

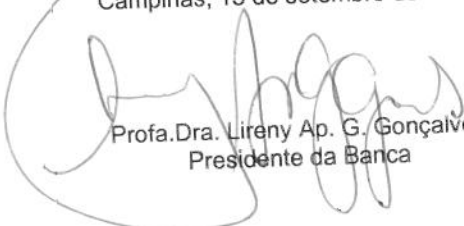
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO APLICADAS AO
PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE MILHO

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Fábio Hasegawa, aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de setembro de 2000.

Campinas, 15 de setembro de 2000.


Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves
Presidente da Banca

FÁBIO HASEGAWA
Engenheiro de Alimentos

Prof. Dra. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES
Orientadora

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

Campinas/SP
Julho 2000



2000 16 222

UNIDADE Be
 N.º CHAMADA:
T/UNICAMP
H.271m
 V. _____ Ex. _____
 TOMBO BC/ 42858
 PROC. 16-278100
 C ☐ D ☒
 PREC. R\$11,00
 DATA 21/10/00
 N.º CPD _____

CM-00147022-1

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

H271m

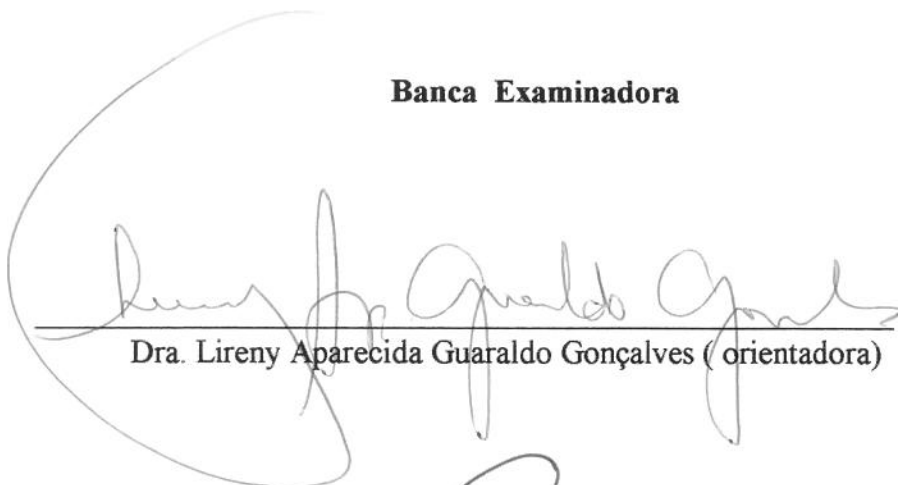
Hasegawa, Fábio

Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho / Fábio Hasegawa. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

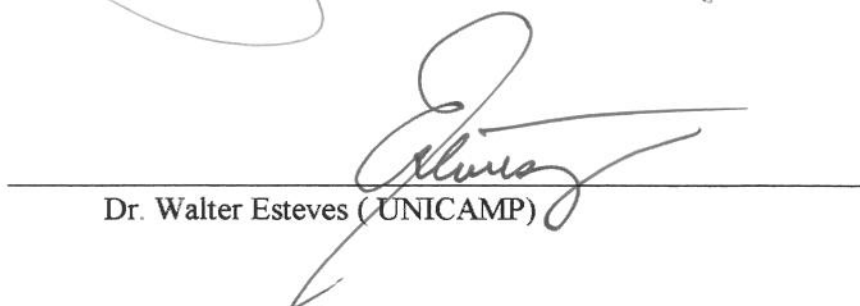
Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Ultrafiltração. 2.Membranas (Tecnologia). 3.Ácidos graxos. 4.Ceras. 5.Óleo de milho. I.Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

Banca Examinadora



Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves (orientadora)



Dr. Walter Esteves (UNICAMP)



Dr. José Carlos Cunha Petrus (UFSC)

Dr. Luis Antonio Viotto (UNICAMP)

Campinas/SP, Julho de 2000

Agradecimentos

À profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, pela amizade e orientação na realização deste trabalho.

Aos professores Salvador Roig e Luis Antonio Viotto, pelas sugestões no exame de qualificação.

Ao prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus, pela inestimável colaboração na montagem da planta piloto, sem o qual não seria possível realizar este trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Óleos e Gorduras, pela ajuda na realização de análises.

Aos colegas do curso de pós graduação, pela amizade e bom convívio.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade do curso de mestrado.

À Caramuru, pelas amostras de óleo concedidas.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

SUMÁRIO

Páginas

INDICE DE DE TABELAS.....	1
INDICE DE FIGURAS.....	2
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS.....	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
INDICE GERAL.....	6

ÍNDICE DE TABELAS

Páginas

Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de milho.....	13
Tabela 2. Concentração de carotenóides em 4 cultivares de milho.....	15
Tabela 3. Fosfolipídios do milho	15
Tabela 4. Teor de fosfolipídios no óleo de quatro variedades de milho.....	16
Tabela 5. Características do óleo de milho	22
Tabela 6. Características de óleo de milho fisicamente refinado.....	22
Tabela 7. Classificação dos processos de separação por membranas.....	25
Tabela 8. Características físico químicas dos óleos de milho	60
Tabela 9 - Teor de ácidos graxos livres e coeficiente de retenção de óleos de milho bruto e semi-refinado processados por membranas.....	61
Tabela 10 – Variação de cor de óleo de milho bruto processado por membranas.....	63
Tabela 11. Teor de fósforo e coeficiente de retenção de fósforo em óleo de milho processado por membranas.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Páginas

Figura 1. Fluxograma do processamento de óleo de soja	17
Figura 2. Comparação entre a filtração estática e filtração tangencial.....	25
Figura 3. Configurações de membranas	27
Figura 4 . Fenômenos envolvidos no processo de filtração.....	28
Figura 5. Esquema da unidade de microfiltração tangencial.....	39
Figura 6. Fotografia da unidade de microfiltração em escala piloto.....	40
Figura 7. Esquema da unidade de ultrafiltração tangencial.....	41
Figura 8. Vista em detalhes da célula de ultrafiltração.....	42
Figura 9. Fluxograma de processamento de óleo de milho bruto.....	44
Figura 10. Fluxograma de processamento de óleo de milho semi-refinado.....	44
Figura 11. Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 µm) do óleo de milho refinado.....	48
Figura 12 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho refinado a 50°C.....	49
Figura 13 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 µm) de óleo de milho bruto.....	50
Figura 14 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho bruto (previamente microfiltrado) a 50°C.....	51
Figura 15 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 µm) de óleo de milho semi-refinado.....	52
Figura 16 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho semi-refinado (previamente microfiltrado) a 50°C.....	53
Figura 17 – Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado na Microfiltração de óleos de milho refinado, bruto e semi-refinado à pressão de 2,5 bar.....	54

Figura 18- Fluxo permeado em função da pressão e concentração de alimentação durante a microfiltração (0,2 μm) de óleo de milho bruto e óleo de milho semi-refinado a 50°C.....	55
Figura 19 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana e concentração de alimentação durante a ultrafiltração de óleos de milho bruto e semi-refinado (previamente microfiltrados) a 50°C.....	57
Figura 20- Fluxo permeado em função do tempo de óleos de milho bruto e semi-refinado na microfiltração (MF) a 50°C e 2,5 bar.....	58
Figura 21– Fluxo permeado em função do tempo de óleos de milho bruto e semi-refinado na ultrafiltração (UF) a 50°C e 2,5 bar.....	59

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

FC= Filtração Clássica

MF = Microfiltração

NF = Nanofiltração

UF = Ultrafiltração

OI = Osmose Inversa

T = Temperatura (°C)

t = Tempo (min)

J_p = Fluxo Permeado (L / m²h)

P = Pressão média Transmembrana (bar)

MMC = Massa molecular de corte

R = Coeficiente de retenção

C_i = Concentração inicial

C_f= Concentração do permeado

PVDF = Polifluoreto de vinilideno

HASEGAWA, FABIO. Microfiltração e ultrafiltração aplicadas ao processamento de óleo de milho. Campinas: Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2000. 76 p. (Dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos)

RESUMO

Óleos vegetais contêm substâncias como fosfolipídios, pigmentos e ácidos graxos livres que podem afetar a qualidade do produto final. Separação por membranas na indústria de óleos e gorduras tem sido estudado como processo alternativo. Este estudo reporta o processamento de óleo de milho bruto através de membranas de microfiltração (polipropileno, $0,036\text{m}^2$ de área de membrana e tamanho médio de poro de $0,2\mu\text{m}$) e ultrafiltração (Polifluoreto de vinilideno, massa molecular de corte de 150 kDa e $0,018\text{m}^2$ de área) sem a adição de solventes orgânicos. As membranas foram avaliadas em relação às propriedades de fluxo e coeficiente de retenção. Os parâmetros de processo avaliados foram pressão, temperatura e fator de concentração volumétrica. Verificou-se que no sistema combinado de membranas de microfiltração e ultrafiltração houve separação de fosfolipídios em até 78%, redução de unidades de vermelho da cor de óleo de milho e pouca influência sobre a retenção de ácidos graxos livres e ceras do óleo de milho.

PALAVRAS CHAVE: Ultrafiltração, microfiltração, óleo de milho, membranas, refino, processamento

HASEGAWA, FÁBIO. Processing of corn oil using microfiltration and ultrafiltration membranes. Campinas: Food Technology Department, Faculty of Food Engineering, 2000. 76 p. (Master Thesis in Food Technology).

ABSTRACT

Crude vegetable oils contain substances such as phospholipids, colouring pigments and free fatty acids that may affect the quality of finished oil. Reduction of energy costs and waste disposal are major concerns for many oil refiners. Application of membrane separation process in fats and oils industry have recently attracted attention as an alternative method. This study reports processing of crude corn oil using microfiltration and ultrafiltration membranes without the addition of organic solvents. Two membranes were evaluated for the flux and rejection properties. Process parameters including pressure, temperature and volumetric concentration factor were examined. The membranes rejected phospholipids, color pigments while permeated fatty acids and waxes. A 78% rejection of phospholipids was achieved at pressure of 2,5 bar, temperature 50°C, and significant reduction of red color was observed as well. However, the membrane process does not seem to separate free fatty acids from triglycerides and the permeate flux also needs to be improved.

Key Words: Corn oil, membrane, microfiltration, ultrafiltration, fatty acids, phospholipids, waxes.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3. 1. Óleo de milho.....	13
3. 2. Processamento convencional de óleos comestíveis.....	16
3. 2. 1. Refino químico.....	18
3. 2. 2. Refino físico.....	19
3. 3. Refino de óleo de milho.....	20
3.3.1. Winterização.....	22
3. 4. Membranas.....	23
3. 4. 1. Fenômenos envolvidos no processo.....	28
3. 4. 1. 1. Polarização por concentração.....	29
3. 4. 1. 2. Formação da camada de gel.....	29
3. 4. 1. 3. Bloqueamento dos poros.....	30
3. 4. 2. Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo de filtração.....	30
3. 4. 3. Aplicação de membranas no processamento de alimentos.....	32
3.5. Aplicação da tecnologia de membranas em refino de óleos vegetais.	33

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

3. 5. 1. Degomagem.....	34
3. 5. 2. Remoção de ceras.....	36
3. 5. 3. Remoção de pigmentos.....	36
3. 5. 4. Separação de ácidos graxos.....	37
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4. 1. Matéria-prima.....	38
4. 2. Equipamentos e sistemas montados com membranas.....	38
4. 2. 1. Equipamentos e dispositivos utilizados em ensaios de microfiltração (MF)	38
4. 2. 2. Equipamentos e dispositivos utilizados em ensaios de ultrafiltração (UF).....	41
4. 2. 3. Equipamentos utilizados na realização das determinações analíticas.....	43
4. 3. METODOLOGIA.....	43
4. 3. 1. Experimentos de MF e UF em óleo de milho	43
4. 3. 2. Parâmetros de Performance.....	45
4.3.3. Análises físico químicas.....	46
4. 3. 4. Limpeza da membrana.	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5. 1. Estudo dos parâmetros de processamento	47
5. 1. 1. Efeito da pressão	48
5. 1. 1. 1. Óleo de milho refinado.....	48
5. 1. 1. 2. Óleo de milho bruto.	49
5. 1. 1. 3. Óleo de milho semi-refinado.....	51
5. 1. 2. Efeito da temperatura.....	54
5. 1. 3. Efeito do fator de concentração.....	55
5. 1. 4. Influência do tempo de filtração.....	58
5. 2. Resultados das análises.....	60
5. 2. 1. Características dos óleos de milho.....	60
5. 2. 2. Desacidificação	61

5. 2. 3. Variação de cor durante o processamento.....	62
5. 2. 4. Degomagem.....	63
5. 2. 5. Ceras.....	66
6. CONCLUSÕES.....	67
7. SUGESTÕES.....	69
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

Em termos de volume de produção mundial, os óleos mais importantes são soja, palma, canola e girassol, representando cerca de 73% da produção todos os óleos vegetais. Aproximadamente 80 % dos óleos vegetais são usados para aplicações em alimentos que incluem óleos para saladas, fritura, maionese e margarinas. Os 20% restantes são usados para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (HATJE, 1989).

O óleo bruto que é extraído de material biológico é uma mistura de mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos, fosfatídeos (gomas), esteróis, tocoferóis e pigmentos. Baixas concentrações de ceras, flavonóides, taninos, hidrocarbonetos e glicolípídeos também podem ser encontrados em alguns óleos (GAROGLIO, 1950).

A fração triglicerídica é o componente mais importante constituindo o óleo vegetal comestível. Monoglicerídeos e ácidos graxos podem ser usados como agentes emulsificantes, sendo a lecitina largamente usada como ingrediente alimentício, especialmente como emulsificante em margarinas (ECKEY, 1954).

O óleo de milho adquiriu grande importância devido à sua excelente qualidade e estabilidade oxidativa. Nos Estados Unidos, 30 a 35% do óleo de milho são utilizados em margarinas, 50% destinados para salada e fritura e o restante para maioneses, molhos e como veículo para produtos farmacêuticos (HAUMANN, 1985).

O uso crescente de óleo de milho em alimentos tem sido associado ao seu alto teor de ácidos graxos polinsaturados, que são altamente desejáveis na dieta humana, além da presença de vitaminas e tocoferóis que conferem uma grande estabilidade à oxidação e rancidez (BERNARDINI, 1982).

Como o Brasil é o segundo maior produtor mundial de óleo de milho, justifica-se o estudo mais profundo sobre as características desse óleo bruto de milho e seus processos de refino, já que informações disponíveis a este respeito são escassas (ANTONIASSI, 1996).

Óleos e gorduras vegetais são amplamente disponíveis, porém com poucas exceções, o óleo bruto não pode ser imediatamente utilizado e necessita de um processamento extensivo antes de ser comercializado. A fim de se obter um produto com as propriedades adequadas para as diversas aplicações, o óleo bruto necessita ser refinado. O processamento tradicional engloba operações que exigem grande quantidade de energia e geram grandes volumes de água de processo. O processamento através de membranas parece ser uma ferramenta promissora para o refino de óleos vegetais devido ao baixo consumo de energia e possibilidade de operação a temperatura ambiente, além da retenção de componentes desejáveis (SUBRAMANIAN & NAKAJIMA, 1997).

Estima-se em termos energéticos que somente nos Estados Unidos $15,8$ a $22,1 \times 10^{12}$ kJ por ano poderia ser economizado pela aplicação da tecnologia de membranas para o refino e processamento de óleo e um adicional de $2,1 \times 10^{12}$ kJ/ano em recuperação de solvente (NAKAJIMA & SNAPE, 1996).

Em vista das vantagens oferecidas pelo uso de membranas como processo alternativo, esforços devem ser envidados em pesquisas e aplicação de membranas comerciais com amostras de óleos brasileiros e a partir destes resultados propor alguma meta a ser alcançada para a realidade brasileira.

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo principal estudar e avaliar a influência dos processos de micro e ultrafiltração na composição de óleo de milho bruto e de óleo de milho semi-refinado em relação aos teores de fósforo, ácidos graxos livres e ceras. Através destas informações, pode-se projetar sistemas de microfiltração e ultrafiltração para o processamento de óleos vegetais.

Como objetivos específicos apresentamos:

- estudo da microfiltração através de membrana comercial de polipropileno na separação de componentes de óleos de milho bruto e semi-refinado;
- estudo da ultrafiltração através de uma membrana de PVDF de tamanho de corte de 150 kDa na separação de componentes de óleos de milho bruto e semi-refinado;
- estudo da influência dos parâmetros operacionais de microfiltração e ultrafiltração como temperatura, pressão transmembrana e fator de concentração no fluxo permeado.
- avaliação da possibilidade de se substituir os processos de refino de óleo de milho, tais como degomagem, branqueamento e neutralização por uma única etapa aplicando o processamento através de membrana de microfiltração.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. 1. Óleo de milho

O milho (*Zea mays*) está classificado como uma planta monocotiledônea, pertencente à família das gramíneas (INGLETT, 1970). Constitui-se num dos mais importantes cereais cultivados no mundo, sendo superado em produção apenas pelo trigo e arroz (ROSENTHAL, 1988).

