

ADSORVENTES DE BLENDA DE QUITOSANA E NYLON-6 PARA O BRANQUEAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ

PATRICK AMARAL RODRIGUES¹; RENAN SCHMUTZ JULIANO²; MONIQUE
MARTINS STRIEDER³; GUILHERME LUIZ DOTTO⁴; LUIZ ANTONIO DE
ALMEIDA PINTO⁵

¹Universidade Federal do Rio Grande - rodrigues_@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande - renan.schmutz@gmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande - monique_strieder@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Santa Maria - guilherme_dotto@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal do Rio Grande - dqmpinto@furg.br

1. INTRODUÇÃO

O arroz está entre os principais cereais cultivados no mundo, sendo que o Brasil é o 9º maior produtor, com uma produção correspondente a 1,6% da produção mundial (EMBRAPA, 2013). No beneficiamento do arroz são gerados subprodutos, como o farelo que pode conter entre 12 a 25% de lipídeos. O farelo de arroz é a matéria-prima para extração de óleo, utilizado na indústria cosmética, farmacêutica e como óleo comestível (MORETTO et al. 1998).

O óleo de arroz comestível tem recebido atenção por apresentar expressivo conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados, de compostos como o γ -orizanol e também de tocoferóis e tocotrienóis. Além disso, o seu baixo conteúdo de ácido linolênico (18:3) e esteróides asseguram-lhe alta estabilidade (MORETTO et al. 1998). Porém, para aumentar a vida útil do óleo é necessário que este passe por um processo de refino, que tem o propósito de eliminar impurezas indesejáveis (PAUCAR-MENACHO et al. 2007).

Dentre as etapas do refino, o branqueamento é muito importante, pois é nesta etapa que ocorre a remoção do excesso de pigmentos que o óleo bruto apresenta. A operação constitui-se de uma adsorção, em que o adsorvente empregado, assim como as condições de operação influenciam na eficiência de remoção de pigmentos e de compostos de oxidação (POHNDORF et al. 2016).

Industrialmente, as terras clarificantes são utilizadas como adsorvente para o branqueamento, porém, de acordo com SNAPE; NAKAJIMA (1996), o uso dessas terras é um problema por causa de seu descarte. Devido a isso, a elaboração de novos adsorventes tem sido investigada visando opções mais econômicas, como materiais que possam ser regenerados e que minimizem perdas de óleo. Para o branqueamento de óleo de arroz POHNDORF et al. (2016) testaram quitosana como adsorvente destacando-a como promissora, pois ela conseguiu reduzir teores de carotenoides e peróxidos, porém não com a mesma capacidade que a terra ativada. Afim de aumentar a capacidade de adsorção, BARCELLOS et al. (2008) produziram um adsorvente de nylon-6:quitosana, obtendo resultados positivos para a adsorção de corantes ácidos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi produzir adsorventes utilizando uma blenda de quitosana e nylon-6 para remoção de pigmentos e compostos de oxidação do óleo de arroz.

2. METODOLOGIA

O óleo de arroz neutralizado foi cedido por uma empresa situada em Pelotas/RS, sendo este armazenado em embalagem escura a -20°C até sua utilização. Os materiais utilizados para produção dos adsorventes foram nylon-6

comercial Sigma-Aldrich e quitosana, sendo a esta obtida de acordo com WESKA et al. (2007) através da extração da quitina e, sua desacetilação e secagem.

Os adsorventes foram preparadas de acordo com MA et al. (2008) com algumas modificações, em que as blendas de nylon-6 e quitosana foram dissolvidas na proporção de 20% (m/m) em solução aquosa de ácido fórmico 90%. Logo após, a solução foi agitada em ultra-turrax à 7000 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 2 mol L⁻¹ para neutralizar o ácido residual, por 24 h. Por fim, os adsorventes foram lavados com água destilada e secos em temperatura ambiente por 24h. Foram produzidos três diferentes blendas de adsorventes, utilizando as proporções (m/m) de 25:75, 50:50 e 75:25 de nylon-6:quitosana.

