão (2 bar) e teor médio de fósforo (735 mg.kg⁻¹), originando um óleo com teor final de fósforo igual a 3,2 mg.kg⁻¹.

Para a membrana de 37 canais a maior retenção de fósforo (99,15%) ocorreu sob pressão de 1,3 bar, originando um óleo com teor final de fósforo igual a 6,9mg.kg⁻¹, enquanto que o maior fluxo atingiu 68,65 kg/m²h sob pressão de 1,4 bar, independente do teor de fósforo.

Na membrana de 37 canais pode-se obter fluxo entre 42 e 47 kg/m²h para retenções acima de 98,67%.

As melhores condições de fluxo de permeado e retenção de fosfolípidios encontradas para as duas membranas resultaram em valores de fósforo no óleo degomado abaixo do nível máximo exigido pela indústria de 10 mg.kg⁻¹, para etapa final do processo, ou seja, a desodorização.

De um modo geral, o teor de fósforo inicial não influenciou a retenção de fósforo para as duas membranas, mas um aumento na sua concentração levou à diminuição do fluxo de permeado.

A etapa de limpeza com hexano, nas condições estabelecidas, foi bastante eficiente, com ausência perceptível de “fouling” nas membranas.

O processo aqui proposto, em unidades de esmagamento de soja leva à obtenção de óleo para desodorização diretamente após a extração, sem perdas de seus nutrientes pela baixa temperatura do processo. Ausência de insumos e de efluentes é o fator que deve ser levado em conta em relação às novas leis ambientais.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro e à Cargill Agrícola S.A. pela doação das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 5d., Champaign, 2002.

ALICIEO, T.V.R., *et al.* Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**. Amsterdam, v.148, p.99-102, 2002.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W. Otimização da metodologia da AOCS (Ca 12-55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos. In: **6º Latin América Congress and exhibit on fats and oils processing, Campinas**, SP, Brasil,

1995. Proceedings. Editado por BARRERA-ARELLANO, D.; REGINA, M.A.B.; GONÇALVES, L.A.G.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 229p.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Illinois, 1986. 374p.

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

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, 1995.

GUPTA, A. K. S. **Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration**. US Patent 4062882, 1977.

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

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1989.

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

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

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

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

NAZAI, J.M.; PROCTOR, A. Soy lecithin phospholipid determination by fourier transform infrared spectroscopy and the acid digest/arseno-mobilidate method: a comparative study. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.76 (1), 1999. 61-79.

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

PARDUN, H. **Die Pflanzenlecithine**. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. Hafen-Mühlen-Werke, Augsburg (1988), 559p.

RENNER, E.; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A. ed. **Application of ultrafiltration in the industry**. London, elsevier Science. Cap. 2, p.7-29, 1991.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapessed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.74, n.8, p.971 -975, 1997.

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

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

APÊNDICE

Tabela 1 – Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de fosfolipídios na membrana de 19 canais.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado (5%)
Regressão	20,51391	4	5,128478	8,2658	4,53
Resíduo	3,722651	6	0,620442		
Falta de Ajuste	3,684051	4	0,921013	47,7209	19,25
Erro Puro	0,0386	2	0,0193		
Total	24,23656	10			

Valores em negrito apresentam-se significativos ao nível de 95% de confiança $p \leq 0,05$)

Tabela 2 – Análise de variância do modelo ajustado para o percentual de retenção de fosfolipídios na membrana de 37 canais.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	78,36186	4	19,59047	5,253366	4,53
Resíduo	22,37476	6	3,729126		
Falta de Ajuste	22,34036	4	5,585089	324,7145	19,25
Erro Puro	0,0344	2	0,0172		
Total	100,7366	10			

Valores em negrito apresentam-se significativos ao nível de 95% de confiança $p \leq 0,05$)

Tabela 3 – Análise de variância do modelo ajustado para as medidas de fluxo (Fc=3,2) na membrana de 19 canais.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado (5%)
Regressão	606,393	2	303,1965	5,168427	4,46
Resíduo	469,3056	8	58,6632		
Falta de Ajuste	461,7983	6	76,96639	20,5045	19,33
Erro Puro	7,507267	2	3,753633		
Total	1075,699	10			

Valores em negrito apresentam-se significativos ao nível de 95% de confiança $p \leq 0,05$)

Tabela 4 – Análise de variância do modelo ajustado para as medidas de fluxo (Fc=3,2) na membrana de 37 canais.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	913,4156	2	456,7078	4,706129	4,46
Resíduo	776,3626	8	97,04532		
Falta de Ajuste	771,2465	6	128,5411	50,24996	19,33
Erro Puro	5,116067	2	2,558033		
Total	1689,778	10			

Valores em negrito apresentam-se significativos ao nível de 95% de confiança $p \leq 0,05$)

CAPÍTULO 4

**OBTENÇÃO DE LECITINA DE SOJA POR
ULTRAFILTRAÇÃO**

Artigo que será enviado para revista Grasas y Aceites.

OBTENÇÃO DE LECITINA DE SOJA POR ULTRAFILTRAÇÃO

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de lecitina de soja através da concentração de miscela de óleo de soja bruto, por ultrafiltração em membrana cerâmica, sem adição de água ou qualquer outro sequestrante de fosfolipídios. A lecitina foi obtida após duas concentrações consecutivas ($F_c = 10$) do retentado de óleo de soja bruto, a 40 °C, pressão transmembrana de 1,5 bar e velocidade tangencial de 3,5 m/s. Foram determinadas as suas principais características físico-químicas e fez-se a comparação com uma lecitina de soja comercial. O conteúdo de insolúveis em acetona da lecitina obtida foi de 53%, estando de acordo com as normas do Codex Alimentarius.

1 INTRODUÇÃO

Lecitina é um subproduto do processo de extração de óleos vegetais obtida a partir da etapa de degomagem do óleo bruto com água ou ácidos. Esse termo refere-se a uma mistura complexa de fosfolipídios, triglicerídios e algumas outras substâncias, como glicolipídios, ácidos graxos livres e carboidratos (TEBERIKLER; KOSEOGLU; AKGERMAN, 2001).

O óleo bruto pode ser degomado para: produzir um óleo tipo exportação, livre de materiais que se depositem durante o transporte e/ou armazenamento; produzir lecitina; remover agentes emulsificantes, isto é, fosfolipídios e gomas mucilaginosas que aumentam a perda de óleo neutro quando o óleo é submetido ao refino cáustico ou para reduzir o conteúdo de fosfolipídios e pró-oxidantes metálicos viabilizando o seu uso no processo de refino físico, evitando a neutralização (BREKKE, 1990).

A lecitina bruta é um líquido gorduroso de coloração marron a amarelo-claro com consistência plástica. Contém 60-70% de lipídios polares, 30-40% de óleo bruto e aproximadamente 0,5-2% de umidade. A cor depende da origem e das condições de processo. Sua consistência é determinada pelo teor de óleo, ácido graxos livres (AGL) e umidade. Lecitinas bem purificadas têm aroma tipicamente neutro e sabor brando (LUCAS MEYER, s.d.).

Após serem removidos, os fosfolipídios do óleo de soja podem ser utilizados como fonte comercial de lecitina ou podem retornar para o farelo (ASBRIDGE, 1995).

Segundo Subramanian e Nakajima (1997), é difícil separar triglicerídeo (massa molar média de 900 Da) e fosfolipídeo (massa molar 800 Da) por membranas de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas molares.

Entretanto, os fosfolipídios tendem a formar micelas em meio não-polar de hexano ou óleo. Os fosfolipídios acabam sendo removidos do fluxo de alimentação pela formação de um sistema físico diferenciado de massa molar maior, que não consegue passar através dos poros das membranas.

Em óleos vegetais brutos, os fosfolipídios presentes em até 2% são os agentes surfactantes naturais dessas micelas. As micelas assim formadas podem ter uma massa molar de 20.000 Daltons ou mais, o que facilita a separação por ultrafiltração (GUPTA, 1977).

A utilização de membranas no processo de degomagem de óleos vegetais tem sido amplamente 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 de algumas membranas em solventes orgânicos e, no segundo caso, o baixo fluxo de permeado como consequência da alta viscosidade do óleo (OCHOA et al., 2001).

Iwama, 1989 utilizou uma membrana de poliimida de ultrafiltração tubular com massa molar média de corte de 20kDa (NTU4200, Nitto Denko), na degomagem de miscela do óleo de soja por batelada em planta piloto, com uma redução de volume de 80 vezes. O fluxo permeado da mistura óleo-hexano variou de 6 a 60 L.m⁻².h⁻¹, a 50°C na pressão de transmembrana de 4 bar. A concentração de fosfolipídio no permeado variou de 10 a 50 mg/L. Para melhores condições de qualidade do permeado, a concentração ótima da miscela foi de 25 a 30%(v/v), temperatura de 40 a 50°C, pressão de 3 a 6 kgf/m² e fluxo do óleo permeado de 13 kg.m⁻².h⁻¹. O autor concluiu que a degomagem por membranas tem potencial para fornecer uma qualidade de óleo igual ou superior ao processo de degomagem convencional. Uma vantagem adicional da aplicação da tecnologia

de membrana é a facilidade de recuperação de lecitina, que tem amplo uso em Indústrias alimentícias.

Gupta e Muralidhara (2002) apresentaram uma alternativa para o manuseio do retentado resultante do processo de degomagem com miscela de óleo de soja bruto por membrana. Utilizando membranas poliméricas de ultrafiltração da marca Osmonics, massa molar de corte entre 50 e 100 kDa em módulo espiral, a $25,0 \pm 0,5$ °C e pressão transmembrana de $5,0 \pm 0,2$ bar, obtiveram um retentado que apresentava 20-30% de fosfolipídios em relação à massa de óleo. Após remoção do hexano, o retentado foi centrifugado obtendo-se duas fases: sobrenadante (fosfolipídios < 0,6%) e lecitina (fosfolipídios > 62%). As etapas consistiram em degomagem por membrana, evaporação do hexano e centrifugação para separar a lecitina do óleo. A principal vantagem do método, segundo os autores, foi reduzir a perda de óleo neutro, potencializar a lecitina como sub-produto e possibilitar um processo simples.