Grãos de milho contêm 4,5% de óleo, 85% do qual encontra-se concentrado no gérmen do grão. Devido à sua composição favorável, em termos de ácidos graxos essenciais, é considerado de alta qualidade (HAUMANN, 1985).

Segundo o CODEX ALIMENTARIUS (1989) a seguinte composição em ácidos graxos para óleo de milho é observada (Tabela 1):

Tabela 1- Composição de ácidos graxos do óleo de milho.

Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g (%)
C14:0	Mirístico	< 0,1
C16:0	Palmítico	9,0 – 14,0
C18:0	Esteárico	0,5 – 4,0
C18:1	Oléico	24,0 – 42,0
C18:2	Linoléico	34,0 – 62,0
C18:3	Linolênico	< 2,0
C20:0	Araquídico	< 1,0
C20:1	Gadoleico	< 0,5
C22:0	Behênico	< 0,5
C24:0	Lignocérico	< 0,5

(Fonte: Codex Alimentarius, 1989)

A alta qualidade do óleo de milho tem sido associada ao seu alto teor de ácido linoleico. A vantagem do óleo de milho em relação ao óleo de soja é o seu menor teor de ácido linolênico tri-insaturado (C18:3), muito susceptível à oxidação (WEBER, 1978).

O óleo de milho é um subproduto das indústrias de amido e glicose de milho, nas quais o grão é degerminado pelo processo de moagem úmida e nesse caso, o gérmen pode conter de 40 a 52% de óleo, em base seca. Nas indústrias de farinha de milho que processam por moagem seca, ou parcialmente úmida, o conteúdo de óleo no gérmen pode variar de 10 a 25%, em base seca (HAUMANN, 1985).

A alta estabilidade oxidativa do óleo de milho deve-se à presença de antioxidantes naturais como tocoferóis, tocotrienóis, ácido ferúlico e ubiquinonas, à sua composição em ácidos graxos, ao fato dos triglicerídeos ocuparem a posição 2 com ácidos graxos insaturados e à ausência de clorofila (LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

O óleo de milho bruto, em geral, contém de 1,5 a 6% de ácidos graxos livres, e teor de fósforo de 300 a 1000 ppm. Além disso, contém proteínas, glicerídeos parciais, mucilagens, carboidratos, micotoxinas, pesticidas, pigmentos, ceras, materiais insolúveis e tocoferóis. Algumas dessas impurezas podem ser prejudiciais à qualidade e estabilidade oxidativa do óleo. Tais impurezas devem ser eliminadas, evitando-se perdas de óleo e de tocoferóis. De todas essas impurezas, a preocupação principal é com a remoção adequada de ácidos graxos livres e fosfatídeos (CARR, 1989; LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

Considerando-se a coloração, óleo de gérmen de milho apresenta na sua forma bruta cor avermelhada ambar, enquanto que o óleo refinado tem uma coloração amarelada (BERNARDINI, 1982). Segundo SALUNKHE & CHAVAN (1991), óleo de milho contém pigmentos carotenóides, principalmente xantofilas na faixa de 0,2 a 5,0 mg/Kg e carotenos na faixa de 0,2 a 7 mg/Kg.

SGARBIERI et al (1982) encontraram os seguintes teores de carotenóides em 4 variedades de milho conforme Tabela 2.

Tabela 2- Concentração de carotenóides em 4 cultivares de milho

Variedade de milho	Carotenóides totais (ppm)	Carotenos (ppm)	Xantofilas (ppm)
Normal	32,4	3,4	28,7
Opaco	13,8	1,5	12,3
Pajimaca	21,6	3,0	18,6
Nutrimaiz	13,3	1,4	11,9

(Fonte: SGARBIERI et al , 1982)

Os fosfolipídios são constituintes importantes da membrana celular que possuem na sua estrutura grupos polares e apolares. São considerados impurezas indesejáveis nos óleos e gorduras pelos problemas que geram no refino e pelas perdas de óleo que acarretam (LIST et al, 1978).

Segundo WEBER (1978), fosfatidil colina é o fosfolipídio predominante, seguido de fosfatidil etanolamina e fosfatidil inositol (Tabela 3) .

Tabela 3. Fosfolipídios do milho

Fosfolipídio	m/m (%)
Fosfatidilcolina	63,8
Fosfatidilinositol	10,8
Difosfatidilglicerol	8,4
Fosfatidiletanolamina	7,4
Lisofosfatidilcolina	7,1
Acido fosfatídico	1,6
Fosfatidilglicerol	0,9

(Fonte: WEBER, 1978)

Os fosfolipídios apolares ou não hidratáveis residuais escurecem o óleo devido às altas temperaturas empregadas no processo de desodorização, enquanto que os ácidos graxos livres reduzem o ponto de fumaça do óleo e, juntamente com os mono e diglicerídeos, emulsionam e espumam durante o processo de fritura (GARYBAY, 1981).

FERRARI (1991) analisou o teor de fósforo e fosfolipídio em quatro variedades de milho, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Teor de fosfolipídios no óleo de quatro variedades de milho

Variedade	Fosfolipídios (%)
Normal	2,709
Opaco	2,779
Pajimaca	2,598
Nutrimaiz	2,850

(Fonte: FERRARI, 1991)

As ceras são ésteres de álcool de miricila e ácido tetracosanóico e cristalizam à baixas temperaturas, provocando turvação no óleo. Óleo de milho contém traços de cera ao redor de 0,05% (SONNTAG, 1979; LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

A qualidade final de óleo de milho processado para fins alimentícios, além de necessitar de remoção total de fosfolipídios para ser submetido à desodorização eficiente e posterior redução de ácidos graxos livres, deve também ser reduzido em seu teor de ceras.

3. 2. Processamento convencional de óleos comestíveis

A fim de viabilizar o potencial e aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais, é necessário primeiramente relembrar as etapas convencionais de produção de óleos vegetais comestíveis. A figura abaixo apresenta este fluxograma.

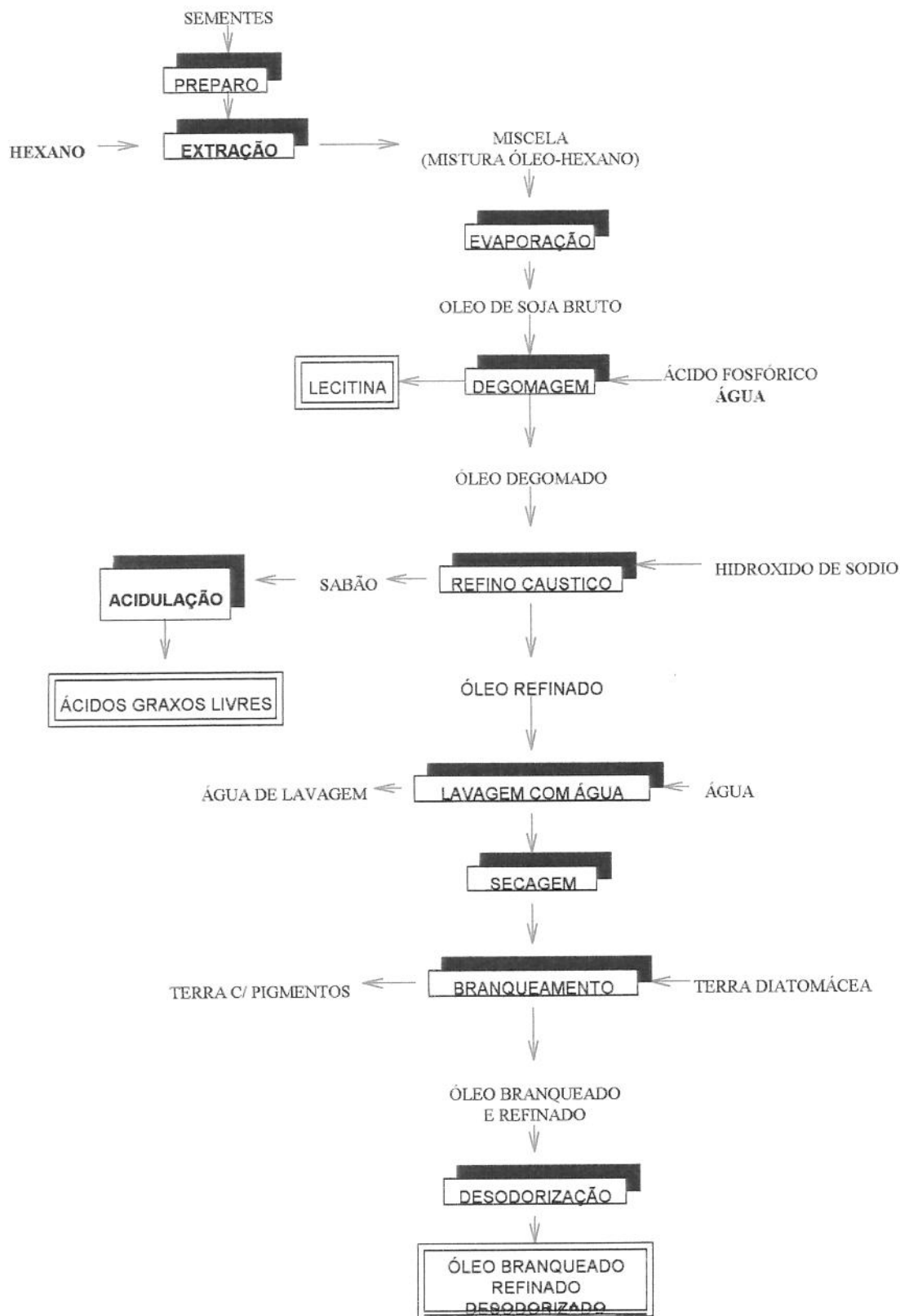


Figura 1. Fluxograma do processamento de óleo de soja (Fonte: Koseoglu & Engalgau, 1990).

O refino é a sequência de etapas do processamento de óleos e gorduras, na qual as impurezas são removidas. Os processos mais utilizados industrialmente são o refino químico e o refino físico. No processo físico os ácidos graxos livres são destilados enquanto que no processo químico são removidos através da neutralização (YOUNG et al, 1986)

A maior parte dos óleos comestíveis é produzido por refino químico, devido ao fato deste ser um processo bastante conhecido e versátil, que pode ser aplicado a qualquer matéria-prima. No entanto, o refino físico pode ser mais econômico para óleos com baixo conteúdo de gomas e alto teor de ácidos graxos livres, tais como os óleos de palma e láuricos.

3. 2. 1. Refino químico

As principais etapas de refino de óleos são degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, que removem fosfolípidios, ácidos graxos livres, pigmentos e materiais voláteis, respectivamente (MOUNTS & KHIM, 1980).

No processo de refino clássico, o óleo bruto é degomado através de adição de água ou ácido fosfórico para separar fosfatídios hidratáveis e não-hidratáveis através de precipitação. A degomagem remove fosfolípidios e mucilagens. Em óleo de soja, por exemplo, a temperatura de reação é geralmente ao redor de 60 e 75°C (BREKKE, 1980a).

Em seguida, é neutralizado com soda cáustica formando uma pasta de refino (sabões) que é removida por centrifugação. A neutralização remove ácidos graxos livres, arrastando por oclusão fosfolípidios, metais, tocoferóis, clorofila e outros pigmentos. Uma parte do óleo neutro fica ocluído na borra, representando perdas de processo (ROHR, 1981).

O óleo neutro deve ser lavado para remover sabões, depois seco e branqueado para remover pigmentos indesejáveis. Esses pigmentos são adsorvidos por terra branqueadora,

separada depois por filtração. O branqueamento remove clorofilas, carotenos, fosfolipídios, metais residuais, peróxidos e sabões residuais.

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

Os metais, principalmente ferro e cobre, atuam como pró-oxidantes do óleo, devendo ser mantidos ao nível mais baixo possível. O ferro pode causar escurecimento do óleo durante a desodorização. Para eliminar estes problemas, técnicas de adição de ácido cítrico como sequestrante de metais têm sido adotadas na etapa de resfriamento dos desodorizadores (BREKKE, 1980b).

As principais desvantagens do refino químico englobam perdas de óleo neutro devido à saponificação dos triglicerídeos e arraste de óleo neutro com a borra de neutralização, a necessidade de agentes químicos para a conversão de sabões em ácidos graxos, além de problemas ecológicos com águas residuais. (SEGERS, 1983).

O refino alcalino remove 99,8% dos fosfolipídios, 90,7% de ferro, 100% de clorofila, 97,3% dos ácidos graxos livres e 31,8% dos tocoferóis do óleo de soja. A ordem decrescente de estabilidade oxidativa encontrada para o óleo de soja é bruto, desodorizado, degomado, neutralizado e branqueado (JUNG & YOON, 1989).

3. 2. 2. Refino físico

O refino físico envolve etapas de degomagem, branqueamento e desodorização, omitindo-se a etapa de neutralização com alcali.

O refino físico é um processo onde ocorre destilação dos ácidos graxos livres, devido à sua maior volatilidade em relação aos triglicerídios. É um processo conhecido há mais de vinte anos para os óleos de palma, coco, e outros, nos quais o conteúdo de ácidos graxos livres é alto e o de fosfatídeos é baixo (BALICER et al, 1984).

No destilador, o conteúdo de fósforo do óleo a ser desodorizado deve se enquadrar abaixo de 10 ppm para evitar alteração de cor e o conteúdo de ferro menor que 0,2 ppm, uma vez que ferro pode causar escurecimento e reduzir estabilidade oxidativa (CARR, 1989). Muitas indústrias brasileiras trabalham com níveis de fósforo na faixa de 5 ppm para desodorização.

As principais vantagens do refino físico em relação ao químico são: maior rendimento de óleo neutro, inclusive para óleos de baixos teores de ácidos graxos livres, melhor qualidade de ácidos graxos obtidos, quanto à pureza e cor, eliminação da etapa de conversão de sabões em ácidos graxos, eliminação da etapa de lavagem, e consequentemente, redução de custos de tratamento de águas residuais (CARR, 1978 & LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

3. 3. Refino de óleo de milho

Devido à presença de impurezas, cor vermelha escura, bem como materiais insolúveis, ácidos graxos livres, gomas e mucilagens, que tendem a sedimentar, o óleo de milho bruto tem sido submetido aos processos de refino químico e de refino físico (LEIBOVITZ & RUCKESTEIN, 1983).

O refino químico e físico são utilizados para o óleo de milho, e ambos removem micotoxinas presentes no óleo de milho bruto. O refino químico pode incluir filtração, degomagem e neutralização (STRECKER, 1990).

A degomagem pode ser realizada com 2 a 5% de água quente ou com ácido cítrico ou fosfórico, ou cítrico seguido de adição de 1 a 3% de terra ativada e 0,2% de auxiliar de

filtração. Essa etapa é geralmente omitida em refinarias que processam somente óleo de milho, mas é utilizada em refinarias que são programadas para refinar alternativamente óleo de soja e óleo de milho. Não é incomum o uso direto da neutralização alcalina, sem degomagem, com soda cáustica de concentração de 12 a 18°Bé, a 82-100°C, com 0,05 a 0,20% de excesso, seguido de lavagem, secagem, branqueamento e desodorização (STRECKER, 1990 & CORN OIL, 1996).

No Brasil, o óleo de milho bruto geralmente é submetido à neutralização direta, omitindo-se a etapa de degomagem. Nesse processo, o óleo de milho bruto com 4 % de ácidos graxos livres pode gerar até 14% de perdas na centrifugação. A temperatura de winterização usual é de 0°C. No processo de refino químico, para que o óleo desodorizado tenha cor Lovibond abaixo de 3 unidades de vermelho (célula de 5 ¼”), o óleo na entrada do desodorizador deve apresentar no máximo 9 unidades de vermelho (Terni citado por ANTONIASSI, 1996).

Óleos refinados no Brasil não devem conter mais que 0,3% de ácidos graxos livres (oleico) e 50 ppm de sabões (oleato de sódio), de acordo com a Resolução 482 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde, 1999.

Na etapa de clarificação, óleo e terra clarificada (0,05%) são vigorosamente misturados a 90 - 110°C sob vácuo de 50 mmHg. O óleo tratado é bombeado através de filtro prensa para remover o adsorvente com pigmentos (SALUNKHE & CHAVAN, 1991; STRECKER et al, 1997). Diferentes proporções de argila são aplicadas de acordo com instruções dos fabricantes e os compostos minoritários desejáveis em termos de redução.

Equipamentos modernos de desodorização operam na faixa de temperatura de 240 a 260°C e altos níveis de vácuo. A desodorização melhora a estabilidade do óleo pela remoção de peróxidos e aldeídos, entre outros componentes (CORN OIL, 1996).

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados dados práticos de características de qualidade de óleo de milho obtidos após o refino e comparadas com os dois processos.

Tabela 5. Características do óleo de milho

	Bruto	Refinado
Cor Lovibond (cubeta 5 1/4")	50Y / 10 R	50Y / 6R
Fósforo (ppm)	0,11 %	0,07 %
Ácidos graxos livres (% ácido oleico)	2,1 %	1,7 %

(Fonte: BERNARDINI, 1982)

A escala Y e R da cor Lovibond refere-se respectivamente à graduação das cores amarela e vermelha do óleo analisado.

