

Estudo do processo de refino do óleo de pescado

Study of fish oil refining process

Marcilio M. MORAIS^{1*}

Luiz A. de A. PINTO²

Sheila C. A. ORTIZ³

Valéria T. CREXI³

Rodrigo de L. da SILVA³

Janaína D. da SILVA⁴

RIALA6/887

Moraes, M.M. et al. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 60(1): 23-33, 2001

RESUMO. No presente trabalho realizou-se um estudo do processo de refino de óleo de pescado, determinando-se através de um Planejamento Experimental Fatorial as variáveis que influenciam significativamente as etapas de neutralização e branqueamento. O óleo bruto de pescado foi tratado com ácido fosfórico 85%, neutralizado com hidróxido de sódio 20% p/p em excesso, lavado com água quente e seco sob vácuo, sendo branqueado com substâncias adsorventes, e filtrado. Na etapa de neutralização obteve-se um óleo com Índice de Peróxidos de 2,1 mEq/Kg e 0,04% de Ácidos Graxos Livres, na faixa de 40°C e 4,0% de excesso de NaOH 20%, sendo a temperatura e o excesso de NaOH, as variáveis de principal influência no processo. No estudo da etapa de branqueamento foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo (2^k), tendo como parâmetros a temperatura, o tempo de retenção, a %Adsorvente e a %(Carvão/Adsorvente), sendo que estes dois últimos influenciaram significativamente na cor Lovibond e no Índice de Peróxidos do óleo clarificado. Os melhores resultados para a cor Lovibond (30 Amarelo e 1,24 Vermelho) e para o Índice de Peróxidos (3,93 mEq/Kg) do óleo clarificado foram encontrados nas faixas de 70°C e tempo de 20 minutos, com 5,0% de adsorvente e 10,0% de (Carvão/Adsorvente).

PALAVRAS-CHAVE. Óleo de pescado; refino; farinha de pescado; planejamento experimental.

INTRODUÇÃO

A produção de farinha de pescado é uma das principais formas de aproveitamento dos resíduos das plantas de processamento de pescado, embora a farinha também possa ser

produzida a partir de peixes inteiros. É muito utilizada para alimentação animal, sendo uma fonte de proteínas de alta qualidade. O óleo de pescado é extraído industrialmente a partir de sua elaboração, sendo submetido a processos hidrotérmicos e mecânicos, sendo que essas operações fornecem um óleo bruto de baixa qualidade^{17,22}.

¹ Fundação Universidade Federal do Rio Grande – Rio Grande, RS - Núcleo de Engenharia Química e de Alimentos (NUCLEAL) – Departamento de Química

² Doutor em Engenharia Química

³ Alunos do Curso de Engenharia de Alimentos

⁴ Aluna do Curso de Engenharia Química

* Endereço para correspondência: Rua Engenheiro Alfredo Huch, 475. Caixa Postal 474. CEP: 96201-900 – Rio Grande – RS.
E-mail: mealmarc@zipmail.com.br

No Brasil, este óleo é usado basicamente em curtumes, na fabricação de tintas e vernizes, como lubrificante, impermeabilizante e outros¹⁵. O óleo de pescado contém os mesmos tipos de ácidos graxos que outros óleos e gorduras, diferindo apenas em seu conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa, podendo ser benéfico à saúde humana⁴. Entretanto, necessita ser purificado para ser utilizado de maneira mais nobre, como na alimentação humana, atuando na redução de problemas de trombose coronária relacionada ao colesterol^{5,15}.

As indústrias locais de Rio Grande, RS produzem o óleo bruto, proveniente do processamento da farinha de pescado, sendo que este necessita de técnicas adequadas de refino, a fim de poder ser aproveitado em ácidos graxos para fins alimentícios ou farmacêuticos.

Como o óleo bruto de pescado contém os mesmos tipos de compostos ou impurezas presentes em outros óleos e gorduras brutos, destinados para fins comestíveis, estas substâncias podem ser removidas pelos mesmos processos que são utilizados para os óleos vegetais^{4,17}.

Dentre os tipos de refino de óleos existentes, o refino químico permite o processamento de óleo de qualquer natureza, mesmo com alto teor de fosfatídios, como é o caso do óleo de pescado¹⁹. O refino químico ou alcalino inclui a degomagem, neutralização e lavagem, clarificação (branqueamento e filtração) e desodorização.

A degomagem visa a remoção, eliminação ou inativação de fosfolípidos (também chamados de fosfatídios) e substâncias afins, além da eliminação de outras impurezas, como sabões e íons metálicos^{6,8,13,19}.

Na etapa de neutralização, os ácidos graxos livres são neutralizados por solução aquosa de álcali em excesso, e eliminados com hidratação^{9,13,14,19}. O álcali mais usado é a soda cáustica, por ser mais efetivo na descoloração do que outros álcalis, reduzindo o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo neutralizado até níveis entre 0,01-0,03%^{14,19}.

Na lavagem de óleo de pescado neutralizado, pode-se aquecê-lo a 88°C, e se adicionar 10-20% de água quente (85-90°C), separando-se os resíduos de processo por centrifugação ou decantação⁴. Para o posterior branqueamento do óleo, este deve estar seco, uma vez que esta etapa é mais efetiva quando o teor de umidade estiver em torno de 0,1%. A secagem pode ser realizada, aquecendo-se o óleo neutralizado até 80-90°C, sob vácuo de 30 mmHg¹².

O óleo a ser branqueado é colocado em contato com materiais adsorventes (terras neutras ou ativadas e carvões ativos) a fim de haver a remoção de pigmentos, produtos de oxidação, metais e outros^{10,19}. A temperatura, a quantidade de adsorvente, o tempo de contato, a agitação, a pressão e o tipo de adsorvente são parâmetros de processo muito importantes a serem controlados^{7,20,23}. Os critérios de acompanhamento de qualidade no processo de branqueamento são normalmente a cor Lovibond, o índice de peróxidos e o índice de anisidina. Para a filtração pode-se utilizar os coadjuvantes de filtração como as terras de diatomácea, após o branqueamento, a fim de aumentar a filtrabilidade do líquido a ser filtrado^{16,19}.