Foram encontradas inúmeras aplicações da lecitina em indústrias de alimentos, farmacêuticas e químicas, em que sua ação como emulsificante de excelente relação custo/benefício é sempre uma solução viável e segura. Dentre os vários setores que utilizam a lecitina como insumo temos a seguinte percentagem de distribuição: margarina, 25-30%; chocolate e sorvete, 25-30%; produtos técnicos, 10-20%; cosméticos, 3-5%; e farmacêuticos, 3% (WU; WANG, 2003).

Neste presente trabalho, é apresentada uma alternativa para obtenção de lecitina através da ultrafiltração do retentado obtido a partir da degomagem de miscela de óleo de soja bruto por membrana cerâmica alumina de 19 canais em escala piloto, a caracterização físico-química do produto obtido e sua comparação com uma lecitina comercial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Utilizou-se como matéria prima 160 Litros de retentados (em média 33% de óleo em massa) com teor de fosfolipídios igual a 1328 mg.kg^{-1} , obtidos a partir da degomagem por ultrafiltração de miscela (óleo e hexano) de óleo de soja bruto oriundo da empresa Cargill S.A.

2.2 Lecitina comercial

Para fins de comparação com a lecitina obtida utilizou-se 0,450 kg de lecitina de soja comercial gentilmente doada pela empresa Solae do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda., localizada em Esteio – RS.

2.3 Membrana e processo de ultrafiltração

Foi utilizada membrana cerâmica de 19 canais, com as seguintes dimensões: diâmetro: 25,5 mm, comprimento: 1000 mm, área de filtragem por membrana: $0,2 \text{ m}^2$ e diâmetro de poro $0,01\mu\text{m}$. A membrana foi instalada em unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH (Figura 1) constituída de bomba de lóbulos deslocamento positivo com acionamento elétrico do variador de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, pressão máxima de 6 bar; rotâmetro (400 a 5000 L/h) marca GEMÜ com escala calibrada para miscela; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; 1 termômetro ZURICH com escala de 0 a 120 °C, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado e isolado com capacidade máxima de 40 litros; banho térmico, faixa de trabalho de -30 a $199,9^{\circ}\text{C}$, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, marca MGW Lauda, modelo C20 e balança digital com capacidade para 20 kg e precisão de 0,005 kg, marca MARTE, modelo LC20.



Figura 1 – unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH.

2.4 Fator de concentração (Fc)

O fator de concentração quantifica a redução da massa de miscela atingida pela ultrafiltração. É calculada como a razão entre a massa inicial de miscela e a massa final de retentado: $F_c = M_A / M_R$, onde M_A = massa de miscela na alimentação e M_R = massa de miscela no retentado. Em todo o experimento a alimentação foi concentrada até que não se formasse vórtice no tanque de alimentação ou que houvesse entupimento da membrana (“fouling”).

2.5 Obtenção da lecitina

No processo tradicional, a lecitina é produzida a partir da degomagem com água dos fosfolipídios hidratáveis do óleo de soja bruto. Os fosfolipídios não-hidratáveis são removidos pela adição de ácido fosfórico ou cítrico (Subramanian et al., 1999). O uso de ácido fosfórico não é permitido quando a lecitina será utilizada para fins alimentícios (HUI, 1996).

No processo com membranas, a lecitina pode ser obtida a partir da degomagem de miscela de óleo de soja bruto, por ultrafiltração. Inicialmente foram utilizados 160 Litros de retentados provenientes da degomagem de miscela de óleo de soja bruto, os quais foram concentrados por ultrafiltração até fator de concentração final (F_c) igual a 10 por meio de duas etapas, sendo que a primeira etapa ($F_c=4$) foi realizada em cinco bateladas (uma de 40 Litros e quatro de 30 Litros) e a segunda ($F_c=2,5$) com 40 Litros. As condições de processo foram estabelecidas através de testes iniciais, os quais identificaram como melhores parâmetros de operação, 1,5 bar de pressão transmembrana; 3,5 m/s de velocidade tangencial e temperatura de 40 °C, com base no maior fluxo de permeado e retenção de fosfolipídios. Após o término do processo, o hexano foi removido por destilação a vácuo. Em seguida, a lecitina obtida foi levada à estufa com circulação de ar, à 70 °C por uma hora, para que se eliminasse o residual de solvente. O perfil de fluxo de permeado foi medido pelo acúmulo de massa durante o processo.

Todas as etapas de ultrafiltração consistiram no aumento da concentração de fosfolipídios. Como esse aumento afeta a viscosidade, densidade e difusividade da solução, ocasionando um decréscimo no fluxo de permeado, os retentados utilizados na alimentação do tanque estava sob a forma de miscela. Entre cada uma das corridas, foi realizada a limpeza no sistema com hexano (descrito no item 2.6).

2.6 – Limpeza da membrana

Para que fosse utilizada em meio apolar (óleo e hexano), a membrana foi inicialmente condicionada em hexano, para o qual se determinou o fluxo inicial à 40 °C , sendo igual a 210,5 kg/m²h, (3,5 m/s e 1 bar), de acordo com o capítulo 2.

Após cada experimento a membrana foi imediatamente limpa com o solvente a 40°C, recirculando no máximo por 90 minutos, com o máximo de velocidade tangencial e mínimo de pressão transmembrana para o sistema (5 m/s e 0,5 bar, respectivamente), até que o fluxo atingisse a medida inicial.

2.7 Caracterização físico-química

Os produtos de lecitina não são comercializados apenas pelo conteúdo de fosfolípidios, e sim por um grupo de propriedades físico-químicas (Hui, 1996). As determinações realizadas na lecitina obtida e na lecitina comercial foram:

2.7.1 Insolúveis em acetona – definida como a quantidade de matéria insolúvel em acetona e representa, aproximadamente, os fosfolípidios presentes na lecitina bruta. Determinado pelo método AOCS Ja 4 – 46 (2002).

2.7.2 Índice de peróxido – determinado pelo método AOCS Ja 8 – 87 (2002).

2.7.3 Viscosidade – utilizando viscosímetro Brookfield M4.DV3 modelo LV com “spindles” SC4-16, SC4-18, SC4-31 e T-F, à 25 °C, com rotação entre 10 e 50 rpm (AOCS Ja 10 – 87, 2002).

2.7.4 Acidez – determinado por titulação através do método AOCS Ja 6-55 (2002).

2.7.5 Composição em ácidos graxos – os ácidos graxos foram determinados por CG em cromatógrafo gasoso capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, após esterificação utilizando BF₃ como reagente, de acordo com o método AOCS Ce 2 - 66 (2002). Os ésteres metílicos foram separados em coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cianopropil polimetilsiloxano), dimensões 60 m, φ int: 0,25 mm, 0,25 µm filme. Temperatura do forno de 195 °C-20, 195-215°C-

5°C/min, 215 °C-16 minutos; temperatura do detector: 280 °C; temperatura do injetor: 250 °C; gás de arraste: Hélio; split 1:50, segundo o método AOCS Ce 1b – 89 (2002).

2.7.6 Umidade – determinada por reagente Karl Fisher, método AOCS Ja 2b – 87 (2002). Utilizou-se sistema de titulação bipotenciométrica, modelo TritroLine alpha, marca Schott Gerätt, com bureta de 10 mL, agitador, TM 125 Schott.

2.7.7 Índice de saponificação calculado – determinado pelo método AOCS Cd 3a – 94 (2002), onde se obtém teoricamente este valor oriundo dos dados da composição em ácidos graxos.

2.7.8 Índice de iodo calculado - determinado pelo método AOCS Cd 1c – 85 (2002), onde se obtém teoricamente este valor oriundo dos dados da composição em ácidos graxos.

2.7.9 Teor de Ferro – determinado por espectrofotometria de absorção atômica pelo método AOCS Ca 18b – 91 (2002).

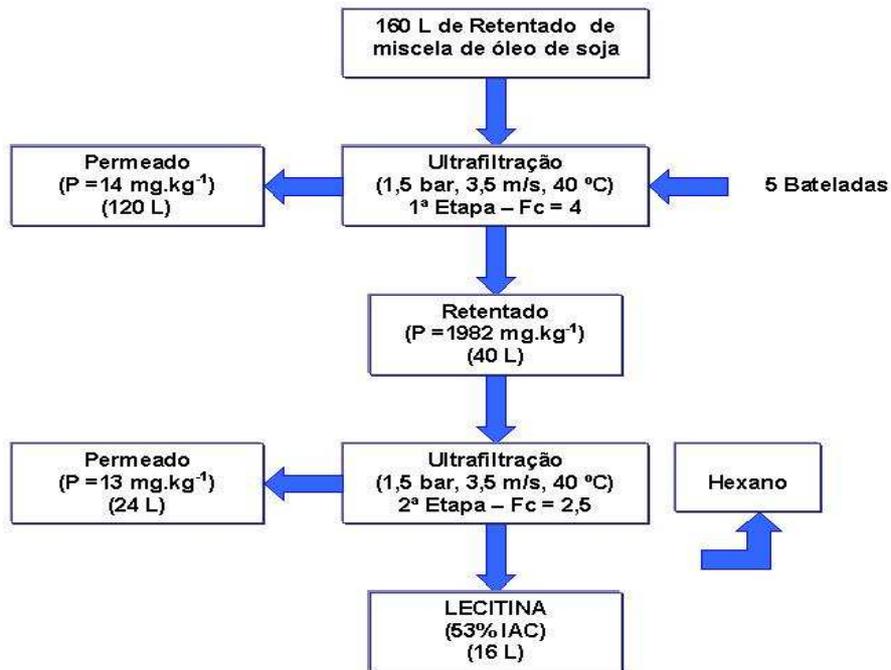
Os retentados de ultrafiltração foram caracterizados em seus teores de fósforo segundo o método AOCS Ca 19-86 (2002).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção da lecitina por ultrafiltração

A Figura 2 representa esquematicamente o processo de obtenção da lecitina, descrita no item 2.5. O teor de fósforo inicial foi de 1328 mg.kg⁻¹. Na primeira etapa a matéria prima foi concentrada em cinco bateladas até Fc = 4 (40 Litros), sendo que o teor de fósforo total passou para 1982 mg.kg⁻¹. Na segunda

etapa os 40 Litros de retentado foram concentrados até $F_c = 2,5$ (16 Litros). A lecitina obtida após destilação do hexano apresentou 53% de insolúveis em acetona.