Tabela 6. Características de óleo de milho fisicamente refinado

Óleo milho	Ácidos graxos livres (%) ácido oleico	Fósforo (ppm)	Cor Lovibond Amarelo-vermelho
Bruto	5,24	330	40Y-4,4R (cubeta 1")
Degomado	-	50	--
Branqueado	5,3	12	36Y- 4,2R (cubeta 5 1/4")
Winterizado	-	11	35Y-4R (cubeta 5 1/4 ")
Desodorizado	0,03	--	34Y-2,5R (cubeta 1/4")

(fonte: FOSTER & HARPER, 1983).

3. 3. 1. Winterização

A winterização ou desceramento é um processo de remoção de compostos cristalizáveis como ceras, responsáveis pela turvação de alguns óleos como milho, arroz e girassol, durante o armazenamento a baixa temperatura . É realizado entre o branqueamento e a desodorização (DUFF, 1991).

O processo consiste na redução da temperatura de óleo sem emprego de agentes químicos, onde ocorre formação dos cristais de cera em etapa de nucleação. Segue-se outra etapa de crescimento dos cristais, ao final da qual ocorre a separação dos mesmos por filtração ou centrifugação à mesma temperatura (HARALDSSON, 1983).

A winterização pode ser realizada à temperatura de 5 a 10°C por 1-2 horas, seguida de filtração. Entretanto, para o óleo de milho produzido em região tropical, o tempo de residência na winterização aumenta para 24 horas, devido ao alto conteúdo de ceras (STRECKER, 1990).

3. 4. Membranas

Com o avanço da competitividade, as indústrias aceleraram de forma intensa a busca de melhorias em seus processos. Estas melhorias visam basicamente a qualidade de seus produtos e diminuição de custos de fabricação.

Como um processo físico alternativo surgiu a tecnologia de membranas, que separa as diversas moléculas de um fluido conforme a sua massa molecular através da filtração tangencial, sem adição de agentes químicos ou uso de altas temperaturas.

Os processos de filtração são geralmente classificados de acordo com o tamanho molecular dos componentes a serem retidos pelo meio de filtração. Duas classes principais podem ser identificadas: filtração convencional e filtração por membranas. Filtração convencional de partículas é geralmente utilizada na separação de partículas maiores que 10 µm, enquanto que filtração por membranas separa substâncias de tamanho molecular menores que 10 µm (RENNER & SALAM, 1991).

Membranas são filmes poliméricos ou inorgânicos semi-permeáveis, que servem como barreiras para uma filtração em escala molecular, cuja seletividade à passagem de solutos em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula, do tamanho do poro da membrana, bem como à difusividade do soluto na matriz (material que constitui a membrana) e às cargas elétricas associadas (FRIEDLANDER & RICKES, 1966).

De um modo geral, o processo por membrana possibilita a concentração e o fracionamento de líquidos, sem desnaturação térmica de compostos sensíveis ao calor. Como não ocorre mudança de fase, o processo permite considerável economia em comparação aos processos usuais de concentração, como a evaporação (BEATON, 1979).

Em quase todos os processos, utiliza-se o princípio da filtração tangencial. Em comparação com a filtração estática, na filtração tangencial também ocorre diminuição de fluxo, porém mais branda, tornando este sistema mais eficiente e permitindo o processamento de grandes volumes de fluido (figura 2). Nesta técnica, a alimentação é realizada paralelamente à superfície da membrana, de modo a diminuir a espessura da camada de gel e atenuar a tendência de polarização por concentração. A filtração tangencial é combinada geralmente com o procedimento de fluxo reverso, onde o fluxo da filtração é revertido por um curto período de tempo para que o perfil da concentração por polarização estacionária seja perturbado, levando à remoção de partículas da superfície da membrana. (CUPERUS & NIJHUIS, 1993).

Para se entender o princípio do processo, considera-se que a membrana, quando colocada entre duas fases, permite a permeação de solvente e/ou soluto, desde que haja uma força motriz que provoque este fluxo. Esta força motriz pode existir devido à diferenças de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura. Nas operações governadas por diferenciais de pressão tais como filtração clássica (FC), microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), a separação das partículas e macromoléculas ocorre em função de suas dimensões ou massas moleculares médias. Já na nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), pequenas moléculas são separadas também em função de um mecanismo de solução-difusão no material da membrana. Entretanto, em todos os casos ocorre sempre interações entre o material da membrana e o soluto (FRIEDLANDER & RICKES, 1966; STRATHMAN, 1990).

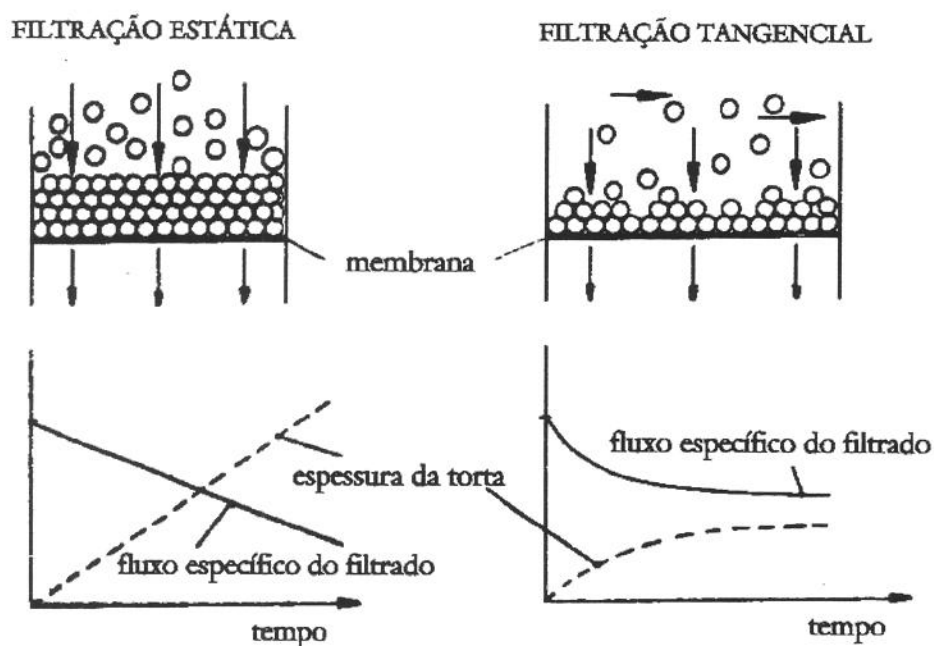


Figura 2- Comparação entre a filtração estática e filtração tangencial (Fonte: MICRODYN, 1988).

A classificação das membranas baseia-se no tamanho molecular dos solutos retidos. A tabela 7 apresenta os processos de separação envolvendo membranas que utilizam como força motriz, um diferencial de pressão em uma fase líquida homogênea (SHAEGIS, 1984).

Tabela 7 – Classificação dos processos de separação por membranas

PROCESSO	TAMANHO NOMINAL DE PORO	
	(μm)	Ângstron ($\text{\AA}$)
Osmose Inversa (OI)	0,0001 a 0,005	1 a 5
Nanofiltração (NF)	0,005 a 0,001	5 a 10
Ultrafiltração (UF)	0,001 a 0,01	10 a 100
Microfiltração (MF)	0,01 a 10	100 a 100.000
Filtração Clássica (FC)	acima de 10	Acima de 100.000

(Fonte: Schaegis, 1984)

A evolução e expansão do uso da ultrafiltração em escala industrial, tornou-se possível após o desenvolvimento das membranas poliméricas assimétricas, principalmente de acetato de celulose e polissulfonas aromáticas. Inicialmente, acetato de celulose foi o material mais utilizado nas membranas de ultrafiltração. Devido às suas limitações de pH, temperatura e viscosidade, foi substituída por outros polímeros orgânicos, como derivados de polissulfonas ou poliolefinas, consideradas como de segunda geração, e mais recentemente por membranas minerais (BEATON, 1979 & PORTER, 1990).

O desenvolvimento das chamadas membranas de terceira geração, conhecidas como membranas minerais ou inorgânicas, que são à base de óxido de zircônio ou de alumínio em um suporte de carbono grafite, completa o atendimento às necessidades de elevada resistência mecânica à pressão, alta resistência química e térmica, suportando temperaturas de até 400°C (CHERYAN, 1986a).

Quanto à configuração, as membranas mais usadas, especialmente em UF e MF podem ser planas, tubulares, espirais e fibras capilares (CHERYAN, 1986b). As membranas tubulares são capazes de fornecer altos volumes de circulação. As configurações de fibra capilares e as planas fornecem altas taxas de cisalhamento e, a configuração em espiral é caracterizada por promover maior turbulência. (MODLER, 1982). Indiferente da configuração, em todos os processos de separação em nível industrial são utilizados fluxos tangenciais onde o material a ser filtrado escoa paralelamente à superfície filtrante. Desta forma, são reduzidos substancialmente os efeitos da camada de polarização.

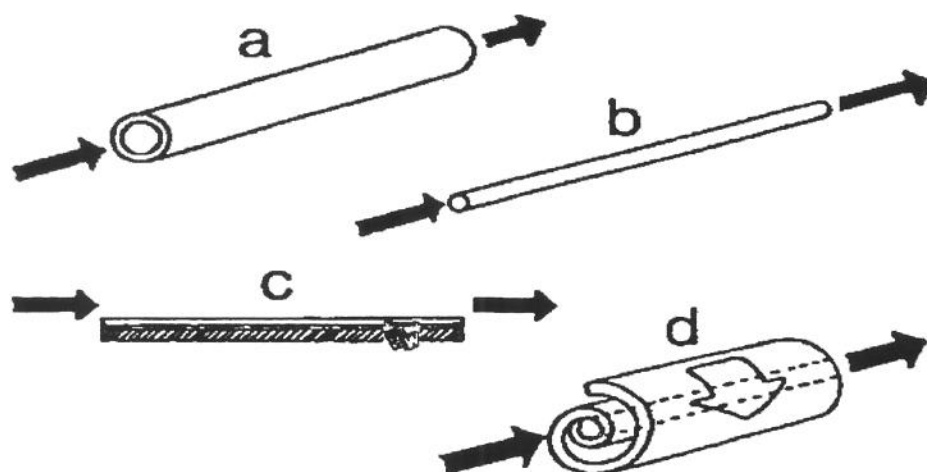


Figura 3. Configurações de membranas

a-tubular b- fibra oca ou capilar c-plana d-espiral

A porosidade ou poder de retenção de uma membrana é normalmente referida pela sua chamada massa molecular de corte, que designa a massa molecular do menor componente que será retido pela membrana com uma eficiência de 95%. Para separação de macro moléculas em ultrafiltração, a unidade usada para a massa molecular de corte é o Dalton. Já a porosidade das membranas de microfiltração é referida pelo seu diâmetro médio de poros, em μm . (RENNER & SALAM, 1991).

Os sistemas de ultrafiltração podem ser operados de acordo com dois princípios: processamento em lotes (batelada) e processamento contínuo. O primeiro é geralmente utilizado para instalações pequenas e a concentração é obtida da mesma solução que é recirculada via tanque de alimentação. Em instalações de processo contínuo a solução de alimentação é circulada, através de bombas, por determinado número de módulos de ultrafiltração ligados em séries de forma que cada módulo opera em um grau de concentração constante e maior que a anterior (PORTER, 1990).

O fim do processamento deve ser imediatamente seguido pelo enxágüe, incluindo-se tanques, bombas, tubulações e acessórios, até que se obtenha água limpa em todas as saídas. A regra básica na limpeza e manutenção das membranas é nunca deixar a membrana secar em contato com o fluido após o processamento. Para a limpeza, utiliza-se soda e ácido. Resíduos orgânicos, como proteínas e gorduras são removidos por detergentes alcalinos à base de hidróxido de sódio (CHERYAN, 1986c).

3. 4. 1 Fenômenos envolvidos no processo

Nos primeiros instantes da filtração, ocorre uma redução importante no fluxo do permeado, que é atribuída a associação de 3 fenômenos distintos e interligados que limitam o transporte de solvente: polarização por concentração, formação de uma camada de gel e o bloqueamento de poros (CUPERUS & NIJHUIS,1993).

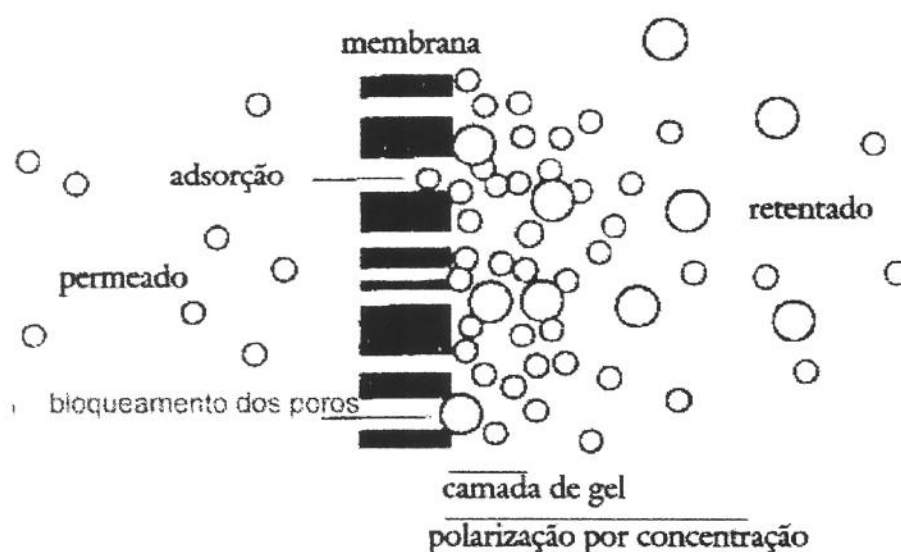


Figura 4 – Fenômenos envolvidos no processo de filtração (Fonte: CUPERUS & NIJHUIS, 1993).

3. 4. 1. 1. Polarização por concentração

Em princípio, todas as membranas podem ser consideradas como materiais seletivos mais permeáveis para certos compostos. Isto significa que, em nível molecular ocorre uma concentração maior de macrossolutos na vizinhança imediata da membrana em relação à concentração da solução. Este fenômeno é chamado de polarização por concentração. As moléculas retidas, ou seja, acumuladas (mas ainda dissolvidas) são uma resistência adicional à permeação do solvente.

A consequência direta dessa polarização por concentração reversível é o aumento da resistência da pressão osmótica, o que leva a um decréscimo na força direcional do fluxo (CUPERUS & NIJHUIS, 1993).

3. 4. 1. 2. Formação da camada de gel

A concentração do soluto, especialmente de proteínas e polissacarídeos próximas à interface da membrana, pode alcançar valores tão altos que ocorre a formação de uma camada de gel. Nos processos de separação por membranas, devido à formação da camada de polarização por concentração, este estado de gel é sempre atingido primeiramente na superfície da membrana. Dá-se então a formação de uma segunda membrana sobre a superfície da membrana original. As características de permeabilidade desta nova membrana são decisivas no controle do processo de permeação, passando muitas vezes a dominá-lo (CHERYAN, 1986d).

A resistência desta camada de gel ao fluxo de solvente é função da estrutura física da rede que se forma e depende diretamente do tipo de macromoléculas e das condições de operação utilizadas. Assim como na zona de polarização, o controle desta camada pode ser realizada através da turbulência e baixa pressão ou a nível de material constituinte da membrana, para se reduzir a adsorção de solutos (JÖNSSON, 1995).

3. 4. 1. 3. Bloqueamento dos poros

Uma das causas do declínio do fluxo permeado em um processo de ultrafiltração é a colmatagem da membrana. Solutos com diâmetros menores que os poros, mas fortemente adsorvidos pela membrana, podem ficar retidos nas paredes internas destes poros, reduzindo o fluxo de solvente e alterando as características de retenção. Durante o processo, só é possível controlar a colmatagem quando se utiliza o fluxo inverso ou trabalha-se com pressões moderadas. Normalmente esta é eliminada durante as operações de limpeza, pela ação de substâncias detergentes, soluções alcalinas ou ácidas e agentes oxidantes (PETRUS, 1997).

3. 4. 2. Parâmetros importantes para a análise do desempenho e eficiência do processo de filtração

A fração líquida retida pela membrana é denominada de “retentado” e a fração líquida que passa através da membrana, de “permeado” (RENNER & SALAM, 1991).

A medida do fluxo permeado, quando da operação do sistema de ultrafiltração com água, é uma medida indicativa das condições da membrana, pois a cada processamento e subsequente operação de limpeza deveria retornar a seu fluxo inicial. Várias pesquisas já foram realizadas para verificar o comportamento do fluxo do permeado em função de parâmetros operacionais: pressão, temperatura, concentração de alimentação e fluxo de alimentação para área de leites (COVACEVICH & KOSIKOWISKI, 1979, GAROUTTE et al, 1982, THOMPSON & de MAN, 1975; YAN & HILL, 1979). Segundo estes autores, todas as variáveis anteriormente citadas influenciam o fluxo permeado, com preponderância na formação da camada polarizada.

