



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

EFEITOS DA TEMPERATURA E DO TIPO DE ADSORVENTE NA ETAPA DE
BRANQUEAMENTO DOS REFINOS QUÍMICO E FÍSICO DO ÓLEO DE ARROZ (*Oryza*
Sativa L.)

MONIQUE MARTINS STRIEDER

PROF^o. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Orientador
PROF^o. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO
Coorientador

RIO GRANDE, RS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

EFEITOS DA TEMPERATURA E DO TIPO DE ADSORVENTE NA ETAPA DE
BRANQUEAMENTO DOS REFINOS QUÍMICO E FÍSICO DO ÓLEO DE ARROZ (*Oryza*
Sativa L.)

MONIQUE MARTINS STRIEDER

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de Alimentos

PROF^o. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Orientador
PROF^o. DR. GUILHERME LUIZ DOTTO
Coorientador

RIO GRANDE, RS

2018

Ficha catalográfica

S917e Strieder, Monique Martins.
Efeitos da temperatura e do tipo de adsorvente na etapa de branqueamento dos refinados químicos e físicos do óleo de arroz (*Oryza Sativa* L.) / Monique Martins Strieder. – 2018.
72 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2018.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

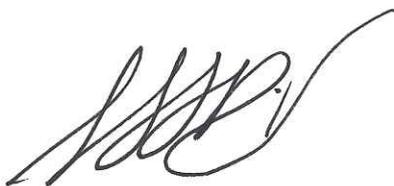
Coorientador: Dr. Guilherme Luiz Dotto.

1. γ -Orizanol 2. Carotenoides 3. Clorofilas 4. Peróxidos 5. Adsorventes reutilizáveis I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Dotto, Guilherme Luiz III. Título.

CDU 664

APROVAÇÃO

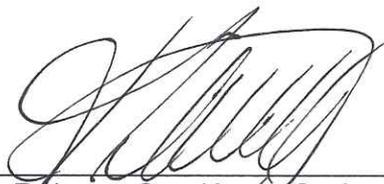
Dissertação defendida por Monique Martins Strieder e aprovada em 21 de fevereiro de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto – FURG



Dr. Ricardo Scherer Pohndorn - UFPel



Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval - FURG

*Dedico este trabalho aos meus pais Tarcisio e Gelci
Strieder pelos incansáveis incentivos para este fim.*

AGRADECIMENTOS

A Deus

...por estar sempre comigo;

Aos meus pais e ao meu irmão

...pelo incentivo e apoio nessa trajetória. Sem vocês nada seria possível, só tenho a agradecer!

Amo muito vocês! ‘

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

...por ser a pessoa maravilhosa que é, que muito mais que um orientador, é um exemplo que quero seguir. Que me faz acreditar que ainda existem pessoas boas, justas e éticas. Com certeza uma das pessoas mais inteligentes que já conheci, que ao mesmo tempo que cientificamente guia trabalhos, lidera vidas. Só tenho a agradecer o aprendizado que tive com o senhor ao longo desses 7 anos de convívio. Muito obrigada professor!

Ao meu co-orientador Prof. Guilherme Dotto

...pela ajuda durante meu mestrado, o qual começou experimentalmente na Universidade Federal de Santa Maria. Muito obrigada!

Ao meu co-orientador de TCC e colega Ricardo Scherer Pohndorf

...pelos ensinamentos que iniciaram na graduação e que com certeza me fizeram chegar até aqui! Ricardo, muito obrigada por toda ajuda e apoio que dedicastes ao meu aprendizado e trabalho.

Ao meu primeiro co-orientador de laboratório Jaques Rizzi (*In memoriam*)

...por ter me concedido a oportunidade de entrar no laboratório, inicialmente, participando de seu projeto de mestrado. Muito obrigada pela paciência e pelos primeiros aprendizados Jaques! Tenho certeza que estas aí no céus cuidando de todos nós aqui embaixo!

Aos meus IC's Patrick e Renan

...por toda ajuda neste trabalho, pela parceria e pelo aprendizado que me proporcionaram ao me escolherem! Muito obrigada guris!

Às minhas colegas e amigas Janaína, Jenifer, Valéria e Sabrina

...Pelo aprendizado que tive com vocês, que foi muito além do científico. Muito obrigada pelo suporte gurias, com certeza as palavras certas nas horas certas foram essenciais para o sucesso deste trabalho. Quero leva-las para toda a vida! Amo vocês!

Aos meus amigos e companheiros de laboratório

...Prof. Tito, Bruna, Alisson, Patrick, Andrei, Tuanny, Sílvia, Mery, Nauro, Jorge, Dani, Jaqueline, Vanessa, Cláudio, Paola e seu Luis, muito obrigada pela ajuda em minhas infinitas dúvidas, pela amizade, companheirismo e apoio. Vocês com certeza foram muito importantes para eu chegar até aqui!

Aos membros da banca

...Prof. Dr^a Leonor Soares, Prof. Dr. Tito R. Cadaval Jr, Dr. Ricardo Scherer Pohndorf por terem aceitado fazer parte da banca de avaliação deste trabalho e por todas as contribuições dadas;

À Universidade Federal do Rio Grande e CAPES

...pelo acolhimento, pela estrutura e incentivo financeiro

Muito obrigada!!

EPÍGRAFE

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

RESUMO

Dentre os óleos vegetais, o óleo de arroz destaca-se porque além de apresentar mais de 75% de sua composição em ácidos graxos insaturados, também possui γ -orizanol, que tem sido amplamente estudado devido aos seus efeitos benéficos ao organismo humano. Porém, nas operações químicas do refino, perde-se mais de 90% do conteúdo deste composto, sendo interessante utilizar operações físicas a fim de preservar este. Além disso, na etapa de branqueamento, que visa a remoção de pigmentos, condições de operações precisam ser elucidadas. A temperatura é um fator importante pois a operação é endotérmica e, além disso, o calor cedido pode promover oxidações nos óleos. Como adsorvente, as terras clarificantes utilizadas pela indústria, apresentam problemas com relação ao seu custo e posterior descarte. Deste modo, os objetivos deste trabalho foram estudar a temperatura de branqueamento nos refinamentos químico e físico do óleo de arroz, assim como produzir, caracterizar e utilizar adsorventes de quitosana, de nylon-6 e suas blendas para este fim. As temperaturas de 80, 95 e 110°C foram testadas no branqueamento de óleo de arroz, no refino químico (branqueamento do óleo neutralizado industrial) e no refino físico (branqueamento do óleo degomado industrial). Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando 30 g de óleo de arroz, 1% de terra ativada, sob agitação constante de 40 rpm e vácuo de 710 mmHg, durante o tempo de 20 min. Os adsorventes de blendas de quitosana e nylon-6 foram produzidos utilizando-se as proporções de 100:0%, 25:75%, 50:50%, 75:25% e 0:100%. Estes foram testados no branqueamento de óleo de arroz utilizando a melhor temperatura estudada. A qualidade dos óleos foi avaliada através de sua caracterização em relação aos seus índices de acidez, peróxido, anisidina, saponificação e iodo; teores de γ -orizanol, carotenoides e clorofilas; dos seus grupamentos funcionais; e características térmicas. Os adsorventes foram caracterizados quanto a sua composição de grupos funcionais, área superficial e diâmetro de poros, propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas. Como resultado, a temperatura de 95°C foi a melhor para o branqueamento de óleo de arroz, e nesta temperatura obteve-se a maior remoção de compostos de oxidação e de pigmentos. O óleo obtido no refino físico manteve maiores teores de γ -orizanol e carotenoides, porém apresentou um alto conteúdo de compostos de oxidação devido à presença destes no óleo degomado. Dentre os adsorventes produzidos de nylon-6 e quitosana a proporção de 50:50 foi a melhor para remoção de peróxidos e pigmentos. Esta proporção removeu cerca de 36% de peróxidos e 46% de clorofilas no refino químico, podendo ser reutilizado três vezes sem perda de eficiência. No branqueamento físico, utilizando este mesmo adsorvente, obteve-se resultados melhores do que utilizando a terra ativada, onde conseguiu-se manter o conteúdo de γ -orizanol e ainda remover cerca de 37% das clorofilas. Sendo assim, conclui-se que o refino físico é viável para manter γ -orizanol e carotenoides em maiores proporções no óleo, porém é necessário obter um óleo bruto com menor oxidação para se atingir os limites máximos de oxidação estabelecidos pela legislação.

Palavras-chave: γ -Orizanol. Carotenoides. Clorofilas. Peróxidos. Adsorventes reutilizáveis.

EFFECTS OF TEMPERATURE AND OF ADSORVENT TYPE IN THE BLEACHING STEP OF THE CHEMICAL AND PHYSICAL REFINING OF RICE OIL (*Oryza Sativa* L.)

ABSTRACT

Among the vegetable oils, rice oil stands out because contain more than 75% of unsaturated fatty acids and, also the γ -oryzanol, which has been studied because of its beneficial effects as an antioxidant and in the prevention of cardiovascular diseases. However, in chemical refinement operations, about 90% of the γ -oryzanol is lost, thus, it is interesting to study the physical procedure to preserve the compound. In addition, in the bleaching step, which aims is the removal of pigments, the operations conditions need to be elucidated. The temperature is an important factor because the bleaching operation is endothermic and, in addition, the heat transferred can promote oxidation in the oils. As adsorbent, the bleaching earths used by the industry present problems as their cost and subsequent disposal. Thus, the aim of this work was to study the bleaching temperature in the chemical and physical refinements of rice oil, as well as, to produce, characterize and use chitosan, nylon-6 and its blends as adsorbents for this purpose. The temperatures of 80, 95 and 110°C were performed in the rice oil bleaching, in chemical refinement (bleaching of industrial neutralized oil) and physical (bleaching of industrial degummed oil). The assays were performed in batch, using 30 g of rice oil, 1% of activated earth, under constant stirring at 40 rpm and vacuum of 710 mmHg, during the time of 20 min. After the operation, the adsorbent was separated from the oil by vacuum filtration. Adsorbents blends of chitosan and nylon-6 were produced using the proportions of 100:0%, 25:75%, 50:50%, 75:25%, 0:100%. These were used in the rice oil bleaching with the best temperature studied. The quality of the oils was evaluated by their characterization in relation to its of acidity, peroxide, anisidine, saponification and iodine values; γ -orizanol, carotenoids and chlorophylls contents; its functional groups; and the thermal characteristics. The adsorbents were characterized as is functional groups composition, surface area and pore diameter, mechanical, morphological and thermal properties. The temperature of 95°C was the best for the rice oil bleaching, resulting in a greater removal of oxidation compounds and pigments. The oil obtained in the physical refinement maintained higher levels of γ -oryzanol and carotenoids but showed a high content of oxidation compounds due to their presence in the industrial degummed oil. Among the blends adsorbents produced from nylon-6 and chitosan, the best to removal of peroxides and pigments was the produced using the proportion of 50:50. This removed about 36% of peroxides and 46% of chlorophylls in the chemical refinement and can be reused three times without loss of efficiency. In the physical bleaching, the same blend adsorbent obtained better results than the activated earth, being possible to maintain the γ -oryzanol content and remove about 37% of the chlorophylls content. Therefore, it is concluded that physical refinement is viable to maintain γ -oryzanol and carotenoids contents in greater proportions in the oil, however, it is necessary to obtain a crude oil with lower oxidation to achieve the maximum limits of oxidation established by the legislation.

Key words: γ -orizanol. Carotenoids. Chlorophylls. Peroxids. Reusable adsorbent.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições para produção dos adsorventes.....	33
Tabela 2 - Caracterização dos óleos industriais.....	39
Tabela 3 - Caracterização dos óleos branqueados pelo refino químico.....	40
Tabela 4 - Caracterização dos óleos branqueados pelo refino físico.....	42
Tabela 5 - Espessura e tensão de ruptura dos adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.....	49
Tabela 6 – Qualidade dos óleos branqueados no refino químico com os adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.....	53
Tabela 7 - Qualidade dos óleos branqueados no refino físico com os adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.....	55
Tabela 8 - Avaliação dos óleos branqueados reutilizando o adsorvente de blenda 50:50% nylon-6/quitosana.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz.....	17
Figura 2 - Estruturas químicas dos componentes majoritários do γ -orizanol	20
Figura 3 - Fluxograma do refino químico do óleo de arroz	23
Figura 4 - Estruturas químicas da quitina (a) e da quitosana (b).....	27
Figura 5 – Fluxograma da extração da quitina	27
Figura 6 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana.....	28
Figura 7 – Quitosana: pó (A), filme (B), hidrogel (C), esponja (D) e nanofibras (E).....	29
Figura 8 – Nylon-6	30
Figura 9 - Esquema do aparato experimental para o branqueamento	31
Figura 10 - Espectros FTIR dos lipídeos dos óleos de arroz: degomado (B), branqueado a 95°C com óleo degomado (A), neutralizado (D), e branqueado a 95°C com óleo neutralizado (C)	44
Figura 11 - Curvas de fusão obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos óleos de arroz: degomado (A), neutralizado (C), branqueado a 95°C no refino físico (B), e branqueado a 95°C no refino químico (D)	45
Figura 12 - TGA (Gráfico I) e DrTGA (Gráfico II) com as curvas de óleos de arroz: degomado (A), neutralizado (C), branqueado a 95°C com óleo degomado (B), e branqueado a 95°C com óleo neutralizado (D).....	46
Figura 13 - Adsorventes obtidos de nylon-6 (A), de quitosana (B) e utilizando a blenda de nylon-6:quitosana de 75:25 (C), 50:50 (D), 25:75%(m/m) (E).....	47
Figura 14 – MEV (500×) das superfícies dos adsorventes preparados com nylon-6 (A), quitosana (B) e com as blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E)	48
Figura 15 - Espectro de infravermelho para os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E).....	50
Figura 16 - Curvas obtidas por DSC para os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E)	51
Figura 17 – Curvas de TGA para os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E)	52
Figura 18 – Branqueamento do óleo de arroz utilizando os adsorventes de nylon-6/quitosana	53
Figura 19 – Esquema da avaliação da reutilização do adsorvente	56
Figura A.1 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6	68
Figura A.2 - MEV (1000×) do adsorvente de quitosana	68
Figura A.3 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 75:25	69
Figura A.4 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 50:50	69
Figura A.5 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 25:75	70
Figura A.6 - Óleos branqueados a 95°C pelo refino químico (A) e pelo refino físico (B) com o adsorvente produzido pela blenda 50:50% de nylon-6/quitosana	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1 O ARROZ (<i>Oryza sativa</i> L.) COMO FONTE DE ÓLEO VEGETAL.....	17
3.2 ÓLEO DE ARROZ.....	18
3.2.1 Qualidade do óleo de arroz.....	19
3.2.2 Compostos não glicéridos.....	19
3.2.2.1 γ -orizanol.....	19
3.2.3.2 Fosfolipídios.....	21
3.2.3.3 Ácidos graxos livres	21
3.2.3.4 Pigmentos	21
3.2.3.6 Ceras	22
3.2.3.7 Aldeídos e cetonas.....	22
3.2.3.8 Tocoferóis, vitaminas A, D, E e K	22
3.3 REFINO DO ÓLEO	22
3.3.1 Refino químico	23
3.3.2 Refino físico	24
3.3.3 Branqueamento.....	24
3.3.3.1 Efeito da temperatura no branqueamento.....	25
3.3.3.2 Adsorventes para o branqueamento.....	25
3.3.3.3 Produção de adsorvente.....	26
3.3.3.4 Materiais para produção de adsorvente	26
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1 MATERIAL	31
4.2 MÉTODOS.....	31
4.2.1 Ensaio de branqueamento	31
4.2.2 Estudo da temperatura de branqueamento.....	32
4.2.3 Produção e caracterização dos adsorventes de nylon-6/quitosana	32
4.2.3.1 Produção da quitosana.....	32
4.2.3.2 Desenvolvimento dos adsorventes de nylon-6 e quitosana.....	33

4.2.3.3 Caracterização dos adsorventes de nylon-6 e quitosana	34
4.2.4 Estudo dos adsorventes no branqueamento	35
4.2.5 Estudo da reutilização do adsorvente	35
4.2.6 Caracterização dos óleos	35
4.2.7 Análise estatística	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS INDUSTRIAIS	39
5.2 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE BRANQUEAMENTO	40
5.2.1 Avaliação da temperatura de branqueamento no refino químico	40
5.2.2 Avaliação da temperatura de branqueamento no refino físico	41
5.2.3 Análises dos óleos obtidos pela melhor temperatura de branqueamento	43
5.2.3.1 Identificação dos grupos funcionais dos óleos pelo espectro do FTIR	43
5.2.3.2 Curvas de fusão dos óleos por DSC	44
5.2.3.3 Curvas termogravimétricas dos óleos por TGA	45
5.3 RESULTADOS QUANTO A PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES	46
5.3.1 Caracterização da quitosana	46
5.3.2 Produção dos adsorventes e sua caracterização	47
5.3.2.1 Imagens dos adsorventes	47
5.3.2.2 Espessura e tensão de ruptura dos adsorventes	49
5.3.2.3 Identificação dos grupos funcionais dos adsorventes pelo espectro do FTIR	49
5.3.2.4 Curvas de fusão para os adsorventes por DSC	50
5.3.2.5 Curvas termogravimétrica dos adsorventes por TGA	52
5.4 AVALIAÇÃO DOS ADSORVENTES NO BRANQUEAMENTO	53
5.4.1 Avaliação dos adsorventes no refino químico	53
5.4.2 Avaliação dos adsorventes no refino físico	54
5.5 AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE	56
6 CONCLUSÃO	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
APÊNCICES	67
APÊNDICE 1 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
APÊNDICE 2 - Imagem óleos branqueados	71

1 INTRODUÇÃO

Para uma alimentação saudável, os óleos vegetais são uma boa fonte de compostos lipídicos e de antioxidantes, destacando-se o óleo de arroz por apresentar uma grande quantidade de γ -orizanol (PESTANA-BAUER et al., 2012; VASCKOVA; BUCKOVA, 2014). O γ -orizanol, que é uma mistura de ésteres de ácido ferúlico, de esteróis e álcoois terpênicos, tem sido estudado por suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, anticancerígenas e antidiabéticas (JHA; PANCHAL, 2017; JULIANO et al., 2005). Além disso, os carotenoides, presentes no óleo de arroz, de acordo com Vasckova e Buckova (2014) tem efeito antioxidante no óleo, assim evitando a degradação do produto.

Com o intuito de obter um óleo com maior estabilidade oxidativa, com cor e sabor desejáveis alguns compostos não glicérideos extraídos com o óleo precisam ser removidos (GONZÁLEZ-TOVAR et al., 2005). Para isso, é realizado o refino, que compreende as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e desodorização, sendo que este refino pode ser realizado de forma química ou física (BLOCK; BARRERA-ARELLANO, 2009; TORRES-GONZÁLEZ et al., 2009). O refino físico tem sido estudado por evitar a perda de óleo e de nutrientes que são perdidos no químico, pois, de acordo com Zhu et al. (2016), na etapa de neutralização é onde ocorre a maior parte do decréscimo de componentes minoritários bioativos. Além disso, de acordo com Paucar-Menacho et al. (2007), cerca de 90% do γ -orizanol presente no óleo bruto de arroz é perdido durante o refino químico.

Neste contexto, a etapa de branqueamento, que faz parte dos refinamentos químicos e físicos, compreende uma operação de adsorção destinada à eliminação de substâncias que fornecem coloração aos óleos vegetais e de compostos que geram oxidação, como os ácidos graxos livres e peróxidos (GARCÍA-MORENO et al., 2013; STRIEDER et al., 2017). A temperatura, o tipo e a quantidade de adsorvente, assim como o tempo de contato e o vácuo são variáveis de operação do branqueamento, sendo que estas interferem nas interações entre o adsorvente e os adsorbatos, sendo responsáveis pela eficiência desta operação (POHNDORF et al., 2016).