Onde IAC = Insolúveis em acetona, P = teor de fósforo.

Figura 2 - Fluxograma de obtenção de lecitina por ultrafiltração do retentado de miscela de óleo de soja em membrana cerâmica de alumina de 19 canais, à temperatura de 40 °C.

A Figura 3 mostra o perfil dos fluxos das duas etapas de ultrafiltração do retentado de miscela de óleo de soja que levaram à obtenção de lecitina, de acordo com a Figura 2.

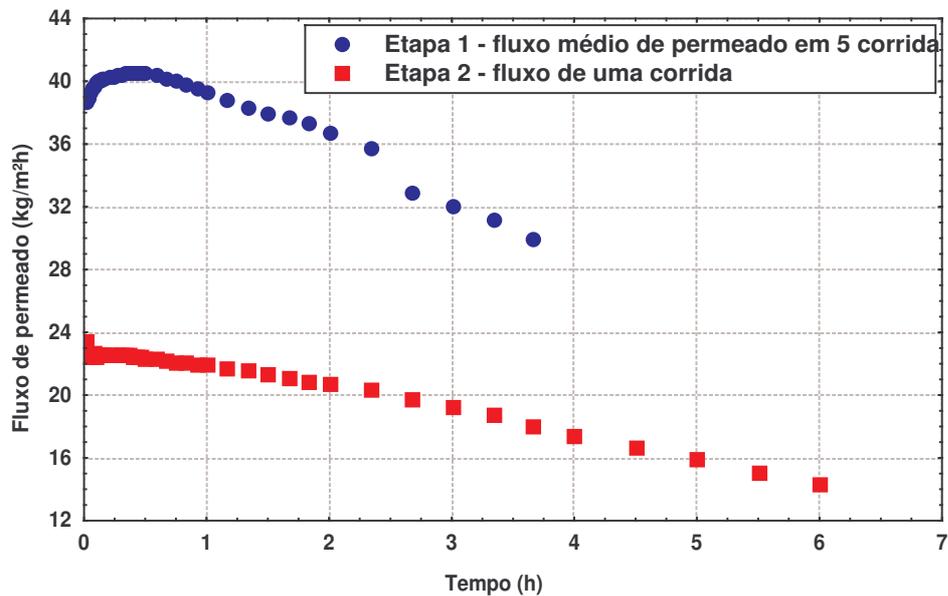


Figura 3 – Medidas de fluxo de permeado com o tempo nas duas etapas de ultrafiltração do retentado de óleo de soja bruto para obtenção de lecitina, à temperatura de 40°C, velocidade tangencial de 3,5 m/s e pressão transmembrana igual a 1,5 bar.

Para cada corrida foi observado um decréscimo no fluxo de permeado assim como a polarização da concentração e o “fouling”, devido ao aumento da concentração de fosfolípidios no retentado, o que afeta a viscosidade, a densidade e a difusividade da solução de alimentação.

3.2 Caracterização físico-química da lecitina obtida por ultrafiltração

A pureza da lecitina de soja é determinada em função do teor de substâncias insolúveis em acetona. Na Tabela 1 são apresentados os valores de

material insolúvel em acetona para a lecitina de soja aqui ultrafiltrada e a lecitina de soja comercial.

Tabela 1 –Insolúveis em acetona (%) das lecitinas de soja obtida e comercial.

Lecitina	% Insolúveis em acetona
Obtida (por ultrafiltração em membrana)	53,00 ± 0,28
Comercial (degomagem tradicional com água)	70,00 ± 0,42

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão.

Como a legislação nacional não tem padrão de identidade e qualidade para lecitina recorreu-se ao padrão americano (CODEX ALIMENTARIUS, 1999) que estabelece que a lecitina deve conter no mínimo 50% de insolúveis. A legislação da Comunidade Européia é mais rigorosa e determina um mínimo de 60% de insolúveis em acetona.

Segundo Szuhaj (1989) a faixa do percentual de insolúveis em acetona para lecitinas comerciais é de 35 – 98%. Quanto maior esse valor, menor será o conteúdo de óleo na lecitina. Porém, alto teores de óleo requerem a realização de etapas posteriores tais como branqueamento ou clarificação, ou tratamento com solventes orgânicos para que se possa extrair todo o óleo neutro contido na lecitina.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das determinações de umidade, índice de peróxido e viscosidade da lecitina de soja obtida e lecitina de soja comercial.

Tabela 2 – Caracterização físico-química da lecitina de soja obtida por ultrafiltração e comercial.

Lecitina de soja	Umidade (%)	Acidez %AGL (oléico)	Índ. Peróxido (meqO ₂ /kgóleo)	Viscosidade* (cP)
Obtida por ultrafiltração	1,00 ± 0,01	19,60 ± 0,08	1,35 ± 0,04	1877 ± 27
Comercial (degomagem com água)	0,68 ± 0,02	30,60 ± 0,08	1,25 ± 0,07	15932 ± 199

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão.

*Valores médios entre 10 e 50 RPM à temperatura de 25 °C.

A lecitina do retentado de miscela de óleo de soja bruto, após remoção do hexano, obtido por Gupta e Muralidhara (2002), apresentou 1% de água, o mesmo teor determinado para a lecitina de soja obtida neste estudo. O Codex Alimentarius (1999) especifica como padrão de umidade para lecitina comercial no máximo 1,5%. As duas lecitinas apresentaram baixo valor de índice de peróxido e %AGL (oléico) também dentro do padrão internacional que apresenta como limite de acidez 36%. Entretanto, vale ressaltar que a lecitina obtida por ultrafiltração apresentou menor valor que a comercial, devido o processo de obtenção desta utilizar água, o que pode propiciar um aumento da acidez em óleos e gorduras.

A lecitina obtida por ultrafiltração apresentou viscosidade muito menor principalmente pela presença de maior quantidade de óleo (53% IAC). O valor elevado da viscosidade da lecitina comercial pode ser explicado devido ao processo de purificação para a retirada do óleo.

A Tabela 3 apresenta a composição em ácidos graxos da lecitina de soja obtida por ultrafiltração e comercial.

Tabela 3 – Composição em ácidos graxos (%) da lecitina de soja obtida por ultrafiltração e comercial

Composição	Lecitina de soja obtida por ultrafiltração	Lecitina de soja comercial (degomagem com água)
C16:0	15,77 ± 0,11	17,55 ± 0,07
C18:0	4,18 ± 0,33	3,86 ± 0,05
Total de saturados	19,5	21,41
C16:1	0,14 ± 0,06	0,16 ± 0,02
C18:1	20,39 ± 0,81	15,84 ± 0,04
C18:2	53,62 ± 1,24	56,64 ± 0,12
C18:3	5,92 ± 0,06	5,96 ± 0,03
Total de insaturados	80,08	78,60
Insaturados/saturados	4,12	3,67
Índ. saponificação calc.	194	194
Índ. Iodo calc.	127	127

Os valores correspondem à média de 2 repetições ± desvio padrão.

A lecitina de soja obtida apresentou proporção de ácidos graxos insaturados maior que a lecitina de soja comercial, devido seu conteúdo de óleo ser superior. Os índices de saponificação e de iodo calculados praticamente não diferiram entre as lecitinas analisadas.

O teor de ferro determinado para as lecitinas obtida por ultrafiltração e obtida por degomagem com água foram de 66 e 54 mg.kg⁻¹, respectivamente. A presença de ferro em produtos gordurosos deve ser evitada pois pode atuar como agente pró-oxidante. Durante o processamento tradicional com água, parte do ferro fica retido nos fosfolipídios pouco hidratáveis, os quais não são removidos

pela água (ERICKSON, 1995). Porém, os valores apresentaram-se relativamente próximos, considerando o processo de obtenção por ultrafiltração com membranas sem adição de água.

4 CONCLUSÕES

A obtenção de lecitina por ultrafiltração, à temperatura de 40 °C, em membrana cerâmica representa uma alternativa ao processo tradicional, reduzindo a perda de óleo no processo de degomagem, pois desconsidera a adição de água e de ácidos. Há a necessidade de um estudo mais prolongado para que se possa comercializar o produto e verificar sua estabilidade no processo de estocagem.

A lecitina obtida por ultrafiltração em membrana cerâmica apresentou-se dentro do padrão internacional, Codex Alimentarius, com relação à porcentagem de insolúveis em acetona (53%).

O processo de obtenção de lecitina por ultrafiltração produz uma lecitina com menor acidez e viscosidade, apesar de apresentar maior teor de ferro. A viscosidade da lecitina ultrafiltrada apresentou-se extremamente diferente.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à Cargill Agrícola S.A. pela doação das amostras de óleo de soja e à Solae do Brasil Ltda pela doação da amostra comercial de lecitina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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 Chemist's Society, Champaign, Illinois, 1995.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 5d., Champaign, 2002.

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, 1990.

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

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, 1995.

GUPTA, A.K.S. Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration. US Patent 4062882, 1977.

GUPTA, R.; MURALIDHARA, H.S. A Novel Approach to process Crude Oil Membrane Concentrate Using a centrifuge. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.5, p.419-423, 2002.

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

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and an economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1989.

LUCAS MEYER. **Lecithin – nature's choice for the future**. Delivery Program Lucas meyer, 26p, s.d.

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

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.74, n.8, p.971 -975, 1997.

SZUHAJ, B. F. **Lecithins: Sources, Manufacture and Uses**. The American Oil Chemists' Society, Champaign, 1989. 283p.

TEBERIKLER, L.; KOSEOGLU, S.; AKGERMAN, A. Selective extraction of phosphatidylcholine from lecithin by supercritical carbon dioxide/ethanol mixture. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.78 (2), 2001.

WU, Y.; WANG, T. Soybean Lecithin Fractionation and Functionality. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.80, n.4, p.319-326, 2003.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEO DE SOJA APÓS DEGOMAGEM POR ULTRAFILTRAÇÃO EM MISCELA

Artigo que será enviado para revista Food Technology.