Os índices de performance de um processo de ultrafiltração mais importantes são: fluxo permeado e coeficiente de rejeição (CHIANG & CHERYAN, 1986).

Segundo JELEN (1991), a aceitação industrial de qualquer novo processo através de membranas depende de vários fatores como taxa de fluxo, seletividade da membrana, resistência a fatores ambientais como pH, temperatura, componentes químicos e agentes de limpeza. Condições de operação, especialmente temperatura e pressão tem efeito significativo na performance do processo e custo total de processamento.

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

i) Fluxo permeado (J_p) = é a quantidade obtida de permeado em litros, por m^2 de membrana por hora ($L/h.m^2$).

ii) Coeficiente de retenção ou rejeição: fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter, por exemplo, as moléculas de fosfolípidios, 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 e a concentração do permeado da macromolécula estudada.

iii) fator de concentração volumétrica (FC) = quantifica a redução de volume de óleo atingida pela ultrafiltração. É calculada como a razão entre o volume inicial do óleo e o volume final de concentrado.

$$FC = V/V_c$$

V = volume inicial de óleo

V_c = volume de concentrado de óleo em cada amostragem

iv) tempo (t) em minutos de filtração

v) pressão média transmembrana (P): é a média do gradiente de pressão entre o lado do concentrado e o lado do permeado, que normalmente está à pressão atmosférica, no início e no fim da membrana.

Na prática, é considerada como a pressão média entre a pressão à entrada e à saída do concentrado no equipamento: $P = (P_{ent} + P_{sai}) / 2$

vi) Massa Molecular de Corte (MMC): designa o componente de menor massa molecular retido a um coeficiente de retenção de pelo menos 95% (RENNER & SALAM, 1991).

3. 4. 3. Aplicação de membranas no processamento de alimentos

Segundo PETRUS (1997), as principais vantagens dos processos com membranas na clarificação de produtos alimentícios líquidos são:

- alta eficiência na clarificação;
- baixo consumo de energia;
- possibilidade de automatização completa da unidade;
- eliminação de etapas intermediárias comuns aos processo de filtração convencional;
- eliminação de coadjuvantes de filtração.
- esterilização simultânea do produto.

Mas, as desvantagens implicadas são:

- comparativamente aos processos convencionais, o fluxo permeado ainda é reduzido, o que requer uma grande superfície filtrante.
- Tempo relativamente longo destinado ao programa diário de limpeza e sanitização da unidade.
- Requisição de mão-de-obra especializada para a operação.

3. 5. Aplicação da tecnologia de membranas em refino de óleos vegetais

Inseridas neste cenário de competitividade mundial, as novas membranas disponíveis criaram oportunidades que podem ser aplicadas ao processamento de óleos comestíveis com relação aos seguintes itens:

- redução de consumo de energia;
- redução de custos de processo;
- melhoramento da qualidade do produto;
- aumento do rendimento de produção de óleos vegetais.

O novo método de processo por membranas pode simplificar o processo inteiro para quase um simples passo de operação. Este processo não só permite remover os fosfolipídios mas também a maioria dos pigmentos. As potenciais vantagens deste processo, segundo KOSEOGLU & ENGELGAU (1990) são:

Eliminação do processo de degomagem

- redução da perda de óleo neutro;
- eliminação de ácido fosfórico para retirada de fosfatídeos não hidratáveis e
- obtenção de produto de alto valor agregado (lecitina).

Eliminação de refino cáustico

- eliminação do processo de acidulação da borra para obtenção de ácidos graxos livres;
- eliminação da etapa de tratamento de água;
- eliminação da etapa de processo de secagem de óleo e também redução nos requerimentos de branqueamento, devido à adsorção de alguns pigmentos durante o processo de separação por membranas.
- em uma estimativa conservadora 50% de redução de energia é obtida.

Este processo mostra outros benefícios como menor custo de capital, redução de uso de vapor e outros insumos (IWAMA, 1987).

As pesquisas envolvendo a utilização de membranas no processamento de óleos vegetais tiveram início ao final da década de 80, porém não são conclusivas e ainda estão em fase de pesquisas laboratoriais (KOSEOGLU, 1991).

3. 5. 1. Degomagem

SEN GUPTA (1986) citado por NAKAJIMA & SNAPE (1996) avaliou diversas membranas de ultrafiltração para remover fosfolipídios do óleo de soja na miscela em hexano. As misturas variavam em diâmetro de 18 a 200 nm e tinham em média massa molecular de 500 kDa. Encontrou-se que materiais diferentes poderiam ser usados com sucesso na preparação de membranas como Poliamida (PA), Polissulfona (PS), Polifluoreto de vinilideno (PVDF), Polimida (PI), Poliacrilonitrila (PAN) e membranas inorgânicas. O teor de fosfolipídio do óleo de soja foi reduzido para menos do que 300 mg/L, glicolipídios para menos que 50 mg/L e pigmentos verdes para valores inferiores a 0.5 mg/L.

IWAMA (1987) avaliou uma membrana de poliamida de ultrafiltração tubular de tamanho de poro de 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 L/m²h, a 50°C e uma pressão transmembrana de 4 bar. A concentração de fosfolipídio 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 kgf/cm² e com fluxo do óleo permeado 13 kg/(m²h). O autor conclui que a degomagem por membranas tem potencial para eliminar o processo de remoção de ceras e fornecer uma qualidade de óleo igual ou superior ao processo de degomagem convencional. Uma vantagem adicional da aplicação da tecnologia de membrana é a possibilidade de recuperação de lecitina, que tem amplo uso em indústrias de alimentos.

KOSEOGLU et al (1989) avaliaram em célula teste de 400 mL, à temperatura ambiente e pressão de 35 a 1000 psi misturas solvente-óleo (25% óleo) em 4 repetições.

Foram avaliadas membranas de polissulfona, poliamida aromática e polímero fluorado, com pontos de corte variando entre 500 a 30.000 Da. A limpeza foi realizada com hexano. Somente 5 de 15 membranas de ultrafiltração foram estáveis ao hexano, mas os resultados foram satisfatórios: o fluxo variou de 9,36 L/m²h a 42,4 L/m²h 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 elétricas dos fosfolípidios, que podem causar interações fracas ou fortes com outras impurezas.

SIN & KOSEOGLU (1994) conduziram estudo de ultrafiltração de miscela de óleo de algodão com dois solventes orgânicos: hexano e álcool isopropílico. A remoção de fósforo obtida com álcool (70%) foi menor em hexano (98,1%) a 20°C e 10 bar de pressão. O efeito da pressão foi significativo no fluxo de hexano. O fluxo triplicou com álcool quando a temperatura aumentou de 20 para 50°C, enquanto que o efeito da temperatura com hexano foi menor. Segundo os autores, as condições efetivas para ultrafiltração de miscela de óleo de algodão foram 40°C, 10 bar de pressão e 20% de concentração de óleo no solvente.

Segundo SUBRAMANIAN & 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 poliamida 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. Obteve-se redução de gomas 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 permeado deve ser melhorado significativamente para adoção industrial.

3. 5. 2. Remoção de ceras

Em óleos comestíveis processados esta é uma área onde a tecnologia de membranas tem sido aplicada com sucesso.

WATANABE & CHAYAMIZU (1991) citados por NAKAJIMA & SNAPE (1996) reportaram o uso de membrana MF com uma área total de 6,3 m² e tamanho de poro de 0.2 µm para a remoção de ceras. Óleo de girassol desodorizado foi alimentado através de membrana de fibra oca e filtrado em 15 a 60 minutos devido à alta viscosidade. Injeção periódica de gás inerte foi necessária a fim de manter o fluxo permeado dentro de limites aceitáveis. Após 5 a 20 ciclos de filtração, um retrofluxo com óleo quente (80°C) foi aplicado para remover cera depositada na superfície da membrana. Sob estas condições de operação o fluxo de óleo de até 27 L/(m²/h) poderia ser mantido sob uma pressão de 3 bar. Neste processo, 1063 kg de óleo contendo cerca de 700 mg/L de ceras foram alimentados em um módulo de membrana a 5-10° C e 993 kg de óleo. Obtiveram-se 993 kg de óleo no permeado com teores de cera inferior a 20 mg/L do óleo.

A remoção de ceras de óleo de girassol têm sido feita em escala industrial desde o início da década de 90 pela indústria Asahi Chemical Industry Japan.

3. 5. 3. 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. (NAKAJIMA & SNAPE, 1996).

REDY & NAKAJIMA (1996) verificaram em testes de célula com membranas a remoção de clorofila e β-caroteno de óleos de girassol e soja. Com membranas de microfiltração de polietileno (0,03µm) houve reduções muito baixas de clorofila (<4%). Mas com membranas compostas de poliamidas houve redução de mais de 95%. O fluxo do

permeado foi muito baixo (0,1 a 0,2 kg/ (m²h). Com adição de um volume de hexano em até 50%, o fluxo aumentou 200 vezes na membrana de poliamida, mas a redução de clorofilas caiu para 70%.

Experimentos em células de ultrafiltração de 400 mL com misturas de óleo-hexano (25% óleo) foram realizados por KOSEOGLU et al (1989). As leituras de cor do permeado para clorofila e β -caroteno foram reduzidas em média para 10% dos óleos brutos de girassol, soja, canola e amendoim. Somente cinco membranas testadas entre quinze foram estáveis ao hexano, mas suas características infelizmente não foram reveladas por razões comerciais.

3. 5. 4. Separação de ácidos graxos

KUMAR & BHOWMICKD (1996) realizaram em um teste de planta piloto de 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 com 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 triglicerídeos de ácidos graxos livres e álcool ocorreu com poliamidas porque são membranas menos hidrofílicas e ocorre menor compactação.

RAMAN et al (1996) analisaram a desacidificação de óleo de soja em células teste com membranas de nanofiltração. Em uma célula extratora, misturou-se óleo bruto e solvente alcoólico (metanol). Após um tempo de descanso houve a separação em duas camadas. A solução de fase alcóolica com ácidos graxos foi submetida a membranas de nanofiltração. Estes experimentos levaram aos seguintes resultados: fluxo permeado de 25 L/m²h e retenção de ácidos graxos livres de 90% . Os elementos primordiais deste processo foram a escolha de um solvente com alta taxa de extração de ácidos graxos livres e baixa taxa de extração para triglicerídeos e uso de uma membrana estável ao solvente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4. 1. Matéria-prima

Amostras : óleo de milho bruto
 óleo de milho semi-refinado
 óleo de milho refinado

As amostras de óleo de milho bruto e semi-refinado foram cedidas gentilmente pela indústria Caramuru, localizada na cidade de Apucarana, Paraná. Óleo de milho, que pela legislação vigente é o óleo de milho refinado comercialmente disponível para consumo humano, foi adquirido em estabelecimentos comerciais da região de Campinas.

O óleo de milho semi-refinado constitui-se no óleo obtido pelos processos de extração e neutralização, enquanto que o óleo bruto é obtido somente pelo processo de extração com solvente.

4. 2. Equipamentos e sistemas montados com membranas

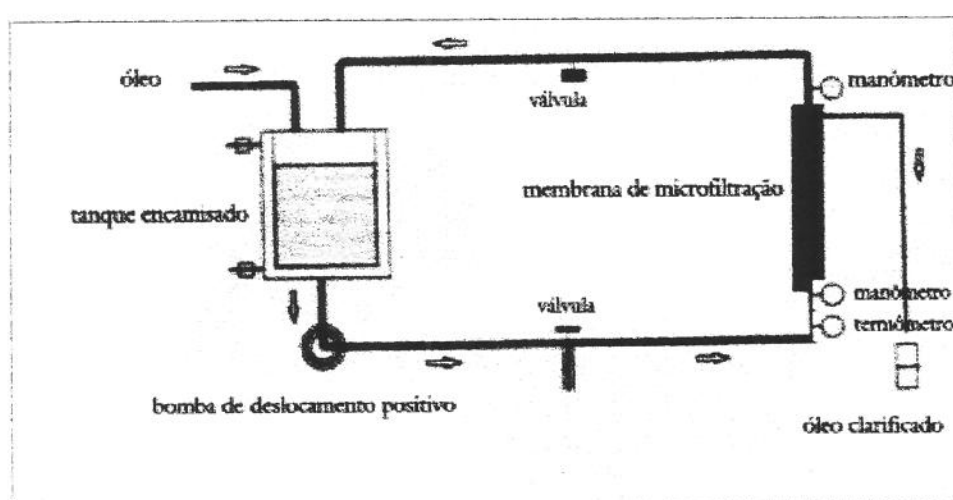
4. 2. 1. Equipamentos e dispositivos utilizados em ensaios de microfiltração (MF)

A unidade de microfiltração foi montada no laboratório de óleos e gorduras, conforme o esquema a seguir, constando dos seguintes acessórios:

- Tanque reator encamisado de 6 L de capacidade, com banho controlador de temperatura (banho Lauda MGW, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- Bomba de deslocamento positivo WEG, NBR 7094, 1150 rpm, 0,5 C.V., 60 Hz
- Válvulas gaveta para controle de fluxo, de $\frac{1}{2}$ polegada
- Tubulação Spiraflex SPT $\frac{1}{2}$ polegada
- Manômetros de $\frac{1}{2}$ polegada Hidroterm, 0-7 kgf/cm²

- Termômetro de $\frac{1}{2}$ polegada – 0-100°C
- Membrana de polipropileno MICRODYN, com 0,036m² de área filtrante útil, configuração tubular, tamanho médio de poro de 0,2 μ m. Temperatura de operação máxima de 60°C.

Figura 5- Esquema da unidade microfiltração tangencial (MFT)



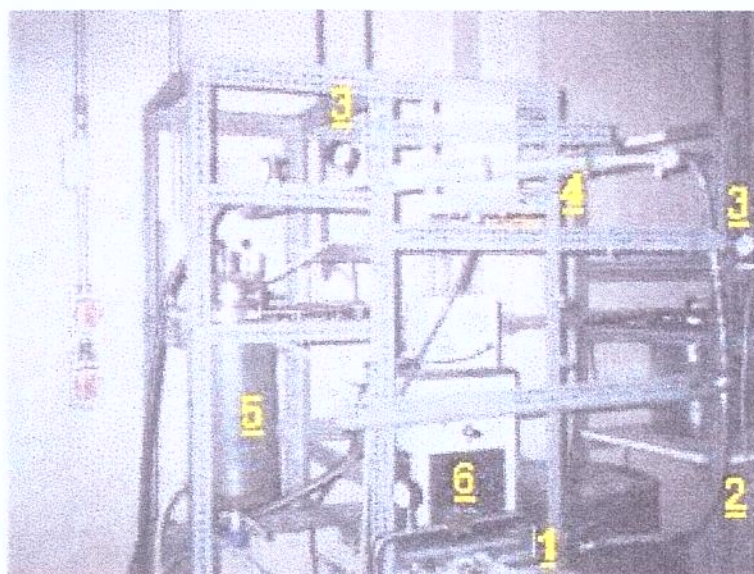


Figura 6 – Fotografia da unidade de microfiltração em escala piloto mostrada na figura 5.

- 1- bomba de deslocamento positivo
- 2- tubulação
- 3- manômetros
- 4- membrana de microfiltração
- 5- tanque reator
- 6- banho termostatizado

4. 2. 2. Equipamentos e dispositivos utilizados em ensaios de ultrafiltração

Nestes ensaios utilizou-se o mesmo equipamento mostrado nas figuras 5 e 6, substituindo-se apenas a membrana de microfiltração pela ultrafiltração.

Utilizou-se uma célula de ultrafiltração com membrana de PVDF (Polifluoreto de vinilideno) com massa molecular de corte de 150 kDa, com 0,018 m² de área filtrante. A membrana foi preparada a partir do material polimérico, PVDF, Polifluoreto de vinilideno, código Aldrich 18,270-2 e foi desenvolvida pelo LABSEM – Laboratório de Processos de Separação – com membranas do Departamento de Faculdade de Engenharia de Alimentos e Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi cedida especificamente para este trabalho e para verificação da performance no tratamento de óleo de milho.