A desodorização do óleo clarificado consiste em uma destilação em corrente de vapor, sob pressão reduzida (1,0-8,0 mmHg abs) e temperatura elevada (200-240°C), dos ácidos graxos livres, componentes voláteis e produtos de degradação térmica (peróxidos e compostos secundários da oxidação). Neste processo, deve-se obter um óleo desodorizado com um teor de ácidos graxos livres menor do que 0,02-0,04% expressos como ácido oléico, praticamente inodoro e insípido, com estabilidade oxidativa máxima¹⁹.

Os experimentos de refino foram realizados através de um planejamento de experimentos. Neste procedimento, alterações propositas são feitas nas variáveis a serem estudadas em um processo, a fim de que se possa avaliar as possíveis alterações sofridas pela variável resposta, bem como as razões destas alterações²¹. Os experimentos fatoriais 2^k (variáveis em dois níveis de variação) são muito utilizados nos estágios iniciais dos experimentos fornecendo os dados para se ter o conhecimento dos principais fatores que exercem efeito significativo na resposta, bem como podem fornecer também a faixa de operação de um processo¹¹.

O objetivo do presente trabalho foi estudar o processo de refino de óleo de pescado, através da utilização das técnicas de refino de óleos, caracterizando a matéria-prima e os produtos obtidos em cada etapa do processo. Outro objetivo do trabalho foi estudar as variáveis que influenciam nas etapas de neutralização e branqueamento através de um Planejamento Experimental Fatorial, visando obter as condições ótimas de processo.

MATERIAL E MÉTODOS

1. Matéria-Prima: para a realização dos experimentos, foi utilizado óleo bruto de pescado (cerca de 6 litros) proveniente da indústria PESCAL S.A, localizada no município de Rio Grande, RS. Este foi coletado diretamente na linha de produção de farinha de pescado, a partir de resíduos do processo de filetagem de pescado. Estes resíduos eram compostos principalmente de vísceras, cabeças e ossos de peixes de várias espécies.

2. Equipamentos: nas diferentes etapas do processo (degomagem, neutralização e branqueamento), foi utilizado um tanque aquecido e submetido à agitação, constituído de um balão tribulado revestido com papel alumínio. A energia térmica e a agitação foram fornecidas por um agitador magnético com aquecedor, sendo que o tanque possuía entrada para a injeção de vácuo, fornecido por uma bomba de alto vácuo, e uma saída conectada a um condensador, a fim de remover a umidade do sistema. Um funil de decantação foi usado para a realização de separação óleo-água, durante a operação de lavagem, sendo que este equipamento foi também revestido com papel alumínio. Para separação dos sólidos do óleo foi utilizado um filtro centrífugo. A filtração do óleo branqueado foi realizada em um filtro-torta de funcionamento a vácuo, com prévia formação de pré-capa.

3. Metodologia Analítica: para o óleo bruto e o obtido em cada etapa do refino (neutralização e branqueamento) foram determinados os seguintes parâmetros: Ácidos Graxos Livres (AGL), Índice de Iodo (II), Índice de Peróxidos (IP), Índice de Saponificação (IS), empregando as metodologias da American Oil Chemists' Society, AOCS (1980)¹, e os métodos adaptados por Windsor e Barlow (1984)²² para óleo de pescado. Além destes parâmetros, foi determinada a cor do óleo neutralizado e seco, e dos produtos obtidos após a clarificação, segundo o método Lovibond²².

4. Procedimento Experimental: o óleo bruto de pescado, após ser obtido da indústria, foi processado conforme o diagrama de blocos da Figura 1.

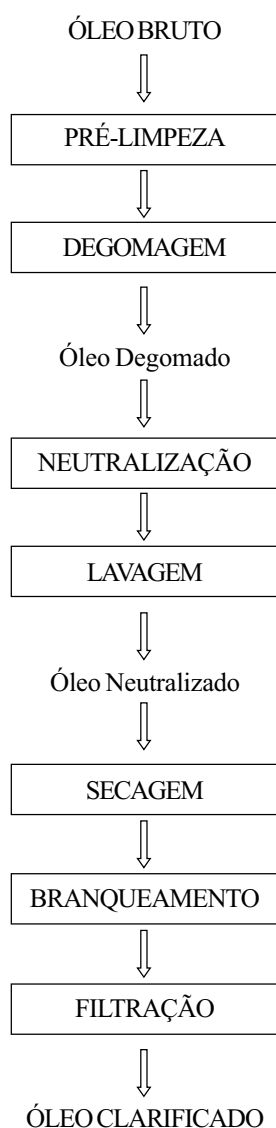


Figura 1. Diagrama de blocos do procedimento experimental para a clarificação do óleo bruto de pescado

4.1. Pré-Limpeza: a pré-limpeza do óleo bruto foi realizada em filtro centrífugo, tendo como principal objetivo a retirada dos sólidos em suspensão.

4.2. Degomagem: esta foi realizada mediante a adição de ácido fosfórico concentrado (85% p/p), a uma quantidade de 1,0% p/p, com relação à massa de óleo, sendo a temperatura de processo utilizada de 80°C (± 3,0°C), com um tempo de retenção de 30 minutos. O processo foi conduzido sob vácuo (600 mmHg), com agitação vigorosa.

4.3. Neutralização: o óleo foi neutralizado com solução de hidróxido de sódio 20% p/p, sob diferentes condições de temperatura e excesso de solução. O processo foi efetuado sob vácuo de 420 mmHg, com agitação vigorosa, por um tempo de 20 minutos. Após este tempo, cessou-se a agitação e elevou-se a temperatura até 80°C, a fim de facilitar a separação do óleo e da borra. A mistura foi resfriada e a fração oleosa foi separada com o auxílio do filtro centrífugo.

4.4. Lavagem: o processo transcorreu através da adição de água ao óleo neutralizado, à temperatura de 90-95°C, com subsequente agitação da mistura por cinco minutos, sob vácuo de 440 mmHg. Esta foi resfriada e submetida à decantação em funil de vidro, até a separação completa das fases aquosa, sólida (borra) e oleosa.

4.5. Secagem: a temperatura de secagem variou de 40 até 90°C, com uma pressão de vácuo de 450 até 720 mmHg, por um tempo de 10 minutos, com agitação branda, sendo que o óleo foi resfriado logo a seguir.