O estudo da temperatura de branqueamento é relevante pois a operação é endotérmica, e a composição e a atividade antioxidante dos óleos modificam-se de acordo com as condições térmicas utilizadas (NEŞER et al., 2017; OLMEDO et al., 2015). Além disso, o alto custo da terra ativada por essa não poder ser reutilizada, associado a perdas de óleo e aos problemas de sua eliminação, levam a um interesse de estudar outros tipos de adsorventes (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Dentre os materiais que podem ser utilizados para produção de novos adsorventes, a quitosana, por apresentar um grande número de grupos hidroxilas e aminos, tem se demonstrado promissora (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). A quitosana tem sido utilizada como adsorvente em diversas aplicações, como na remoção de clorofilas e peróxidos do óleo de arroz, na remoção de poluentes do biodiesel e para remoção de corantes em diversos efluentes (MOURA et al., 2016; PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2013; POHNDORF; PINHEIRO; PINTO, 2016). Porém de acordo com Islam et al. (2017), o estudo da utilização de blendas de polímeros é interessante para aumentar a porosidade e área superficial de materiais, assim também aumentando a resistência mecânica e propiciando a reutilização. Como polímero para produção de blendas, o nylon-6 tem sido bastante aplicado devido a sua combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química (BASSANI et al., 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo nesta dissertação foi estudar os efeitos da temperatura e do tipo de adsorvente no branqueamento de óleo de arroz nos refinamentos químico e físico, visando assim obter um óleo com boa qualidade oxidativa e com um maior teor de γ -orizanol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a melhor temperatura de branqueamento nos refinamentos físico e químico do óleo de arroz;
- Produzir adsorventes com diferentes blendas de quitosana e nylon-6;
- Avaliar o melhor adsorvente produzido para o branqueamento de óleo de arroz;
- Avaliar a reutilização do adsorvente definido.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O ARROZ (*Oryza sativa* L.) COMO FONTE DE ÓLEO VEGETAL

Os alimentos de origem vegetal, por serem mais acessíveis devido ao seu menor custo, são as principais fontes nutricionais para a maioria da população mundial (BORGES et al., 2003). O arroz é um dos principais cereais cultivados no mundo, sendo que em 2017 no Brasil produziu-se cerca de 12,3 milhões de toneladas do grão (AGEITEC, 2010; CNA, 2017). Ainda, de acordo com o CONAB (2017), o Rio Grande do Sul destaca-se neste ramo, sendo o maior estado produtor de arroz do país.

O grão de arroz é composto basicamente por casca, farelo e endosperma (Figura 1). Sendo que para a obtenção do arroz polido ou branco, os grãos de arroz em casca passam por um beneficiamento, que inclui as etapas de descascamento, brunição e polimento (SANTESTEVAN, 2011).

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz.



Fonte: Chaud; Arruda; Felipe (2009)

A partir dos grãos de arroz pode-se obter a casca, o farelo, o arroz integral, o arroz beneficiado inteiro e o arroz quebrado (arroz beneficiado quebrado) (USDA, 2016). Dentro destes cinco, de acordo com a Embrapa (2004), o farelo é um produto obtido através do beneficiamento de arroz, representando 10% dos seus produtos. Em sua composição ele apresenta majoritariamente carboidratos (49,5%), fibras (29%), gorduras (22%) e proteínas (14%).

Chaud, Arruda e Felipe (2009) fizeram uma revisão sobre as utilidades do farelo de arroz, destacando a sua utilização alimentícia em suplementos para humanos, produção de óleo e extração de diversos insumos, como antioxidantes e proteínas para indústria de alimentos. Moretto e Fett (1998) destacaram que devido à grande produção mundial de arroz, o óleo de farelo de arroz apresenta grande potencial, sendo necessários desenvolvimentos

tecnológicos para obter um óleo que além de ser mais uma opção de óleo vegetal, também melhore a qualidade da saúde humana.

3.2 ÓLEO DE ARROZ

O óleo de arroz é o óleo comestível obtido do farelo de *Oryza sativa* L. através de processos tecnológicos adequados (BRASIL, 1999). Sendo estes processos correspondentes a extração e posterior refino, pois segundo Oetterer, Reginato-D'arce e Spoto (2006), a extração de óleos vegetais arrasta outras substâncias não glicerídicas que podem afetar diversas características do óleo, e por isso devem ser removidas.

A Codex Alimentarius Commission, CAC, (2005) estabelece padrões de qualidade para o óleo de arroz refinado, que deve apresentar em sua composição um máximo de 26,3% para os ácidos graxos saturados e de 89,9% para os ácidos graxos insaturados. Sendo que, os majoritários são o ácido oleico (38 a 46%), o linoleico (33 a 40%) e o ácido palmítico (14 a 22%), sabendo que suas variações dependem de fatores geográficos e climáticos. Ainda, com relação aos teores insaponificáveis presentes no óleo, a CAC (2005) estabelece que o óleo bruto de arroz deve apresentar de 1,3 a 2% de γ -orizanol, e quantidades de tocotrienóis delta de 5-59 mg kg⁻¹, beta de 231 mg kg⁻¹, gama de 860 mg kg⁻¹ e alfa de 8-122 mg kg⁻¹, e de tocoferóis delta de 5-31 mg kg⁻¹, beta de 202 mg kg⁻¹, gama de 441 mg kg⁻¹ e alfa de 49-176 mg kg⁻¹.

Dentre os óleos vegetais, o óleo de arroz é considerado um óleo de maior estabilidade térmica devido ao seu baixo teor de ácido linolênico e esteroides, aliado aos seus altos teores de tocoferóis e o orizanol (MORETTO; FETT, 1998). Vergara et al. (2006) estudaram a estabilidade dos óleos de arroz e soja para fritura de batatas, e observaram que o óleo de arroz foi mais estável durante as sucessivas frituras, pois o óleo de soja evidenciou alterações sensoriais significativas na cor e odor a partir do quarto período de fritura, enquanto que o óleo de arroz apresentou apenas a partir do oitavo período.

Para averiguar a qualidade do óleo de arroz, estudos também têm sido realizados em animais. Pushpan et al. (2016) avaliaram o efeito do óleo de arroz na dieta de ratos, verificando suas propriedades anti-inflamatórias nos mesmos. Oliveira et al. (2010) compararam o efeito do óleo de arroz rico em orizanol e de soja na dieta de equinos, percebendo que a suplementação com óleo de arroz foi determinante para impedir o aumento de lactato em equinos submetidos a exercício, o que pode ser relevante para aumentar o seu desempenho atlético.

3.2.1 Qualidade do óleo de arroz

A qualidade do óleo está ligada ao seu estado de preservação, pois os óleos são muito suscetíveis à rancidez hidrolítica e à rancidez oxidativa, que geram deterioração do produto. A rancidez hidrolítica é catalisada por enzimas, gerando a hidrólise dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres, enquanto que a oxidativa é ocasionada pelo oxigênio atmosférico que interage com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, assim gerando peróxidos e hidroperóxidos (MORETTO; FETT, 1998). Além disso, as clorofilas, presentes no óleo de arroz, são fotosensibilizadoras, e auxiliam na transformação do oxigênio em sua forma *singlete*, que tem maior facilidade de provocar rancidez oxidativa (MORETTO; FETT, 1998).

Diversos parâmetros estabelecem a qualidade do óleo de arroz, como a sua composição em ácidos graxos, seus índices de iodo, de saponificação e de peróxidos, conteúdo de insaponificáveis, sua acidez, teor de fósforo e coloração (BRASIL, 1999). Estes indicam em que estado oxidativo o óleo encontra-se, sendo dependentes da matéria-prima, método de extração e, principalmente, das etapas do refino, as quais são responsáveis por remover compostos não glicérideos (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

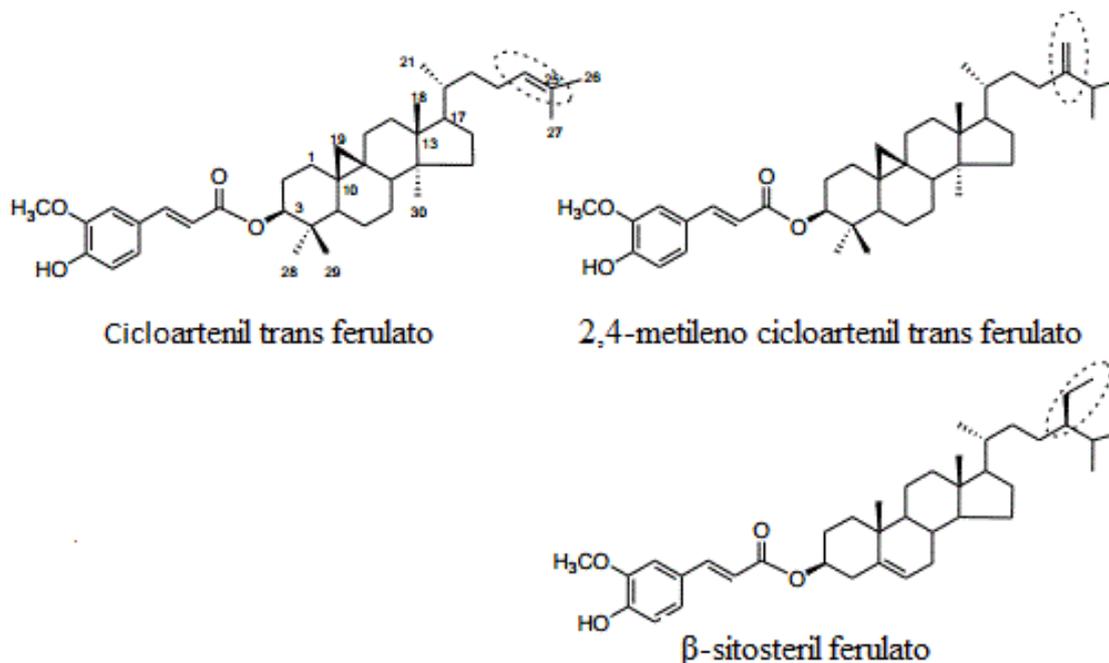
3.2.2 Compostos não glicérideos

Compostos não glicérideos são aqueles extraídos juntamente com o óleo, mas que são removidos posteriormente pelas etapas do refino, sendo que alguns destes são prejudiciais à manutenção da qualidade do óleo enquanto que a presença de outros é benéfica para o óleo (PEREDA, et al. 2005). Abaixo seguem os principais compostos não glicérideos presentes no óleo de arroz.

3.2.2.1 γ -orizanol

O γ -orizanol é um composto presente no farelo de arroz, sendo este extraído juntamente com os triacilgliceróis no processo de obtenção de óleo. Este é formado de uma mistura de ésteres de ácido ferúlico, sendo os principais o cicloartenil trans ferulato, 2,4-metileno cicloartenil trans ferulato e o β -sitosteril ferulato, apresentando uma massa molar média de 602,8861 g/gmol (MILLER; ENGEL, 2006). A Figura 2 apresenta a estrutura dos componentes majoritários do γ -orizanol.

Figura 2 - Estruturas químicas dos componentes majoritários do γ -orizanol.



O γ -orizanol tem sido bastante estudado devido a sua capacidade de reduzir o processo inflamatório, atenuar o estresse oxidativo e reverter danos hepáticos através da modulação de atividades enzimáticas (GOMES et al., 2013). Além de ter capacidade de diminuição do colesterol total do plasma (RONG; AUSMAN; NICOLSI, 1997) e apresentar ação antioxidante, tendo utilidade como aditivo inibidor de oxidações para alimentos (BUCCI et al., 2003).

Porém, no refino clássico de óleo de arroz, o teor de γ -orizanol é muito reduzido. De acordo com Pestana-Bauer et al. (2012), nas etapas de degomagem e neutralização ocorreram perdas, respectivamente, de 2,2% e 95,3% do γ -orizanol no óleo, e assim, um óleo bruto que apresentava inicialmente 12,4 mg g⁻¹ de γ -orizanol no óleo, após o refino apresentou um teor de 0,29 mg g⁻¹ de γ -orizanol. Devido ao γ -orizanol ser um importante fitoquímico com propriedades antioxidantes, Sereewanthanawut et al. (2010) estudaram a concentração de γ -orizanol realizando nanofiltração para separá-lo do óleo e, após a retirada de ácidos graxos livres, novamente adicioná-lo. Os autores obtiveram um óleo que apresentou uma fração de 4,1% de γ -orizanol e maior capacidade antioxidante.

3.2.3.2 Fosfolipídios

O óleo de arroz bruto apresenta entre 7 a 9% (m/m) de sua composição em fosfolipídios, sendo estes principalmente a fosfatidilcolina (FC) (41-41%), seguido pela fosfatidiletanolamina (PE) (31-33%) e do fosfatidilinositol (PI) (15-17%) (MANO et al., 1999). Estes, são elementos importantes da membrana celular, dos tecidos e dos órgãos, têm caráter anfifílico, e por isso precisam ser removidos, pois se hidratam com a umidade do ar e acabam precipitando (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

3.2.3.3 Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres presentes no óleo de arroz são decorrentes da hidrólise de lipídios ocasionada pelas condições do farelo de arroz, da extração ou da armazenagem do óleo degomado (OETTERER et al., 2006). Estes precisam ser removidos porque causam sabor desagradável, aceleram a oxidação de lipídeos, geram espuma e afetam reações de hidrogenação e interesterificação (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA et al., 2010).

3.2.3.4 Pigmentos

Os carotenoides, presentes no óleo de arroz, atuam protegendo as estruturas lipídicas da oxidação através do sequestro de radicais livres gerados no processo foto-oxidativo (STAHL; SIES, 2003). Sendo que estes são removidos dos óleos apenas por questões sensoriais de coloração.

Já as clorofilas, que são pigmentos verdes comuns em células fotossintéticas, são extraídas da matéria-prima oleaginosa juntamente com os triacilgliceróis, assim presentes na maioria dos óleos vegetais (STREIT, et al., 2005). Estas devem ser removidas dos óleos, pois, possuem uma estrutura instável que é termicamente degradada a feofitinas. A presença das feofitinas é indesejável, pois elas são pigmentos escuros que contribuem para oxidação, assim reduzindo a estabilidade dos óleos no armazenamento (DIOSADY, 2005).

3.2.3.5 Peróxidos

Os peróxidos são produtos de oxidação primária presentes em óleos vegetais devido a oxidações provocadas no óleo. Sua destruição ocorre em parte no branqueamento de óleos vegetais, sendo importante sua remoção pois eles decompõem-se em compostos de

oxidação secundária que causam sabores e odores desagradáveis nos óleos vegetais (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA et al., 2010).

3.2.3.6 Ceras

Ceras são álcoois monohidroxílicos de longa cadeia hidrocarbonada que em determinadas quantidades provocam a turvação de óleos vegetais, sendo necessária a etapa de refino denominada “Deceramento” ou “Winterização” para sua remoção (MORETTO E FETT, 1998). A etapa de deceramento é realizada em óleos que contém ceras, e que por isso criam uma névoa no óleo quando ele é refrigerado ou guardado durante um longo período (BULHÕES, 2011). Os óleos que comumente necessitam do deceramento são o de girassol, milho, canola, colza e arroz.

3.2.3.7 Aldeídos e cetonas

Aldeídos e cetonas são compostos voláteis que atribuem sabor e odor indesejáveis aos óleos vegetais, e por isso são removidos na etapa de desodorização (OETTERER et al., 2006). Estes são desenvolvidos durante o armazenamento e processamento de óleos, e por terem grande diferença de volatilidade dos triacilgliceróis são removidos por uma operação de destilação.

3.2.3.8 Tocoferóis, vitaminas A, D, E e K

Os tocoferóis são antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais, mas que inevitavelmente são perdidos em até 6% de seu conteúdo nas etapas de refino. Também são encontradas nos óleos vegetais vitaminas lipossolúveis que são de extrema importância para o funcionamento do metabolismo humano, podendo estas ser afetadas por oxidações (MORETTO; FETT, 1998).

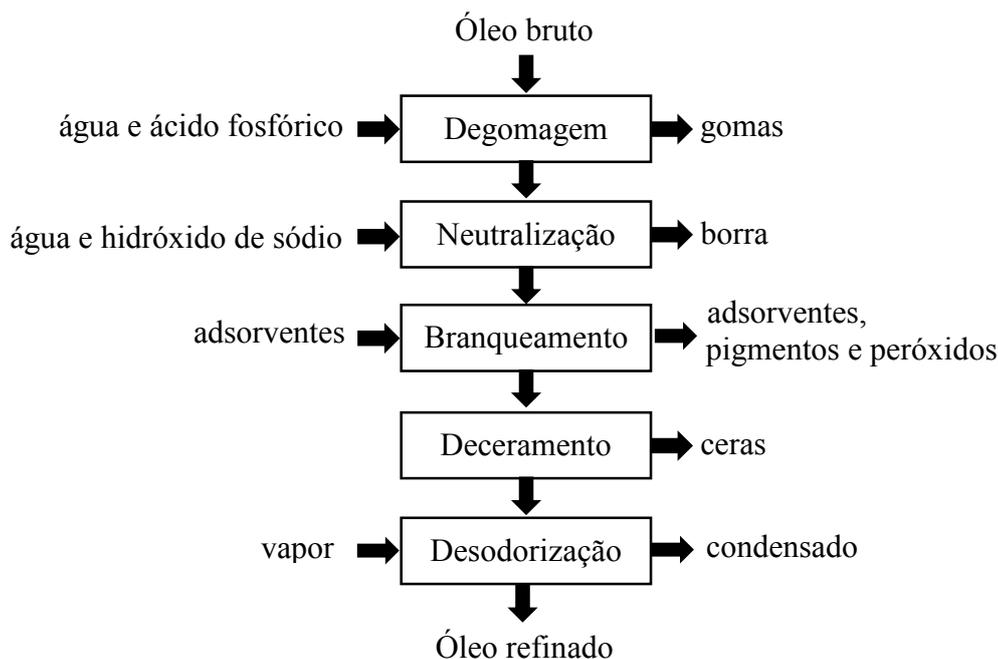
3.3 REFINO DO ÓLEO

Na extração de óleos vegetais, além dos triacilgliceróis, como anteriormente já foi mencionado, são também separados outros compostos não glicerídeos, que representam cerca de 5% do óleo bruto e apenas 2% do refinado. Estes podem ser removidos do óleo através de refino químico ou refino físico (MORETTO; FETT, 1998).

3.3.1 Refino químico

A Figura 3 apresenta o fluxograma das etapas do refino químico, realizado nas indústrias de óleo de arroz, sendo este composto por operações físicas e químicas.

Figura 3 - Fluxograma do refino químico do óleo de arroz.



Fonte: Modificado de Moretto; Fett (1998)

No refino químico (Figura 3), a etapa de degomagem, para remoção dos fosfolipídios, é realizada pela adição de cerca de 1 a 3% de solução de ácido fosfórico (75%, v/v) no óleo aquecido, formando assim as gomas. Estas são removidas do óleo por centrifugação, filtração ou sedimentação. Porém, pela utilização de ácido nesse processo, as gomas separadas por via química são impuras, não podendo ser utilizadas para fins comerciais alimentícios (MORETTO; FETT, 1986).

Na neutralização adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio para remoção de ácidos graxos livres, porém compostos benéficos são removidos nessa etapa, principalmente o γ -orizanol (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Após são realizadas as etapas de branqueamento, deceramento e desodorização, que são operações físicas que visam a remoção de pigmentos, ceras e compostos minoritários como aldeídos e cetonas, respectivamente.