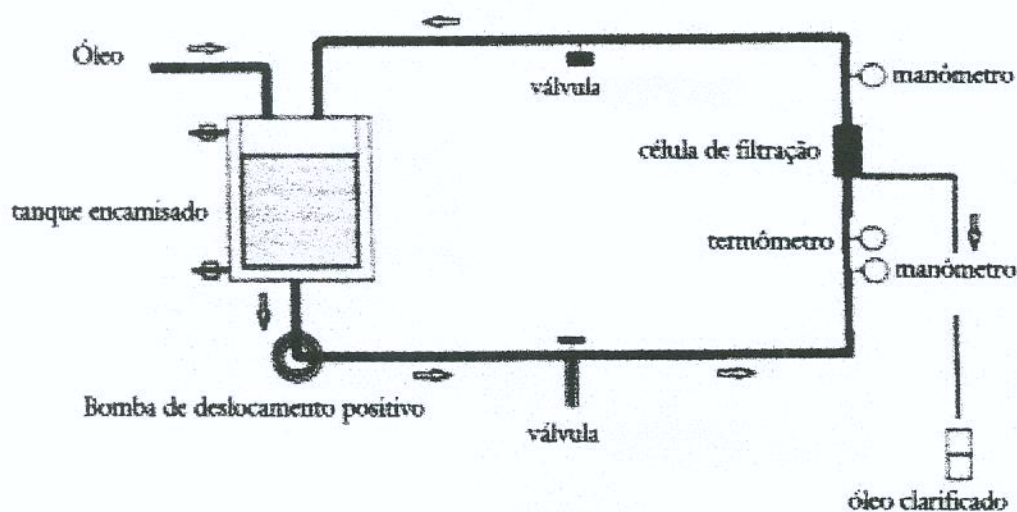


Figura 7 – Esquema da unidade de ultrafiltração tangencial

Abaixo, representa-se o esquema da célula de filtração contendo a membrana de ultrafiltração

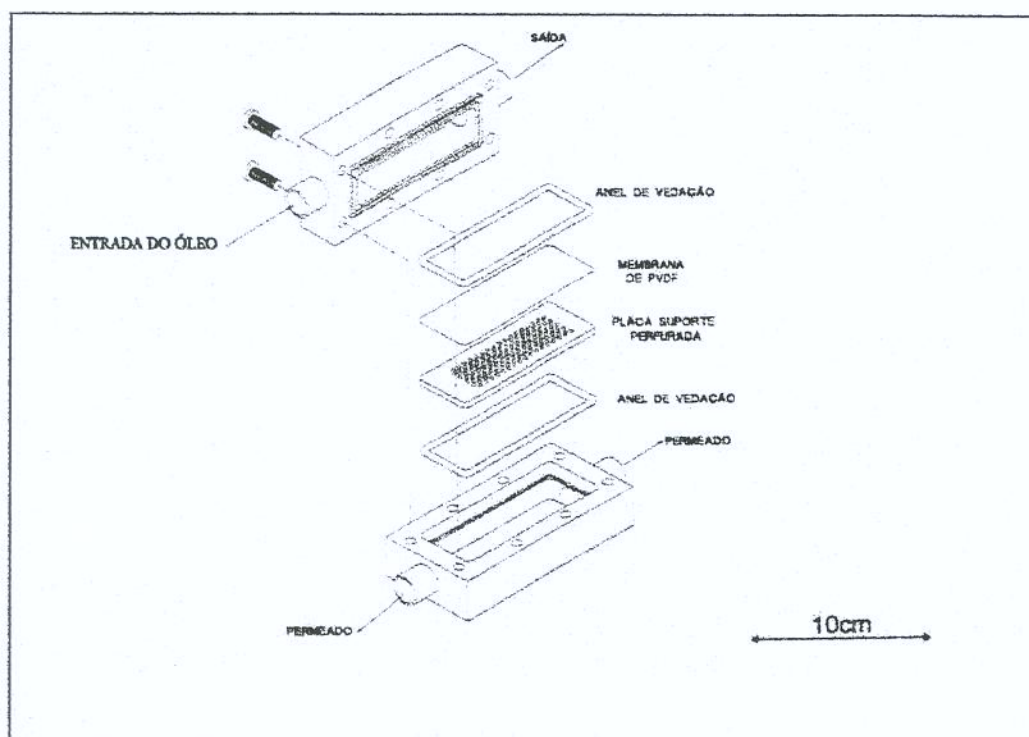


Figura 8- Vista em detalhes da montagem da célula de ultrafiltração

Segundo Petrus (1997), o polímero PVDF tem estabilidade em relação aos agentes quimicamente agressivos, normalmente utilizados nas soluções de limpeza e sanitização, além de ser termoestável.

O polímero PVDF tem a seguinte estrutura: $[-CH_2CF_2]_n$

4. 2. 3. Equipamentos utilizados nas determinações analíticas

Para acompanhamento da performance dos dois sistemas envolvidos foram utilizados, além de material comum de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Tintômetro Lovibond- modelo E
- Espectrofotômetro UV/Visível - fabricante Perkin Elmer
- Banhos térmicos Lauda, faixa de trabalho : 0-150°C precisão $\pm 0,5^\circ$
- Mufla marca Heraeus, temperatura até 1300°C

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4. 3. METODOLOGIA

4. 3. 1. Experimentos de MF e UF aplicados ao óleo de milho

No presente trabalho os ensaios foram realizados em duplicata na avaliação da influência da temperatura, pressão transmembrana e concentração na alimentação sobre o fluxo permeado através de membrana de microfiltração (0,2 μ m) e membrana de ultrafiltração (massa molecular de corte de 150 kDa).

Os valores testados de temperatura e pressão transmembrana foram: 30, 40 e 50°C e 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 bar. Já a concentração do retentado de alimentação foi avaliada em termos de um fator de concentração. Esse fator foi definido como a relação entre o volume inicial do óleo dividido pelo volume de retentado, em operação em batelada. Os fatores de concentração estudados foram 1,0 e 2,0.

Antes de cada experimento, a permeabilidade da membrana foi verificada através da circulação do óleo de milho refinado nas condições de pressão e temperatura do experimento de óleo bruto e semi-refinado que seria utilizado posteriormente. O óleo de milho foi microfiltrado após estabilidade do fluxo nas diferentes pressões, o que garantiu a eficiência do processo de limpeza e a reprodutibilidade dos resultados.

Após a definição das condições de temperatura, pressão e fator de concentração, os óleos de milho bruto e semi-refinado, foram processados, separadamente, conforme mostram os fluxogramas apresentados nas figuras 9 e 10, que representam etapas de processamento de clarificação para óleo bruto e semi-refinado, respectivamente, utilizando membranas de microfiltração e ultrafiltração.

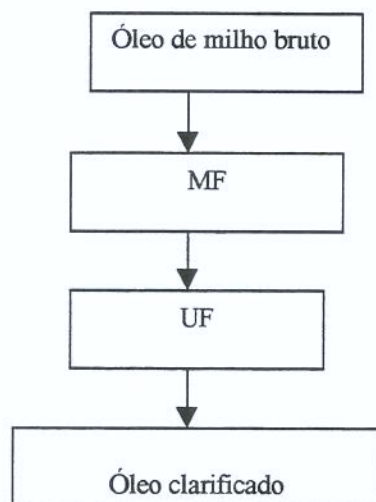


Figura 9 – Fluxograma de processamento de óleo de milho bruto

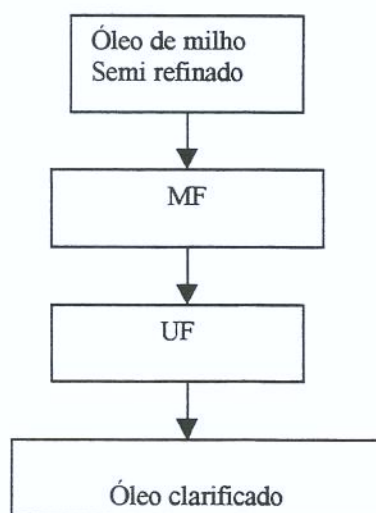


Figura 10 – Fluxograma de processamento de óleo de milho semi refinado

Trabalhou-se no sistema de batelada, utilizando-se em cada ensaio 4 litros de óleo com temperatura controlada. Na análise dos parâmetros pressão e temperatura, o óleo não permeado pelas membranas, retornava ao tanque de alimentação e amostras do permeado foram coletadas em intervalos regulares de tempo para determinações do fluxo permeado e para determinações analíticas em duplicata.

4.3.2. Parâmetros de Performance:

i) Fluxo permeado (J_p) é a quantidade obtida de permeado em litros, por m^2 de membrana por hora ($L/h.m^2$).

ii) Coeficiente de retenção ou rejeição (R) = $(1 - C_p/C_i) * 100$

Onde C_i e C_p são respectivamente, a concentração na corrente de alimentação de um componente e a sua concentração no filtrado, em um determinado tempo de filtração.

iii) fator de concentração volumétrica (FC) = quantifica a redução de volume de óleo atingida pela filtração. É calculada como a razão entre o volume inicial do óleo e o volume final de concentrado.

$FC = V_i / V_c$; onde

V_i = volume inicial de óleo

V_c = volume de concentrado de óleo em cada amostragem

4. 3. 3. Análises físico químicas

Foram realizados inúmeros ensaios de filtração com óleo de milho e as seguintes determinações analíticas foram realizadas para amostras de fluxo permeado em intervalos regulares, segundo metodologia de AOCS (1993).

- Teor de ácidos graxos livres (% AGL) método AOCS Ca 5a-40;
- Cor Lovibond método AOCS Cc 13e-92
- Teor de fósforo método AOCS Ca 19-86 e adaptado por ANTONIASSI & ESTEVES (1995)
- Cold test (ceras) método AOCS Cc 11-53 (não-quantitativo)

4. 3. 4. Limpeza da membrana.

Após cada processamento, a unidade foi imediatamente limpa a fim de preservar todos os equipamentos e restaurar a permeabilidade e as propriedades funcionais das membranas utilizadas.

A lavagem obedeceu a seguinte seqüência, segundo recomendações do fabricante:

- Lavagem com água quente durante 10 minutos (sem recirculação);
- Lavagem com detergente durante 10 minutos (com recirculação);
- Enxágüe com água durante 10 minutos (sem recirculação).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. 1. Estudo dos parâmetros de processamento

Com o objetivo de reter as macromoléculas, as amostras de óleos de milho bruto e semi-refinado foram microfiltradas. Este produziu um permeado clarificado, que posteriormente facilitou a etapa de ultrafiltração.

Utilizaram-se as temperaturas de 30, 40 e 50°C e pressões transmembranas de 0 a 3 bar, segundo o estudo de otimização de Iwama (1987), pois este autor as definiu como sendo as de maior adequação para óleos e gorduras.

O estabelecimento e o controle das condições operacionais são importantes não só para amenizar os efeitos da camada de gel, mas também pelo aspecto econômico. Quanto maior a pressão, a velocidade de circulação e temperatura, maior o consumo de energia e possibilidade de alterações nutricionais e organolépticas dos fluidos alimentícios.

5. 1. 1. Efeito da pressão

5. 1. 1. 1. Óleo de milho refinado

A Figura 11 representa o comportamento do fluxo permeado de óleo de milho refinado em diferentes temperaturas com variação de pressão transmembrana em processamento de microfiltração. Percebe-se que o óleo de milho refinado tem um comportamento similar à água, ou seja quanto maior a pressão transmembrana, maior o fluxo, de maneira linear. Embora não haja proporcionalidade direta, maiores pressões se traduzem em maiores fluxos.

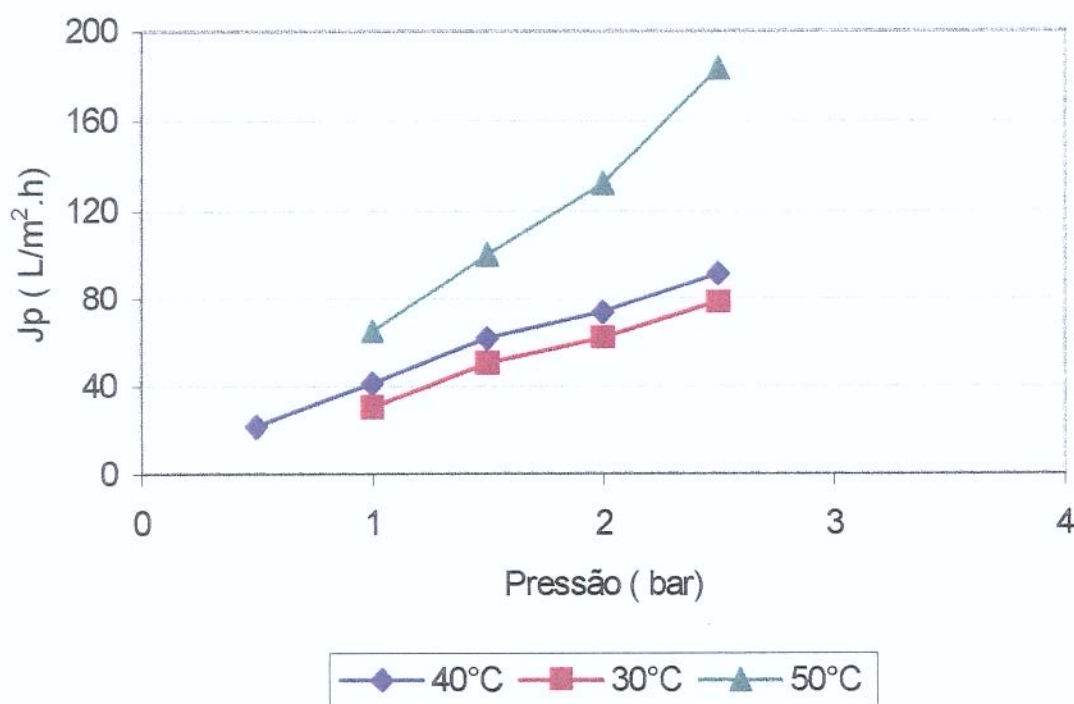


Figura 11 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 μm) do óleo de milho refinado.

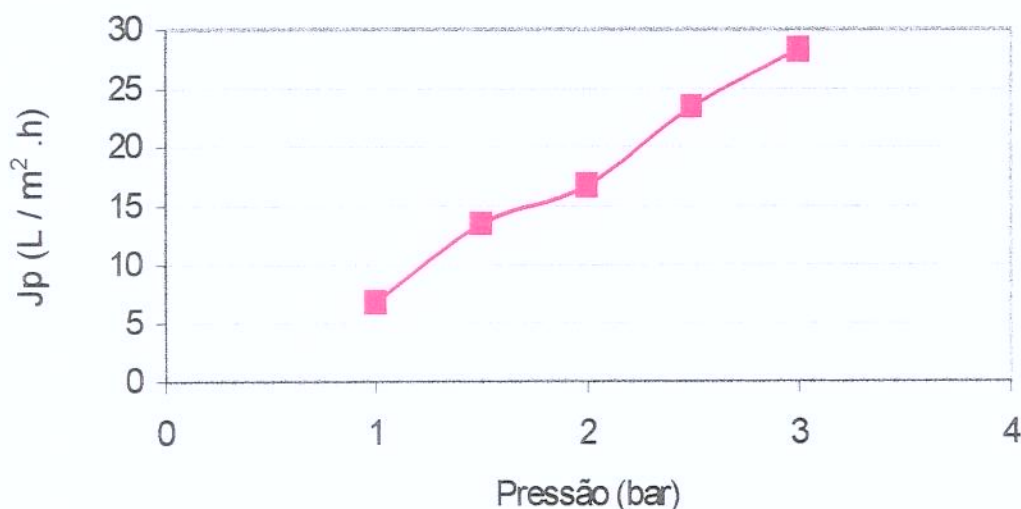


Figura 12 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho refinado a 50°C

O mesmo ocorre com óleo de milho refinado na ultrafiltração, como mostra a Figura 12, porém com valores de fluxo permeado menores comparado aos valores de microfiltração a 50°C.

5. 1. 1. 2. Óleo de milho bruto

Já com relação ao óleo de milho bruto, o comportamento do fluxo permeado é diferente. Pela Figura 13, percebe-se que o fluxo permeado tende a aumentar até um valor de pressão transmembrana de 3 bar, a partir da qual mantêm-se constante. Este é um comportamento esperado, segundo o modelo de polarização de gel de CHERYAN (1986e). Com o aumento de pressão, o fluxo permeado nos processos de filtração não aumenta depois que um valor crítico deste parâmetro é alcançado. A partir desse valor, o fluxo torna-se praticamente constante ou pode até decrescer.

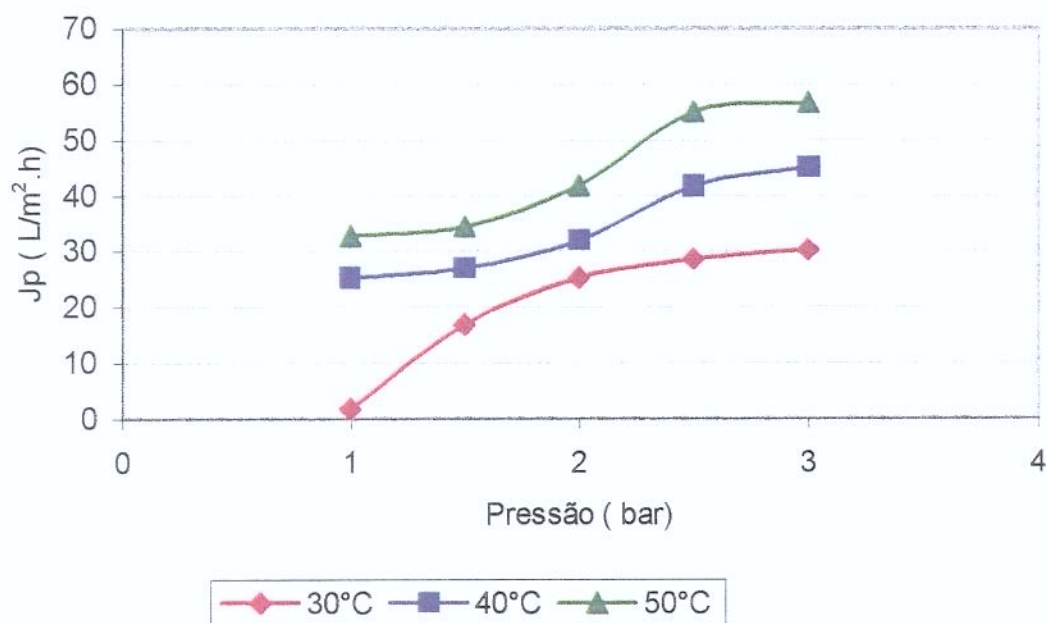


Figura 13 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 μm) de óleo de milho bruto

O fluxo permeado máximo em microfiltração de óleo de milho bruto foi obtido em temperatura de 50°C e pressão transmembrana de 3 bar (Figura 13), com valor de 58 $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$.