4.6. Branqueamento: o processo de branqueamento ocorreu através da adição de substâncias adsorventes (terra ativada Fulmont Première e carvão ativo) ao óleo seco, sob vácuo de 660 mmHg com agitação lenta, sob diferentes condições de temperatura, tempo de retenção, quantidade de adsorvente e mistura de adsorventes.

4.7. Filtração: para a operação de filtração do óleo branqueado, foi realizada uma pré-capa em filtro com formação de torta, através de uma suspensão 1,1% p/p de terra diatomácea do tipo *celite supercell* a uma quantidade de 0,5 Kg por m² de área filtrante. Na filtração do óleo de pescado, o tempo de filtração foi de 5,0 minutos para um volume inicial de 60 mL, sob vácuo de 280 a 500 mmHg. Nos primeiros 2,5 minutos quase todo óleo já estava filtrado.

5. Metodologia Estatística: os experimentos de neutralização e branqueamento do óleo de pescado foram ordenados segundo uma Matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo (2^k), onde foram indicadas as variáveis de estudo, com seus respectivos níveis^{11,21}. Na matriz de planejamento experimental, os valores codificados das variáveis são determinados segundo a expressão apresentada pela Equação 1.

$$X = 2 \times \left[\frac{x_v - x_{med}}{x_{max} - x_{min}} \right] \quad (1)$$

Sendo:

X = valor codificado da variável

x_{med} = valor médio da variável

x_{min} = valor mínimo da variável

x = valor da variável

x_{max} = valor máximo da variável

As respostas obtidas para as etapas de neutralização e branqueamento foram: índice de peróxidos, ácidos graxos livres (expressos como ácido oléico), índice de iodo e cor Lovibond (unidades de Amarelo e Vermelho).

As variáveis estudadas na etapa de neutralização foram o excesso de solução de hidróxido de sódio e a temperatura de processo, e as variáveis utilizadas para o estudo do branqueamento foram a temperatura, o tempo de retenção, a percentagem de adsorvente e a relação carvão ativo/adsorvente. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas a Matriz de Planejamento Experimental com as variáveis estudadas em seus valores (níveis) na forma real e codificada para a neutralização e o branqueamento respectivamente. Os resultados da matriz de planejamento experimental foram analisados estatisticamente, a fim de se obter as

Tabela 1. Matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo para a etapa de Neutralização

Experimento	Temperatura		Excesso	
	(°C)	Codificado	(%)	Codificado
1	40	-1	1,0	-1
2	80	+1	1,0	-1
3	40	-1	4,0	+1
4	80	+1	4,0	+1

Tabela 2. Matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo para a etapa de Branqueamento

Experimento	Temperatura		Tempo		Adsorvente		Relação (Ca/Ads)	
	(°C)	Codificado	(min)	Codificado	(%)	Codificado	(%)	Codificado
1	70	-1	20	-1	1,0	-1	0,0	-1
2	100	+1	20	-1	1,0	-1	0,0	-1
3	70	-1	30	+1	1,0	-1	0,0	-1
4	100	+1	30	+1	1,0	-1	0,0	-1
5	70	-1	20	-1	5,0	+1	0,0	-1
6	100	+1	20	-1	5,0	+1	0,0	-1
7	70	-1	30	+1	5,0	+1	0,0	-1
8	100	+1	30	+1	5,0	+1	0,0	-1
9	70	-1	20	-1	1,0	-1	10,0	+1
10	100	+1	20	-1	1,0	-1	10,0	+1
11	70	-1	30	+1	1,0	-1	10,0	+1
12	100	+1	30	+1	1,0	-1	10,0	+1
13	70	-1	20	-1	5,0	+1	10,0	+1
14	100	+1	20	-1	5,0	+1	10,0	+1
15	70	-1	30	+1	5,0	+1	10,0	+1
16	100	+1	30	+1	5,0	+1	10,0	+1

Sendo: Relação (Ca/Ads): relação Carvão Ativo/ Adsorvente

principais variáveis de influência bem como as faixas de operação para estas etapas. A validade desta análise foi verificada pelo gráfico da distribuição dos resíduos²¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização da Matéria-Prima

A Tabela 3 apresenta os valores para os índices de Iodo, Peróxidos e Saponificação e a % dos Ácidos Graxos Livres para a matéria-prima (Óleo Bruto de Pescado) utilizada nos experimentos do estudo das etapas de Neutralização e de Branqueamento.

Os valores encontrados para o índice de iodo expressos na Tabela 3, estão dentro da faixa segundo a literatura², para a matéria-prima utilizada nos experimentos de neutralização, e um pouco abaixo para a utilizada nos experimentos de branqueamento; isto se deve à variabilidade das espécies que compunham o óleo bruto. Além disso, a matéria-prima utilizada foi de baixa qualidade, estando em estado de decomposição, sendo que isto pode ser observado pelo alto teor de ácidos graxos livres de ambos os óleos na Tabela 3. O índice de saponificação do óleo bruto está um pouco abaixo da faixa de valores encontrados na literatura para o óleo de sardinha³, mas dentro da faixa para óleo de atum (164-194)⁽⁹⁾, encontrando-se então próximo das faixas para óleo de pescado. Com relação ao índice de peróxidos, estes compostos não foram detectados no óleo bruto. Isto se deve provavelmente ao avançado estado de oxidação da matéria-prima, de modo que os peróxidos formados foram decompostos em outros produtos, não detectáveis por este índice.