3.3.2 Refino físico

No refino físico, a degomagem é realizada apenas com água, sem adição de ácidos, e assim os fosfolipídios podem ser utilizados para fins alimentícios, como lecitina. Como não é realizada a neutralização, não ocorre assim a retirada da maioria dos compostos bioativos do óleo, sendo que os ácidos graxos livres são removidos juntamente com compostos de menores massas molares na etapa final de desodorização (CVENGROS, 1995; ZHU et al., 2016). Após prossegue-se realizando as demais etapas de branqueamento, deceramento e desodorização.

O refino físico de óleos vegetais apresenta algumas vantagens em relação ao refino químico, pois o procedimento é mais simples, gera-se um menor impacto ambiental, perde-se menos óleo e são gerados produtos de boa qualidade (CVENGROS, 1995). Li et al. (2016) realizaram um estudo no óleo de amendoim utilizando refino físico a fim de evitar a formação de ésteres de 3-monocloropropano1,2-diol, sendo estes prejudiciais à saúde dos consumidores. No refino físico de óleo de coco, Petrauskaitè, Greyt e Kellens (2000) estudaram o efeito da qualidade do óleo bruto na perda de óleo, assim verificando que quanto maior o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto, maior é a perda final de óleo. O refino físico de óleo de palma foi estudado por Rossi et al. (2003), que avaliaram terras clarificantes como adsorventes. No óleo de arroz Ludke (2016) estudou a degomagem física e o branqueamento a fim de obter um óleo de melhor qualidade.

3.3.3 Branqueamento

O branqueamento é a terceira etapa realizada no refino clássico de óleos vegetais (Figura 3), sendo esta uma operação de adsorção que visa remover substâncias que conferem coloração aos óleos vegetais (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006). De acordo com Damodaran, Parkin e Fennema (2010), os carotenoides e clorofilas em excesso, além de resultar em colorações indesejáveis podem, no caso da clorofila, promover a oxidação de lipídios e por isso são removidos dos óleos.

Nesta etapa, o adsorvente é adicionado ficando este em contato com o óleo durante um período de tempo, sob agitação, aquecimento e vácuo, sendo estas variáveis dependentes do tipo de óleo utilizado, assim como da sua composição (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006).

O óleo de arroz industrialmente é branqueado a partir do óleo neutralizado durante o tempo de 20 min, com 1% de terra ativada, à 110°C, sob leve agitação e vácuo de 600 mmHg (POHNDORF et al., 2016).

Porém para evitar perdas de compostos bioativos e de óleo, o branqueamento tem sido estudado no refino físico. No óleo de palma, Rossi et al. (2003) avaliaram terras clarificantes como adsorventes, assim verificando em seu estudo a melhor para remoção de peróxidos, aldeídos, carotenoides, metais e fósforo. No óleo de arroz, o branqueamento no refino físico foi estudado por Ludke (2016), que estudou as terras clarificantes Tonsil Supreme 180 FF e Tonsil supreme Actisil 280 FF, nas proporções de 1, 1,5 e 2%, assim verificando que a melhor para clarificação do óleo degomado foi a Tonsil Supreme 180 FF na proporção de 2%.

Dentre as variáveis de operação vale ressaltar que o estudo de adsorventes alternativos é interessante, pois, segundo Snape e Nakajima (1996), o uso de terras clarificantes apresenta problemas com relação ao seu custo e posterior descarte. Ainda, considerando que a operação é endotérmica, a temperatura é fator de extrema importância para fornecer a energia necessária para a adsorção ocorrer.

3.3.3.1 Efeito da temperatura no branqueamento

Pesquisas vem sendo realizadas a fim de avaliar a melhor temperatura para remoção de compostos indesejáveis no branqueamento de óleos vegetais. Para o óleo de soja, Skevin et al. (2012) avaliaram as temperaturas de 95, 105 e 115°C para o branqueamento, percebendo que a melhor foi de 95°C, utilizando 1% de adsorvente em um tempo de operação de 20 min. Os autores chegaram nesta escolha, pois utilizando estes parâmetros eles obtiveram uma boa remoção de coloração e de elementos como Fe, Cu e P e um menor valor de índice de anisidina, mesmo que este tendo sido aumentado em 63% na operação. Para o branqueamento de óleo de arroz, Pohndorf, Cadaval Jr. e Pinto (2016) estudaram as temperaturas de 100, 110 e 120°C, e concluíram que em uma maior temperatura removeu-se maiores quantidades de clorofilas, enquanto que a remoção de carotenoides não foi tão pronunciada.

3.3.3.2 Adsorventes para o branqueamento

Estudos em relação aos adsorventes vem sendo realizados a fim de obter um óleo de melhor qualidade e/ou substituir os adsorventes tradicionais. Acquah et al. (2016), com a justificativa de utilizar um adsorvente mais econômico, que pudesse ser regenerado e que

minimizasse perdas de óleo, estudou o branqueamento do óleo de palma utilizando um adsorvente natural obtido também do fruto.

Silva et al. (2014) investigaram o efeito, o tipo e quantidade de terra no branqueamento sobre a qualidade final dos óleos de palma, verificando uma redução de peróxidos e um aumento do índice de anisidina independentemente do adsorvente empregado.

Com relação ao óleo de arroz, Strieder et al. (2017), visando obter um óleo branqueado com menor índice de peróxidos, mantendo um maior teor de carotenoides estudaram diferentes quantidades e blendas de terra ativada e carvão ativo. Como resultado, os autores otimizaram a operação utilizando 1% de adsorvente com relação a massa de óleo e 8% de carvão em relação a massa de terra que resultou em uma maior remoção de peróxidos (83,1%). Ainda, de forma promissora, Pohndorf, Pinheiro e Pinto (2016) utilizaram quitosana em pó para o branqueamento, conseguindo reduzir os teores de carotenoides e peróxidos, porém não com a mesma capacidade de adsorção da terra ativada. Sendo que os autores recomendaram o estudo da utilização da quitosana com modificações a fim de melhorar sua capacidade.

3.3.3.3 Produção de adsorvente

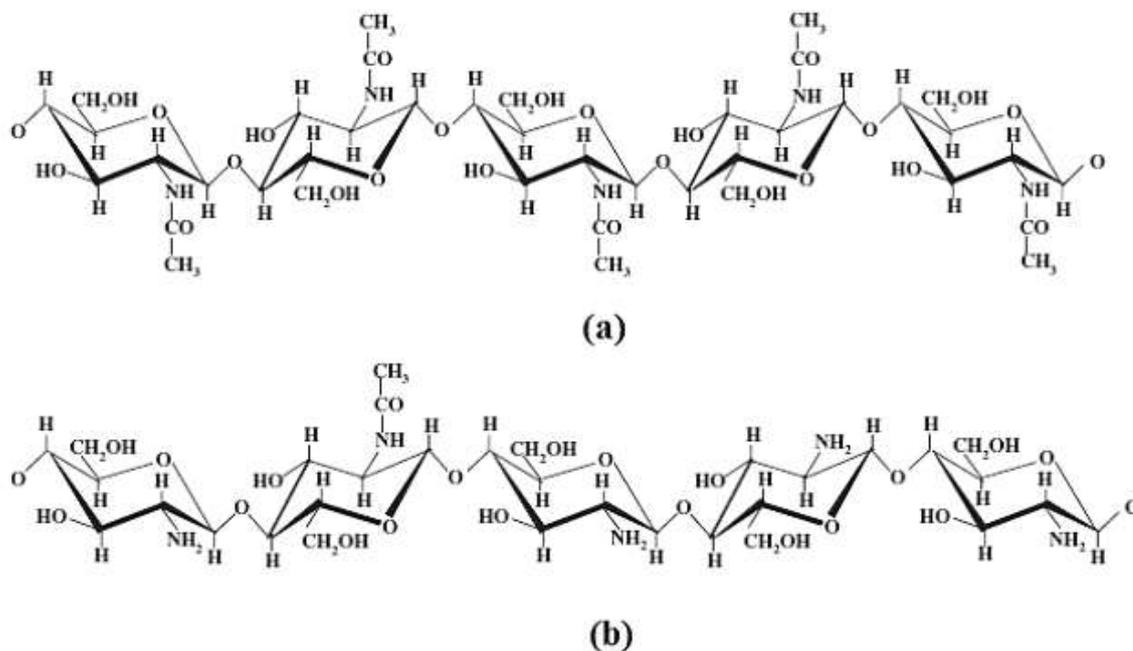
Para o branqueamento, a elaboração de adsorventes tem sido investigada com a justificativa de utilizar um adsorvente mais econômico, que possa ser regenerado e que minimize perdas de óleo (ACQUAH et al., 2016).

3.3.3.4 Materiais para produção de adsorvente

- Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo natural produzido a partir da desacetilação química da quitina, que é o segundo polímero de maior abundância na natureza (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Quando o grau de desacetilação, que indica a quantidade de monômeros desacetilados, é superior a 50%, o polímero passa a ser solúvel em meio aquoso ácido e é considerado quitosana (GUIBAL, 2004). Como pode ser observado na Figura 4, a diferença entre as duas estruturas está na substituição do grupo acetamina na posição 2 (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

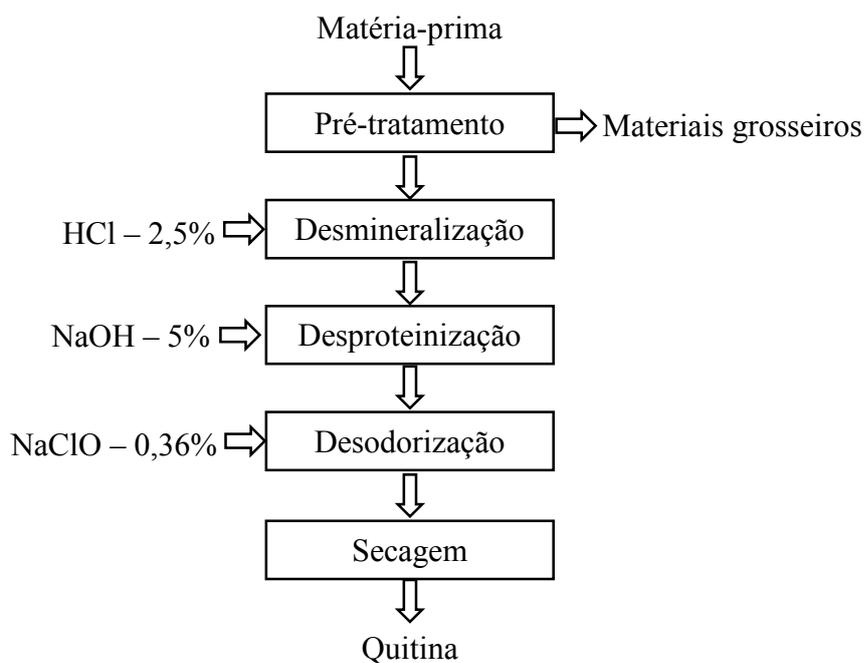
Figura 4 - Estruturas químicas da quitina (a) e da quitosana (b).



Fonte: Adaptado de Prashanth; Tharanathan (2007)

A obtenção da quitosana ocorre a partir da quitina, que é extraída de carapaças de crustáceos (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009), conforme fluxograma da Figura 5.

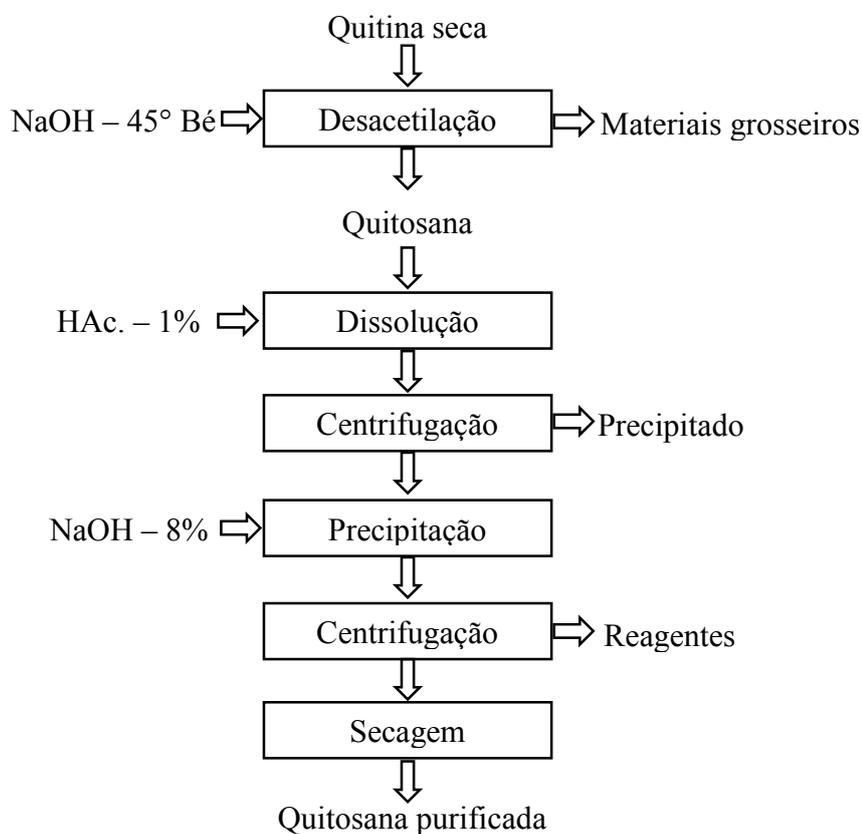
Figura 5 – Fluxograma da extração da quitina.



Fonte: Moura (2008)

A partir da quitina, obtém-se a quitosana, de acordo com fluxograma da Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana.

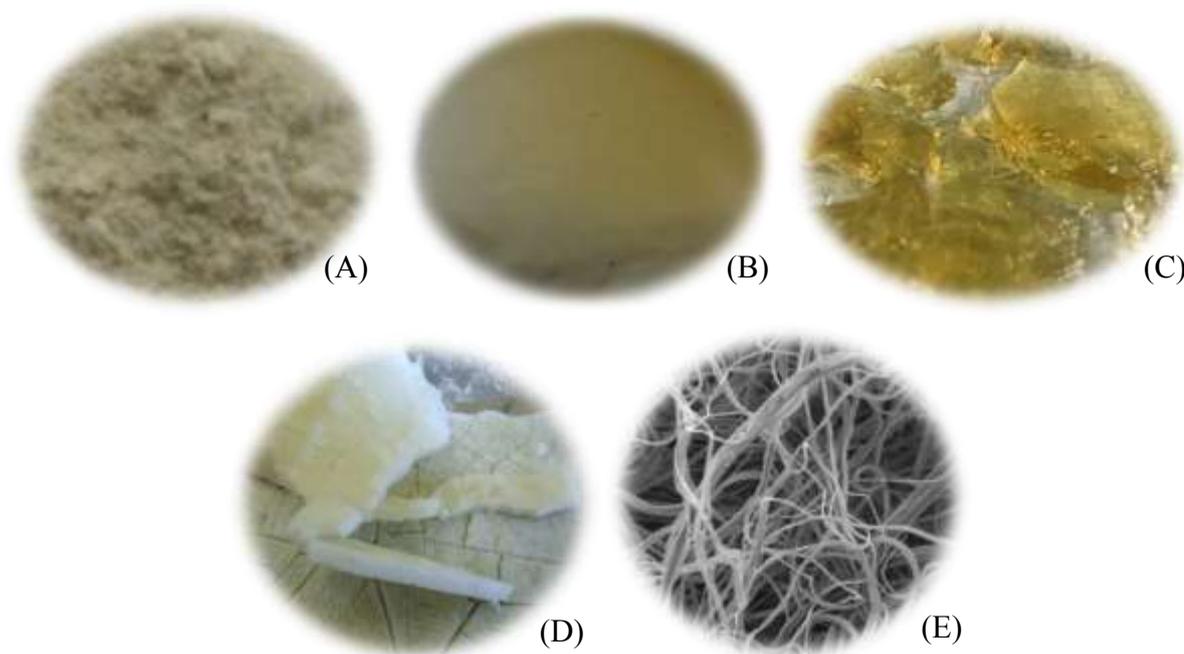


Fonte: Moura (2008)

A quitosana tem sido aplicada na indústria farmacêutica, cosmética e de alimentos devido as suas características de biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedade de formação de filmes e fibras, além de distintas atividades biológicas (BEZERRA, 2011).

Como adsorvente, a quitosana tem sido aplicada em pó e, também em formato de filmes, hidrogéis, esponjas e nanofibras (Figura 7), sendo estas utilizadas na remoção de íons, de peróxidos e clorofilas, e de diversos corantes presentes em efluentes (CADAVAL JUNIOR, 2012; ESQUERDO, 2014; FARIAS et al., 2014; GONÇALVES et al., 2017; POHNDORF; PINHEIRO; PINTO, 2016; SANTOS et al., 2016).

Figura 7 – Quitosana: pó (A), filme (B), hidrogel (C), esponja (D) e nanofibras (E).

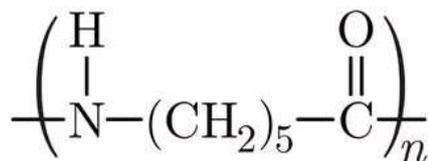


Fonte: Cadaval Jr (2012); Esquerdo (2014); Farias et al. (2014); Gonçalves et al. (2017); Santos et al. (2016)

A quitosana também vem sendo utilizada na forma de blendas com outros materiais, como fibras ou nanofibras, a fim de se obter uma maior capacidade de adsorção. Islam et al. (2017) produziram nanofibras de blendas de PEO (polióxido de etileno) e quitosana para aumentar a capacidade de adsorção de metais como Cu (II), Zn (II) e Pb (II). Barcellos et al. (2008) produziram uma fibra da blenda nylon-6,6:quitosana (80:20) para aumentar a capacidade de adsorção de corantes de efluentes têxteis. Para a adsorção de corantes aniônicos, Santos et al. (2016) produziram nanofibras de quitosana e nylon, assim aumentando as propriedades mecânicas e a área superficial específica da quitosana, proporcionando melhor adsorção.

- Nylon-6

O nylon-6 (Figura 8) é uma fibra sintética, obtida a partir de benzeno e ácido adípico, que apresenta algumas características interessantes em relação a outras fibras, como por exemplo, a facilidade de produção e o baixo custo da matéria-prima, assim como uma ótima resistência ao desgaste (CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK, 2016).

Figura 8 – Nylon-6.