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA APÓS DEGOMAGEM POR ULTRAFILTRAÇÃO EM MISCELA

RESUMO

Em função de estudos nutricionais recentes há uma tendência mundial em se preservar compostos importantes existentes em matérias primas de origem vegetal/animal que atualmente são destruídos ou degradados devido as condições drásticas de processamento. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características físico-químicas do óleo de soja degomado por ultrafiltração em membranas cerâmicas de 19 e 37 canais com diâmetro de poro de 0,01 μ m. Para que se pudesse comparar analiticamente um óleo obtido por ultrafiltração com um óleo de soja refinado comercial, realizou-se a etapa de desodorização do óleo de soja degomado por ultrafiltração. A degomagem da miscela de óleo de soja foi realizada em unidade piloto NETZSCH dotada de bomba de lóbulos, a 40°C, com velocidade tangencial de 3,5 m/s e pressão transmembrana de 1,2 bar para membrana de 19 canais e 1,3 bar e para membrana de 37 canais, respectivamente. A retenção percentual de fósforo foi de 99,07 e 98,67 % para membranas de 19 e 37 canais, respectivamente. Após a recuperação do solvente por destilação a vácuo, o óleo foi desodorizado, em unidade piloto, por um período de 90 minutos, a 230 °C, sob vácuo de 12 mmHg utilizando-se nitrogênio como gás de arraste. Os óleos desodorizados obtidos apresentaram % ácidos graxos livres e índice de peróxido concordantes com os valores estabelecidos pela Legislação Brasileira, portaria 482 do Ministério da Saúde. Os teores de esteróis, tocoferóis e carotenóides do óleo degomado foram equivalentes ao do óleo de soja bruto e no caso dos óleos obtidos após desodorização estes valores foram superiores aos encontrados em óleo refinado comercial. Esta nova tecnologia além de preservar micronutrientes importantes elimina etapas do processo e apresenta perdas quase nula em relação ao processo tradicional. No entanto, teores de clorofila residuais ainda persistem no processo.

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras vegetais com poucas exceções, não devem ser utilizados sob a forma bruta e necessitam de um processamento extensivo antes da comercialização para remoção de compostos indesejáveis, a fim de se obter um produto com propriedades adequadas para as diversas aplicações alimentícias.

O óleo bruto extraído do material biológico é uma mistura de triacilgliceróis, com baixos teores de mono e diacilgliceróis, ácidos graxos, fosfolipídios, esteróis, tocoferóis e pigmentos. Baixas concentrações de ceras, flavonóides, taninos, hidrocarbonetos e glicolipídios também podem ser encontrados em alguns óleos (GAROGGIO,1950).

Os triacilgliceróis são os componentes mais importantes do óleo comestível. Monogliceróis e ácidos graxos podem ser usados como agentes emulsificantes e aromatizante e a lecitina é largamente usada como ingrediente alimentício, especialmente como emulsificante em margarinas (ECKEY,1954).

O processamento de óleos e gorduras engloba operações que exigem grandes quantidades de energia e geram grandes volumes de efluentes. O processamento através de membranas parece ser uma ferramenta poderosa para refino de óleos vegetais devido ao baixo consumo de energia e possibilidade de operação à temperatura ambiente, permitindo a não utilização de aditivos químicos e retenção de nutrientes e outros componentes desejáveis, que são removidos nas etapas de processamento convencional para refino, além de produzir menor quantidade de efluentes (IWAMA, 1989; KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990; SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997).

Vários trabalhos tem sido realizados com óleos vegetais utilizando a tecnologia de membranas nas etapas de degomagem, dessolventização, clarificação, entre outras (OCHOA et al., 2001; REDY et al., 2001; KOIKE et al., 2002; BOTTINO et al., 2004)

Face as alterações de ordem econômica e nutricional ocorridas na área alimentícia, a tendência em engenharia de processo na área de óleos e gorduras mostra caminhos alternativos para preservação de compostos importantes existentes em óleos brutos, muitos deles reconhecidos como nutracêuticos. Estes componentes possuem atividades funcionais de reconhecido valor para a saúde humana. Questiona-se atualmente se os óleos refinados não estão sendo demasiadamente processados. Na expectativa de preservar grande parte destes nutrientes, o processo através de membranas, efetivado a baixas temperaturas, com eliminação substancial de etapas frente aos processos convencionais mostra-se altamente viável.

O objetivo deste estudo foi avaliar as características físico-químicas do óleo de soja degomado por ultrafiltração em membranas cerâmicas de alumina de 19 e 37 canais. Para que se pudesse comparar analiticamente um óleo obtido por ultrafiltração com um óleo de soja refinado comercial, foi necessário realizar a etapa de desodorização do óleo de soja após a degomagem por ultrafiltração.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Foi utilizado como matéria-prima óleo de soja bruto e óleo de soja desodorizado (refinado tipo 1) proveniente da empresa Cargill Agrícola S.A. – unidade de Mairinque – SP e hexano comercial da marca Synth.

2.2 Membranas

Para a etapa de degomagem foram utilizadas duas membranas cerâmicas (alumina) de ultrafiltração com 19 e 37 canais, área de permeação 0,2 e 0,23 m², respectivamente, 1 m de comprimento e diâmetro de poro de 0,01µm.

2.3 Degomagem por ultrafiltração em miscela do óleo de soja bruto

Para a etapa de degomagem em cada membrana foi utilizado o óleo na forma de miscela 32% (m/m), pois segundo Subramanian e Nakajima (1997), é difícil separar triacilgliceróis (massa molar média de 900 Da) e fosfolípido (massa molar 800 Da) por membranas de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas molares. Entretanto os fosfolípidos tendem a formar micelas em meio não-polar de hexano ou óleo. Os fosfolípidos são removidos do fluxo de alimentação por se agregarem em estruturas maiores, as micelas, que não podem passar através dos poros das membranas.

O processo foi realizado em unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH (Figura 1) constituída de bomba de lóbulos deslocamento positivo com acionamento elétrico do variador de rotações marca NETZSCH, modelo R47 AM 100, pressão máxima de 6 bar; rotâmetro (400 a 5000 L/h) marca GEMÜ com escala calibrada para miscela; 2 manômetros ZURICH com escala de 0 a 10 bar; 1 termômetro ZURICH com escala de 0 a 120 °C, conjunto de válvulas borboletas CASTINOX de 1"; válvula diafragma; tanque de alimentação em aço inox encamisado e isolado com capacidade máxima de 40 litros; banho térmico, faixa de trabalho de -30 a 199,9°C, precisão de ± 0,1°C, marca MGW Lauda, modelo C20. A temperatura de processo foi de 40 °C, com velocidade tangencial de 3,5 m/s, pressão transmembrana de 1,2 e 1,3 bar, para as membranas de 19 e 37 canais, respectivamente, ou seja, as condições de processo foram praticamente as mesmas para as duas membranas. O óleo de soja bruto continha em torno de 540 mg.kg⁻¹ de fósforo.



Figura 1 – unidade piloto de ultrafiltração NETZSCH.

O perfil de fluxo foi medido pelo acúmulo de massa de permeado durante o processo.

Após cada experimento as membranas foram imediatamente limpas com solvente a 40 °C, recirculando por 1 hora ou mais, com o máximo de velocidade tangencial e mínimo de pressão transmembrana para os sistemas com 19 e 37 canais (5 m/s; 0,5 bar e 4,8 m/s; 0,5 bar, respectivamente), até que o fluxo atingisse a medida inicial, sendo 210,5 kg/m²h (3,5 m/s e 1 bar) para membrana de 19 canais e 365,3 kg/m²h (3,5 m/s e 1,3 bar) para membrana de 37 canais.

Após o término do processo, o hexano foi removido por destilação a vácuo.

O coeficiente de retenção em porcentagem foi calculado segundo a equação: $R = (1 - C_p/C_a) * 100$, onde C_a e C_p são respectivamente, a concentração inicial de fósforo na alimentação e a concentração de fósforo no permeado em cada amostragem.

2.4 Desodorização no óleo de soja degomado por ultrafiltração

As amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração logo após serem destilados para remoção do hexano, em evaporador rotativo à temperatura de 70°C e sob vácuo, foram desodorizadas por 90 minutos em uma unidade piloto de desodorização/destilação (Figura 2) com vaso de inox encamisado de 3 litros, sob vácuo de 12 mmHg e temperatura de 230 °C, com circulação de óleo térmico, utilizando N₂ gasoso uniformemente distribuído como gás de arraste.

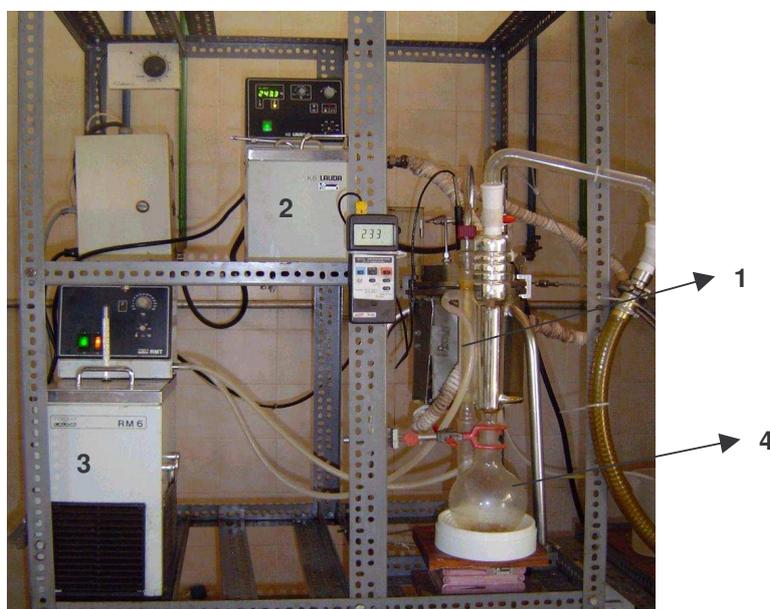


Figura 2 – Unidade piloto de desodorização/destilação. Onde 1–Desodorizador, 2- Banho térmico de aquecimento, 3-Banho térmico de resfriamento, 4-Frasco de recuperação do destilado.

2.5 Determinações físico-químicas

O teor de fósforo foi determinado apenas nos óleos da alimentação e nos permeados segundo o método AOCS Ca 19-86 (2002). As determinações seguintes foram realizadas nas amostras de óleo de soja bruto, degomado, desodorizado e comercial. Baixos teores de fósforo foram lidos a 830 nm conforme indicado por Antoniassi e Esteves (1995).