2. Etapa de Degomagem

Os resultados obtidos após a etapa de degomagem para cada matéria-prima utilizada (óleo bruto) nos experimentos de neutralização e branqueamento são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Caracterização do Óleo Bruto de Pescado utilizado nos experimentos de neutralização e branqueamento

	Óleo Bruto*	Óleo Bruto**	Óleo Pescado***
Índice de Iodo (II)	141,5 ± 0,3	130,0 ± 0,5	155 ± 15 ²
% Ácidos Graxos Livres (%AGL)	5,2 ± 0,2	5,1 ± 0,4	7,5 ± 5,5 ¹⁸
Índice de Saponificação (IS)	186 ± 1,0	188 ± 1,0	179 ± 15 ⁸
Índice de Peróxidos (IP)	–	–	–

* Óleo utilizado nos experimentos de neutralização

** Óleo utilizado nos experimentos de branqueamento

*** Referências de literatura. Fontes: ²BARLOW & YOUNG (1996); ¹⁸REGULY (1983); ⁸HARTMAN & ESTEVES (1981).**Tabela 4.** Caracterização do Óleo após a degomagem

	Óleo Degomado*	Óleo Degomado**
Índice de Iodo (II)	137 ± 6	130 ± 8
% Ácidos Graxos Livres (% AGL)	7,2 ± 0,9	6,8 ± 0,7
Índice de Saponificação (IS)	191,3 ± 0,7	191 ± 1,0
Índice de Peróxidos (IP)	–	–

* Óleo utilizado nos experimentos de neutralização

** Óleo utilizado nos experimentos de branqueamento

Durante o processo de degomagem, o teor de ácidos graxos livres aumentou consideravelmente, provavelmente devido à hidrólise de óleo neutro. Além disso, há também o excesso de ácido fosfórico que não reagiu, e conseqüentemente, influenciou para aumentar a acidez do óleo degomado. Pelos mesmos motivos que no óleo bruto, os compostos peróxidos também não foram detectados. O processo pode ser considerado adequado, já que não produziu grandes alterações nos índices de iodo e de saponificação no óleo degomado, demonstrando que a identidade da matéria-prima não foi prejudicada.

3. Etapa de Neutralização

Na Tabela 5 pode-se observar os resultados da Matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo utilizada no estudo da etapa de neutralização. O índice de peróxidos teve

variação em todos experimentos de neutralização do óleo de pescado, sendo que no experimento número três, os teores deste índice e dos ácidos graxos livres foram maiores que nos demais, e a acidez apresentou-se alta para um óleo neutralizado, pois este deveria possuir um teor máximo de ácidos graxos livres de 0,1%, segundo cita Rittner (1996)¹⁹.

3.1. Análise Estatística dos Resultados Obtidos na Etapa de Neutralização

Os dados obtidos na Tabela 5 foram tratados estatisticamente através de uma análise de variância, a fim de se verificar a significância (a nível de 95%) dos fatores considerados sobre as respostas analisadas. Além disso, buscou-se a determinação das faixas de operação para o processo.

Na Tabela 6 pode-se observar que os fatores de estudo afetaram a acidez do óleo neutralizado e lavado, bem como a interação entre eles, pois o nível de significância foi menor do que 0,05.

Conforme pode ser observado no gráfico dos efeitos principais da Figura 2, a temperatura influenciou de modo a aumentar o percentual de ácidos graxos livres do óleo neutralizado e a percentagem de excesso de solução de soda, de maneira a diminuí-los. Isto é coerente, uma vez que quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de hidrólise dos ácidos graxos esterificados ao glicerol^{12,19}.

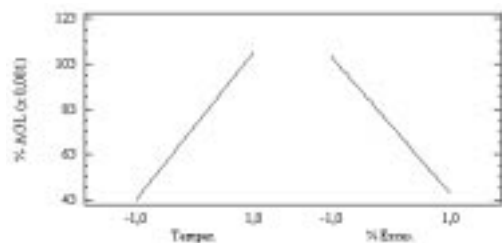
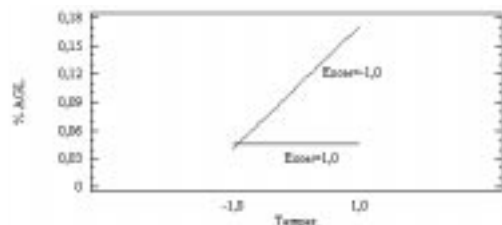
Na Figura 3, observa-se o efeito da interação entre o fator temperatura e o fator excesso de solução alcalina na forma

Tabela 5. Resultados da Matriz de Planejamento Experimental da etapa de neutralização para o percentual de Ácidos Graxos Livres (% AGL), o Índice de Peróxidos (IP), o Índice de Iodo (II) e o Índice de Saponificação (IS)

Experimento	% Exces. (cod)	Temper. (cod)	% AGL	IP (mEq/Kg)	II	IS
1	-1	-1	0,043	2,92	133,2	193,1
			0,038	3,12	133,8	190,9
2	1	-1	0,048	2,03	138,4	188,3
			0,043	2,18	139,0	189,5
3	-1	1	0,162	5,90	134,9	191,4
			0,181	6,02	134,6	192,2
4	1	1	0,043	3,52	131,1	186,1
			0,048	3,26	131,5	186,6

Tabela 6. Análise estatística para os Ácidos Graxos Livres (% AGL) no estudo da etapa de neutralização do óleo de pescado

Parâmetro	Efeito	Teste F	Significância	Desvio Padrão
Média	-	-	-	-
Temperatura	0,066	157,4	0,0002	0,005
Excesso	-0,061	134,3	0,0003	0,005
(Temper/Exces)	-0,066	157,4	0,0002	0,005

**Figura 2.** Efeitos principais dos fatores estudados na forma codificada sobre o teor de Ácidos Graxos Livres do óleo neutralizado**Figura 3.** Efeitos das interações entre os fatores estudados na forma codificada sobre o teor de Ácidos Graxos Livres do óleo neutralizado

codificada. Nesta figura pode-se notar que a percentagem de excesso de solução de hidróxido de sódio influenciou de forma significativa na diminuição dos ácidos graxos livres do óleo neutralizado, quando se operou na temperatura mais alta (nível +1), sendo que na temperatura mais baixa (nível -1), o excesso não exerceu influência, quando se passou de 1,0% para 4,0%. A temperatura do processo não promoveu um efeito significativo de forma a aumentar os ácidos graxos livres, quando se operou na maior quantidade de excesso de solução de álcali. Isto leva a crer que quando se trabalhou a 80°C, houve uma formação de ácidos graxos livres, sendo estes neutralizados quando se utilizou a maior quantidade de excesso (4,0%).