Segundo MURASE et al (1995), maiores pressões, além do efeito da compressão mecânica (compactação) sobre a membrana e a camada de gel, forçam mais as partículas retidas na superfície da membrana, podendo provocar entupimento gradativo dos poros, retardando a estabilização do fluxo.

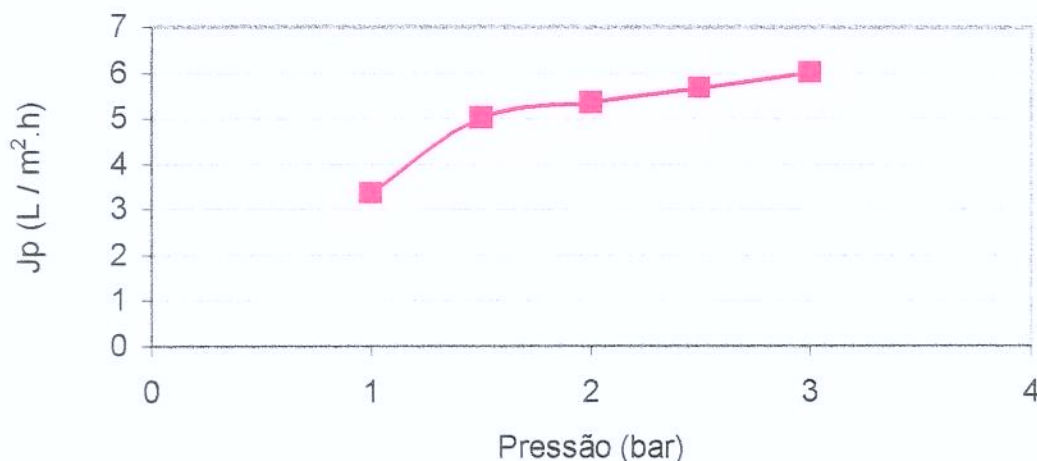


Figura 14 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho bruto (previamente microfiltrado) a 50°C

Segundo CHERYAN (1986d), quando a pressão transmembrana está na região de pré-gel, o fluxo aumenta com a pressão. Com o aumento da pressão, a polarização por concentração alcança uma concentração limite e o fluxo permeado torna-se independente da pressão e a partir de então, permanece essencialmente o mesmo. A baixos fluxos permeados, a pressão tem pouca ou nenhuma influência devido à rápida formação da camada de gel nestas velocidades tangenciais. Em relação ao óleo de milho bruto, microfiltrado previamente, ocorre um comportamento semelhante em sua ultrafiltração. O valor de fluxo permeado máximo é de 6 L/m².h. Porém, quanto mais se aumenta a pressão, não ocorre um aumento significativo de fluxo permeado a partir de 2,5 bar de pressão (Figura 14), corroborando nossas observações com as informações anteriormente citadas.

5. 1. 1. 3. Óleo de milho semi-refinado

O mesmo comportamento de fluxo permeado limitante é observado em óleo de milho semi-refinado (Figura 15). Porém, o fluxo tende a ser maior, comparando-se com o

óleo de milho à mesma temperatura de 50°C e pressão de 2, 5 bar. Enquanto que o óleo de milho bruto chega ao máximo de 58 L/m².h (3 bar, 50°C), o óleo de milho semi-refinado alcança valores de 78 L/m².h (2 bar, 50°C). Isto pode ser justificado pelo fato de o óleo semi refinado ter componentes já eliminados anteriormente, mas ainda em quantidades remanescentes consideráveis.

Pelas Figuras 11 e 15, pode-se visualizar melhor a influência dos componentes do óleo de milho bruto no fluxo permeado na microfiltração. Enquanto que o aumento de pressão corresponde a um aumento proporcional para o óleo de milho refinado e semi refinado, o fluxo de óleo de milho bruto aumenta muito pouco para pressões acima de 2,5 a 3 bar (figura 13).

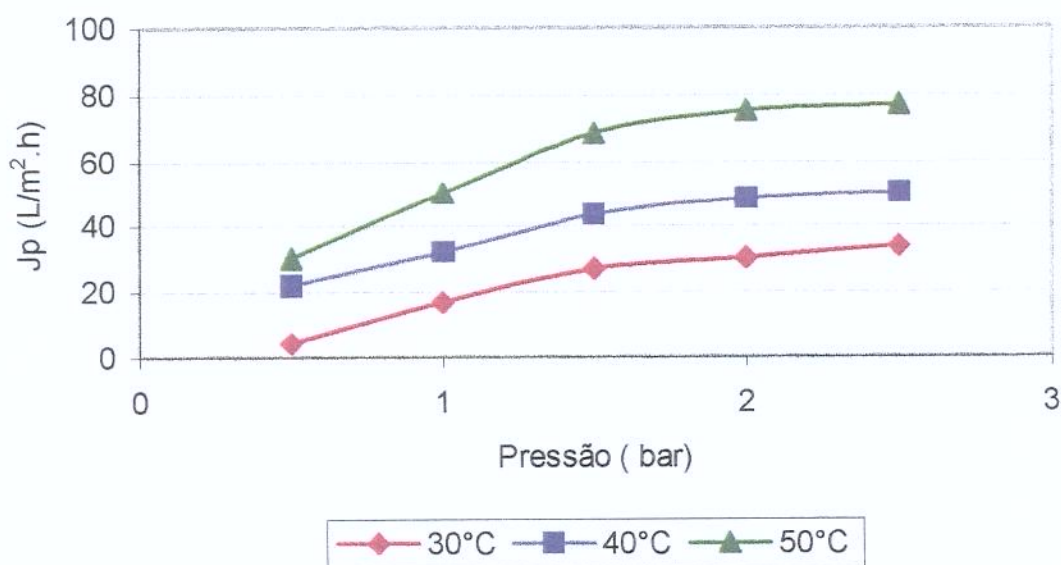


Figura 15 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a microfiltração (0,2 µm) de óleo de milho semi refinado.

Segundo Petrus (1997), além de um certo limite de pressão, que é específico para cada processo, o aumento de pressão pode não corresponder a um aumento de fluxo permeado e até mesmo reduzi-lo, com diversas conseqüências sobre a integridade física da

membrana.

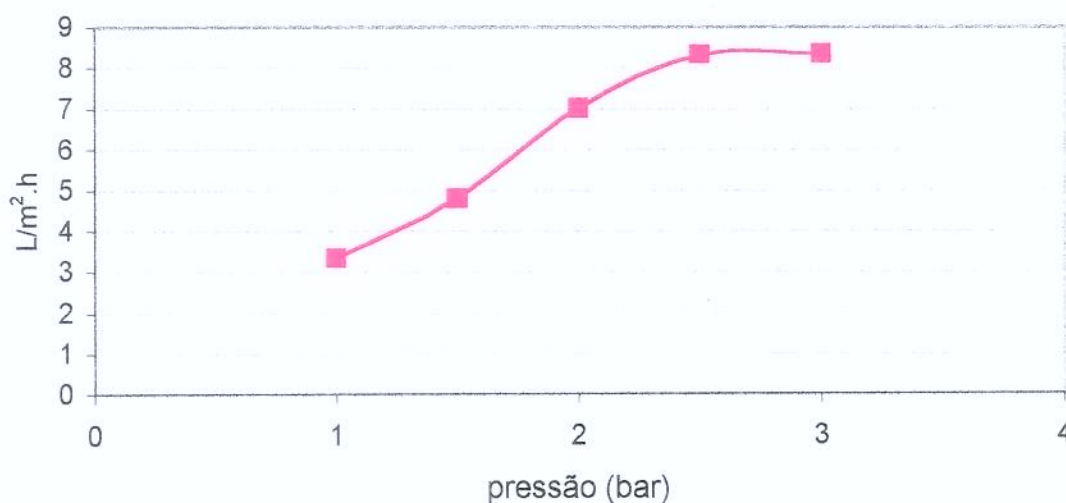


Figura 16 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana durante a ultrafiltração (massa molecular de corte 150 kDa) de óleo de milho *semi-refinado* (previamente microfiltrado) a 50°C

Pela Figura 16, verifica-se que na ultrafiltração de óleo de milho semi-refinado, previamente microfiltrado, o fluxo varia de 3,5 até 8,3 L /m².h em relação à pressão transmembrana. Mas em comparação ao óleo de milho bruto com fluxo permeado máximo de 6 L /m².h, os valores máximos de fluxo permeado obtidos são maiores, de até 8,3 L/m².h.

Foi utilizada a temperatura de 50°C, pois valores menores de temperatura correspondem a valores muito baixos de fluxo permeado.

5. 1. 2. Efeito da temperatura

O aumento de temperatura reduz a viscosidade e aumenta a difusividade do óleo na camada de gel e na própria membrana. Portanto, da mesma forma que a pressão, dentro de certos limites, o aumento de temperatura tem efeito positivo na taxa de permeado, como mostra a Figura 17.

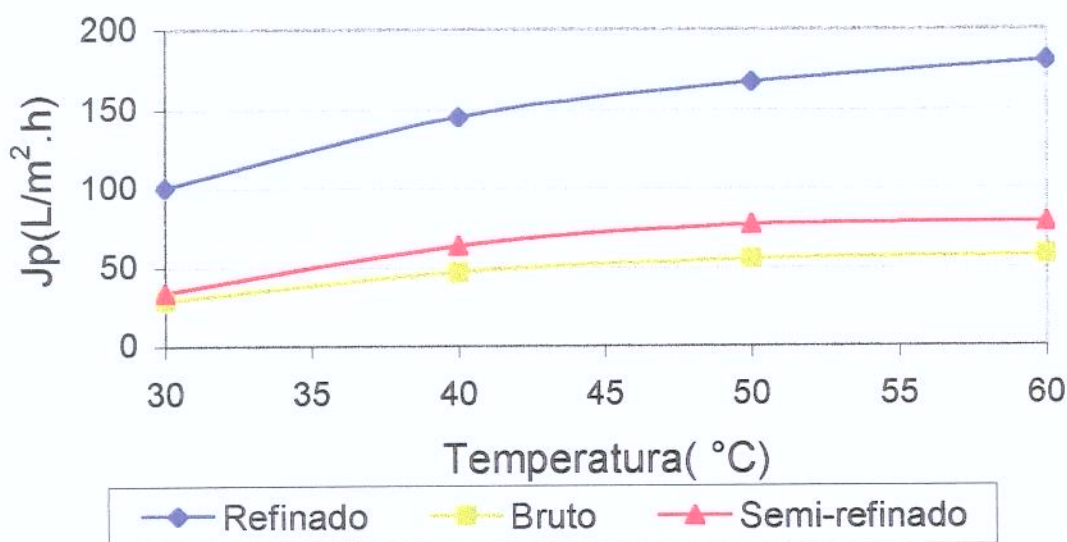


Figura 17 – Efeito da temperatura sobre o fluxo permeado na Microfiltração (0,2 μ m) de óleos de milho refinado, bruto e semi-refinado à pressão de 2,5 bar.

Segundo CHERYAN (1986e), a energia de ativação para o fluxo permeado e viscosidade são similares na região de 20 a 50°C, cerca de 3400 cal/mol. Em termos práticos, é necessário um aumento de 30-45°C para dobrar o fluxo permeado. Verifica-se que a partir de 50°C, um aumento de temperatura não corresponde mais a um aumento importante no fluxo permeado. Temperaturas entre 30 e 60°C são frequentemente utilizadas

nestes processos.

5.1.3. Efeito do fator de concentração

Vários fatores afetam o fluxo permeado, como a natureza do fluido, seus componentes e as condições de operação – temperatura, pressão e pH (CHERYAN, 1986). O fator de concentração também altera o fluxo permeado, pois o aumento da concentração de sólidos provoca um aumento da viscosidade, diminuindo a taxa de permeação e assim, diminuindo o fluxo permeado.

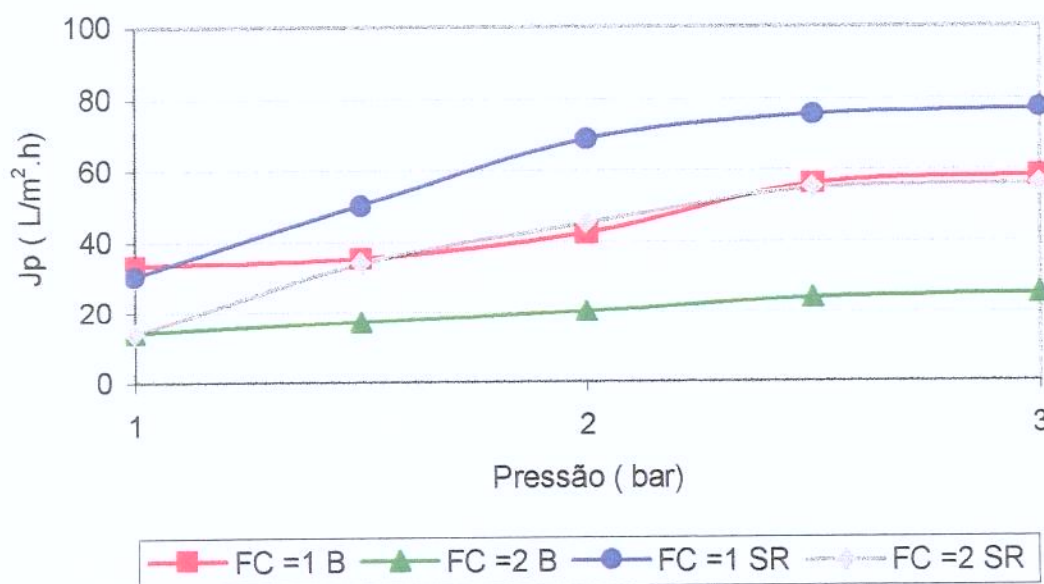


Figura 18- Fluxo permeado em função da pressão e concentração de alimentação durante a microfiltração ($0,2 \mu m$) de óleo de milho bruto e óleo de milho semi-refinado a $50^\circ C$

FC =1B: fator de concentração 1 para óleo de milho bruto

FC=2 B: fator de concentração 2 para óleo de milho bruto

FC=1SR: fator de concentração 1 para óleo de milho semi-refinado

FC=2 SR: fator de concentração 2 para óleo de milho semi-refinado

Nos experimentos de fator de concentração volumétrica, o permeado foi retirado e coletado enquanto que o retentado recirculava. Isto tornou a corrente de alimentação cada vez mais concentrada em substâncias retidas pela membrana.

Os valores obtidos indicam que o valor ótimo de pressão transmembrana para se alcançar um fluxo permeado máximo não mudou quando a corrente de alimentação se tornou mais concentrada (Figura 18). Na microfiltração de óleos de milho bruto e semi-refinado, com um fator de concentração igual a 2, os valores máximos de fluxo permeado são obtidos a pressão de 3 bar. Isto sugere que a pressão transmembrana não precisa ser ajustada para obtenção de valores máximos de fluxo de permeado durante um processo.

Para o óleo de milho bruto na Microfiltração, o fluxo permeado máximo de 58 L/m².h (Figura 13) é obtido em pressão transmembrana de 2,5 a 3 bar. Quando o seu volume diminui para metade de seu valor (FC = 2) , o fluxo permeado máximo é obtido na mesma faixa de pressão transmembrana, porém com valor de 25 L /m².h (figura 18). Com o óleo de milho semi-refinado, a um fator de concentração igual a 1, o valor de fluxo permeado máximo é de 78 L /m².h. A um fator de concentração igual a 2 este valor máximo é de 58 L /m².h.

Com o aumento da concentração de sólidos na alimentação, sua viscosidade e densidade aumenta e sua difusividade diminui. Estas mudanças nas propriedades físico-químicas agravam a camada de polarização.

Na ultrafiltração (Figura 19) do óleo de milho bruto previamente microfiltrado tem valor de fluxo permeado máximo de 6 L /m².h à pressão transmembrana de 3 bar. Quando o valor de volume diminui para metade, o valor de fluxo é de 2, 8 L /m².h. Com relação ao óleo de milho semi-refinado, com fator de concentração igual a 1 o fluxo permeado obtido foi de 11 L/m².h. e com fator de concentração igual a 2 o fluxo máximo foi 8,2 L /m².h.