2.5.1 Acidez (% ácidos graxos livres) – método AOCS Ca 5a - 40, (2002)

2.5.2 Índice de peróxido – método ácido acético – isooctano (AOCS Cd 8b – 90, 2002).

2.5.3 Cor – método AOCS Cc 13e – 92 (2002), determinada em colorímetro automático da Lovibond PFX 995 em escala Lovibond.

2.5.4 Clorofila “a” – método AOCS Cc 13i – 96 (2002), determinada em colorímetro automático da Lovibond PFX 995.

2.5.5 Tocoferóis – foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatógrafo Perkin Elmer 250 com detector de fluorescência Shimadzu RF – 10 AXL, excitação – 290 nm, emissão – 330 nm, separados em coluna analítica MERCK 250 cm x 4 mm LiChrosorb Si 60 usando hexano:isopropanol (99:1) como fase móvel, com fluxo de 1 mL.min⁻¹, segundo o método AOCS Ce 8 – 89 (2002). Quantificação por uso de padrões (Sigma) de tocoferóis α , β , γ e δ , utilizando curva de calibração externa a partir de concentrações conhecidas na faixa de 1,368 – 19,254 $\mu\text{g/mL}$ para α , 0,943 – 13,270 para β , 1,068 - 15,043 para γ e 0,935 – 13,170 para δ -tocoferol.

2.5.6 Esteróis totais – foram determinados por cromatografia em fase gasosa (CG) em cromatógrafo – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, separados por coluna capilar LM – 5 (5% fenil, 95% polimetilsiloxano), 30 m, ϕ_{int} 0,25 mm e 0,30 μ m filme, segundo o método AOCS Cd 26 – 96 (2002). Nesta metodologia, após saponificação dos triglicerídios, a matéria insaponificável foi separada por cromatografia em camada delgada (CCD) preparativa para isolamento da faixa de esteróis. A faixa de esteróis foi submetida à quantificação por CG utilizando padronização interna com dihidrocolesterol (Sigma). Embora a quantificação separe todos os esteróis presentes (β -sitosterol, campesterol, estigmasterol e) na coluna, devido a presença de alguns não identificados, serão mostrados como esteróis totais.

2.5.7 Carotenóides totais – método PORIM p2.6 (1990).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos de ultrafiltração foram efetivados para as duas membranas até fator de concentração 3,2.

A membrana de 37 canais apresentou maior fluxo ($42,42 \text{ kg.m}^{-2}\text{h}^{-1}$) de permeado, o que pode ser explicado pela provável formação de uma camada de gel polarizada menor que a formada na de 19 canais ($32,97 \text{ kg.m}^{-2}\text{h}^{-1}$). Entretanto, esse fenômeno propicia um aumento no fluxo, mas pode diminuir a retenção de fosfolípidios, já que a membrana de 19 canais apresentou retenção percentual de 99,07 %, ligeiramente maior que o valor de 98,67 % obtido para membrana de 37 canais.

Na Tabela 1 são apresentadas as características físico-químicas do óleo de soja bruto submetido ao processo de ultrafiltração por membranas.

Tabela 1 – Características físico-químicas do óleo de soja bruto e seus permeados obtidos pelo processo de ultrafiltração por membranas.

Determinações	Antes da ultrafiltração	Após a ultrafiltração	
		19 canais	37 canais
Teor de fósforo (mg.kg^{-1})	540	$5,1 \pm 0,64$	$7,2 \pm 0,83$
%AGL (em ácido oléico)	$1,00 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,00$	$0,78 \pm 0,02$
Cor Lovibond (cubeta 1")	70Y / 4,3R	70Y / 3,5R	70Y / 3,4R
Teor de clorofila "a" (mg.kg^{-1})	2,496	1,837	2,091
Índice de Peróxido ($\text{meqO}_2/\text{kgóleo}$)	$1,82 \pm 0,05$	$1,84 \pm 0,03$	$1,83 \pm 0,15$

Os valores correspondem à média de 3 repetições \pm desvio padrão.

Comparando-se os valores de acidez entre o óleo de soja bruto (antes da ultrafiltração) e o óleo degomado (após a ultrafiltração) pelas membranas de 19 e 37 canais, observa-se que houve uma redução de 23% neste valor. Entretanto para que se consiga remover os ácidos graxos livres, devido à baixa massa molar, é necessário o uso de membranas de nanofiltração, que requer pressões entre 10 e 40 bar e realiza a separação de partículas de massa molar entre 350 e 1000 Da. Esta pequena redução na acidez deve ser por adsorção casual nos retentados.

Verificou-se também uma pequena redução na cor vermelha do óleo e no teor de clorofila “a”. Segundo Lin; Rhee; Koseoglu (1997), muitos pigmentos são ocluídos na micela de fosfolipídios e vão se concentrando no retentado, favorecendo o uso de menos adsorventes para a etapa posterior de clarificação. O processo de remoção dos pigmentos ocorre na etapa de clarificação. Esta etapa é necessária para reduzir o teor de clorofila presente no óleo e produzir um óleo de cor e sabor aceitáveis para o consumidor final (GUNSTONE, 1983). Erickson (1995) relata que um nível de $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de clorofila é considerado altamente negativo para estabilidade oxidativa. Portanto, para que se possa obter um óleo com maior estabilidade, existe a necessidade de se realizar a etapa de clarificação, não efetivada neste trabalho.

O resultado das determinações físico-químicas do óleo de soja desodorizado e do óleo comercial estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Determinações físico-químicas do óleo de soja desodorizado e do óleo comercial.

Determinações	Desodorizado		Óleo comercial
	19 canais	37 canais	
%AGL (em ácido oléico)	0,21 ± 0,00	0,26 ± 0,01	0,03 ± 0,00
Cor Lovibond (cubeta 1")	33,9Y / 3,4R (1,9B)	36,5Y / 3,3R (1,8B)	16Y / 1,6 R
Índice de Peróxido (meqO ₂ /kgóleo)	0,31 ± 0,02	0,37 ± 0,13	0,32 ± 0,05

Desodorizado 1 - após degomagem por ultrafiltração em membrana de 19 canais

Desodorizado 2 - após degomagem por ultrafiltração em membrana de 37 canais

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão.

A %AGL dos óleos de soja desodorizados é maior que a acidez atualmente praticada pelos refinadores brasileiros, mas está de acordo com a Legislação Brasileira, Resolução nº 482 (ANVISA, 2000), onde é estabelecido como limite máximo o valor de AGL de 0,3% em ácido oléico. O valor limite para índice de peróxido é de 10 meqO₂/kgóleo, embora a desodorização libere o óleo refinado para envase com teores próximos a zero. Este valor deve contemplar o máximo para a vida de prateleira.

Na Tabela 3 são apresentados os teores de tocoferóis, esteróis totais e carotenóides totais para o óleo de soja bruto, degomado por ultrafiltração, desodorizado após ultrafiltração e óleo de soja refinado comercial.

Tabela 3 – Teor de tocoferóis, esteróis totais e carotenóides totais de óleo de soja em diferentes etapas de processo.

Óleo	Determinações		
	Tocoferóis (mg.kg ⁻¹)	Esteróis totais (mg.kg ⁻¹)	Carotenóides totais (mg.kg ⁻¹)
Bruto	1682,10	3740,89	26,21
Degomado 1	1638,17	3600,11	16,61
Degomado 2	1643,71	3638,22	20,43
Desodorizado 1	1220,5	3426,463	0,83
Desodorizado 2	1288,62	3490,74	1,12
Comercial	903,10	2974,12	0,71

Degomado 1 - ultrafiltração em membrana de 19 canais

Degomado 2 - ultrafiltração em membrana de 37 canais

Desodorizado 1 - após degomagem por ultrafiltração em membrana de 19 canais

Desodorizado 2 - após degomagem por ultrafiltração em membrana de 37 canais

Os valores correspondem à média de 2 repetições

Todas as características físico-químicas do óleo processado por ultrafiltração foram superiores ao óleo de soja refinado comercial. Apesar da redução de aproximadamente 25% no teor de tocoferóis quando comparado ao valor de óleo inicial. O teor de esteróis permaneceu praticamente constante mesmo após a etapa de desodorização. Isso prova que o processamento de óleos vegetais por membranas reduz as perdas de nutrientes, porque utiliza temperaturas mais amenas (40°C) e não necessita da adição de água e nem de soluções ácidas na etapa de degomagem. Cada membrana reteve em média 30% de carotenóides totais, favorecendo uma coloração mais amarela e vermelho (Tabela 3) em relação ao óleo comercial mesmo após a desodorização. Subramanian e outros (2001) trabalhando com membrana polimérica densa NTGS-2200, sob pressão de 40 bar, a 30-40°C e 400 rpm, avaliaram a retenção de carotenóides em óleo refinado de girassol alto oléico com β -caroteno e óleo de soja bruto. Os autores conseguiram uma redução de 17% de carotenóides para o óleo refinado de girassol alto oléico com β -caroteno, entretanto 79% destes

pigmentos foram retidos do óleo de soja bruto. sendo que durante o processamento de membranas, a grande retenção dos carotenóides em óleos vegetais brutos é considerada principalmente devido a associação destes com a micela reversa de fosfolípidios formada no sistema.

As Figuras 3 e 4 representam respectivamente os cromatogramas das quantificações de tocoferóis e esteróis.