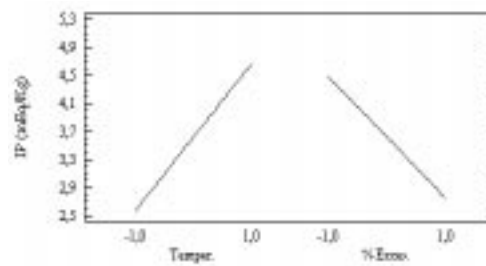
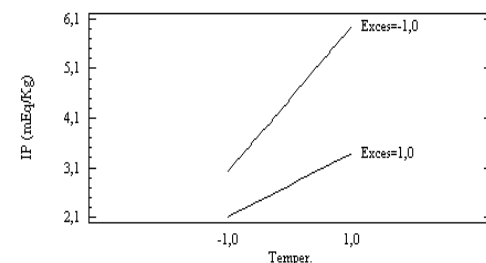
Na Tabela 7 observa-se que os parâmetros de estudo afetaram o índice de peróxidos a nível de 95% (significância $\leq 0,05$).

Nas Figuras 4 e 5 pode-se observar a influência dos fatores no índice de peróxidos.

A influência dos fatores de estudo através de seus efeitos principais sobre o índice de peróxidos é semelhante ao que foi observado para os ácidos graxos livres, conforme Figura 2. Pode

Tabela 7. Análise estatística para o Índice de Peróxidos no estudo da etapa de neutralização do óleo de pescado

Parâmetro	Efeito	Teste F	Significância	Desvio Padrão
Média	-	-	-	-
Temperatura	2,115	504,0	<0,0001	0,094
Excesso	-1,742	342,1	0,0001	0,094
(Temper/Exces)	-0,827	77,1	0,0009	0,094

**Figura 4.** Efeitos principais dos fatores estudados na forma codificada sobre o Índice de Peróxidos do óleo neutralizado**Figura 5.** Efeitos das interações entre os fatores estudados na forma codificada sobre o Índice de Peróxidos do óleo neutralizado

ser observado na Figura 5 que o excesso de solução de hidróxido de sódio influencia de modo a diminuir o índice de peróxidos, não importando o nível utilizado de temperatura.

Os índices de iodo e de saponificação não foram afetados significativamente, a nível de 95%, por nenhum dos fatores de estudo.

3.2. Faixas de Trabalho Obtidas para o Processo de Neutralização do Óleo de Pescado

Nos quadrados de resposta das Figuras 6 e 7 observa-se que à temperatura de 40°C, utilizando-se 4,0% de excesso de hidróxido de sódio 20% p/p, obteve-se um óleo neutralizado com baixo percentual de ácidos graxos livres (em torno de 0,04%) e menor índice de peróxidos (2,1 mEq/Kg), estando em condições adequadas para ser branqueado.

4. Etapa de Branqueamento

O óleo bruto utilizado neste estudo corresponde ao da segunda coluna da Tabela 3, sendo o óleo degomado obtido, apresentado na segunda coluna da Tabela 4. O óleo neutralizado

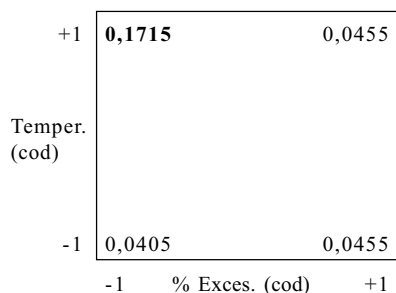


Figura 6. Quadrado de resposta para o teor de Ácidos Graxos Livres no estudo da neutralização do óleo de pescado

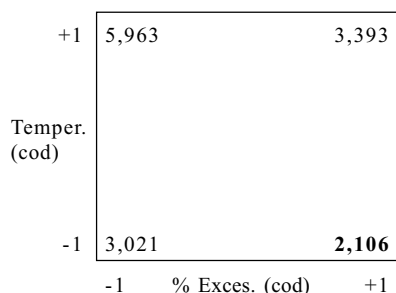


Figura 7. Quadrado de resposta para o Índice de Peróxidos no estudo da neutralização do óleo de pescado

utilizado nos experimentos foi o obtido da melhor condição de neutralização determinada na etapa anterior (número 3). Este apresenta-se caracterizado na Tabela 8. A diferença entre os índices de caracterização deste óleo comparado com o utilizado na etapa anterior é devido, provavelmente, à matéria-prima (óleo bruto) não ser a mesma.

Tabela 8. Características do Óleo de Pescado neutralizado, lavado e seco

% AGL	II	IP (mEq/Kg)	Cor Lovibond
0,098 ± 0,03	130,4 ± 0,7	2,5 ± 0,3	8,0 ± 0,1 V*; 30 A*

*V= vermelho * A= amarelo

A Tabela 9 apresenta os resultados da matriz do planejamento experimental fatorial completo na etapa de branqueamento do óleo de pescado com as respectivas respostas obtidas.

A cor Lovibond do óleo neutralizado foi determinada, fixando-se a cor “Amarelo” em 30 unidades, e variando-se a cor “Vermelho”.

Observando-se a Tabela 9, percebe-se uma diminuição na cor do óleo após a clarificação. Há uma aparente formação de peróxidos no produto clarificado durante o processo, devido aos maiores valores destes, sendo que isto pode ter ocorrido pela instabilidade do óleo pelas suas condições iniciais, bem

como pelo seu grau de insaturação ser elevado, já que quanto maior forem a insaturação dos ácidos graxos e a quantidade inicial de produtos de degradação, maior será a formação de compostos oxidativos^{13,19}.

4.1. Análise Estatística dos Resultados Obtidos da Matriz de Planejamento Experimental do Tipo Fatorial Completo (2⁴) para a Etapa de Branqueamento

Nas Tabelas 10 e 11 apresentam-se os resultados da análise estatística realizada dos experimentos para as respostas cor Vermelho Lovibond e Índice de Peróxidos, respectivamente, levando em consideração apenas os fatores principais e interações de segunda ordem que exerceram influência significativa (ao nível de 95%) nas respostas.

As Tabelas 10 e 11 mostram que, pelo sinal algébrico dos coeficientes dos parâmetros, os efeitos principais dos fatores em estudo influenciaram de maneira a diminuir a cor Vermelho Lovibond do óleo clarificado, bem como o índice de peróxidos. Isto ocorreu também pelos efeitos das interações de segunda ordem entre os parâmetros de estudo, quando os referidos fatores estavam envolvidos, principalmente para a cor Lovibond do óleo.