Como adsorvente o nylon-6 tem sido utilizado com blenda de α -queratina para adsorção de íons Th (IV) de efluentes; com revestimento de polianilina para remoção de corante aniônico (laranja de metilo); e com quitosana para adsorção de corantes de efluentes têxteis (BARCELLOS et al., 2008; GORE et al., 2017; ZARRINI et al., 2017). Podendo estes em alguns casos serem regenerados e reutilizados, o que torna a utilização do nylon mais interessante.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

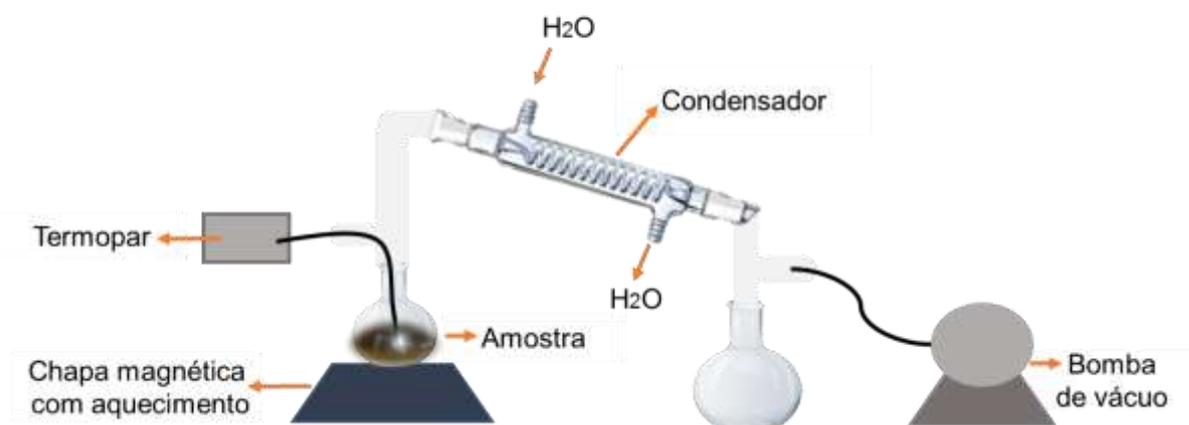
As amostras dos óleos de arroz degomado e neutralizado foram cedidas por uma empresa produtora de óleo de arroz situada em Pelotas/RS, sendo que amostras foram estocadas em embalagens escuras a -20°C . Como adsorvente comercial foi utilizada a terra ativada (Tonsil Supreme 110 FF) também cedida pela indústria. Para a produção dos adsorventes o nylon-6 foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (Brasil), e para obtenção da quitosana, cascas de camarão foram cedidas pelo mercado público de Rio Grande/RS.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Ensaio de branqueamento

Os ensaios de branqueamento foram realizados em batelada, utilizando 30 g de óleo, que foi aquecido até temperatura desejada sob agitação constante (40 rpm) e vácuo de 710 mmHg. Após o óleo atingir a temperatura, foi adicionado 1% de adsorvente com relação a massa de óleo, sendo que o tempo de contato foi de 20 min. O adsorvente foi separado do óleo através de filtração a vácuo, utilizando pré-capa de terra diatomácea durante 15 min. A Figura 9 apresenta um esquema do aparato experimental que foi utilizado para o branqueamento.

Figura 9 - Esquema do aparato experimental para o branqueamento.



4.2.2 Estudo da temperatura de branqueamento

O estudo do efeito da temperatura no branqueamento do óleo degomado (refino físico) e do óleo neutralizado (refino químico) foi realizado utilizando as temperaturas de 80, 95 e 110°C. Os ensaios de branqueamento foram realizados de acordo com 4.2.1, utilizando terra ativada como adsorvente, sendo as respostas obtidas em teores de clorofilas, carotenoides e de γ -orizanol, índices de peróxidos e anisidina, e valor Totox (de acordo com 4.2.6).

4.2.3 Produção e caracterização dos adsorventes de nylon-6/quitosana

Para elaboração dos adsorventes, primeiramente produziu-se e caracterizou-se a quitosana.

4.2.3.1 Produção da quitosana

Para produção da quitosana, a quitina foi extraída a partir de rejeitos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) através da realização de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos, pelas etapas de desmineralização, desproteinização e despigmentação (WESKA et al., 2007). A desacetilação da quitina foi realizada de acordo com Moura et al. (2015), sendo que esta, logo após, passou pelas etapas de purificação e secagem (DOTTO et al., 2011).

A quitosana foi caracterizada quanto a massa molar através de método viscosimétrico (viscosímetro capilar Cannon–Fenske, GMBH – D65719, Schott Geräte, Alemanha). A viscosidade específica foi calculada a partir da Equação 1, enquanto a viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi estimada pelo ajuste da equação de Huggins (Equação 2) aos resultados que foram obtidos. (ALSARRA et al., 2002).

$$\eta_{SP} = \frac{t - t_0}{t_0} k \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (2)$$

sendo η_{SP}/c a viscosidade reduzida (mLg^{-1}), η_{SP} a relação entre as viscosidades do polímero em solução e do solvente (adimensional), c a concentração da solução (g mL^{-1}) e k é uma constante válida para cada polímero

A massa molar viscosimétrica média (MM) da quitosana foi calculada a partir do valor da viscosidade intrínseca usando a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 3), citada por Roberts e Domszy (1982).

$$[\eta] = k_{\text{MSH}}(\text{MM})^\alpha \quad (3)$$

sendo η a viscosidade intrínseca (mL g^{-1}), K_{MSH} a constante de Mark-Houwink-Sakurada (mL g^{-1}) e MM a massa molar (kDa). Os valores das constantes dependem do sistema solvente-polímero, sendo $K_{\text{MHS}} = 1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $\alpha = 0,93$ (CERVERA et al., 2004).

Além disso, foi determinado o grau de desacetilação das amostras de quitosana através do método de titulação potenciométrica linear (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

4.2.3.2 Desenvolvimento dos adsorventes de nylon-6 e quitosana

Os adsorventes foram produzidos utilizando diferentes proporções de nylon-6 e quitosana (Tabela 1), a fim de posteriormente avaliar-se a melhor blenda para as operações de branqueamento.

Tabela 1 - Condições para produção dos adsorventes.

Ensaio (nº)	Proporção nylon-6:quitosana
1	100:0
2	75:25
3	50:50
4	25:75
5	0:100

Os adsorventes foram preparados de acordo com Barcellos et al. (2008) com algumas modificações, em que os polímeros na proporção de 20% (m/m) foram dissolvidos em 80% (m/m) de solução aquosa de ácido fórmico (90% V V⁻¹ HCO₂H). Em seguida, a solução

foi agitada em dispersão mecânica (Ultra-turrax, modelo T25, Brasil) a 10000 rpm por 20 min, para então ser vertida e espalhada em placas de vidro para evaporação do solvente à temperatura ambiente, por aproximadamente 24 h. Após a evaporação, os adsorventes foram removidos das placas e imersos em uma solução de hidróxido de sódio 2mol L^{-1} , para neutralizar o ácido residual, por 24 h. Por fim, os adsorventes foram lavados com água destilada e secas em estufa à 50°C por 1 h, e após foram então caracterizados.

4.2.3.3 Caracterização dos adsorventes de nylon-6 e quitosana

A espessura dos adsorventes foi determinada através de 15 medidas aleatórias utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo Manufacturing Co. Ltd, Japão), com precisão de 0,001 mm.

A tensão de ruptura dos adsorventes foi realizada em texturômetro (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, Reino Unido) de acordo com a ASTM-D, 882 (2001), em que tiras dos adsorventes de tamanho de $8,0 \times 2,5$ cm foram cortados e analisadas a uma velocidade de $0,5\text{ cm min}^{-1}$. Durante a análise foi anotado a força máxima no momento da ruptura, para a partir das Equação 4 determinar a resistência a tração (Tr).

$$\text{Tr} = \frac{F_m}{A} \quad (4)$$

em que F_m é força máxima no momento da ruptura (N), A é a área transversal das tiras das membranas (m^2).

Para determinar o formato e diâmetro dos adsorventes, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio (Jeol, JSM-6060, Japão). As amostras foram colocadas em *stubs* de alumínio e foram recobertas com camada de ouro, utilizando a voltagem de 10 kV, com faixa de magnificação variando de 500 a 5000 vezes.

A identificação dos grupos funcionais dos adsorventes foi realizada por uso da análise de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) (Prestige 21, the 210045, Japão).

A determinação das curvas de fusão para os adsorventes foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) através de um calorímetro (Shimadzu, DSC-60, Japão). As amostras (2 a 3 mg) foram hermeticamente seladas em cadinhos de alumínio e aquecidas de 40°C a 300°C na taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador termogravimétrico (Shimadzu DTG-60, Japão), com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Nestas, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas na faixa de temperatura de 30 a 600°C.

4.2.4 Estudo dos adsorventes no branqueamento

Para verificação do melhor adsorvente produzido para o branqueamento de óleo de arroz, realizou-se o estudo nos óleos degomado e neutralizado, sendo estes realizados de acordo com 4.2.1 utilizando 1% de cada um dos adsorventes produzidos. A temperatura de operação utilizada nesta etapa foi a melhor determinada pelo estudo do efeito da temperatura (4.2.2). As respostas foram obtidas em remoção de peróxidos, anisidina, clorofilas e perda de carotenoides e de γ -orizanol, pela Equação 5, de acordo com os métodos em 4.2.6.

$$R/P = 100 - \frac{100V_O}{V_{MO}} \quad (5)$$

sendo R a remoção (%), P a perda (%), V_O o valor obtido pela análise e V_{MO} o valor obtido pela análise da matéria-prima oleaginosa (óleo neutralizado ou degomado).

4.2.5 Estudo da reutilização do adsorvente

O estudo de reutilização foi realizado no óleo neutralizado com o adsorvente que apresentou os melhores resultados quanto à qualidade do óleo de arroz branqueado. Este, após o branqueamento, foi mergulhado em 20 mL de hexano durante 30 min para remoção do óleo, e logo após foi deixado em capela durante 60 min para evaporação do solvente. A avaliação da quantidade de vezes que o adsorvente pode ser reutilizado foi feita através da determinação do índice de peróxido e dos teores de carotenoides e clorofilas dos óleos branqueados (de acordo com 4.2.6).

4.2.6 Caracterização dos óleos

Os óleos foram caracterizados em relação aos índices de acordo com a AOCS (1980). O índice de acidez (IA) pelo método Ca 5a – 40, pela Equação 6; índice de peróxidos

(IP) pelo método Cd 8-53, pela Equação 7; índice de anisidina (IAn) pelo método Cd 18-90, pela Equação 8; índice de saponificação (IS) pelo método Cd 36-76, pela Equação 9; o índice de iodo (II) pelo método Cd 1-25, pela Equação 10. O Valor Totox que relaciona os índices de peróxidos e anisidina foi determinado pela Equação 11.

$$IA = \frac{V_{NaOH} 28,2 N_{NaOH}}{P_a} \quad (6)$$

$$IP = \frac{(V_{TA} - V_{TB}) N_T 1000}{P_a} \quad (7)$$

$$IAn = \frac{25[(1,2E_A) - E_B]}{P_a} \quad (8)$$

$$IS = \frac{(V_{HB} - V_{HA}) N_{HCl} 56,1}{P_a}$$

(9)

$$II = \frac{(V_{TB} - V_{TA}) N_T 12,69}{P_a} \quad (10)$$

$$VT = (2IP) + IAn \quad (11)$$

sendo N_{NaOH} a concentração da solução de hidróxido de sódio (mol L^{-1}); P_a a massa da amostra (g); V_{TA} o volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra (mL); V_{TB} o volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL); N_T a concentração do tiosulfato de sódio (mol L^{-1}); E_A é a absorbância da solução amostra e anisidina; E_B a absorbância da solução da amostra; V_{HA} o volume de ácido gasto na titulação da amostra (mL); V_{HB} o volume de ácido gasto na titulação do branco; N_{HCl} é a concentração de ácido clorídrico (mol L^{-1}).

As concentrações de carotenoides (C) foram determinadas por leitura em espectrofotômetro (Quimis, Q108, Brasil). As amostras de óleo foram diluídas em hexano (10% m/v) e o teor foi obtido por leituras de absorbância a 446 nm, pela Equação 12 (MUSTAPA et al., 2011)

$$C = \frac{383A_{446}}{Lc} \quad (12)$$

sendo C a concentração de carotenoides (mg kg^{-1}), A_{446} a leitura de absorvância em 446 nm, L o comprimento da cubeta (cm) e c a concentração da solução de óleo em hexano ($\text{g}100\text{mL}^{-1}$).

Os teores de clorofilas foram determinados pelas absorvâncias nos comprimentos de onda de 630, 670 e 710 nm, de acordo com Sabah (2007), pela Equação 13.

$$Cl = \frac{[A_{670} - (A_{630} - A_{710})/2]V}{0.0964LM} \quad (13)$$

sendo Cl a concentração de clorofila (mg kg^{-1}), A_{670} , A_{360} e A_{710} as leituras de absorvâncias nos comprimentos de onda, respectivamente de 670 nm, 360 nm e 710 nm, V o volume de hexano (mL) e M a massa de óleo (g).

O teor de γ -orizanol foi determinado de acordo com Bucci et al. (2003), em que as amostras de óleo foram diluídas em álcool isopropílico, e lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 327 nm, determinando-se pelas Equações 14 e 15.

$$C_{GO} = \frac{A}{El} \quad (14)$$

$$TGO_{E-UV} = \left(\frac{C_{GO}}{C_{DIL}} \right) 100 \quad (15)$$

sendo C_{GO} a concentração de γ -orizanol na solução diluída de extrato ($\text{g}_{\text{orizanol}} \text{L}^{-1}$), A a absorvância a 327 nm, E o coeficiente de extinção específica [$\text{L g}^{-1}_{\text{orizanol}} \text{cm}^{-1}$] que de acordo com Bucci et al (2003) é de $33,82 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, “l” o comprimento interno da cubeta (cm^{-1}), TGO_{E-UV} o teor de γ -orizanol (% m/m) e C_{DIL} a concentração de extrato na solução diluída ($\text{g}^{-1}_{\text{extrato}} \text{L}^{-1}$).

A identificação dos grupos funcionais dos óleos degomado e neutralizado e dos branqueados na melhor condição foi realizada por uso da análise de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) (Prestige 21, The 210045, Japão).

As curvas de fusão para os óleos foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) através de um calorímetro (Shimadzu, DSC-60, Japão) equipado com sistema de resfriamento por nitrogênio líquido. Em que amostras (5 mg) foram hermeticamente seladas em cadinhos de alumínio, resfriadas até -50°C , e então aquecidas até 80°C na taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um analisador termogravimétrico (Shimadzu DTG-60, Japão), com fluxo de nitrogênio de 30 mL min^{-1} e uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Nestas, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas na faixa de temperatura de 0 a 550°C .

4.2.7 Análise estatística

A análise estatística dos resultados será realizada pelo teste de Tukey a 95% de significância ($p < 0,05$) (BOX; HUNTER, J; HUNTER, W., 2005), utilizando o *software Statistica 6.0*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS INDUSTRIAIS

A caracterização dos óleos industriais quanto aos índices de saponificação, iodo, acidez, peróxidos e anisidina, valor Totox, assim como seu teor em carotenoides, clorofilas e γ -orizanol está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização dos óleos industriais.

Propriedade	Óleo Degomado	Óleos Neutralizado
Índice de saponificação ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	191 \pm 2 ^a	191 \pm 2 ^a
Índice de iodo ($\text{cg}_{\text{I}_2} \text{g}^{-1}$)	99 \pm 1 ^a	100 \pm 2 ^a
Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	10,79 \pm 0,14 ^a	nd ^{*b}
Índice de peróxido (mEq kg^{-1})	7,19 \pm 0,24 ^a	4,53 \pm 0,50 ^b
Índice de anisidina	59,9 \pm 2,8 ^a	7,8 \pm 0,5 ^b
Valor Totox	74,3 \pm 2,3 ^a	16,9 \pm 1,5 ^b
Clorofilas (mg kg^{-1})	21,8 \pm 2,5 ^a	15,39 \pm 1,34 ^b
Carotenoides (mg kg^{-1})	11,2 \pm 1,1 ^a	10,9 \pm 0,2 ^a
γ -orizanol (%)	1,64 \pm 0,09 ^a	0,21 \pm 0,01 ^b

*Valor médio \pm desvio padrão (n=2). Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes (p<0,05).

**nd – não detectado

Para os índices de saponificação e de iodo (Tabela 2) não foram obtidas diferença significativa (p<0,05) nos resultados, o que já era esperado, considerando-se que estes indicam o tamanho médio das cadeias dos triacilgliceróis e suas insaturações, respectivamente, que não se modificam durante a etapa de neutralização. Além disso, pode-se observar que com exceção destes índices e do teor de carotenoides, os demais valores foram significativamente menores para o óleo neutralizado. Isso ocorre na neutralização devido a reação entre o hidróxido de sódio e os ácidos graxos livres presentes no óleo, assim formando a borra, que também carrega peróxidos, compostos de oxidação secundária, clorofilas e γ -orizanol. Apesar da neutralização ser a etapa responsável pela remoção de ácidos graxos livres, o índice de acidez no óleo degomado foi alto, indicando que o farelo utilizado para a extração não foi devidamente armazenado e/ou inativado, permitindo a atuação de lipases nos triacilglicerídeos (PAUCAR-MENACHO, 2007). Com relação ao γ -orizanol, verifica-se uma grande perda de cerca de 87% na etapa de neutralização, demonstrando assim o interesse na realização do refino físico a fim

de manter este composto em maiores proporções. Por fim, observou-se para ambos os óleos um alto conteúdo de clorofilas e carotenoides, indicando a necessidade do branqueamento para redução destes teores.

5.2 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE BRANQUEAMENTO

5.2.1 Avaliação da temperatura de branqueamento no refino químico

Os resultados obtidos para a qualidade do óleo de arroz branqueado a partir do óleo industrial neutralizado nas diferentes temperaturas estudadas foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização dos óleos branqueados pelo refino químico.

Propriedade	Óleo neutralizado	ONB (80°C)	ONB (95°C)	ONB (110°C)
Índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	nd ^b	0,17±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a
Índice de peróxido (mEq kg^{-1})	4,53±0,50 ^a	2,94±0,83 ^b	0,99±0,27 ^c	1,08±0,43 ^c
Índice de anisidina	7,8±0,5 ^a	10,1±1,2 ^b	9,4±1,3 ^b	10,4±0,8 ^b
Valor Totox	16,9±1,5 ^a	16,0±3,9 ^a	11,4±2,2 ^b	12,5±1,6 ^b
Clorofilas (mg kg^{-1})	15,4±1,3 ^a	5,9±0,2 ^b	3,77±0,1 ^c	2,3±0,4 ^c
Carotenoides (mg kg^{-1})	10,9±0,2 ^a	5,3±0,4 ^b	3,9±0,1 ^c	4,1±0,5 ^c
γ -orizanol (%)	0,21±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a	0,17±0,01 ^a	0,16±0,01 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes (p<0,05).

** ONB – Óleo neutralizado industrialmente, e branqueado na temperatura de estudo; nd – não detectado.

Através da comparação da caracterização do óleo neutralizado industrial com a dos óleos branqueados (Tabela 3) é possível observar que a etapa de branqueamento foi eficiente para remoção de peróxidos, clorofilas e carotenoides.

Com relação ao índice de acidez, independente da temperatura utilizada, foi observado um pequeno aumento, este provavelmente causado pelas condições de temperatura e agitação utilizadas na operação. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2014) que observaram um pequeno aumento nesse índice após o branqueamento de óleo de palma e, por Lin e Lin (2005) que verificaram que a utilização de diferentes temperaturas no branqueamento do óleo de soja (60-90°C) não alterou o valor do índice de acidez. Porém, mesmo com o aumento do índice de acidez, os óleos branqueados da Tabela 3 estão dentro do limite estipulado por Brasil (2005), que é de até 0,6 $\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$ para óleos vegetais refinados.

A redução de peróxidos foi significativamente maior nos óleos branqueados a 95 e 110°C, entretanto, todos eles estão de acordo com Brasil (2005) que estipula até 10 mEq kg⁻¹.

O índice de anisidina indica a quantidade de compostos de oxidação secundária presentes no óleo, sendo que estes de acordo com Silva, Borges e Ferreira (1999) são gerados através de reações oxidativas, que podem ser catalisadas pela elevação da temperatura. Como no branqueamento utilizam-se temperaturas elevadas, estas podem ter ocasionado um aumento dos aldeídos.

Pode-se observar também na Tabela 3, que o tratamento utilizando 80°C foi menos eficiente que os demais na redução do valor Totox e dos teores de clorofilas e carotenoides. Isto pode estar relacionado ao fato do processo ser endotérmico e, então, em uma menor temperatura é dificultada a adsorção dos compostos pelo adsorvente.