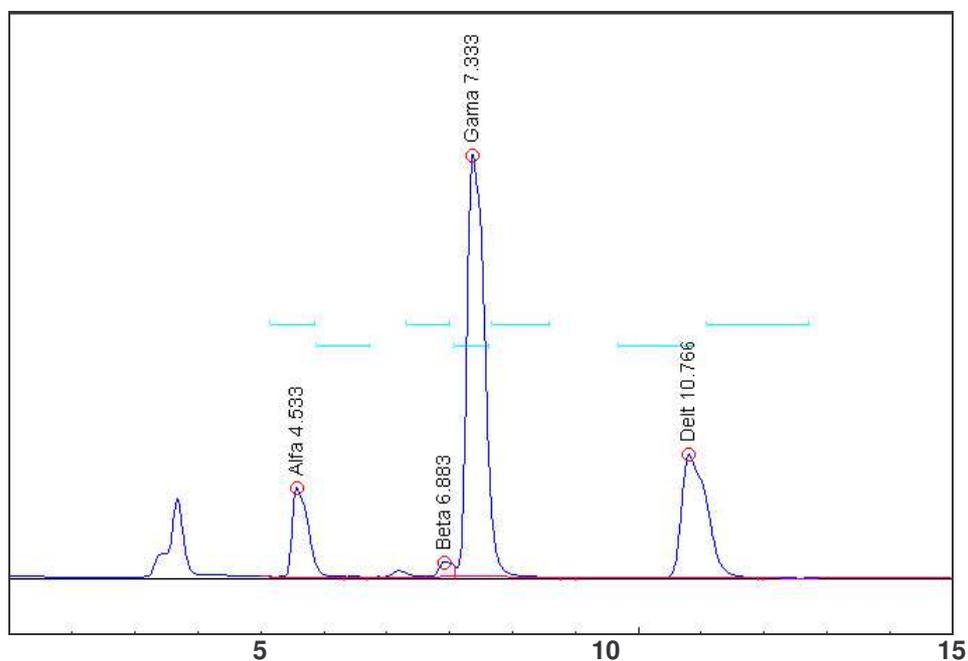
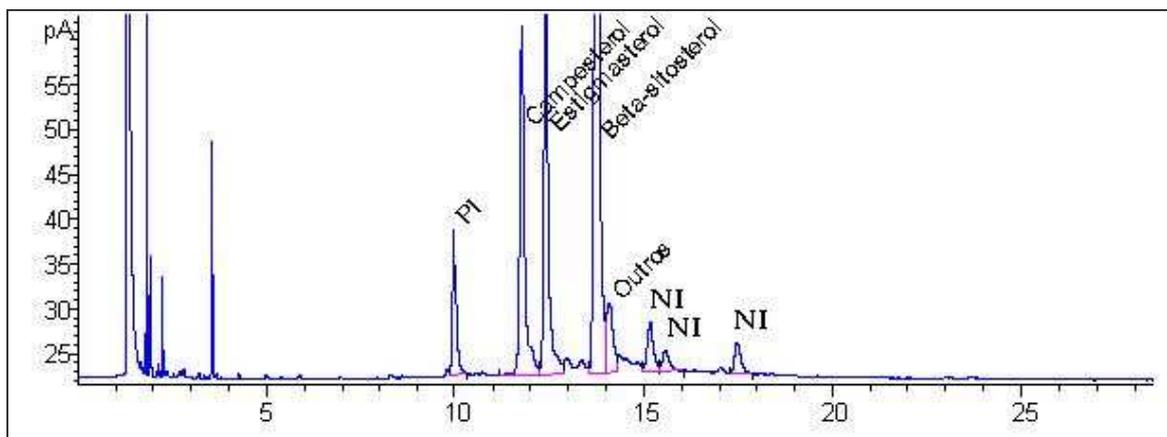


Figura 3 – Cromatograma de separação de tocoferóis de óleo de soja desodorizado após ultrafiltração obtido por CLAE. Detetor fluorescência, coluna Si-60; hexano:isopropanol 99:1 isocrático, fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$



NI = não identificado, PI = padrão interno

Figura 4 – Cromatograma obtido de esteróis de óleo de soja desodorizado após ultrafiltração. Coluna capilar LM – 5 (5% fenil, 95% polimetilsiloxano, 30 m, ϕ inte 0,25 mm e 0,03 μ m filme, em isoterma de 300°C. PI: padrão interno (dihidrocolesterol)

4 CONCLUSÕES

A ultrafiltração do óleo de soja bruto em miscela nas membranas de 0,01 μ efetivada na própria unidade de esmagamento reduz teores de 540 mg.kg⁻¹ de fósforo para valores enquadrados na faixa de 5 a 7 540 mg.kg⁻¹, factíveis ao processo de desodorização.

A retenção percentual de fósforo foi de 99,07 e 98,67 % para as membranas de 19 e 37, respectivamente.

A substituição da etapa de degomagem clássica pela ultrafiltração por membranas pode ser considerada satisfatória, porque além de remover cerca de 99% do teor de fósforo sem adição de água ou ácidos, reduz as perdas de compostos minoritários importantes considerados nutracêuticos como fitosteróis, vitamina E e carotenóides.

Devido a ausência da etapa de clarificação, o óleo desodorizado apresentou maiores índices de cor amarela e vermelho do que o óleo refinado comercial preservando sua qualidade como agente anti-radicaís livres. No entanto resíduos de clorofila continuaram presentes, podendo levar à menor estabilidade do óleo envasado.

Os óleos desodorizados obtidos apresentaram % ácidos graxos livres e índice de peróxido de acordo com os valores estabelecidos pela Legislação Brasileira. O teor de esteróís e tocoferóís do óleo degomado foram equivalentes ao óleo de soja bruto, permanecendo quase constante mesmo após a desodorização e superior ao do óleo comercial refinado pelo processo convencional.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à Cargill Agrícola S.A. pela doação das amostras e à Altmann S.A. pela concessão de uso do colorímetro automático da Lovibond PFX 995 através do Sr. Heyns Adolfo Trapp.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W. Otimização da metodologia da AOCS (Ca 12-55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos. In: **6º Latin América Congress and exhibit on fats and oils processing, Campinas**, SP, Brasil, 1995. Proceedings. Editado por BARRERA-ARELLANO, D.; REGINA, M.A.B.; GONÇALVES, L.A.G.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Brasília, nº 3029, republicada em 20/06/2000.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 5d., Champaign, 2002.

BOTTINO, A., et al. Application of membrane processes for the filtration of extra virgin olive oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, 2004

ECKEY, E. W. Chemical composition of fats. In: **Vegetable fats and oils**. American Chemical Society Monograph Series. New York. ed. Reinhol. 1954. cap.2, p.55-57.

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, 1995, 584p.

GAROGLIO, P. G. Constituyentes principales y secundários de las sustancias grasas (lipídios). In: **Tecnología de los aceites vegetales**. Universidade Nacional de Cuyo, Mendonça (Argentina). 1950. cap.2, p.148.

GUNSTONE, F.D. **Lipids in Food Chemistry: Biochemistry and Technology**. S.1: Pergamon International Library, 1983, p.108-121.

IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and na economical evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.64, n.9, p.244-250, 1989.

KOIKE, S.; et al. Separation of oil constituents in organics solvents using polymeric membranes. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.79, n.9, p.937-942, 2002.

KOSEOGLU, S. S.; ENGELGAU, D. E. Membrane Applications and Research in the Edible Oil Industry An Assessment. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.67, n.4, 1990.

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

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

PORIM (Palm oil Research Institute of Malaysia, 1990. **Determination of carotene content**. p2.6. Malasya, 1990.

REDDY, K.K., et al. Decolorization of vegetable oils by membrane processing. **Eur. Food Res. Technol.** n.213, p.212-218, 2001.

SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapessed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.74, n.8, p.971 -975, 1997.

SUBRAMANIAN, R. et al. Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.78, n.8, p.803-807, 2001.

CAPÍTULO 6

TESTE SENSORIAL DE ACEITAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO POR ULTRAFILTRAÇÃO E DESODORIZADO

Artigo que será enviado para o Boletim do CEPPA.

TESTE SENSORIAL DE ACEITAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA DEGOMADO POR ULTRAFILTRAÇÃO E DESODORIZADO

RESUMO

Miscela do óleo de soja e hexano após degomagem em membranas de ultrafiltração, separação do solvente e desodorização tem a vantagem de excluir totalmente as etapas de transporte à unidade de refino, o próprio refino químico e a clarificação, resultando em ausência de efluentes aquosos, exclusão do uso de insumos químicos e preservação de tocoferóis e esteróis, componentes minoritários nutracêuticos. Este trabalho teve como objetivo verificar se existe diferença sensorial significativa ao nível de consumidor quanto à aceitação dos atributos aroma e sabor entre o óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado e um óleo de soja refinado comercial obtido tradicionalmente. Amostras com 20 litros de miscela do óleo de soja bruto foram ultrafiltradas em membranas cerâmica de 19 e 37 canais, diâmetro de poro 0,01 μ m, 1 m de comprimento, e desodorizadas sob nitrogênio a 230 °C após separação do solvente. Os óleos desodorizados obtidos mostraram coloração mais intensa com preservação de carotenóides, e em média 0,25% de ácidos graxos livres, dentro da faixa estabelecida para o Codex Alimentarius, ou seja, valores inferiores a 0,3% em ácido oléico. O índice de peróxido também atende às exigências para óleo desodorizado para fins comestíveis. As amostras obtidas não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si nem quando comparadas com óleo de soja refinado disponível comercialmente.

1 INTRODUÇÃO

Na avaliação da qualidade e estabilidade de óleos, a análise sensorial é o método mais importante porque nenhum teste instrumental ou químico pode substituir nossos receptores sensoriais. Os métodos objetivos medem algum fator indicativo da oxidação, como produtos de decomposição, mas apenas a avaliação sensorial quantifica a percepção total de intensidade de sabor ou de qualidade. A principal limitação dos testes sensoriais é sua baixa reprodutibilidade em comparação com métodos objetivos, limitação esta que pode ser reduzida por meio de treinamento dos avaliadores e controle das condições dos testes (WARNER, 1995).

O aroma de um produto é detectado quando seus voláteis entram na cavidade nasal e são percebidos pelo sistema olfativo. Os sabores percebidos em óleos comestíveis e gorduras são detectados mais abundantemente pelo sistema olfativo que pelos receptores bucais (JACKSON, 1985).

Os métodos sensoriais, normalmente utilizados são: de preferência-aceitação, discriminativos e descritivos (Jackson, 1985). Em métodos baseados na preferência do mercado consumidor, os provadores são escolhidos ao acaso, e as decisões de aceitação e/ou preferência são obtidas sem o uso de um modelo padrão. O teste de aceitação é utilizado quando se deseja conhecer o comportamento afetivo do consumidor com relação ao produto (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1991)

Os processos de separação com membranas apresentam-se como uma alternativa tecnológica de grande interesse para substituir o método convencional de degomagem no processamento de óleos vegetais brutos. Essa tecnologia permite a eliminação de fosfolipídios na primeira etapa do processo de refino, não utiliza água ou soluções ácidas (diminuindo a geração de efluentes), reduz as

perdas de óleo neutro e o custo energético associado ao processo (PAGLIERO et al., 2003). Neste caso os óleos ricos em fosfolipídios após terem sido ultrafiltrados em miscela originaram dois produtos: o permeado constituído de óleo bruto com baixo teor de fosfolipídios + hexano e o retentado constituído de óleo com elevado teor de fosfolipídios + hexano, ambos submetidos à evaporação do solvente para seguirem no processo.