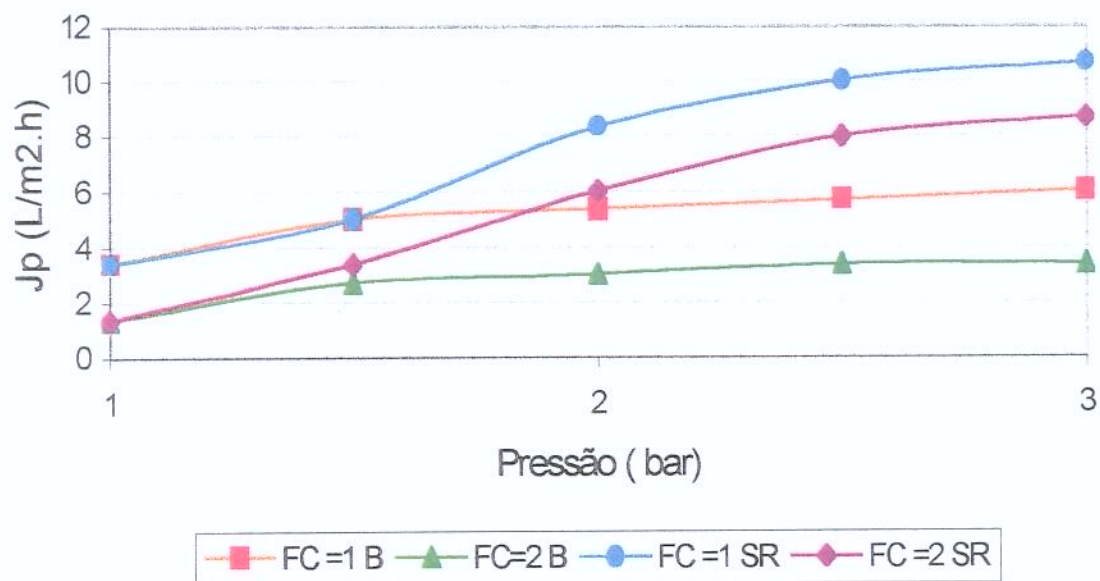


Figura 19 – Fluxo permeado em função da pressão transmembrana e concentração de alimentação durante a ultrafiltração de óleos de milho bruto e semi-refinado (previamente microfiltrados) a 50°C

FC-1B: fator de concentração 1 para óleo de milho bruto (previamente microfiltrado)

FC=2B: fator de concentração 2 para óleo de milho bruto (previamente microfiltrado)

FC=1SR: fator de concentração 1 para óleo de milho semi-refinado

FC=2SR: fator de concentração 2 para óleo de milho semi-refinado

5. 1. 4. Influência do tempo de filtração

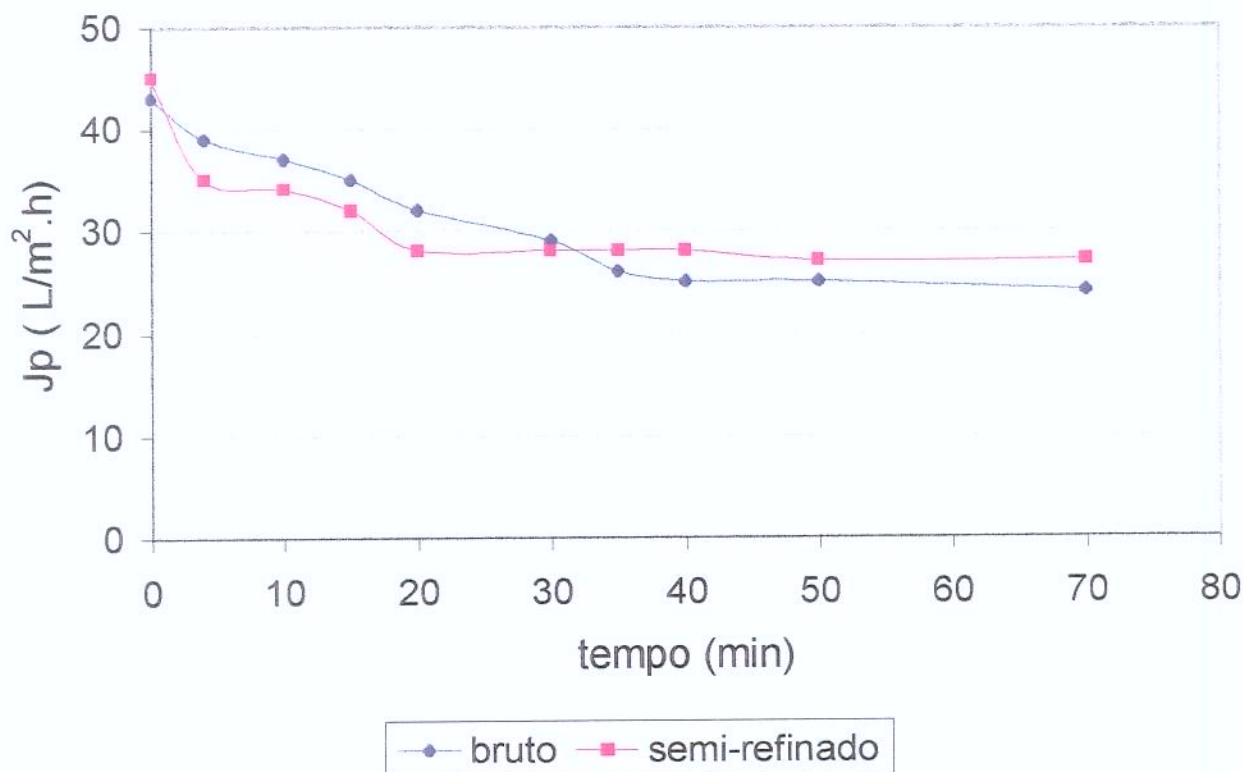


Figura 20- Fluxo permeado em função do tempo de óleos de milho bruto e semi-refinado na microfiltração (MF) a 50°C e 2,5 bar

O fluxo permeado diminui continuamente com o tempo de processo por ser limitado pela formação da camada de entupimento. Há uma gradual formação de uma camada de sólidos na superfície da membrana devido aos sólidos em suspensão. A resistência, que provoca o abaixamento de fluxo permeado é devida à formação dessa camada.

Após 40 minutos de processo, o fluxo estabilizou-se em torno de 28 e 24 L/m².h para os óleos de milho semi-refinado e bruto, respectivamente (Figura 20).

Estes ensaios de curva de permeação foram realizados à temperatura de 50°C e pressão de 2,5 bar, parâmetros estes definidos anteriormente como os ideais para obtenção

de maior fluxo.

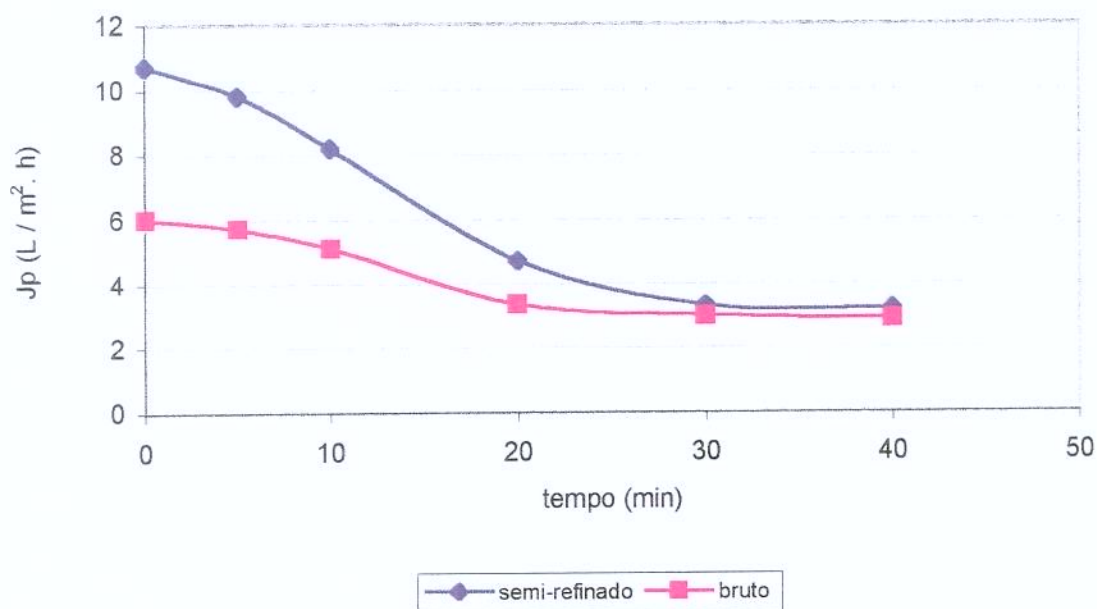


Figura 21– Fluxo permeado em função do tempo de óleos de milho bruto e semi-refinado na ultrafiltração (UF) a 50°C e 2,5 bar

Na ultrafiltração de óleos de milho bruto e semi-refinado previamente microfiltrados, observa-se declínio de seus fluxos permeados iniciais, também provocados pela resistência da camada de gel formada. Ambos os óleos tiveram o fluxo permeado estável na faixa de 2 a 4 L/m².h após 30 minutos de processo.

5. 2. Resultados das análises

5. 2. 1. Características dos óleos de milho

A Tabela 8 resume as características de interesse neste estudo para as matérias-primas utilizadas, óleo de milho bruto, semi-refinado e desodorizado (refinado).

A principal diferença entre estes óleos estudados antes do processamento por membranas é o baixo nível de ácidos graxos livres e fósforo do óleo refinado em relação ao óleo bruto de milho. No óleo refinado houve ausência de ceras, ao contrário dos óleos bruto e semi-refinado, em que houve presença. Com relação à cor Lovibond, a principal característica foi a acentuada cor vermelha do óleo bruto (60R) em relação ao óleo semi-refinado (13 R) e óleo refinado (1,4R).

Tabela 8. Características físico químicas dos óleos de milho bruto, semi refinado e refinado

Determinações analíticas	Bruto	Semi refinado	Refinado
Ácidos graxos livres (% ácido oléico)	5,90	0,69	0,03
Teor de fósforo (ppm)	325	95	< 5
Cor Lovibond (cubeta 5 1/4")	60Y / 60R	44Y / 13R	12 Y /1,4 R
Teste de frio (0°C- 5h)	Presença de ceras	Presença de ceras	Ausência de ceras

5 2. 2. Desacidificação

Tabela 9 - Teor de ácidos graxos livres e coeficiente de retenção de óleos de milho bruto e semi-refinado processados por membranas

% ácidos graxos livres	Óleo de milho bruto	Óleo de milho semi-refinado
Início	5,90	0,69
Após Microfiltração	4,74 (R= 19 %)	0,64 (R=7,2 %)
Após Ultrafiltração	4,19 (R= 11 %)	0,64 (R= 0)

A tabela 9 resume dados de acidez em termos de ácidos graxos livres e coeficiente de retenção dos óleos de milho bruto e semi-refinado submetidos ao processo com membranas e suas características após microfiltração e ultrafiltração.

Com relação à desacidificação, houve uma ligeira diminuição do teor de ácidos graxos livres no processo de microfiltração, mas não significativa em termos de coeficiente de retenção, com R=19% e 7,2% para óleos de milho bruto e semi-refinado respectivamente. Uma explicação para esse fenômeno é a possível adsorção dos ácidos graxos livres nas moléculas de mistelas de fosfolípidios. O processo por membranas não separa os ácidos graxos livres em ultrafiltração, devido ao seu menor tamanho molecular. Estudos relacionados à área indicam que a remoção de ácidos graxos livres seria mais adequada com nanofiltração, porém o fluxo de permeado seria inviável industrialmente.

A neutralização do óleo não só reduz ácidos graxos livres, mas auxilia a precipitação dos fosfolípidios e promove uma melhor separação nas membranas de MF. Com o óleo de milho semi-refinado, houve uma retenção de ácidos graxos livres muito baixa (R = 7,2%), provavelmente associados a estes fosfolípidios.

Segundo o fornecedor da amostra de óleo de milho semi-refinado, o teor usual de

ácidos graxos livres é de 0,3% (ácido oléico). Especificamente neste caso trabalhamos com amostra de acidez alta, talvez devido à estocagem em planta piloto. A umidade residual pode ter acarretado a hidrólise de triglicerídios resultando em maior valor de acidez.

LIN et al (1997) observaram que o processamento de óleo bruto de algodão em membranas de ultrafiltração é pouco efetivo em relação à desacidificação.

Pelo Diário Oficial da União (25/02/1999), existe a permissão para algumas novas classes de óleos que são: óleo vegetal e azeite saborizado. Segundo a definição, óleo vegetal saborizado são produtos obtidos a partir da mistura de óleos ou azeite com condimentos, especiarias ou substâncias saborizantes, através de processos tecnológicos adequados.

Logo, o óleo semi-refinado processado através de MF e UF poderia receber este tipo de adequação, já que o óleo não passa por nenhum tratamento térmico elevado, o que permite a permanência de voláteis, antioxidantes naturais como tocoferóis e tocotrienóis responsáveis pela estabilidade do óleo. Como o óleo já está com níveis de fósforo e acidez baixa, esta poderia ser uma alternativa futura para envase de óleo, desde que as condições de refino assegure sua acidez dentro dos limites estabelecidos pela legislação. A filtração de óleo semi-refinado tem um comportamento diferente de óleo de milho bruto. Os fluxos permeados obtidos do primeiro em relação ao segundo são maiores. Isto deve-se ao fato da neutralização de óleo de milho bruto reduzir não somente o teor de ácidos graxos livres, mas como outros componentes minoritários que possuem menor massa molecular.

5. 2. 3. Variação de cor durante o processamento

Tabela 10 – Variação de cor de óleo de milho bruto processado por membranas

Cor Lovibond (Cubeta 5 1/4")	Óleo de milho bruto	Óleo de milho semi-refinado
Início	60 Y / 60R	44 Y / 13R
Microfiltração	60 Y / 32R	18 Y / 8 R
Ultrafiltração	60 Y / 17 R	22 Y / 5R

A tabela 10 resume os dados de cor de Lovibond dos óleos de milho bruto e semi-refinado submetidos ao processo de membranas e suas características após microfiltração e ultrafiltração. Em ambos os casos, os óleos de milho tem reduzido significativamente as unidades de vermelho. O óleo bruto teve uma redução de 60 para 17, e o óleo semi-refinado de 13 para 5. A neutralização não só reduz o teor de ácidos graxos livres como também diminui a intensidade da cor vermelha do óleo de milho semi-refinado, em comparação ao óleo de milho bruto.

Deste modo, o processamento por membranas de microfiltração e ultrafiltração reduz os requerimentos de branqueamento de óleo de milho, pois reduz as unidades de vermelho.

5 . 2. 4. Degomagem

A Tabela 11 resume os dados de teor de fósforo e coeficiente de retenção de fósforo dos óleos de milho bruto e semi-refinado submetidos ao processo de membranas e suas características após microfiltração e ultrafiltração.

Tabela 11. Teor de fósforo e coeficiente de retenção de fósforo em óleo de milho processado por membranas

Teor de fósforo (ppm)	Óleo de milho bruto	Óleo de milho semi-refinado
Início	325	95
Microfiltração	102 (R=69%)	21 (R=78%)
Ultrafiltração	56 (R=27%)	17 (R=19%)

O teor de fósforo é uma medida quantitativa de fosfolipídio. Na prática o teor de fosfolipídio é obtido multiplicando por 30,1 o valor de teor de fósforo.

Presumidamente, é difícil separar triglicerídeo (massa molecular média de 900 Da) e fosfolipídio (massa molecular 800 Da) por membranas de ultrafiltração devido à similaridade de suas massas moleculares. Entretanto, os fosfolipídios tendem a formar misturas em meio apolar de hexano ou óleo. “Miscela enhanced ultrafiltration” (MEUF) é uma técnica recentemente descoberta em membranas que emprega agentes surfactantes. Os fosfolipídios são removidos do fluxo de alimentação por criar um complexo maior que não pode passar através dos poros das membranas (SUBRAMANIAN & NAKAJIMA, 1997).

Em óleos vegetais brutos, os fosfolipídios presentes em até 2% são os agentes surfactantes naturais destas misturas. As misturas assim formadas podem ter uma massa molecular de pelo menos 20.000 Daltons, o que facilita a separação por membranas de ultrafiltração e microfiltração.

O processamento de óleo de milho bruto por membranas foi capaz de reduzir o teor de fósforo, de 325 ppm para 56 ppm, com as membranas estudadas. Uma vantagem deste processo é a possibilidade de se recuperar os fosfolipídios e lecitina de milho, no retentado.

Segundo a Corn Refiners Association (1996), quando a degomagem é omitida, o

refinador depende da etapa de neutralização e utiliza a mesma temperatura de operação de degomagem para retirar os fosfolipídios por oclusão juntamente com os ácidos graxos livres na forma de sabão. No caso aqui comparado, em relação ao óleo bruto, o óleo semi-refinado continha menor teor de fósforo, de 95 ppm. A neutralização reduz o conteúdo de fósforo, resultado provável desta prática.

Em membrana de microfiltração o coeficiente de retenção de fósfolipídio (na forma de fósforo) foi de 69% e 78% para os óleos de milho bruto e semi-refinado, respectivamente. Além da formação das mistelas, a umidade residual dos óleos pode ter contribuído para a agregação dos fosfolipídios e facilitado a separação.