Resultados semelhantes para o branqueamento de óleo de arroz foram obtidos por Strieder et al. (2017), que utilizaram 1% de uma blenda de terra/carvão 8:2 e obtiveram um óleo com um teor de carotenoides de 5,7 mg kg⁻¹ e um índice de peróxido de 2,7 meq kg⁻¹.

Na etapa de branqueamento não ocorreram perdas significativas de γ -orizanol, sendo que as diferentes temperaturas utilizadas não influenciaram. Assim, nesta primeira etapa, verificou-se que os resultados obtidos utilizando as temperaturas de 110 e 95°C não tiveram diferença significativa, indicando que a temperatura de 95°C pode ser utilizada sem perda de qualidade, assim reduzindo gastos com a geração de energia.

5.2.2 Avaliação da temperatura de branqueamento no refino físico

Nos resultados obtidos para os óleos branqueados a partir do óleo degomado (Tabela 4) é possível observar algumas diferenças quando comparado aos valores obtidos para os óleos branqueados a partir do óleo neutralizado (Tabela 3). Verifica-se que em todos os tratamentos houve uma redução do índice de acidez, porém não houve remoção de peróxidos, clorofilas e de carotenoides.

Como pode-se observar na Tabelas 4, o alto conteúdo de ácidos graxos livres presente no óleo degomado proporcionou sua remoção por adsorção no branqueamento, independente da temperatura utilizada. Resultado semelhante foi obtido por Lin e Lin (2005), que verificaram que quando a concentração de ácidos graxos era alta ocorreu remoção destes no branqueamento de óleo de soja. Porém, apesar da redução de 30% do índice de acidez, este ainda foi alto e pode ter favorecido reações de oxidação gerando peróxidos na temperatura de 80°C. Isso porque a oxidação de óleos vegetais é favorecida pela presença de ácidos graxos

livres no óleo (CHOE; MIN, 2006). Nas demais temperaturas não houve aumento nem redução do índice de peróxido, apesar disso, com exceção do resultado obtido para o branqueamento à 80°C, os demais valores estão dentro dos limites estabelecidos por Brasil (2005) de até 10 mEq kg⁻¹.

Tabela 4 - Caracterização dos óleos branqueados pelo refino físico.

Propriedade	Óleo degomado	ODB (80°C)	ODB (95°C)	ODB (110°C)
Índice de acidez (mg _{KOH} g ⁻¹)	10,79±0,14 ^a	7,57±0,33 ^b	7,51±0,01 ^b	7,79±0,03 ^b
Índice de peróxido (mEq kg ⁻¹)	7,19±0,24 ^b	15,67±1,53 ^a	8,15±1,36 ^b	8,40±0,25 ^b
Índice de anisidina	59,9±2,8 ^a	51,9±1,1 ^b	49,6±3,1 ^b	62,1±0,5 ^a
Valor Totox	74,3±2,3 ^a	83,2±4,1 ^a	65,9±0,4 ^b	78,9±3,9 ^a
Clorofilas (mg kg ⁻¹)	21,8±2,5 ^a	25,1±1,1 ^a	16,7±2,2 ^a	22,50±1,20 ^a
Carotenoides (mg kg ⁻¹)	11,2±1,1 ^a	13,5±1,2 ^a	10,68±1,24 ^a	13,12±0,90 ^a
γ-orizanol (%)	1,64±0,09 ^a	1,09±0,04 ^b	1,12±0,03 ^b	0,92±0,08 ^c

*Valor médio ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes (p<0,05).

** ODB – Óleo degomado industrialmente, e branqueado na temperatura de estudo.

Pode-se verificar também na Tabela 4 que o índice de anisidina não aumentou nos óleos branqueados, inclusive foi reduzido nas temperaturas de 80 e 95°C, indicando que houve adsorção de compostos de oxidação secundárias nestas temperaturas.

Com relação ao valor Totox, pode-se verificar que à 95°C obteve-se um valor inferior aos obtidos à 80 e 110°C. Este resultado pode ser relacionado ao fato de que a temperatura de 110°C favorece a formação de compostos de oxidação, e a de 80°C pode não ter sido suficiente para proporcionar uma boa interação adsorvente/adsorbato.

Com relação aos teores de clorofilas, apesar de eles estaticamente serem iguais (p<0,05), percebe-se um pequeno aumento do valor nos óleos branqueamentos à 80°C e 110°C, e este pode estar associado ao tempo de exposição ao calor, que promove a formação de feopigmentos, os quais absorvem energia no mesmo comprimento de onda das clorofilas (PONHDORF et al., 2016). Na temperatura de 95°C, também não houve remoção, o que indica que não houve adsorção de clorofilas pela terra ativada.

Os carotenoides também foram mantidos no óleo após o branqueamento, o que é interessante pois estes são antioxidantes naturais que aumentam o valor nutricional do óleo e ajudam a preservar sua qualidade (VASCKOVA; BUCKOVA, 2014).

Com relação ao teor de γ -orizanol, pode-se verificar que na etapa de branqueamento houve uma perda de aproximadamente 40%, porém esta foi bem inferior a perda que ocorreu quando o óleo já foi neutralizado, que de acordo com Paucar-Menacho (2007) pode chegar a 90%. Também, na temperatura de 110°C houve maior redução deste composto. Assim, pode-se dizer que a melhor temperatura estudada para o branqueamento no refino físico também foi de 95°C.

Por fim foi possível perceber que no refino químico, o óleo branqueado obteve maior qualidade quanto ao estado oxidativo, porém no físico manteve-se o maior conteúdo de γ -orizanol e de carotenoides. Isto ocorreu provavelmente pelo óleo degomado industrial apresentar alto conteúdo de ácidos graxos livres, o que provocou uma adsorção destes pelo adsorvente em detrimento dos outros compostos. Além disso, para ambos os processos foi verificado que a temperatura de 110°C utilizada pela indústria pode ser substituída por 95°C.

5.2.3 Análises dos óleos obtidos pela melhor temperatura de branqueamento

Os óleos degomado e neutralizado industriais, assim como os branqueados à 95°C pelo refino químico e refino físico foram analisados através de seus grupamentos funcionais e propriedades térmicas.

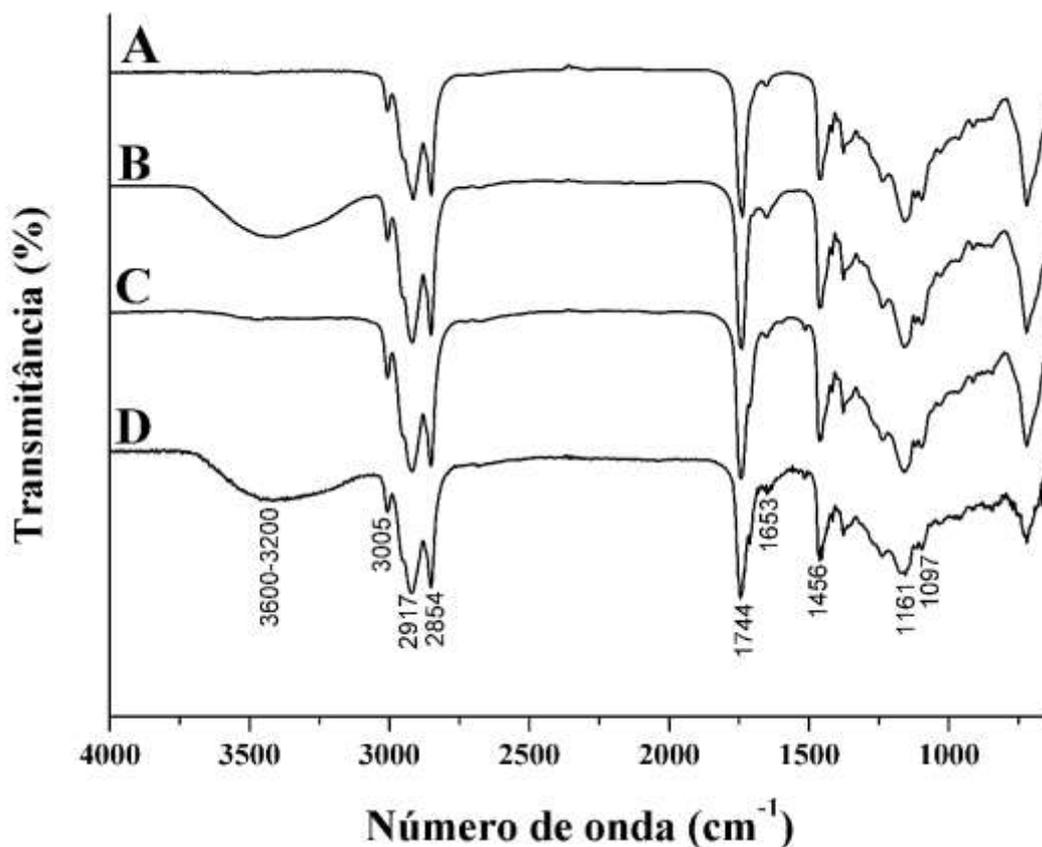
5.2.3.1 Identificação dos grupos funcionais dos óleos pelo espectro do FTIR

Na Figura 10 é possível observar espectros bem parecidos para os óleos de arroz degomado, neutralizado e branqueados à 95°C. A única diferença entre eles está no pico na faixa de 3200-3600 cm^{-1} , que corresponde ao alongamento vibracional do grupamento OH sendo este visível nos óleos degomado e neutralizado. Nos óleos branqueados este é verificado com menor intensidade devido a operação, que removeu os compostos polares do óleo, como peróxidos, hidroperóxidos e umidade.

Além disso, é possível observar na Figura 10 os grupos funcionais característicos de óleo de arroz. A banda a 3005 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação cis dupla CH de ácidos graxos insaturados. As bandas em 2917 e 2854 cm^{-1} referem-se as vibrações assimétricas e simétricas do estiramento do grupo funcional CH_2 . A banda de 1744 cm^{-1} está relacionada com o grupo éster de carbonilo $\text{C}=\text{O}$ dos triacilgliceróis. A banda 1653 cm^{-1} está associada ao estiramento vibracional das duplas ligações entre os carbonos $\text{C}=\text{C}$. A banda de 1456 cm^{-1}

refere-se às ligações do CH₂. As bandas 1161 e 1097 cm⁻¹ estão relacionadas com o estiramento da vibração dos grupos éster C-O (PONHDORF et al., 2016).

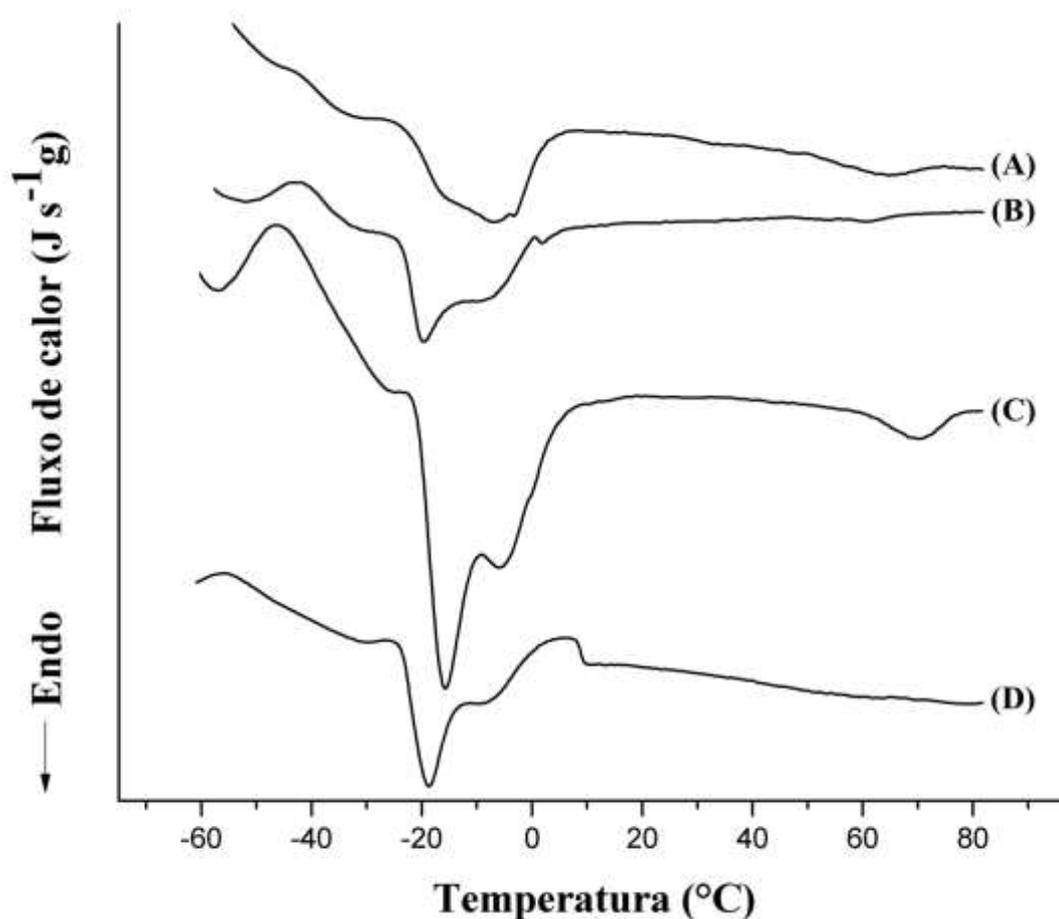
Figura 10 - Espectros FTIR dos lipídios dos óleos de arroz: degomado (B), branqueado a 95°C com óleo degomado (A), neutralizado (D), e branqueado a 95°C com óleo neutralizado (C).



5.2.3.2 Curvas de fusão dos óleos por DSC

A Figura 11 apresenta as temperaturas de fusão para o óleo degomado, óleo branqueado a partir do degomado (ODB) à 95°C, óleo neutralizado e óleo branqueado a partir do neutralizado (ONB) à 95°C, sendo elas de -7,22°C, -19,44°C, -15,99°C e -18,94°C, respectivamente, indicando a redução desta nos óleos branqueados. A temperatura de fusão indica a composição de triacilgliceróis no óleo, sendo possível inferir que houve um aumento na concentração de lipídeos insaturados devido à redução de pigmentos e compostos de oxidação nos óleos branqueados. As temperaturas de fusão do ODB à 95°C e ONB à 95°C foram semelhantes, e foram próximas aos valores obtidos por Strieder et al. (2017) de -17,53°C para o óleo de arroz branqueado, sendo a diferença atribuída ao perfil do óleo bruto.

Figura 11 - Curvas de fusão obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos óleos de arroz: degomado (A), neutralizado (C), branqueados a 95°C no refino físico (B) e branqueado a 95°C no refino químico (D).

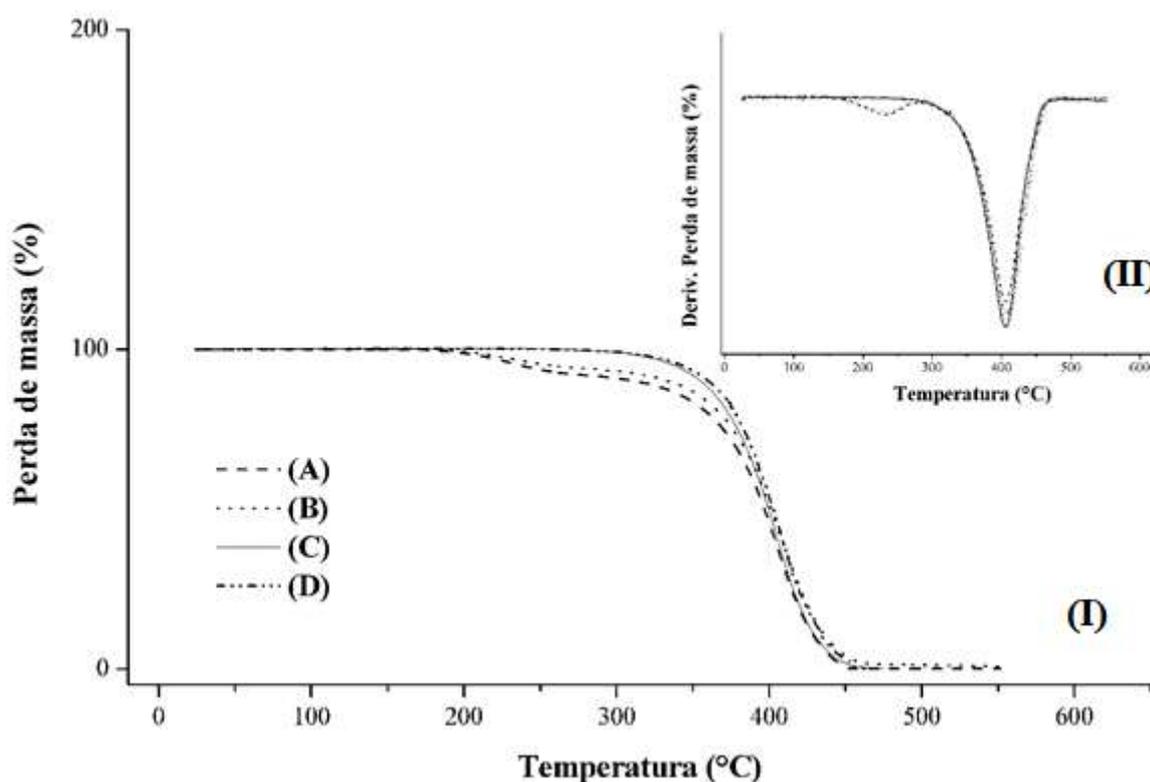


5.2.3.3 Curvas termogravimétricas dos óleos por TGA

As curvas termogravimétricas dos óleos podem ser observadas na Figura 12(I), sendo possível verificar que a decomposição dos triacilgliceróis ocorre na faixa de temperatura de 220°C a 450°C. Pode-se perceber que os óleos degomado e ODB (curvas A e B, respectivamente) iniciaram a degradação em uma temperatura inferior à dos óleos neutralizado e o ONB (curva C e D, respectivamente), isso pode ser devido aos compostos de oxidação já presentes no óleo degomado e que ainda continuam no óleo branqueado a partir dele. Estes compostos absorvem parte da energia incidida na amostra, causando a diminuição da temperatura de degradação (HUANG; SHATIVEL, 2010). Além disso, de acordo com Stzabo et al. (2012), a primeira fase da decomposição de óleos é o valor mais importante para a caracterização da estabilidade térmica de um óleo vegetal, portanto, pode inferir-se que os óleos

foram mais estáveis após a etapa de branqueamento, e que o óleo branqueado a partir do óleo neutralizado foi o mais estável.

Figura 12 - TGA (Gráfico I) e DrTGA (Gráfico II) com as curvas de óleos de arroz: degomado (A), neutralizado (C), branqueado a 95°C com óleo degomado (B), e branqueado a 95°C com óleo neutralizado (D).



Nas curvas apresentadas na Figura 12(II) pode-se observar que a temperatura da máxima taxa de perda de massa foi de 400°C para todos os óleos. Também pode-se observar que as curvas do óleo degomado e ODB apresentaram um segundo ponto de degradação entre 200 e 250°C, referente à compostos não glicérides presentes nos óleos, como ácidos graxos livres, peróxidos, aldeídos, cetonas, entre outros.