A desodorização é a última etapa crítica do processamento de óleo de soja. Esta etapa visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis, em que 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, parte dos carotenóides, parte dos esteróis e tocoferóis, substâncias naturais presentes nos óleos, tais como, ácidos graxos livres e peróxidos (ERICKSON, 1995a).

Os permeados evaporados dos solventes foram submetidos ao processo de desodorização e analisados para depois serem oferecidos aos provadores.

O objetivo deste trabalho foi verificar se existe diferença sensorial significativa ao nível de consumidor quanto à aceitação dos atributos aroma e sabor entre amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado e um óleo de soja refinado comercial obtido tradicionalmente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Óleo de soja degomado por ultrafiltração e desodorizado

Para a realização do estudo foram utilizadas sete amostras de óleo de soja degomado em unidade piloto de ultrafiltração com membranas cerâmicas (alumina) com 19 e 37 canais, área de permeação 0,2 e 0,23 m², respectivamente,

comprimento de 1 m e diâmetro de poro de 0,01 μ m. As membranas foram submetidas a um pré-condicionamento em solventes de apolaridade crescente para manter alta eficiência em hexano. A temperatura de processo foi de 40 °C, com velocidade tangencial de 3,5 m.s⁻¹. A pressão transmembrana variou para cada membrana entre 1,0 e 2,0 bar e o teor de fósforo na alimentação esteve entre 331 e 859 mg.kg⁻¹. O teor de fósforo foi determinado nas amostras de alimentação e permeados segundo o método AOCS Ca 19-86 (2002).

Tanto o óleo bruto utilizado durante a degomagem quanto o óleo de soja refinado comercial foi proveniente da empresa Cargill Agrícola S.A. – unidade de Mairinque – SP.

Após cada experimento as membranas foram imediatamente limpas com o solvente à temperatura de 40°C, recirculando por 1 hora ou mais, com o máximo de velocidade tangencial e mínimo de pressão transmembrana para os sistemas com 19 e 37 canais (5 m/s; 0,5 bar e 4,8 m/s; 0,5 bar, respectivamente), até que o fluxo atingisse a medida inicial sendo 210,5 kg/m²h (3,5 m.s⁻¹ e 1 bar) para membrana de 19 canais e 365,3 kg.m⁻²h⁻¹ (3,5 m.s⁻¹ e 1,3 bar) para membrana de 37 canais.

Após o término do processo o hexano foi removido por destilação à vácuo, em evaporador rotativo à temperatura de 70°C.

O coeficiente de retenção em porcentagem foi calculado segundo a equação: $R = (1 - C_p/C_a) * 100$, onde C_a e C_p são respectivamente a concentração de fósforo na alimentação e a concentração de fósforo no permeado em cada amostragem.

As amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, logo após serem destiladas para remoção do hexano, foram analisadas quanto ao teor de fósforo

(AOCS Ca 19-86, 2002 com a adaptação de Antoniassi e Esteves (1995) e desodorizadas por 90 minutos em unidade piloto de desodorização com vaso de aço inox encamisado de 3 litros, sob vácuo 12 mmHg e temperatura de 230 °C, com circulação de óleo térmico, utilizando N₂ gasoso como gás de arraste.

Para avaliar a eficiência da desodorização determinou-se o teor de ácidos graxos livres (AOCS Ca 5a - 40, 2002), o Índice de Peróxido (AOCS Cd 8b – 90, 2002), Cor em colorímetro automático da Lovibond PFX 995 (Lovibond – AOCS Cc 13e – 92, 2002), Clorofila “a” em colorímetro automático da Lovibond PFX 995 (AOCS Cc 13i – 96, 2002) e Carotenóides totais (PORIM p2.6 (1990).

2.2 Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada utilizando-se o teste de aceitação após as determinações dos índices de qualidade (teor de ácidos graxos livres, índice de peróxido e cor) das amostras desodorizadas.

As oito amostras (sete obtidas neste estudo e uma comercial) foram servidas aleatoriamente, em duas sessões, sendo quatro amostras por sessão, em cabines individuais com luz vermelha.

O teste foi realizado por 40 provadores com faixa etária compreendida entre 20 e 50 anos. O óleo foi aquecido à temperatura de $50 \pm 1^\circ\text{C}$, dentro de um béquer de vidro (50 mL) com aproximadamente 30 mL de amostra e coberto com vidro de relógio. Foi solicitado ao provador experimentar as amostras utilizando uma colher (café) e atribuir notas conforme ficha apresentada na Figura 1. Entre uma amostra e outra foi solicitado ao provador enxaguar a boca com água morna e mastigar uma fatia de pão de forma. O resultado foi analisado pela média das notas.

O preparo e a apresentação das amostras, bem como os procedimentos para análise do aroma e sabor foram realizados de acordo com o método da AOCS Cg 2 – 83 (2002).

Nome: _____ Proveedor nº: _____	
Amostra nº: _____	
Você está recebendo uma amostra de óleo de soja desodorizado. Por favor, avalie primeiro o aroma, em seguida prove a amostra (podendo descartá-la, se desejar) e avalie o sabor.	
Aroma	Sabor
9 Aroma bom – intensamente livre de odores estranhos	9 Sabor bom – intensamente livre de sabores estranhos
8	8
7 Aceitável – provavelmente livre de odor estranho	7 Aceitável – provavelmente livre de sabor estranho
6	6
5 Odor estranho duvidoso	5 Sabor estranho duvidoso
4	4
3 Ruim – odor estranho	3 Ruim – sabor estranho
2	2
1 Muito ruim – odor estranho forte	1 Muito ruim – sabor estranho forte
0	0
Comentários: _____	

Figura 1 – Ficha de aplicação do teste de aceitação.

2.3 Análise estatística

Os valores obtidos do teste sensorial de aceitação foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey para determinação de diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias das amostras, utilizando-se o pacote SAS (Statistical Analysis System).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os percentuais de retenção de fósforo para cada degomagem são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Retenção (%) de fosfolipídios e teor final de fósforo nas amostras de óleo de soja ultrafiltrado em membranas cerâmicas de 19 e 37 canais.

Amostras	P (mg.kg ⁻¹)	% Retenção	Membrana (nº canais)
A	6,2 ± 0,72	98,13	19
B	5,1 ± 0,64	99,07	19
C	4,3 ± 0,94	99,35	19
D	3,2 ± 0,53	99,56	19
E	3,8 ± 0,29	99,56	19
F	7,2 ± 0,83	98,67	37
G	6,9 ± 0,86	99,15	37

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão.

O teor de fósforo dos permeados obtidos no processo de ultrafiltração apresentou valores bem baixos, entre 3 a 7 mg.kg⁻¹, permitindo realização da etapa de desodorização logo após a degomagem para obtenção de óleo de ótima qualidade.

Durante a desodorização ocorre a clarificação do óleo através da decomposição térmica de carotenóides (ZEHNDER, 1995). Na Tabela 2 são apresentadas as medidas de Cor Lovibond, para amostras de óleo de soja após degomagem por ultrafiltração nas membranas de 19 e 37 canais e após desodorização e para amostra comercial.

Tabela 2 – Medidas de Cor Lovibond para amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, desodorizado e comercial.

Amostras	Degomado (cubeta 1”)	Desodorizado (cubeta 5 ¼”)	Membrana (nº canais)
A	70Y/3,2R	38,9Y/3,2R (2,9B)	19
B	70Y/3,5R	33,9Y/3,1R (1,9B)	19
C	70Y/3,4R	39,5Y/3,4R (1,5B)	19
D	70Y/3,5R	28,9Y/3,1R (2,9B)	19
E	70Y/3,4R	32,2Y/3,4R (1,2B)	19
F	70Y/3,4R	35,8Y/3,3R (1,8B)	37
G	70Y/3,2R	36,5Y/3,9R (2,5B)	37
Comercial	16Y/1,6R (0B)		-

Todas as amostras de óleo de soja desodorizado forneceram leitura digital com a inclusão do uso do filtro de cor azul (B) devido à presença do pigmento clorofila. Este componente deve sofrer tratamento adicional para sua remoção, pois sua presença afeta a estabilidade oxidativa do óleo.

As medidas de clorofila e carotenóides para as amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, desodorizado e comercial estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Medidas de clorofila “a” e carotenóides para as amostras de óleo de soja degomado por ultrafiltração, desodorizado e comercial.

Amostra	Clorofila “a” (mg.kg ⁻¹)		Carotenóides (mg.kg ⁻¹)		Membrana (nº de canais)
	Degomado	Desodorizado	Degomado	Desodorizado	
S					
A	1,994	1,589	18,88	1,92	19
B	1,837	0,796	16,61	0,83	19
C	1,201	0,958	18,33	1,02	19
D	1,446	1,126	16,14	0,96	19
E	1,215	0,202	20,63	1,02	19
F	1,265	0,787	20,43	1,12	37
G	2,091	1,685	18,01	1,07	37
Comercial		0,069		0,71	-

O teor dos pigmentos clorofila e carotenóides nas amostras de óleo de soja desodorizadas foram superiores aos teores determinados no óleo de soja comercial, justificável pela ausência da etapa de clarificação. Segundo recomendações das metodologias oficiais AOCS (2002), a quantificação de clorofila não se aplica a óleos que já foram desodorizados. No entanto, esta determinação foi aqui realizada apenas para efeito de comparação, pois parte da atribuição da absorvância lida pode verdadeiramente ser atribuída à clorofila. Os dados de cor dos óleos desodorizados (Tabela 2), refletem maiores níveis de cor amarela e vermelha em relação à amostra comercial . Isto se deve à preservação dos carotenóides originais nos processos realizados por membranas. Os valores aceitáveis de Cor Lovibond amarelo e vermelho são da ordem de 20Y e 1 R segundo Erickson (1995 b). Estes valores hoje já são questionados por nutricionistas, visto que os carotenóides exercem uma papel importante no metabolismo humano. Associa-se por exemplo a redução de incidência de câncer em estudos epidemiológicos com consumo de carotenóides (BERTRAM, 1993).