Pode-se evidenciar nas Figuras 8 e 9 que a quantidade de adsorvente e a presença de carvão ativo tendem a remover de forma mais efetiva os compostos peróxidos, com a consequente remoção da cor do óleo clarificado de forma significativa (95%), quando se operou no maior nível destas variáveis. Estes resultados são coerentes, já que os compostos peróxidos acentuam a cor dos óleos.

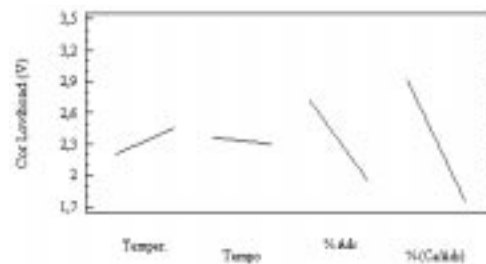


Figura 8. Efeitos principais dos fatores estudados na forma codificada sobre a Cor Vermelho Lovibond do óleo clarificado

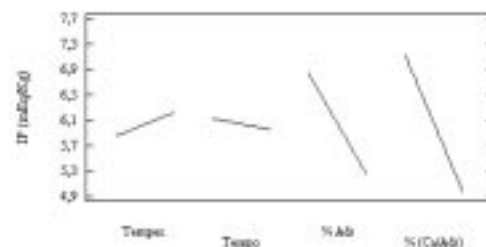


Figura 9. Efeitos principais dos fatores estudados na forma codificada sobre o Índice de Peróxidos do óleo clarificado

Tabela 9. Resultados da matriz de planejamento para a Cor Vermelho Lovibond, Índice de Peróxidos, Índice de Iodo e percentagem de Ácidos Graxos Livres

Experimento nto	Temper (cod)	Tempo (cod)	% Ads (cod)	% (Ca/Ads) (cod)	Cor Lov. (V; 30 A)	IP (mEq/Kg)	II	AGL
1	-1	-1	-1	-1	2,7	6,79	126,7	0,080
					3,0	6,82	122,4	0,114
2	1	-1	-1	-1	3,0	9,31	123,6	0,090
					2,6	8,34	124,4	0,081
3	-1	1	-1	-1	3,0	6,28	123,8	0,083
					2,6	6,63	126,4	0,083
4	1	1	-1	-1	4,0	6,73	127,2	0,105
					4,0	6,01	129,4	0,098
5	-1	-1	1	-1	2,7	6,02	116,4	0,084
					2,7	6,42	116,4	0,069
6	1	-1	1	-1	3,0	7,34	128,0	0,080
					3,0	7,52	129,3	0,080
7	-1	1	1	-1	2,1	7,06	118,5	0,088
					2,2	6,99	117,3	0,083
8	1	1	1	-1	3,0	7,71	112,4	0,083
					3,1	8,04	113,8	0,091
9	-1	-1	-1	1	2,9	8,23	119,3	0,093
					2,7	8,50	119,5	0,106
10	1	-1	-1	1	2,0	4,45	117,2	0,037
					2,1	4,41	118,0	0,041
11	-1	1	-1	1	2,0	5,54	120,0	0,046
					2,1	4,84	124,0	0,039
12	1	1	-1	1	2,3	7,87	117,0	0,116
					2,5	8,69	115,4	0,102
13	-1	-1	1	1	1,4	3,60	124,2	0,064
					1,4	4,01	126,7	0,050
14	1	-1	1	1	1,3	2,90	125,3	0,081
					1,3	3,32	127,0	0,075
15	-1	1	1	1	1,0	2,98	130,9	0,075
					0,8	2,84	129,6	0,076
16	1	1	1	1	1,0	3,46	127,9	0,095
					1,1	3,50	124,8	0,100

V= vermelho A= amarelo

Tabela 10. Resultados da análise estatística para a Cor Vermelho Lovibond do óleo clarificado

Parâmetro	Efeito	Teste F	Significância	Desvio Padrão
Média	-	-	-	-
% Ads	-0,775	120,3	<0,0001	0,0707
% (Ca/Ads)	-1,175	276,5	<0,0001	0,0707
(Temper/ Tempo)	0,400	32,1	<0,0001	0,0707
(Temper/ %(Ca/Ads))	-0,338	22,8	0,0001	0,0707
(Tempo/ %Ads)	-0,250	12,5	0,0019	0,0707
(Tempo/ %(Ca/Ads))	-0,225	10,1	0,0045	0,0707
(%Ads/ %(Ca/Ads))	-0,388	30,1	<0,0001	0,0707

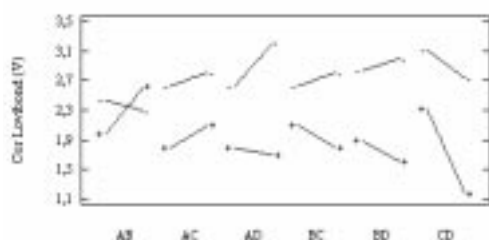
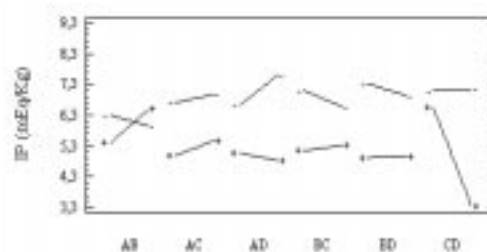
Tabela 11. Resultados da análise estatística para o Índice de Peróxidos do óleo clarificado

Parâmetro	Efeito	Teste F	Significância	Desvio Padrão
Média	-	-	-	-
% Ads	-1,605	15,1	0,0009	0,4135
% (Ca/Ads)	-2,180	27,8	<0,0001	0,4135
(%Ads/ %(Ca/Ads))	-1,632	15,6	0,0007	0,4135

Observando as Figuras 10 e 11, percebe-se que adicionando-se carvão ativo ao óleo, a influência da quantidade de adsorvente na diminuição dos peróxidos é muito maior, se comparada apenas com a adição de terra ativada. Só utilizando terra ativada como agente branqueador, a redução da cor do óleo foi pouco significativa.