5.3 RESULTADOS QUANTO A PRODUÇÃO DOS ADSORVENTES

5.3.1 Caracterização da quitosana

Para a produção dos adsorventes, a quitosana foi obtida através da desacetilação alcalina da quitina que foi extraída a partir de cascas de camarão. Após sua obtenção esta foi caracterizada quanto a sua umidade, grau de desacetilação e massa molar, apresentando os

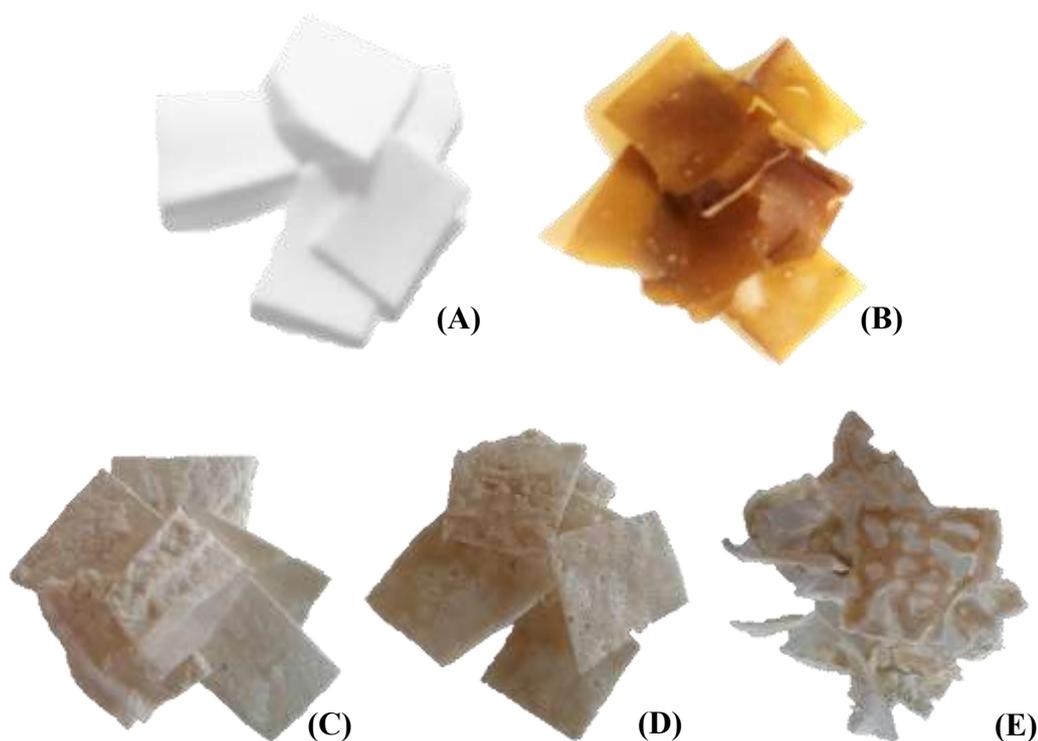
valores de $10,3\pm 0,08\%$, $87,2\pm 0,5\%$ e $155\pm 4,6$ kDa respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Moura et al. (2015), que estudou as diferentes características da quitosana modificando o tempo de desacetilação da quitina, o diâmetro da quitina, a concentração de hidróxido de sódio e a proporção quitina:hidróxido de sódio.

5.3.2 Produção dos adsorventes e sua caracterização

5.3.2.1 Imagens dos adsorventes

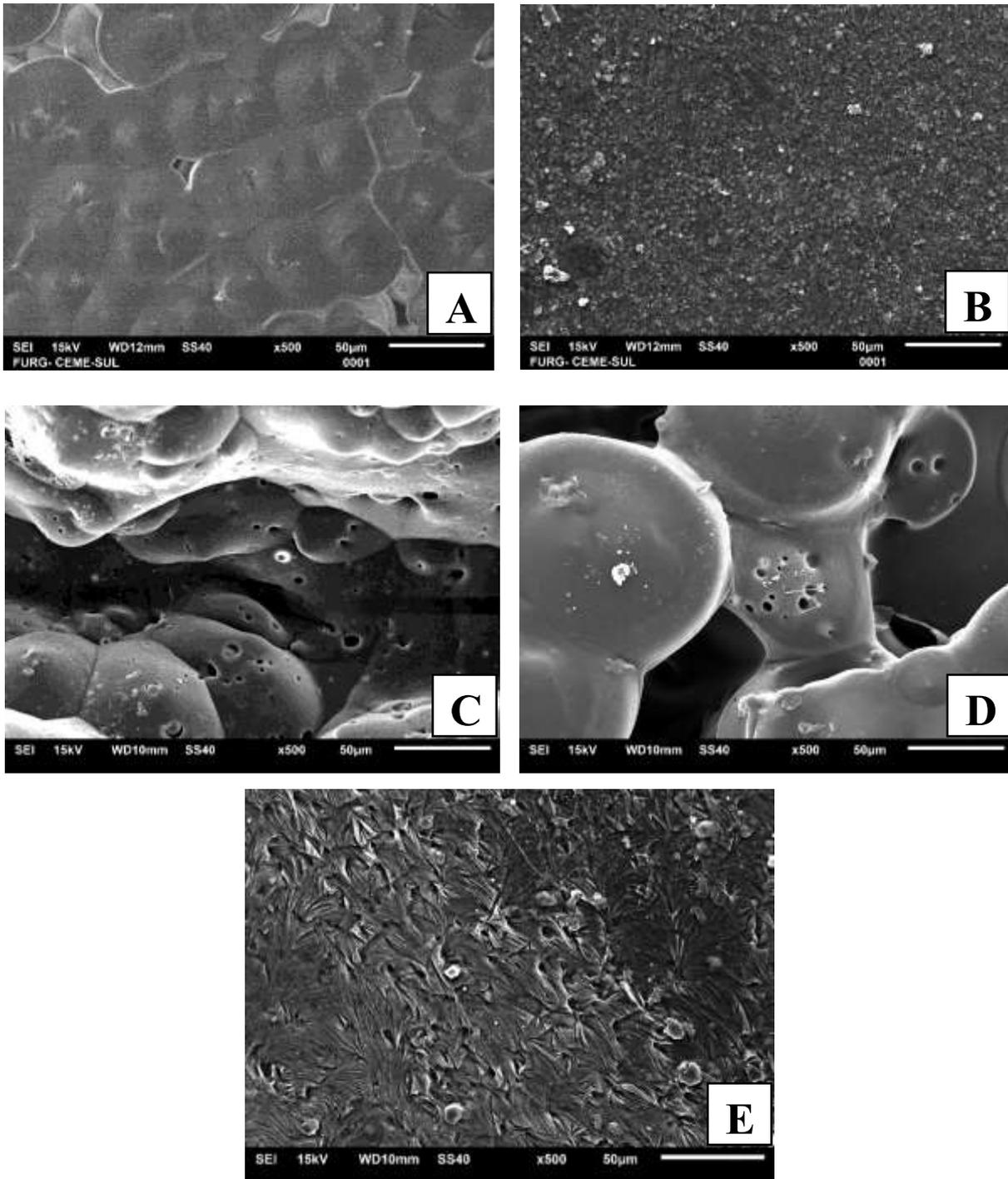
As imagens dos adsorventes produzidos utilizando as diferentes blendas de nylon-6 e quitosana estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Adsorventes obtidos de nylon-6 (A), de quitosana (B) e utilizando a blanda de nylon-6:quitosana (m/m) de 75:25 (C), 50:50 (D), 25:75% (E).



Na Figura 13 é possível verificar que as diferentes proporções de nylon-6 e quitosana geraram distintos aspectos nas superfícies dos adsorventes. Pode-se perceber nos adsorventes de nylon-6 e quitosana uma superfície menos porosa do que nos formados pelas blendas. As imagens dos tipos de adsorventes obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – MEV (500×) das superfícies dos adsorventes preparados com nylon-6 (A), quitosana (B) e com as blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E).



A partir das imagens de MEV é possível confirmar que os adsorventes obtidos de nylon-6 (Figura 14A) e quitosana (Figura 14B) apresentaram uma estrutura mais compactada, com menos poros que os obtidos com as blendas. Ainda, observa-se que o adsorvente obtido com a blenda de 50:50 nylon-6/quitosana (Figura 14D) apresentou maiores poros que os demais, e que o adsorvente com mais quitosana (Figura 14E) apresentou uma estrutura mais

fechada, com menos poros. Para fibras de nylon-6 e quitosana, Ma et al. (2008) verificou resultados semelhantes, pois a superfície das fibras formadas por apenas quitosana apresentaram uma superfície plana e densa, porém com o acréscimo de nylon-6 a superfície lisa foi desaparecendo gradualmente.

5.3.2.2 Espessura e tensão de ruptura dos adsorventes

A espessura e a tensão de ruptura dos adsorventes produzidos com as blendas foram apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Espessura e tensão de ruptura dos adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.

Proporção de nylon-6/quitosana (%)	Espessura (mm)	Tensão de ruptura (MPa)
75:25	0,664±0,202 ^a	2,66±0,51 ^a
50:50	0,603±0,100 ^a	2,89±0,67 ^a
25:75	0,693±0,109 ^a	0,17±0,03 ^b

*Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

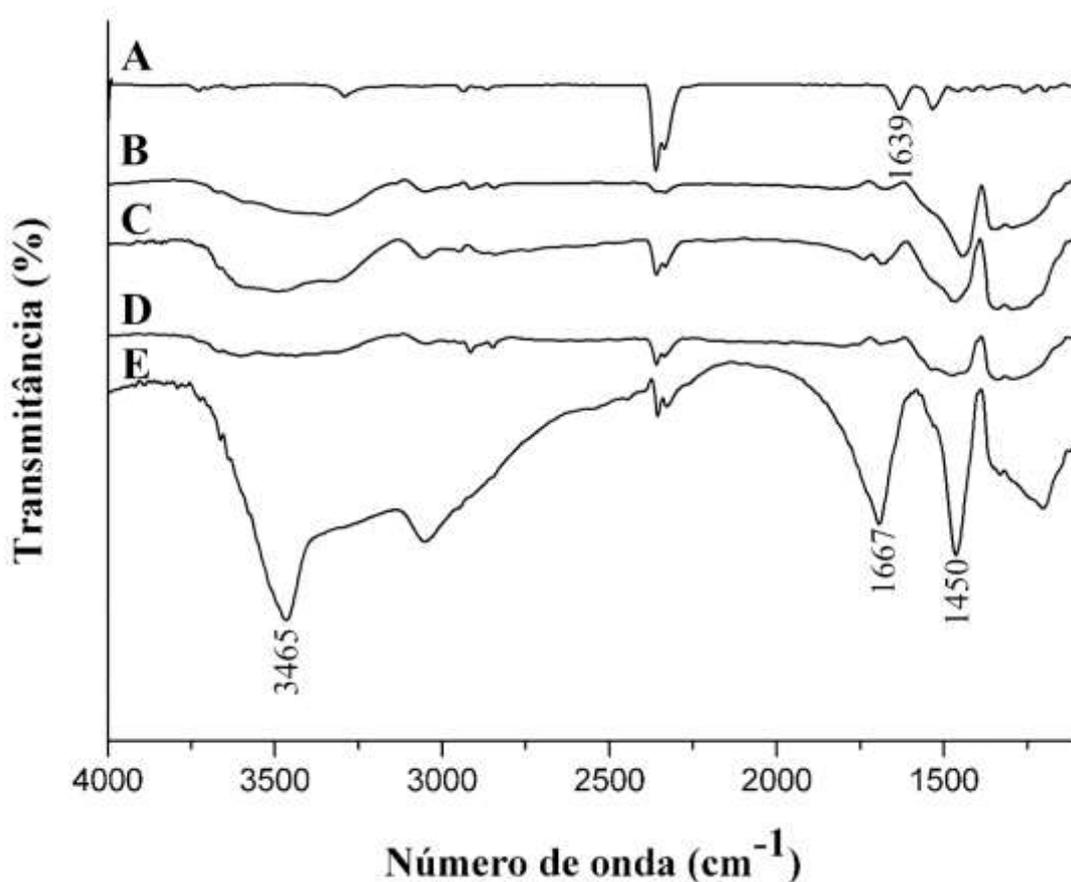
A partir da Tabela 5 pode-se perceber que as espessuras dos adsorventes não se diferenciaram significativamente ($p > 0,05$).

Quanto a tensão de ruptura dos adsorventes produzidos pode-se observar que houve diferença significativa entre os ensaios ($p < 0,05$). Os adsorventes utilizando 50 e 75% de nylon-6 apresentaram maior resistência que o produzido com apenas 25%. Indicando assim, que a adição de nylon-6 à blenda proporcionou uma melhor propriedade mecânica quanto a ruptura dos adsorventes. Resultados semelhantes foram obtidos por Ma, Zhou e Zhao (2007), que obtiveram valor similar para a tensão de ruptura de sua membrana produzida com blenda nylon-6 e quitosana na proporção de 70:30%.

5.3.2.3 Identificação dos grupos funcionais dos adsorventes pelo espectro do FTIR

A fim de avaliar os grupos funcionais dos adsorventes, pode-se verificar na Figura 15 o espectro de infravermelho para cada um deles.

Figura 15 - Espectro de infravermelho para os adsorventes os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E).

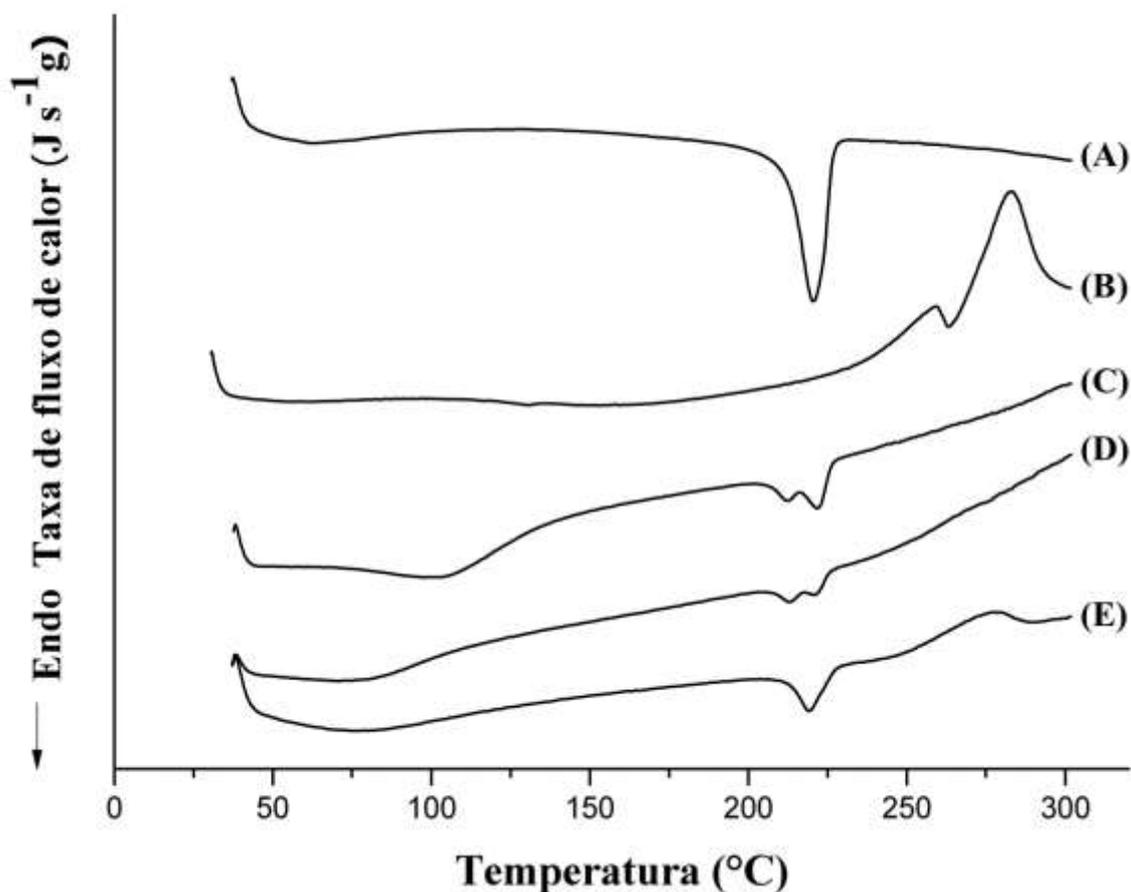


Na Figura 15 é possível observar que os espectros obtidos para os adsorventes constituídos das blendas de nylon-6 e quitosana demonstram-se similares, porém com diferentes intensidades, já que a composição dos mesmos difere apenas nas quantidades de cada polímero. Em 3465 cm^{-1} verifica-se o estiramento axial OH, o qual é sobreposto à banda de estiramento N-H, sendo este característico da quitosana (Figura 15B), que também é verificado nos espectros das blendas (Figuras 15C, 15D e 15E) (SANTOS et al. 2003). Em 1667 cm^{-1} verifica-se a deformação axial de C=O da amida I da quitosana e em 1450 cm^{-1} a deformação axial de -CN da amida. Em 1639 cm^{-1} é possível observar a vibração de dobramento do grupamento amida I (N-H), sendo este de acordo com Isoda e Furukawa (2016) característico do nylon.

5.3.2.4 Curvas de fusão para os adsorventes por DSC

As curvas de fusão dos tipos de adsorventes foram determinadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo estas apresentadas na Figura 16.

Figura 16 - Curvas obtidas por DSC para os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E).

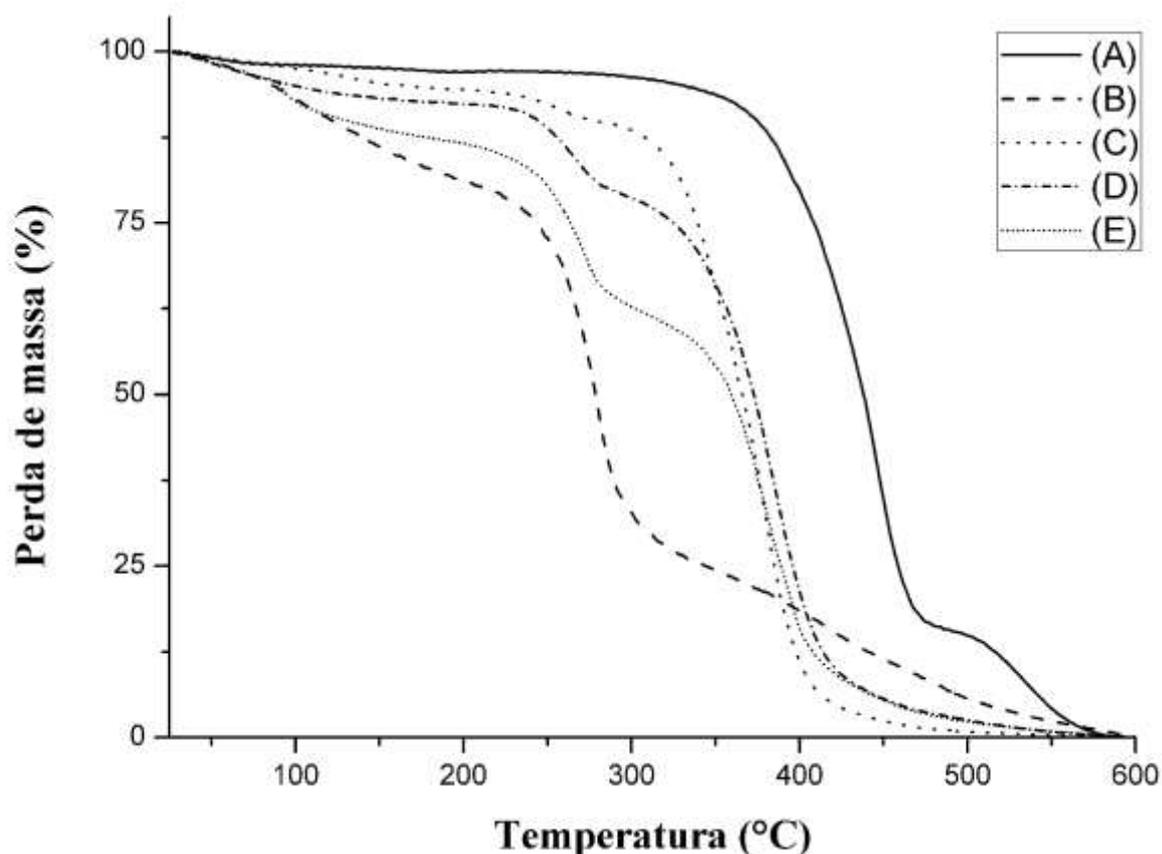


Na curva obtida para o adsorvente de nylon-6 (Figura 16A) é possível observar um pico endotérmico na temperatura de 225 $^{\circ}C$, indicando a temperatura de fusão do polímero, que de acordo com Zhao et al. (2007) está associado a fração cristalina. Este pico pode ser observado para as demais blendas de adsorventes (Figuras 16C, 16D e 16E), indicando a presença do nylon-6. Para a curva do adsorvente de quitosana (Figura 16B) pode-se observar, inicialmente, um leve pico endotérmico à 130 $^{\circ}C$, sendo este associado a temperatura de transição vítrea da quitosana. Este leve pico endotérmico também foi verificado para filmes de quitosana por Dong et al. (2004) que estudaram diferentes taxas de nitrogênio (10, 15, 20 e 40 $^{\circ}C min^{-1}$) para realização da análise, verificando que na maior (40 $^{\circ}C min^{-1}$) a visualização do pico foi melhor. Após, verificou-se um pico exotérmico entre 250 e 300 $^{\circ}C$, sendo este atribuído a decomposição da quitosana, este também pode ser observado para a blenda de adsorvente 25:75 (Figura 16E), que apresenta uma maior quantidade deste biopolímero. Na caracterização da quitosana por DSC, Kittur et al. (2002) também verificaram a degradação da mesma nesta faixa.