Já a membrana de ultrafiltração utilizada teve valores de coeficientes de retenção menores, de 27% e 19% para os óleos de milho bruto e semi-refinado, respectivamente. Apesar de o conteúdo de fósforo ter diminuído significativamente com a membrana de microfiltração, a membrana de ultrafiltração não promoveu a remoção completa. Isto ocorre porque o peso molecular de corte dos fosfolipídios está em valores abaixo de 100kDa na ultrafiltração.

A performance do processo pode ser significativamente influenciada pelo uso de várias técnicas de pré-tratamento. Por exemplo, no processamento de soro de leite por membranas podem ser realizados tratamentos como manipulação de pH e pré-filtração. (JELEN, 1991). No processamento de óleo de milho, a microfiltração é um excelente método para uma “pré-filtração”, ou seja, uma retirada inicial das macromoléculas do óleo bruto de milho, principalmente fosfolipídios.

Ambos os óleos tiveram uma separação de fósforo muito significativa pelo sistema conjunto de microfiltração e ultrafiltração, de 78% de coeficiente de retenção.

Em um recente trabalho, SUBRAMANIAN & NAKAJIMA (1998), verificaram que membranas poliméricas separam seletivamente fosfolipídios de óleos de soja e canola, com

redução de 74 a 80%. Além disso, reduzem produtos de oxidação em até 87%. Um benefício do processamento por membranas observado pelos autores foi a preservação de tocoferóis, antioxidantes naturais de óleos vegetais, normalmente reduzidos no processo tradicional.

5.2. 5. Ceras

Já com relação ao teste de frio (ceras), houve presença de ceras em todos os processos. Isto indica que microfiltração e ultrafiltração não as removem ao nível desejável que impeça aparecimento de turbidez sob refrigeração. A faixa de temperatura empregada não permite a cristalização. RIVAROLA et al (1988) estudaram o efeito da lecitina na cristalização das ceras do óleo de girassol. A presença de fosfolipídios provoca redução no tamanho dos cristais. Assim, óleos não-degomados, ou com teores remanescentes de fósforo provocam remoção incompleta de ceras na winterização devido ao pequeno tamanho dos cristais. O possível mecanismo deste fenômeno pode ser uma adsorção parcial de fosfolipídios na superfície dos cristais de ceras.

6. Conclusões

No presente estudo, verificou-se que o processamento através de membranas de microfiltração tem grande potencial de remover fósforos e pigmentos de óleo de milho sem a adição de solventes resultando em processamento em menor número de etapas.

Para a membrana de microfiltração de polipropileno, 0,036m² de área de membrana, configuração tubular, tamanho de poro de 0,2 µm, o valor de fluxo máximo foi determinado com temperatura de 50°C e pressão transmembrana de 3 bar para óleos de milho bruto e semi-refinado de milho.

Para a membrana de ultrafiltração utilizada, PVDF (Polifluoreto de vinilideno) de peso molecular de corte de 150 kDa, com 0,018 m² de área filtrante, as condições ideais de operação de óleos de milho previamente microfiltrados também foram temperatura ao redor de 50°C e pressão transmembrana na faixa de 3 bar.

A membrana de microfiltração apresentou coeficiente de retenção de fósforo de 69% e 78% para óleos de milho bruto e semi refinado, respectivamente. Este alto valor de separação provavelmente deve-se à associação das moléculas de fosfolipídios com outras impurezas presentes no óleo. Poderia ser também um pré-tratamento para o refino físico de óleos e um processo alternativo para as etapas convencionais de degomagem e branqueamento do refino físico.

Óleo de milho bruto submetido diretamente a membrana de ultrafiltração é inviável em relação ao fluxo de permeado. Por isso , uma microfiltração prévia é necessária.

A membrana de UF com peso molecular de corte de 150 kDa teve um coeficiente de retenção de fósforo de 27% e 19% em geral, para respectivamente os óleos de milho bruto e semi-refinado previamente microfiltrados. Para uma remoção completa de fosfolipídios,

são necessárias membranas de ultrafiltração com peso molecular de corte inferior a 100 kDa.

Em resumo, as membranas de MF e UF em conjunto reduzem significativamente os teores de fósforo e de unidades de vermelho e exercem pouca influência no teor de ceras de ácidos graxos livres.

7. SUGESTÕES

Os quatro parâmetros de operação que afetam o fluxo são pressão, concentração de alimentação, temperatura e turbulência. Neste trabalho, não foi verificada o estudo da velocidade tangencial sobre o fluxo, que promove taxas de cisalhamento e turbulência citada acima.

Sugere-se no futuro o estudo com membranas de peso molecular de corte menores na ultrafiltração para uma separação completa de fosfolipídio.

Uma outra possibilidade é o estudo de ultrafiltração de misturas de óleo, com solventes hexano, ou álcool. Este último poderia promover uma desacidificação junto ao óleo, pois tem grande afinidade à ácidos graxos, além de melhorar o fluxo de permeado.

Sugere-se estudos das influências das propriedades do sólido, solvente e material da membrana.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY) **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 3d., Washington, 1993.
2. ANTONIASSI, R. ESTEVES, W. Otimização da metodologia da AOCS (**Official Method Ca 12 55**) para determinação do conteúdo de fósforo em óleos. In: Latin America Congress and exhibit on fats and oils processing, VI, 1995. Campinas, SP, Brasil. Proceedings, p.211 a 215.
3. ANTONIASSI, R. **Desacidificação de óleo de milho com etanol em colunas de discos rotativos (RDC)**. Campinas, São Paulo, 1996. Tese (Doutor em tecnologia de alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. 188p.
4. BALICER, Z. LEIBOVITZ, Z. RUCKENSTEIN. C. Physical refining – advantages and limits for soft oils. **Fette Seifen Anstrichmittel, Munster**, v.86, n.15, p.537-540, 1984.
5. BEATON, N.C. Ultrafiltration and reverse osmosis in the dairy industry – An introduction to sanitary considerations. **Journal of Food Protection**, Ames Iowa, v.42, n.7, p.584-590, 1979.
6. BERNARDINI, E. Production, sources, processing and utilization of fats, oils and derivatives. IN: **Oilseeds, oils and fats**. Volume I. Raw materials. s, p.207-221. Publishing house, Roma, Italia, 1982.
7. BREKKE, O. L. Oil degumming and soybean lecithin. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. **Handbook of soy oil processing and utilization**. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap. 6, p.71-88, 1980a.
8. BREKKE, O.L. Oil deodorization. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. **Handbook of soy oil processing and**

- utilization.** American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap. 11, p.170-171, 1980b.
9. CARR, R.A. Refining and degumming systems for edible fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society** .v. 55, p. 765-771, 1978.
 10. CARR, R.A. Processing of Oilseeds Crops. In: ROBBELEN, G; DOWNEY, RS.K.; ASHRI, A. **Oil crops of the world. Their breeding and utilization** , 1ª edição, cap. 11, ed. McGraw-Hill, p.226-259, 1989.
 11. CHERYAN, M. Polymers used in membrane manufacture. In: CHERYAN, M.(Ed.), **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co, p.35-47, 1986a.
 12. CHERYAN, M. Ultrafiltration equipment. In: CHERYAN, M.(Ed.), **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co., p.127-169. 1986b.
 13. CHERYAN, M. Fouling of ultrafiltration membranes. In: CHERYAN, M.(Ed.), **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co. p.171-196, 1986c.
 14. CHERYAN, M. Processing factors affecting fouling . In: CHERYAN, M.(Ed.), **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co. p.190-196, 1986d.
 15. CHERYAN, M. Modeling of ultrafiltration process. In: CHERYAN, M.(Ed.), **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster:Technomic Publ. Co. p.100, 1986e.
 16. CHIANG, B.H.; CHERYAN, M. Ultrafiltration of skim milk in hollow fibers. **Journal of Food Science** v.51, n.2, p. 340-344, 1986.
 17. CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos). Resolução 22/77 In **ABIA.Compêndio da Legislação de alimentos**. São Paulo, v.1/A, p.7-10, 1985.
 18. Codex Alimentarius for edible fats and oils. **Codex Alimentarius Comission**, Joint FAO/WHO, Food Standards Programme,Rome, v.11, p. 3, 4 e 9. 1989.
 19. CORN OIL. Anônimo. Catálogo **Corn Refiners Association**, Pennsylvania, p.11-13, 1996.
 20. COVACEVICH, H.R.; KOSIKOWSKI, F.V. Skim milk concentration for cheesemaking by alternative ultrafiltration procedures. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 5, p. 1359-1361, 1979.

21. CUPERUS, F. P. & NIJHUIS, H. H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**, n.7, p. 277-282, 1993.
22. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, Brasília, seção 1, página 29 , 25 fevereiro de 1999.
23. DUFF, H.G. Winterizing. In: **Introduction to Fats and Oils Technology**. Cap.7., Journal of American Oil Chemistry Society, Champaign, Illinois, 1991.
24. ECKEY, E.W. Chemical Composition of Fats. In: **Vegetable Fats and Oils**. American Chemical Society Monograph Series. New York. ed. Reinhold. cap.2, p. 55-57, 1954.
25. FERRARI, R.A. **Estudo comparativo da composição lipídica do milho híbrido nutrimaiz com as cultivares genitoras**. Campinas, 1991. Tese (mestre em tecnologia de alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
26. FOSTER, A. HARPER, A.J. Physical refining. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, p. 265, 1983.
27. FRIEDLANDER, H. Z. & RICKES, R. N. Membrane Separation Processes. **Chemical Engineering**, v 73, p. 111-6, 1966.
28. GARYBAY, I. M. Practical features in soybean oil hydrogenation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 58, p. 201-203, 1981.
29. GAROGLIO, P.G. Constituyentes principales y secundarios de las sustancias grasas (lipídios). In: **Tecnología de los aceites vegetales**. Universidade Nacional de Cuyo, Mendoza (Argentina), cap. 2 , p.148, 1950
30. GAROUTTE, C.A., AMUNDSON, C.H., HILL, C.G. Ultrafiltration of whole milk with hollow fiber membranes. **Journal of Food Engineering**, n.5, p.191-202, 1982.
31. HARALDSSON, G. Degumming, dewaxing and refining. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, n.2, p. 203-208, 1983.
32. HATJE, G. World Importance of oils crops and their products. In: **Oils crops of the world. Their breeding and utilization**, McGraw Hill, p.6-8, 1989.

33. HAUMANN, B, F. Corn oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 62, n.11, p.1524-1531, 1985.
34. INGLETT, G.E. Corn in perspective In: INGLETT, G.E. **Corn:culture, processing, products** p.138-150. Westport, Avi,1970.
35. IWAMA, A. New process for purifying soybean oil by membrane separation and economic evaluation of the process. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v.64, n.9, p. 1258-1263, 1987.
36. JELEN, P. Pressure driven membrane process: principles and definitions. In: **New applications of membrane process**. International Dairy Federation, special issue. N. 9201 . Bruxelas, Belgica, p. 7-14, 1991.
37. JÖNSSON, C. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of the membrane Science**, v.108, p.79-87, 1995.
38. JUNG, M. Y. ; YOON, S.H. Effects of processing steps on the content of minor compounds and oxidation. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 66, n.1, p. 118-120, 1989.
39. 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**, p. 182-188, 1989.
40. KOSEOGLU,S.S. & ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry: An assesment. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 67, n.4, p. 239-249 , 1990.
41. KOSEOGLU, S.S. Membrane technology for edible oil refining. **Oils & Fats International**. n.5 p.16-21 ,1991.
42. KUMAR, K. N. S.; BHOWMICKD, N. Separation of fatty acids/triacylglycerols by membrane. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 73, n.3, p. 399-401, 1996.
43. LEIBOVITZ, Z.; RUCKESTEIN,C. Our experiences in processing maize(corn) germ oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, p.395-99, 1983.

44. LIST, G. R. ; EVAN, L. P.; BLACK, L. T. ; MOUNTS, T. L. Removal of phosphorous and iron by commercial degumming of soybean oil. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.55, n.2, p.275-276, 1978.
45. LIN, L., RHEE, K.C., KOSEOGLU, S.S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization, **Journal of membrane Science**, v. 134, p.101-108. 1997.
46. MICRODYN. Crossflow microfiltration. Catálogo de divulgação, Microdyn Technologies, Inc., 1988.
47. MINISTÉRIO DA SAUDE.Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução no. 482 de 23 de setembro de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, seção v1, p.82-87, 13 outubro de 1999.
48. MODLER, H.W. Exploring latest ultrafiltration hardware. **Dairy Field**. v. 165, n. 8, p.45-48, 1982.
49. MOUNTS, T. L; KHIM, F. P. Refining. In: ERICKSON, D.R.; PRYDE, E.H.; BREKKE, O.L.; MOUNTS, T.L.; FALB, R.A. **Handbook of soy oil processing and utilization**. American Soybean Association, St. Louis, Missouri and American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, cap. 7, p.89-103, 1980.
50. MURASE, T.; OHN, T.; KIMATA, K. Filtrate flux crossflow microfiltration of dilute suspension forming a highly compressible fouling cake layer. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p.121-128, 1995.
51. NAKAJIMA, M. ; SNAPE, J. B. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**. v. 30, p. 1-41, 1996.
52. PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. Tese (Doutor em tecnologia de alimentos).Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
53. PORTER, M. Ultrafiltration. In: **Handbook of Industrial Membrane Technology**, p.136, 214-217, 1990.

54. RAMAN, L.P., CHERYAN, M. & RAJAGOPALAN, N. Deacidification of soybean oil by membrane technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.73, n.2, p. 219-224, 1996.
55. REDY, K. K.; NAKAJIMA, M. Membrane decolorization of crude oil. **Int. Congr. Memb. Proc., Yokohama, Japan, paper 894**. (1996)
56. 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.
57. 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.
58. ROHR, R. Refinação de óleos vegetais. In: Óleos e gorduras vegetais. Seus subprodutos proteicos. Fundação tropical de Pesquisas e Tecnologia. 5ª edição. Campinas, São Paulo, p. 32-48, 1981.
59. ROSENTHAL, A. **Desenvolvimento e otimização de um processo para produção de flocos de milho verde por desidratação em rolos secadores**. Campinas, 1988.p.188, Tese (mestrado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
60. SALUNKHE, D. K. CHAVAN, J.K. Corn (maize). In: SALUNKHE, D.K.; CHAVAN, J.K.; ADSULE, R.N.; KADAM, S. S. **World Oilseeds. Chemistry, technology and utilization**. Van Nostrand Reinhold. New York, cap. 11, p.403, 1991.
61. SEGERS, O.C. Pretreatment of edible oils for physical refining. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 60, n.2, p. 260-264, 1983.
62. SGARBIERI, V. C., CONTRERAS, E.; AMAYA, J. DA SILVA, W.J. REYES, F.G.R. Composição e valor nutritivo de quatro cultivares de milho (Zea mays) em dois estágios de maturação. **Ciencia tecn. Aliment**. v.2, n.2, p. 180-193, 1982.
63. SHAEGIS, P. Application en agro-alimentaire des membranes ecrans. **Le lait**, v.64, p.85-101, 1984.

64. SIN, S. & KOSEOGLU, S.S. Membrane degumming of cottonseed miscela. Am. Oil Soc. Annual Meeting Atlanta, GA, **INFORM**, v.5, n.4, p. 481, 1994.
65. SONNTAG, F. Composition and characteristics of individual fats and oils, cap. 6, p.389-298. In: **Bailey's Industrial Oil and Fats products**,. v.1, 4ª edição, 1979.
66. STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In: **Handbook of industrial Membrane Technology**, Noyes Publication, p.2, 1990.
67. STRECKER, L. R.. Corn oil composition, processing and utilization. In: **World Conference Proceedings. Edible fats and oils processing: basics principles and modern practices**. AOCS,1990 Proceedings, p.309 a 323, 1990.
68. STRECKER, L. R.; BIEBER M.A.; MAZA, A.; GROSSBERGER, T. DOSKOCZYNSKI, W.J. Aceite de maíz. Antecedentes, composición, procesamiento, refinación, utilización y aspectos nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, Espanha, n.12, p.507-527, 1997.
69. SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.74, n.8, p. 971-974, 1997.
70. SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M.; KAWAKATSU, T. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes **Journal of Food Engineering**, v.38, p. 4-56, 1998.
71. THOMPSON S. J. de MAN, J.M. Concentration and Fractionation of milk by ultrafiltration. **J. Inst. Can. Sci Technol. Aliment**, v. 8, n.2, p.113-116, 1975.
72. WEBER ,E.J. Corn lipids. **Cereal Chemistry**, v.55, n.5, p.572-584, 1978.
73. YAN, S.H.; HILL, J. R. Ultrafiltration of whole milk, **Journal of Dairy Science** v. 62, n.1, p. 23-40, 1979.
74. YOUNG, F.V.K; POOT, E; BIERNOTH N; Processing of fats and oils. In: **The Lipid Handbook**, 1ª edição, p.181-249. London, New York, Ed. Chapman and Hall, 1986.