É interessante salientar também que, analisando-se as mesmas figuras, a temperatura tendeu a aumentar o índice de peróxidos, quando se operou com 30 minutos, e com 20 minutos de processo, esta variável promoveu um efeito de modo a diminuir o índice de peróxidos. As mesmas conclusões podem se tiradas se se considerar os efeitos das interações de segunda ordem para a cor vermelho Lovibond.

O índice de iodo e a percentagem de ácidos graxos livres do óleo clarificado no decorrer dos experimentos não tiveram variação significativa (95% de significância) por nenhum dos efeitos principais dos fatores estudados.

**Figura 10.** Efeito das interações de segunda ordem entre os fatores estudados na forma codificada sobre a Cor Vermelho Lovibond do óleo clarificado**Figura 11.** Efeito das interações de segunda ordem entre os fatores estudados na forma codificada sobre o Índice de Peróxidos do óleo clarificado

Sendo:

AB: Temper/Tempo; **AC:** Temper/ % Ads; **AD:** Temper/ % (Ca/Ads);

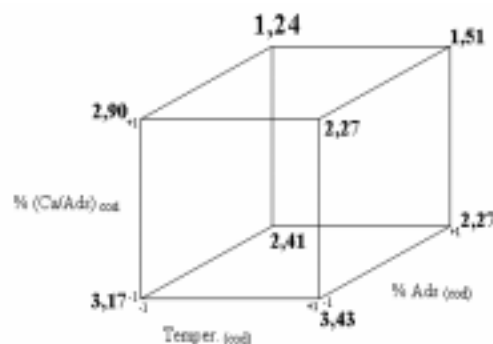
BC: Tempo/ % Ads; **BD:** Tempo/ % (Ca/Ads); **CD:** % Ads/ % (Ca/Ads).

4.2. Faixas de Trabalho Obtidas para o Processo de Branqueamento do Óleo de Pescado

Nos cubos de resposta das Figuras 12 e 13, observa-se que o óleo clarificado apresenta uma melhor cor Lovibond (30 Amarelo, 1,24 vermelho) quando a % Adsorvente e a mistura de adsorventes (% Carvão Ativo/Adsorvente) estão em seus valores máximos (5,0% e 10,0% respectivamente). Esta é a mesma faixa de processo a fim de se obter um óleo clarificado com menor Índice de Peróxidos (3,93 mEq/Kg).

Como a temperatura e o tempo de processo não tiveram influência significativa nas respostas, a região de trabalho para estes fatores pode ser em seus menores níveis, que é 20 minutos a 70°C.

Para verificar a validade da análise de variância utilizada para se analisar os resultados da etapa de branqueamento, foi realizada a suposição da independência dos erros experimentais, através do gráfico da distribuição dos resíduos. Nas Figuras 14 e 15 são apresentados estes gráficos para a cor Vermelho Lovibond e para o Índice de Peróxidos obtidos nos experimentos, respectivamente. A independência dos erros experimentais foi constatada, pois os resíduos estão distribuídos de forma aleatória em torno do eixo horizontal (zero).

**Figura 12.** Cubos de resposta para Cor Vermelho Lovibond no estudo do branqueamento do óleo de pescado

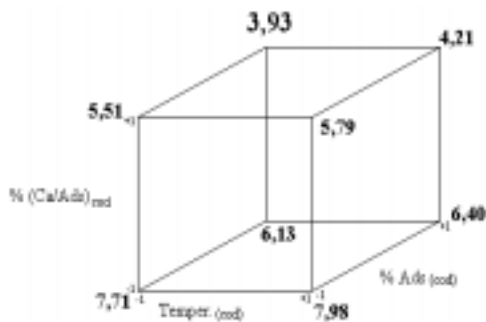


Figura 13. Cubos de resposta para o Índice de Peróxidos no estudo do branqueamento do óleo de pescado

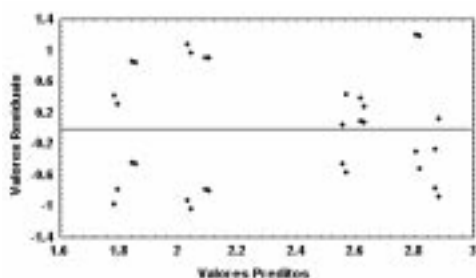


Figura 14. Distribuição dos resíduos para a Cor Vermelho Lovibond

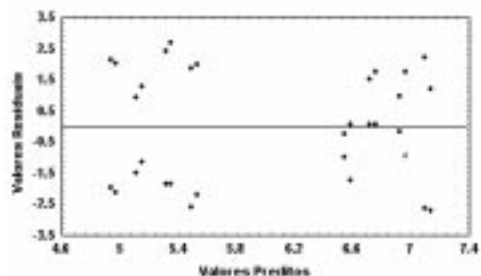


Figura 15. Distribuição dos resíduos para o Índice de Peróxidos

CONCLUSÕES

A matéria-prima, óleo bruto de pescado obtido como resíduo da produção de farinha de indústria local de Rio Grande, RS, apresentou um Índice de Iodo de $136 (\pm 6,0)$ e um Índice de Saponificação de $187 (\pm 3,0)$, estando dentro da faixa citada na literatura para óleos de diferentes espécies de pescado. Já os altos teores obtidos para o percentual de Ácidos Graxos Livres de $5,2\% (\pm 0,2)$ evidenciam o estado de decomposição do resíduo industrial do pescado utilizado como matéria-prima para a obtenção de farinha.

Na etapa de degomagem do óleo, a utilização de 1,0% de Ácido fosfórico a 85% durante 30 minutos, à temperatura de 80°C foi adequada, pois não produziu alterações acentuadas nos índices de Iodo (133 ± 11) e de Saponificação ($191 \pm 1,0$) do óleo degomado. Contudo ocorreu um aumento no teor de Ácidos Graxos Livres.

Na etapa de neutralização do óleo de pescado, a temperatura de processo e a percentagem de excesso de solução de hidróxido de sódio 20% p/p influenciaram significativamente no Índice de Peróxidos e na percentagem de Ácidos Graxos Livres do óleo neutralizado.