5.3.2.5 Curvas termogravimétrica dos adsorventes por TGA

Na Figura 17 estão apresentadas as curvas obtidas por TGA para os adsorventes.

Figura 17 - Curvas de TGA para os adsorventes de nylon-6 (A), de quitosana (B) e de blendas de nylon-6/quitosana 75:25% (C), 50:50% (D) e 25:75% (E).



Através das curvas termogravimétricas para os adsorventes é possível observar as características de decomposição dos polímeros nylon-6 e quitosana. Para a curva de nylon-6 (Figura 17A) observa-se uma principal degradação entre 350 e 550°C, sendo que está também foi verificada por Papadopoulou et al. (2016). Para o adsorvente de quitosana, observa-se na curva (Figura 17B) duas principais fases de degradação, a primeira entre 50 e 150°C relacionada com a perda de água e uma segunda que inicia em aproximadamente 250°C e vai até a degradação final em 500°C. Para quitosana pura, Kumar e Koh (2012) verificaram semelhantes faixas de degradação. Com relação as curvas das blendas, observa-se características semelhantes as curvas de quitosana e nylon-6, sendo possível verificar que a curva para a blenda com maior proporção de nylon-6 (Figura 17C) apresenta perfil mais semelhante ao do nylon-6, enquanto que a com maior teor de quitosana (Figura 17E) é mais semelhante a de quitosana.

5.4 AVALIAÇÃO DOS ADSORVENTES NO BRANQUEAMENTO

Os adsorventes de nylon-6, quitosana e suas blendas foram cortados em pedaços de aproximadamente 1×1 cm para sua utilização no branqueamento de óleo de arroz (Figura 18).

Figura 18 – Branqueamento do óleo de arroz utilizando os adsorventes de nylon-6/quitosana.



5.4.1 Avaliação dos adsorventes no refino químico

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos quanto a qualidade dos óleos de arroz branqueados com os diferentes adsorventes de nylon-6 e quitosana.

Tabela 6 – Qualidade dos óleos branqueados no refino químico com os adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.

Propriedade	ONB (100:0)	ONB (75:25)	ONB (50:50)	ONB (25:75)	ONB (0:100)
Índice acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	0,25±0,03 ^a	0,28±0,01 ^a	0,28±0,01 ^a	0,28±0,01 ^a	0,24±0,02 ^a
Remoção de peróxido (%)	13,5±4,2 ^b	13,4±4,6 ^b	36,7±4,5 ^a	16,1±3,6 ^b	13,1±3,9 ^b
Remoção de anisidina (%)	SR	SR	SR	SR	SR
Remoção de clorofilas (%)	34,5±1,3 ^b	31,5±1,1 ^b	46,2±1,7 ^a	27,3±2,0 ^c	26,4±2,0 ^c
Perda de carotenoides (%)	50,8±1,6 ^b	48,8±0,7 ^b	58,1±0,6 ^a	48,3±0,8 ^b	52,4±0,9 ^b
Perda de γ -orizanol (%)	SP	SP	SP	SP	SP

*Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). **ONB- Óleo neutralizado pela indústria e branqueado com o adsorvente de nylon-6/quitosana na proporção de estudo; SR – Sem significativa remoção; SP – Sem perda significativa.

Conforme apresentado na Tabela 6, durante o branqueamento houve um pequeno aumento no índice de acidez (IA), porém todos os valores ainda estão dentro do limite da

legislação de até $0,6 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$ (BRASIL, 1999). Um leve aumento deste também foi verificado utilizando terra ativada como adsorvente e por Silva et al (2014) após o branqueamento de óleo de palma, sendo que este pode ser explicado pela rancidez, favorecida pelo fornecimento de calor e pela agitação utilizada nessa etapa.

Com relação a remoção de peróxidos, é possível observar que a blenda utilizando a proporção de 50:50 foi mais eficiente que as demais, e que a adição da quitosana favoreceu a remoção de peróxidos. Este resultado pode ser atribuído a estrutura formada entre o nylon-6 e a quitosana nesta proporção, tendo está favorecido a adsorção. Nas mesmas condições utilizando-se terra ativada obteve-se uma remoção de 78% de peróxidos, que é superior à obtida por qualquer uma das blendas, porém os resultados foram melhores que os obtidos por Pohndorf et al. (2016) que utilizando 2% de quitosana em pó removeu 40%.

A proporção de 50:50 também adsorveu significativamente ($p < 0,05$) mais clorofilas e carotenoides que as demais blendas. A presença de carotenoides é interessante, pois eles são antioxidantes que auxiliam na preservação oxidativa do óleo, porém um alto teor torna o óleo escuro e inaceitável pelos consumidores (VASCKOVA; BUCKOVA, 2014). Por outro lado, a remoção de clorofilas é muito importante, pois elas favorecem reações de oxidação (CHOE; MIN, 2006). Utilizando terra ativada removeu-se cerca de 75,5% de clorofilas e 64,4% de carotenoides, o que indica que o resultado obtido com a blenda de 50:50 é promissora.

Por fim, foi possível perceber que o branqueamento no refino químico, independentemente do adsorvente utilizado, não diminuiu o índice de anisidina e não afetou a perda de γ -orizanol.

Sendo assim, o melhor adsorvente produzido para o branqueamento de óleo neutralizado foi a blenda de nylon-6/quitosana de 50:50%.

5.4.2 Avaliação dos adsorventes no refino físico

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os óleos branqueados no refino físico com os diferentes adsorventes produzidos.

Tabela 7 - Qualidade dos óleos branqueados no refino físico com os adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas.

Propriedade	ODB (100:0)	ODB (75:25)	ODB (50:50)	ODB (25:75)	ODB (0:100)
Índice acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	6,77±0,40 ^a	6,98±0,22 ^a	6,98±0,23 ^a	7,11±0,36 ^a	6,90±0,12 ^a
Remoção de peróxido (%)	SR	SR	SR	SR	SR
Remoção de anisidina (%)	SR	SR	7,7±3,1 ^a	9,2±2,9 ^a	13,1±2,2 ^a
Remoção de Clorofilas (%)	16,5±2,6 ^c	18,6±1,1 ^c	37,2±1,9 ^a	25,24±1,4 ^b	23,80±0,2 ^b
Perda de Carotenoides (%)	18,1±0,7 ^c	20,5±1,1 ^c	32,2±0,5 ^a	25,17±2,2 ^b	11,25±3,2 ^d
Perda de γ -orizanol (%)	SP	SP	SP	SP	SP

*Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

**ODB- Óleo degomado pela indústria e branqueado com o adsorvente de nylon-6/quitosana na proporção de estudo; SR – Sem significativa remoção; SP – Sem perda significativa.

Na Tabela 7 pode-se verificar que novamente houve uma redução do índice de acidez em relação ao óleo degomado, o que novamente indica uma adsorção de ácidos graxos livres na operação. Verifica-se também que não houve remoção de peróxidos nos branqueamentos de óleo degomado, e que utilizando-se os adsorventes com maiores proporções de quitosana houve uma remoção de compostos de oxidação secundária (%Remoção de anisidina). Nas mesmas condições, utilizando terra ativada, foi observada uma redução de aproximadamente 17% do índice de anisidina, que é próxima as remoções obtidas com as blendas de nylon-6/quitosana de 50:50, 25:75 e 0:100.

No refino físico foi possível observar que a blenda 50:50 foi mais eficiente que as demais para remoção de clorofilas e carotenoides. Os resultados tornam-se mais interessantes quando comparados com a utilização de terra ativada, que removeu aproximadamente 23% de clorofilas e 5% de carotenoides, indicando que os adsorventes produzidos de nylon-6 e quitosana foram mais eficientes no refino físico para remoção destes pigmentos.

Não foram verificadas perdas significativas de γ -orizanol nos óleos branqueados com os adsorventes de nylon-6, de quitosana e de suas blendas, o que é bastante interessante, pois utilizando terra ativada ocorreu perda de aproximadamente 32%.

Assim, para o branqueamento do óleo degomado (refino físico) os adsorventes produzidos de nylon-6 e quitosana foram mais eficientes que a terra ativada para remoção de compostos não glicérides, mantendo o conteúdo de γ -orizanol do óleo degomado. Sendo que o adsorvente produzido com a blenda 50:50% de nylon-6/quitosana também foi mais eficiente para remoção de pigmentos e compostos de oxidação.

5.5 AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A avaliação da reutilização do adsorvente produzido com a blenda 50:50% de nylon-6/quitosana foi realizada conforme demonstrado no esquema da Figura 19, sendo os resultados dos óleos branqueados apresentados na Tabela 8.

Figura 19 – Esquema da avaliação da reutilização do adsorvente.



Tabela 8 - Avaliação dos óleos branqueados reutilizando o adsorvente de blenda 50:50% nylon-6/quitosana.

Ciclo	Redução de peróxido (%)	Redução de Clorofilas (%)	Perda de Carotenoides (%)
1°	36,72±4,5 ^a	46,2±1,7 ^a	47,8±2,0 ^a
2°	36,66±1,1 ^a	44,7±0,9 ^a	47,5±1,5 ^a
3°	36,73±0,8 ^a	45,7±1,2 ^a	47,8±1,8 ^a
4°	12,41±1,4 ^b	36,8±1,1 ^b	46,9±0,8 ^a
5°	SR ^c	22,8±0,7 ^c	45,6±1,1 ^a

*Média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Através da Tabela 8 pode-se perceber que o adsorvente produzido utilizando a blenda de nylon-6/quitosana na proporção de 50:50 pôde ser reutilizado três vezes sem perder eficiência para remoção de peróxidos, clorofilas e carotenoides. No quarto ciclo de reutilização a eficiência reduz-se para 33% para remoção de peróxidos e 80% para clorofilas. Para remoção de carotenoides não houve redução da eficiência nas cinco reutilizações testadas.

6 CONCLUSÃO

A partir desse estudo, inicialmente, foi possível verificar que a melhor temperatura estudada para o branqueamento de óleo de arroz foi a de 95°C. Nesta temperatura obteve-se maior remoção de compostos de oxidação e de pigmentos. Observou-se também, que o óleo obtido no refino físico manteve maiores teores de γ -orizanol e carotenoides (64 e 84% a mais), porém com alto teor de compostos de oxidação devido à presença destes componentes no óleo degomado industrial.

Neste trabalho também foi possível produzir adsorventes de nylon-6, de quitosana e suas blendas para o branqueamento de óleo de arroz. Sendo que entre estes o mais eficiente para remoção de pigmentos e compostos de oxidação foi o adsorvente produzido com blenda 50%:50% de nylon-6 e quitosana. Este tipo de adsorvente removeu no branqueamento cerca de 36,7% dos peróxidos e 46,2% das clorofilas do óleo de arroz do refino químico, podendo este ser reutilizado três vezes sem perda de eficiência. Para o refino físico utilizando este mesmo adsorvente, obteve-se resultados melhores do que utilizando a terra ativada, conseguiu-se manter o conteúdo de γ -orizanol presente no óleo degomado e ainda remover cerca de 37,2% das clorofilas

Sendo assim, conclui-se que o refino físico é viável para manter γ -orizanol e carotenoides em maiores proporções no óleo de arroz quando comparado ao refino químico, porém é necessário obter um óleo bruto com menor oxidação para se atingir os limites máximos de oxidação estabelecidos pela legislação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter óleo de arroz degomado com menor oxidação, para assim, novamente estudar a etapa de branqueamento do óleo;
- Testar maiores porcentagens de adsorvente da blenda nylon-6/quitosana no branqueamento de óleo de arroz;
- Realizar o estudo cinético do branqueamento do óleo de arroz com as blendas de nylon-6/quitosana, utilizando os modelos da literatura;
- Obter as isotermas de equilíbrio do branqueamento do óleo de arroz com as blendas poliméricas, e determinar os parâmetros termodinâmicos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACQUAH, C.; YON, L. S.; TUAH, Z.; NGEE, N. L.; DANQUAH, M. K. Synthesis and performance analysis of oil palm ash (OPA) based adsorbent as a palm oil bleaching material. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1098-1104, 2016.

AGEITEC (Agência Embrapa de Informação Tecnológica). **Arroz**. 2010. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/Abertura.html>>. Acesso em: 17 de agosto de 2016.

ALSARRA, I. A.; BETIGERI, S. S.; ZHANG, H.; EVANS, B. A.; NEAU, S. H. Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics. **Biomaterials**, v. 23, n. 17, p. 3637-3644, 2002.

AOCS. **Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society**. Chicago, USA: American Oil Chemists' Society Press, 1980.

ASTM-D, 882. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. 2001. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D882.htm>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2017.

BARCELLOS, I. O.; ANDREAUS, J.; BATTISTI, A. M.; BORGES, J. K. Blenda de náilon-6,6/quitosana como adsorvente de corantes ácidos para reutilização das soluções de corantes tratadas em tingimentos de poliamida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 215-221, 2008.

BASSANI A.; PESSAN L. A.; JÚNIOR, E. H. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p.102-108, 2002.

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular**. 2011. 72f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Químico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciência Farmacêuticas, São Paulo, 2011.

BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos en aceites e grasas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2009. v.1, 1ª ed., 475 p.

BORGES, J. T. S.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. R.; NASCIMENTO, R. E.; FREITAS, A. S. Propriedades de cozimento e caracterização físico química de macarrão pré-cozido à base de farinha integral de quinoa (*chenopodium quinoa*, willd) e de farinha de arroz (*oryza sativa*, L) polido por extrusão termoplástica. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.21, n.2, p. 303-322, 2003.

BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S.; HUNTER, W.G. **Statistics for experiments: design, innovation, and discovery**. (2nd ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. 652 p.

BRASIL. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de set. 1999. 33p.

BRASIL. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 de set. 2005.

BUCCI, R.; MAGRI, A. D.; MAGRI, A. L.; MARINI, F. Comparison of three spectrophotometric methods for the determination of γ -orizanól in rice bran oil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. I.], n. 375, p. 1254-1259, 2002.

BULHÕES, D. **Refino de óleos**. 2011. Disponível em: <<http://www.crowniron.com.br/480/refino-de-oleos/>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2017.

CAC (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION). **Proposed draft amendments to the standard for named vegetable oils**. Codex Alimentarius Commission, Londres, 2005. 12p.

CADAVAL JUNIOR, T. R. S^ªA. **Adsorção de cromo (VI) utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

CERVERA, M. F.; HEINAMAKI, J.; RASANEM, M.; MAUNU, S. L.; KARJALAINEN, M.; ACOSTA, O. M. N.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid state characterization of chitosan derived from lobster chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 5, p. 401-408, 2004.

CEVENGROS, J. Physical refining of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1193-1196, 1995.

CHAUD, L. C. S.; ARRUDA, P. V.; FELIPE, M. G. A. Potencial do farelo de arroz para utilização em bioprocessos. **Nucleus**, v. 6, n. 2, p. 33-46, 2009.

CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK. **Nylon Resins**. 2016. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/nylon-resins-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 26 de dezembro de 2017.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169-186, 2006.

CNA (Confederação da Agricultura e Pecuária). **Arroz: Balanço**. 2017. Disponível em: <http://www.cnabrazil.org.br/sites/default/files/sites/default/files/uploads/arroz_balanco_2017.pdf>. Acesso em: 06 de dezembro de 2017.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). **Levantamento de safra**. 2017. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2017.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DIOSADY, L. L. Chlorophyll removal from edible oils. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v. 3, p. 81-88, 2005.

DONG, Y.; RUAN, Y.; WANG, H.; ZHAO, Y.; BI, D. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1553–1558,

2004.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, n. 15, p. 1784-1791, 2011.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Utilização do farelo de arroz**. 2004. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/80497/1/arroz-farelo.pdf>>. Acesso em: 08 de agosto de 2016.

ESQUERDO, V. M. **Microestruturas de quitosana para utilização como adsorvente de corantes alimentícios e agente encapsulante de ácidos graxos insaturados**. 2014. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

GARCIA, J. U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, v. 29, p. 41-46, 2004.

GOMES, M. G.; JESSE, C. R.; FABBRO, L. D.; FILHO, C. B.; SIBIN, F. S. W.; GOES, A. R. Efeito protetor do gama orizanol em marcadores inflamatórios e de estresse oxidativo induzidos pela lesão hepática em um modelo experimental com lipopolissacarídeo e d-galactosamina em camundongos. In: **Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2013, Bagé. Anais... Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2013. v. 5, n. 2.

GONÇALVES, J. O.; SANTOS, J. P.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 2652-270, 2017.

GONZÁLEZ-TOVAR, L. A.; NORIEGA-RODRÍGUEZ, J. A.; ORTEGA-GARCÍA, J.; GÁMEZ-MEZA, N.; MEDINA-JUÁREZ, L. A. Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja. **Grasas y Aceites**, v. 56, p. 324-327, 2005.

GORE, P. M.; KHURANA, L.; DIXIT, R.; BALASUBRAMANIAN, K. Keratin-Nylon 6 engineered microbeads for adsorption of Th (IV) ions from liquid effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5655-5667, 2017.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

NEŞER, B. A.; YILMAZ, E.; OK, S. Cold pressed versus refined winterized corn oils: quality, composition and aroma. **Grasas y Aceites**, v. 68, p. 1-12, 2017.

ISLAM, M. S.; SHARIF, S. B.; LEE, J.; ANGE, U. H. B. C.; AFIFIF, A. M. Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 57-64, 2017.

ISODA, H.; FURUKAWA, Y. Infrared spectroscopic study on electric-field-induced dynamics of polymer chains in a ferroelectric melt-quenched cold-drawn film of nylon-12. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84, p. 30-37, 2016.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 457-463, 2003.

JOSAPAR. 2008. Disponível em: < <http://josapar.com.br/>>. Acesso em 11 de agosto de 2016.