O resultado das determinações de Acidez e Índice de Peróxido das amostras de óleo de soja desodorizado e comercial são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Ácidos graxos livres (%) e Índice de Peróxido ($\text{meqO}_2 \cdot \text{Kg}^{-1} \text{óleo}$) das amostras de óleo de soja desodorizado e comercial.

Amostras	%AGL (ác. oléico)	Índice de peróxido ($\text{meqO}_2 \cdot \text{Kg}^{-1} \text{óleo}$)	Membrana (nº canais)
A	0,24 ± 0,01	0,33 ± 0,00	19
B	0,21 ± 0,00	0,31 ± 0,02	19
C	0,21 ± 0,00	0,37 ± 0,02	19
D	0,25 ± 0,00	0,31 ± 0,02	19
E	0,22 ± 0,01	0,38 ± 0,00	19
F	0,26 ± 0,01	0,37 ± 0,05	37
G	0,24 ± 0,00	0,33 ± 0,06	37
Comercial	0.03 ± 0,01	0,30 ± 0,00	-

Os valores correspondem à média de 3 repetições ± desvio padrão.

Todas as amostras apresentaram valores de acordo com a Legislação Brasileira, Resolução 482 da ANVISA (2000), cujos valores máximos aceitáveis para Acidez e Índice de Peróxido são 0,3 %AGL e 10 $\text{meqO}_2 \cdot \text{Kg}^{-1} \text{óleo}$, respectivamente.

De acordo com Warner, Frankel e Mounsts (1989), a faixa correspondente ao índice de peróxido para óleo de soja com baixo nível de oxidação é de 3-5 $\text{meqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{óleo}$. Portanto, como todas as amostras obtidas apresentaram índice de peróxido da ordem de 0,3 $\text{meqO}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{óleo}$, decidiu-se avaliá-las apenas quanto ao grau de aceitação ao nível de consumidor, quanto aos atributos aroma e sabor.

Para testar apenas a qualidade sensorial do óleo desodorizado sem interferência do teor de clorofila presente foi necessário o uso de luz vermelha nas cabines onde se realizou o teste sensorial de aceitação.

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios dos atributos sensoriais aroma e sabor das amostras de óleo de soja desodorizado e da amostra comercial.

Tabela 6 – Valores médios dos atributos sensoriais avaliados nas amostras de óleo de soja desodorizado e comercial.

Amostras	Aroma	Sabor	Membrana (nº canais)
A	7,257 ^a	7,150 ^a	19
B	7,200 ^a	7,250 ^a	19
C	7,625 ^a	7,475 ^a	19
D	7,225 ^a	7,200 ^a	19
E	7,450 ^a	7,425 ^a	19
F	7,100 ^a	7,050 ^a	37
G	7,200 ^a	6,975 ^a	37
Comercial	7,575 ^a	7,350 ^a	-
DMS	0,7061	0,8357	-

DMS = Diferença Mínima significativa pelo Teste de Tukey.

Os valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

As amostras de óleo de soja desodorizadas não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si nem da amostra de óleo de soja refinado comercial. Portanto o processo de degomagem por membranas independente do número de canais de membranas, não altera as características sensoriais do óleo de soja, independentemente da pressão utilizada no sistema e do teor de fósforo inicial da miscela de alimentação. Não houve relatos dos provadores sobre ocorrência de

odores e sabores estranhos que pudessem influenciar a aceitação global das amostras. Os resultados aqui apresentados abrem caminhos alternativos para uma nova tecnologia na obtenção de produtos com características comestíveis de alta qualidade.

4 CONCLUSÕES

O processo de degomagem por ultrafiltração em membranas cerâmicas (0,01 μm), que resulta em teores de fósforo abaixo de 7 mg.kg^{-1} garantiu boa qualidade sensorial do óleo de soja após desodorização. As amostras obtidas não diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si nem quando comparadas com óleo de soja refinado disponível comercialmente quando os atributos sensoriais sabor e aroma foram avaliados quanto ao grau de aceitação pelo consumidor.

Os óleos ultrafiltrados desodorizados mostraram coloração mais intensa preservando carotenóides e em média 0,25% de ácidos graxos livres, valor dentro da faixa estabelecida pelo Codex Alimentarius, ou seja, valores inferiores a 0,3% em ácido oléico, embora no Brasil a prática tem sido o atendimento à especificação de %AGL máximo igual a 0.03% em ácido oléico. O índice de peróxido também atende às exigências para óleo desodorizado para fins comestíveis.

O processo de ultrafiltração não foi capaz de remover os níveis de clorofila das amostras, o que exige investimento em pesquisa para que se estude a retirada deste componente minoritário. Os resultados sensoriais aqui apresentados não sofreram interferência em seus atributos pelo uso da luz vermelha durante a análise.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à Cargill Agrícola S.A. pela doação das amostras e à Altmann S.A. pela concessão de uso do colorímetro automático da Lovibond PFX 995 através do Sr. Heyns Adolfo Trapp.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASI, R.; ESTEVES, W. Otimização da metodologia da AOCS (Ca 12-55) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos. In: **6º Latin América Congress and exhibit on fats and oils processing**, Campinas , SP, Brasil, p.211-215, 1995. Proceedings. Editado por BARRERA-ARELLANO, D.; REGINA, M.A.B.; GONÇALVES, L.A.G.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Brasília, nº 3029, republicada em 20/06/2000.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 5d., Champaign, 2002.

BERTRAM, J.S.-Cancer Prevention by Carotenoids. In: CANFIELD, L.M.; KRISNKY, N.I.; OLSON, J.A.-**Carotenoids in Human Health**- New York, Annals of the New York Academy of Sciences, v. 691,p 177-191, 1993.

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

- ERICKSON, D.R. Bleaching/ Adsorption Treatment. in Processing and Utilization. In: **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. Ed. ERICKSON, D. R. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, p.203-217, 1995 (b)
- JACKSON, H.W. Oil flavor quality assessment. In: APPLEWHITE, T.H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley, 1985. V.3, p.243-272.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques**. 2. ed. Florida, USA. CRC Press. 1991, 354p.
- PAGLIERO, C, et al. Aplicación de membranas para el desgomado de aceite crudo de soja y girasol . CITEM **2003 4º Congresso Ibero-americano em Ciência e Tecnologia de Membranas** 16 a 18 de julho de 2003 - Jurerê Beach Village Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. p. 292-296.
- PORIM (Palm oil Research Institute of Malaysia, 1990. **Determination of carotene content**. p2.6. Malasya, 1990.
- WARNER, K. Sensory evaluation of oils and fat-containing foods. In: WARNER, K.W.; ESKIN, N.A.M. (Eds) **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaing: AOCS Press, p.49-75, 1995.
- WARNER, K.; FRANKEL, E.N; MOUNSTS, T. Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and erucic-acid rapessed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.66, n.4, p.558-564, 1989.
- 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, p.239-257,1995.

CONCLUSÕES GERAIS

- As membranas cerâmicas alumina, de natureza hidrofílica, utilizadas nesse estudo necessitaram de um condicionamento para serem utilizadas em hexano. Dependendo da natureza do material da membrana, se é hidrofílica ou hidrofóbica, o condicionamento está diretamente relacionado ao aumento do fluxo de permeado, devido a interação entre o material da membrana e os solventes utilizados no tratamento.
- Os resultados parecem indicar menor resistência hidráulica da membrana de 37 canais, possivelmente devido ao material do suporte da membrana efetiva, o que pode ser previsto devido a diferença entre o fluxo inicial de água entre as membranas estudadas (280 e 391 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente para membrana de 19 e 37 canais).
- O processo de degomagem de miscela de óleo de soja bruto por ultrafiltração em membranas cerâmicas apresentou excelentes resultados, sendo que para membrana de 19 canais a maior retenção de fósforo (99,56%) e o melhor fluxo de permeado (69,91 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) ocorreram sob condições de maior pressão (2 bar), velocidade tangencial de 3,5m/s e temperatura de 40°C. Para membrana de 37 canais a maior retenção de fósforo (99,15%) ocorreu sob pressão de 1,3 bar, enquanto que o maior fluxo atingiu de 68,65 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ocorreu a pressão de 1,4 bar, ambas condições com velocidade tangencial de 3,5m/s e temperatura de 40°C. As melhores condições encontradas para as duas membranas resultaram em valores de fósforo abaixo do nível máximo exigido pela indústria de 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- A substituição da etapa de degomagem clássica pela ultrafiltração por membranas pode ser considerada satisfatória, porque além de remover cerca

de 99% do teor de fósforo sem adição de água ou ácidos, reduz as perdas de compostos minoritários importantes tais como os esteróis e tocoferóis e não altera as características sensoriais do óleo de soja.

- A obtenção de lecitina por ultrafiltração em membrana cerâmica representa uma alternativa ao processo tradicional, pois reduziu a perda de óleo no processo de degomagem.
- A etapa de limpeza com hexano, nas condições estabelecidas, foi bastante eficiente, pois se conseguiu atingir os valores de fluxo inicial para o hexano em 60 minutos, com poucas exceções em que a limpeza atingiu 90 minutos. Não houve necessidade em se realizar contra-fluxo em nenhum momento.
- Os óleos ultrafiltrados desodorizados mostraram coloração mais intensa preservando carotenóides e em média 0,25% de ácidos graxos livres, valor dentro da faixa estabelecida pelo Codex Alimentarius, ou seja, valores inferiores a 0,3% em ácido oléico, embora no Brasil a prática tem sido o atendimento à especificação de %AGL máximo igual a 0.03% em ácido oléico. O índice de peróxido também atende às exigências para óleo desodorizado para fins comestíveis.
- O processo de ultrafiltração não foi capaz de remover os níveis de clorofila das amostras, o que exige investimento em pesquisa para que se estude a retirada deste componente minoritário. Os resultados sensoriais aqui apresentados não sofreram interferência em seus atributos pelo uso da luz vermelha durante a análise.