A região de operação para obter um óleo neutralizado com menor Índice de Peróxidos ($2,10 \text{ mEq/Kg}$) e baixo percentual de Ácidos Graxos Livres ($0,046\%$), utilizando solução de hidróxido de sódio 20% p/p, sob agitação vigorosa e vácuo de 420 mmHg , foi de: 4,0% de excesso de solução de soda e temperatura de 40°C .

Na etapa de branqueamento do óleo de pescado, verificou-se que a quantidade de Adsorvente e a relação Carvão ativo/ Adsorvente influenciaram significativamente, ao nível de 95%, na Cor Vermelho Lovibond e no Índice de Peróxidos do óleo clarificado.

Nas quantidades de 5,0% de adsorvente e de 10,0% de Carvão ativo/Adsorvente obteve-se um óleo clarificado com menor cor Lovibond (30 Amarelo 1,24 Vermelho) e Índice de Peróxidos ($3,93 \text{ mEq/Kg}$), utilizando a temperatura de 70°C , o tempo de retenção de 20 minutos, sob vácuo de 660 mmHg e agitação lenta de aproximadamente 40 rpm.

RIALA6/887

Morais, M.M. et al. Study of fish of refining process. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 60(1): 23-33, 2001

ABSTRACT. In the current work a process of refining fish oil was studied that determined, through Factorial Experimental Design, the variables which significantly influence the neutralization and bleaching stages. The crude fish oil was treated with phosphoric acid 85%, neutralized with sodium hydroxide 20% w/w in excess, washed with hot water and dried under vacuum, being bleached with adsorbent substances and filtered. During the neutralization stage some oil with Peroxide Values of 2.1 mEq/Kg and 0.04 of Free Fatty Acids was obtained, in the range of 40°C and 4.0% excess NaOH 20%. The temperature and the excess NaOH were the main influential variables of the process. During the bleaching stage, a complete factorial experimental design (2^k) involving temperature, retention time, %Adsorbent and %Charcoal/Adsorbent

was used. The % Adsorbent and % Charcoal/Adsorbent significantly influenced the Lovibond color and Peroxide Values of the bleached oil. The best results for the Lovibond Red 1.24, Lovibond Yellow 30 and Peroxide Value of 3.93 meq/Kg of the bleached oil were found in the range of 70°C and time of 20 minutes, with 5.0% of adsorbent and 10.0% of Charcoal/Adsorbent.

KEY WORDS. Fish oil; refining; fish meal; experimental design.

REFERÊNCIAS

1. American Oil Chemists' Society (AOCS). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**. 3rd ed., 1980 (Ca 5a-40; Cd 1-25; Cd 8-53; Cd 36-76).
2. Barlow, S.M.; Young, V. World Fish Oils: an Update. **International Fishmeal and Oils Manufacturers Association**, 1996, p. 33-37.
3. Bernardini, E. **Tecnología de Aceites y Grasas**. Editorial Alhambra, S. A., Madrid (Espanha), 1986, p. 229-316.
4. Bimbo, A.P.; Crowther, J.B. Fish Oils: Processing Beyond Crude Oil. **Infofish International**, junho de 1991, p. 20-24.
5. Contreras, E.S.G. **Bioquímica de Pescados e Derivados**. FUNEP, Jaboticabal, 1994, p. 315-330.
6. Diez, R. Degomagem: Tendências e Novas Tecnologias. In: **Seminário: Preparação de Matérias-Primas e Extração de Óleos**. Campinas, São Paulo, 25 e 26 de abril de 1995, p. 108-125.
7. Erickson, D.R. et al., (ed). Bleaching. In: **Handbook of Soy Oil Processing and Utilization. Third Printing**. St. Louis, Missouri and Champaign, Illinois: American Soybean Association and American Oil Chemists' Society, 1985, p.110-112.
8. Gruger-Jr, E.H.G. Empleos de los Aceites de Pescado Industriales. In: Stansby, M. E. **Tecnología de la Industria Pesquera**. Capítulo 21. Editorial Acribia, Zaragoza (Espanha), 1968, p. 308-309.
9. Hartman, L.; Esteves, W. **Tecnología de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia (Série Tecnologia Agroindustrial, 13), 1981, 169 p.
10. Mag, T.K. Blanqueo: Teoría y Práctica. Research Center, Canadá, **Aceites y Grasas**, septiembre de 1994, p. 49-52.
11. Montgomery, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley e Sons, 4th ed., 1997.
12. Moretto, E.; Alves, R.F. **Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises**. Florianópolis: Editora da UFSC; 1986, p. 19-31 e 83-98.
13. Moretto, E.; Fett, R. **Tecnología de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela; 1998, 150 p.
14. Norris, F. A. Refining and Bleaching. In: **Bailey's Industrial and Fat Products**. John Wiley & Sons, 4th ed., v. 2, 1982, p. 253-314.
15. Pedroso, A.M. et al. Processos de Clarificação de Óleo de Pescado. **Vetor**, FURG, Rio Grande, 7, 1997, p. 71-80.
16. Perfiltra do Brasil. Auxiliares Filtrantes (Catálogo). São Paulo (SP), 1982.
17. Pigott, G.M.; Fucker, B.W. **Seafood: Effects of Technology on Nutrition**. Washington: University of Washington; 1990, p. 258-314.
18. Reguly, J.C. **Introdução à Analítica e à Tecnologia dos Carboidratos, Lípidios, Proteínas e Enzimas: um Manual de Laboratório**. Rio Grande: FURG; 1983, p. 32.
19. Rittner, H. **Óleo de Palma: Processamento e Utilização**. 1^a ed., 1996, p. 151-207.
20. Sarikaya, Y. Blanqueo de Aceites Vegetables Y Tierras de Blanqueo. **Aceites y Grasas**, Ankara University, Ankara, Turquia, septiembre de 1994, p. 69-71.
21. Werkema, M.C.C. **Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta e Melhoria**. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG; 1996, p. 27-91; 185-258.
22. Windsor, M.; Barlow, S. **Introducción a los Subproductos de Pesquería**. Editorial Acribia, Zaragoza (Espanha), 1984, p. 84-97; 180-201.
23. Zanotta, P.A. **Ensaio Cinéticos de Branqueamento de Óleo de Soja**. Florianópolis, 1999 [Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC].

Recebido em 01/09/2000; Aprovado em 05/03/2001