JHA, A. B.; PANCHAL, S. S. Neuroprotection and cognitive enhancement by treatment with γ -oryzanol in sporadic Alzheimer's disease. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 15, p. 265-281, 2017.

JULIANO, C.; COSSU, M.; ALAMANNI, M. C.; PIU, L. Antioxidant activity of gamma-oryzanol: Mechanism of action and its effect on oxidative stability of pharmaceutical oils. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 299, p. 146-154, 2005.

KAFSHGARI, M. M.; TAHERMANSOURI, H. Development of a graphene oxide/chitosan nanocomposite for the removal of picric acid from aqueous solutions: Study of sorption parameters. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 671-681, 2017.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 185-193, 2002.

KUMAR, S.; KOH, J. Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 6102-6116, 2012.

LI, C.; JIA, H.; WANG, Y.; SHEN, M.; NIE, S.; XIE, M. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in peanut oil during physical refining. **Food Chemistry**, v.199, p. 605-611, 2016.

LIN H. R.; LIN C. I. Kinetics of adsorption of free fatty acids from water-degummed and alkali-refined soy oil using regenerated clay. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 258-265, 2005.

LUDTKE, F. L. **Estudo da degomagem e clarificação de óleo bruto do farelo de arroz (*Oryza Sativa*) visando refino físico**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria , 2016.

MA, Y.; ZHOU, T.; ZHAO, C. Preparation of chitosan-nylon-6 blended membranes containing silver ions as antibacterial materials. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 230-237, 2008.

MANO, Y; KAWAMINAMI, K; KOJIMA, M. OHNISHI, M; ITO, S. Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of Indica and Japonica rices. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 63, p. 619-626, 1999.

MILLER, A.; ENGEL, K. H. Content of gamma-oryzanol and composition of steryl ferulates in brown rice (*Oryza sativa L.*) of European origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n.54 p. 8127-8133, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria e Editora Valera, 1998. 150 p.

MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande (Furg), Rio Grande, 2008.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S., MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal Polymer Environment**, v. 23, n. 4, p. 470-477, 2015.

MOURA, J. M.; GRÜNDMANNA, D. D. R.; CADAVALJR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259-2267, 2016.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; AZIZI, C. Y. M.; SETIANTO, W. B.; MOHD OMAR, A. K. Extraction of β -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. **Food Chemistry**, v. 125, p. 262-267, 2011.

OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Editora Manole, 2006.

OLIVEIRA, R. N.; MARQUES JR., A. P.; XAVIER, P. R.; ALVES, G. E. S.; PAES, P. R. O. Avaliação hematológica e bioquímica de equinos suplementados com óleo de arroz semirrefinado, rico em gamaorizanol. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 62, n. 5, p. 1043-1047, 2010.

OLMEDO, R. H.; ASENSIO, C. M.; GROSSO, N. R. Thermal stability and antioxidant activity of essential oils from aromatic plants farmed in Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 21-28, 2015.

PAPADOPOULOU, E. L.; PIGNATELLI, F.; MARRAS, S.; MARINI, L.; DAVIS, A.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Nylon 6,6/graphene nanoplatelet composite films obtained from a new solvent. **RSC Advances**, v. 6, p. 6823-6831, 2016.

PAUCAR-MENACHO, L. M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONCALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa L.*) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 45-53, 2007.

PEREDA, J. A. O.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MIGUILLON, G. D. G. F. PERALES, L. L. H. CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de alimentos: Componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, v. 1, 2005.

PESTANA-BAUER, V. R.; ZAMBIAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B.; BENEITO-CAMBRA, M.; RAMIS-RAMOS, G. γ -Oryzanol and tocoferol contents in residues of rice bran oil refining. **Food Chemistry**, v. 134, p. 1479-1483, 2012.

PETRAUSKAITÈ, V.; DE GREYT, W.F.; KELLENS, M. J. Physical refining of coconut oil: effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 6, p. 581-586, 2000.

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 963-971, 2013.

POHNDORF, R. S.; PINHEIRO, C. P.; PINTO, L. A. A. Kinetic study adsorption of pigments and oxidation products in the bleaching of rice bran oil. **International Journal of Food Engineering** v. 12, p. 211-219, 2016.

POHNDORF, R. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, v. 185, p. 9-16, 2016.

PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential: An overview. **Food Science & Technology**, v.18, p. 117-131, 2007.

PUSHPAN, C. K.; SHALINI V.; SINDHU G., RATHNAM, P.; JAYALEKSHMY, A. Attenuation of atherosclerotic complications by modulating inflammatory responses in hypercholesterolemic rats with dietary Njavara rice bran oil. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 83, p. 1387–1397, 2016.

ROBERTS, G.A.F.; DOMSZY, J.G. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, n. 6, p. 374–377, 1982.

RONG, N.; AUSMAN, L. M.; NICOLOSI, R. J. Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty streaks in hamsters. **Lipids**, n.32, p. 303-309, 1997.

ROSSI, M.; GIANAZZA, M.; ALAMPRESE, C.; STANGA, F. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining, **Food Chemistry**, v. 82, p. 291-296, 2003.

SABAH, E. Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-*a* adsorption by acid-activated sepiolite. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 310, p. 1-7, 2007.

SANTESTEVAN, V. A. **Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo de arroz**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; FILHO, S. P. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SANTOS, J. M. N.; ROSA, R.; BERTUOL, D.; TANABE E. H.; DOTTO, G. L. Preparação de nanofibras de quitosana e nylon via forspinning® para a adsorção de corantes aniônicos. In: **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2016, Fortaleza. Anais... Fortaleza:Galóia, 2016.

SEREEWATTHANAWUT, I.; LIM, F. W.; BHOLE, Y. S.; ORMEROD, D.; HORVATH, A.; BOAM, A. T.; LIVINGSTON, A. G. Demonstration of molecular purification in polar aprotic solvents by organic solvent nanofiltration. **Organic Process Research & Development**, v. 14, n. 3, p. 600-611, 2010.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHE, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p. 1-7, 2014.

SKEVIN, D.; DOMIJAN, T.; KRALJIC, K.; KLJUSURIC, J. G.; NEDERAL, S.; OBRANOVIC, M. Optimization of bleaching parameters for soybean oil. **Food Technology and Biotechnology**, v. 50, n. 2, p. 199-207, 2012.

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

STAHL, W.; SIES, H. Antioxidant activity of carotenoids. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 24, n. 6, p. 345-351, 2003.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W. do; HECKTHEUER, L.H.H. As clorofilas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 3, p. 748-755, 2005.

STRIEDER, M. M.; PINHEIRO, C. P.; BORBA, V. S.; POHNDORF, R. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Bleaching optimization and winterization step evaluation in the refinement of rice bran oil. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 72-78, 2017.

TORRES- GONZÁLEZ, M.; ANGULO-GUERRERO, O.; OLIART-ROS, R. M.; MEDINA-JUÁREZ, L. A. Efecto de la refinación física sobre la calidad química y sensorial del aceite de coco. **Grasas y Aceites**, v. 60, p. 96-101, 2009.

USDA (United States Department of Agriculture. Economic Research Service). **Rice**. 2016. Disponível em: <<http://www.ers.usda.gov/topics/crops/rice/background.aspx#production>>. Acesso em: 08 de agosto de 2016.

VASKOVA, H.; BUCKOVA, M. Thermal degradation of vegetable oils: spectroscopic measurement and analysis. **Procedia Engineering**, v. 100, p. 630-635, 2015.

VERGARA, P.; WALLY, A. P.; PESTANA, V. R.; BASTOS, C.; ZAMBIAZI, R. C. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 24, n.1, p. 207-220, 2006.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n.3, p. 749–753, 2007.

ZARRINI, K.; RAHIMI, A. A.; ALIHOSSEINI, F.; FASHANDI, H. Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, n. 20, p. 3645-3654, 2017.

ZHU, M.; WEN, X.; ZHAO, J.; LIU, F.; NI, Y.; MA, L.; LI, J. Effect of industrial chemical refining on the physicochemical properties and the bioactive minor components of Peanut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 285-294, 2016.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Polymers**, v. 83, p. 1446 -1456, 2011.

APÊNCICES

APÊNDICE 1 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Figura A.1 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6

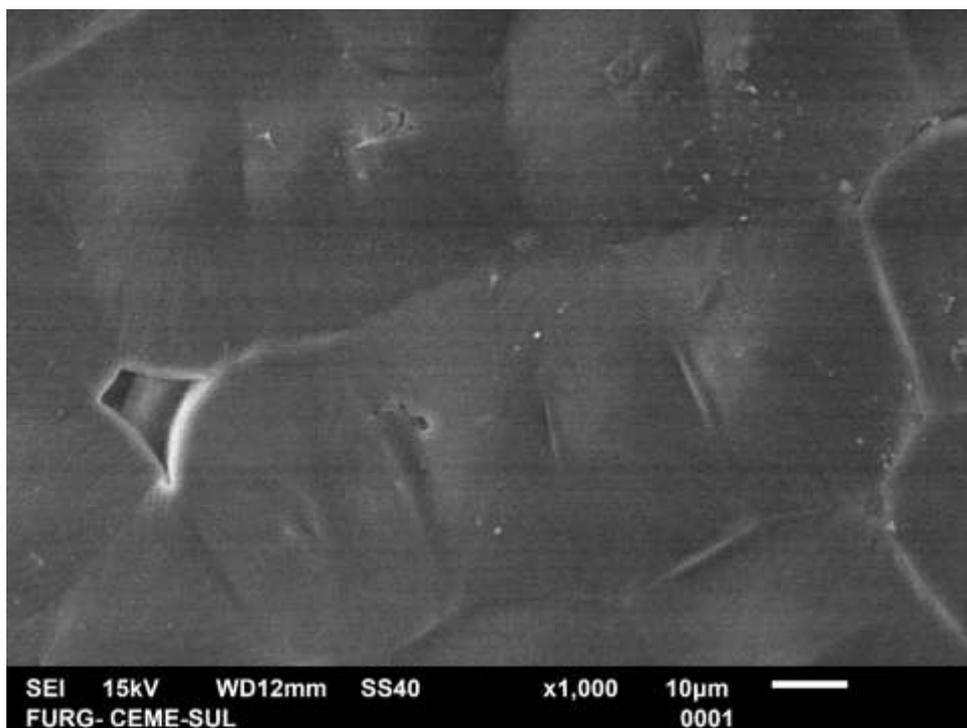


Figura A.2 - MEV (1000×) do adsorvente de quitosana

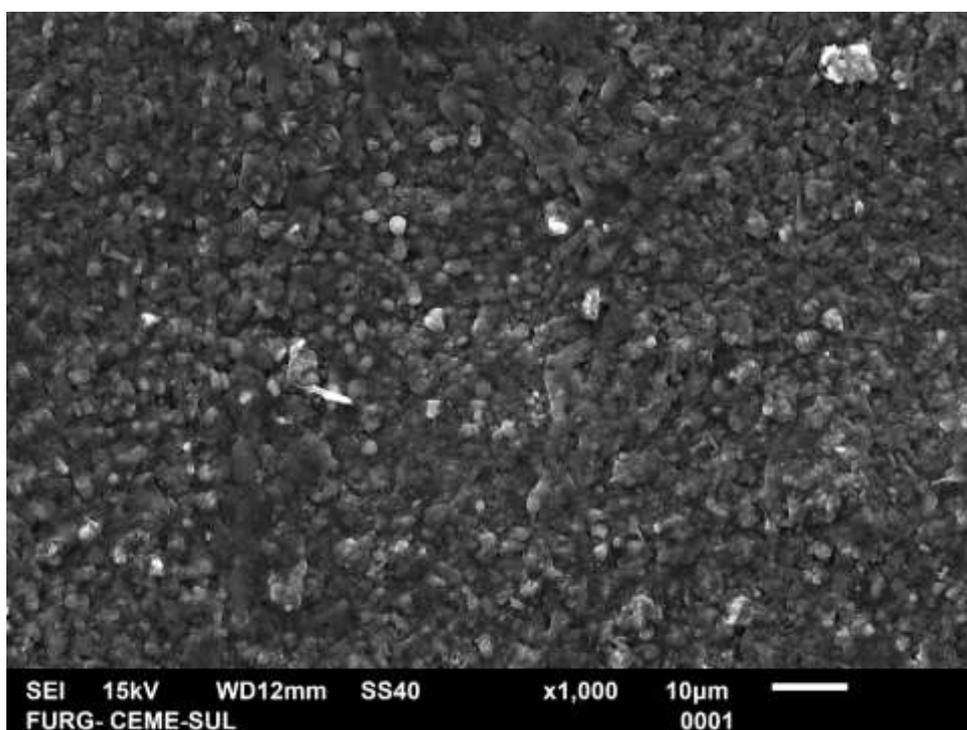


Figura A.320 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 75:25

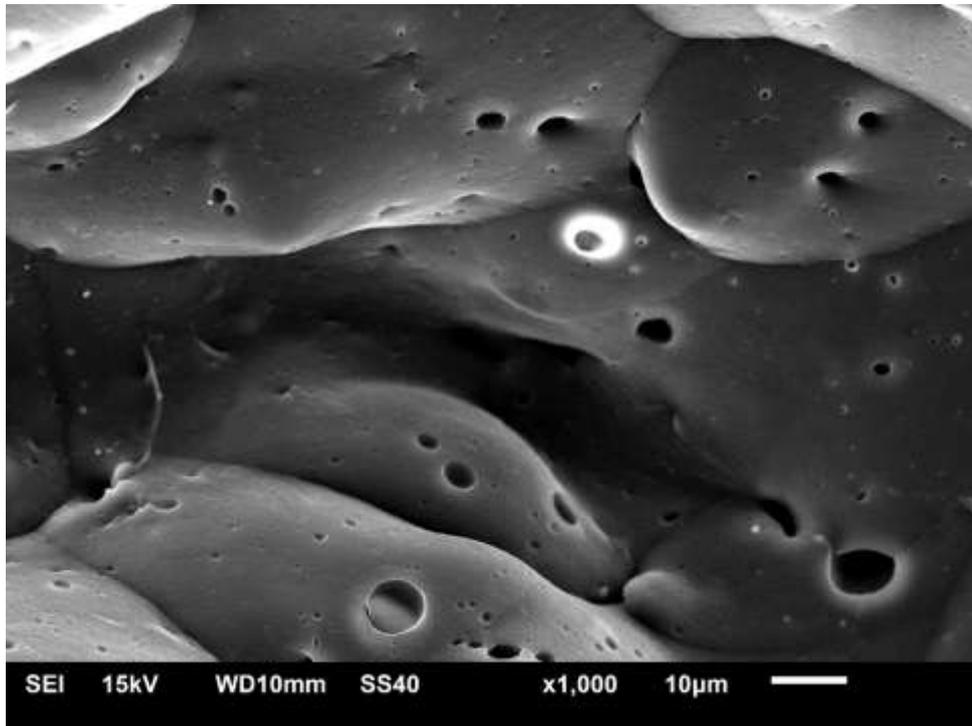


Figura A.4- MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 50:50

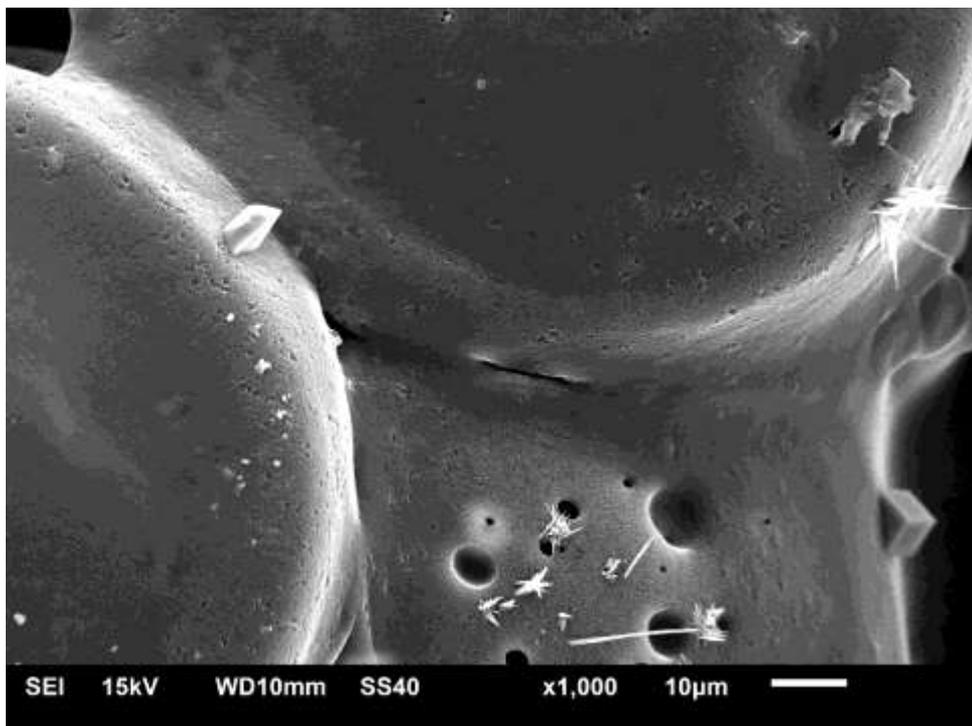
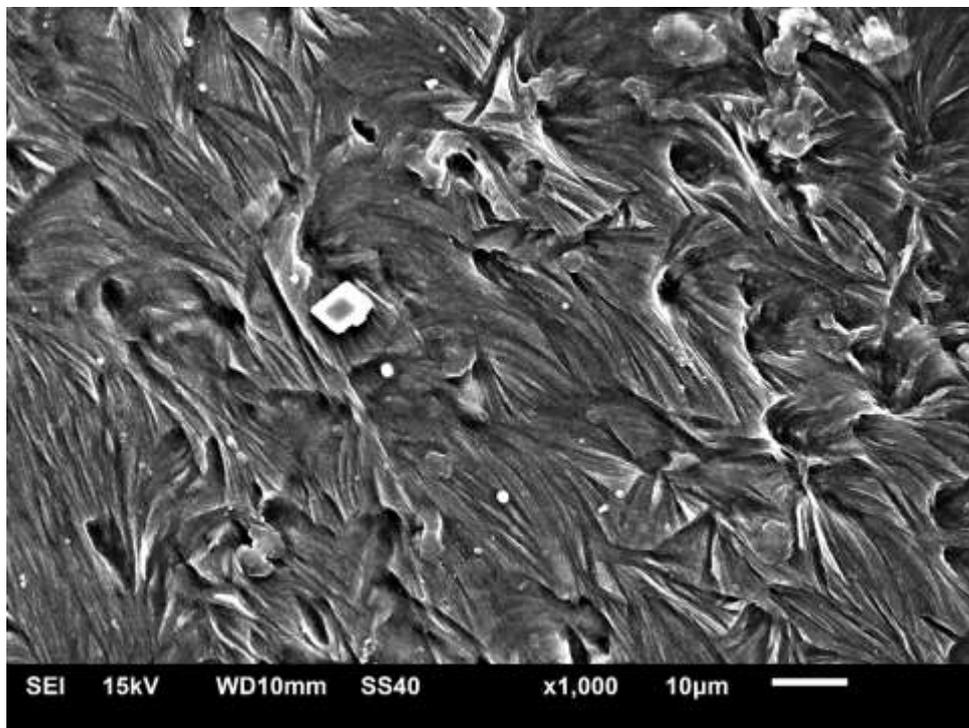


Figura A.5 - MEV (1000×) do adsorvente de nylon-6/quitosana 25:75



APÊNDICE 2 - Imagem óleos branqueados

Figura A.6 - Óleos branqueados a 95°C pelo refino químico (A) e refino físico (B) com o adsorvente produzido pela blenda 50:50% de nylon-6/quitosana.