O estudo do branqueamento do óleo de arroz foi realizado de acordo com POHNDORF et al. (2016), sendo este realizado em batelada com 30 g de óleo neutralizado e 1% (m m⁻¹) de cada um dos adsorventes produzidos. Os experimentos foram realizados à 95°C, sob agitação constante de 40 rpm e vácuo, durante 20 min. O adsorvente foi separado do óleo através de filtração à vácuo utilizando pré-capa com terra diatomácea durante 15 min.

Para avaliar a qualidade dos óleos foram determinados os índices de acidez pelo método Ca 5a–40 e de peróxidos pelo método Cd 8–53 (AOCS, 1980). Os teores de carotenoides, clorofilas e de γ -orizanol foram determinados por leitura em espectrofotômetro (Quimis, Q108, Brasil), respectivamente, de acordo com MUSTAPA et al. (2011), SABAH (2007) e BUCCI et al. (2003).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta caracterização do óleo neutralizado industrial, e na Tabela 2 são mostrados os resultados das análises dos óleos branqueados com os adsorventes desenvolvidos no presente trabalho.

Tabela 1 - Caracterização do óleo neutralizado

Propriedades	Óleo neutralizado
Índice de Acidez (mg _{KOH} g ⁻¹)	ND*
Índice de Peróxido (meq kg ⁻¹)	4,53±0,50
Teor de Clorofilas (mg kg ⁻¹)	15,39±0,49
Teor de Carotenoides (mg kg ⁻¹)	9,69±1,69
γ -orizanol (%)	0,21±0,01

*ND – Não detectado

Os valores para os índices de acidez e de peróxido apresentados na Tabela 1 já estão abaixo do valor estipulado pela legislação, que é de no máximo de 0,6 mg_{KOH} g⁻¹ e de 10 meq kg⁻¹, respectivamente (BRASIL, 2005). Estes valores demonstram que a etapa de neutralização industrial foi eficiente, pois nesta etapa ocorre a formação da borra pela reação entre o hidróxido de sódio e os ácidos graxos livres. Além disso, peróxidos e outros compostos como o γ -orizanol aglomeram-se a borra e são também removidos do óleo. Por isso, observa-se uma baixa quantidade deste antioxidante no óleo neutralizado, já que o óleo bruto apresenta um teor de γ -orizanol aproximadamente de 1,26%. Por fim, é possível verificar altos conteúdos de clorofilas e carotenoides, indicando a necessidade do branqueamento para redução destes teores.

Tabela 2 - Resultados obtidos para as amostras do óleo branqueado

Propriedades	OAB (75:25)	OAB (50:50)	OAB (25:75)
Índice de Acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$)	$0,28 \pm 0,01^a$	$0,28 \pm 0,01^a$	$0,28 \pm 0,01^a$
Remoção de Peróxidos (%)	S/R*	$31,9 \pm 8,2^b$	S/R*
Remoção de Clorofilas (%)	$34,9 \pm 3,2^c$	$53,6 \pm 2,8^b$	$32,7 \pm 4,0^c$
Teor de Carotenoides (mg kg^{-1})	$41,4 \pm 4,2^c$	$57,7 \pm 5,6^b$	$41,2 \pm 7,8^c$
Perda de γ -orizanol (%)	S/P	S/P	S/P

Valor médio \pm desvio padrão ($n=3$). *OAB: óleo de arroz branqueado com adsorvente produzido na proporção (nylon-6:quitosana); ** S/R: sem remoção. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes ($p<0,05$).

Conforme apresentado na Tabela 2, durante o branqueamento houve um pequeno aumento no índice de acidez (IA), porém todos os valores ainda estão dentro do limite da legislação ($0,6 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{g}^{-1}$). SILVA et al. (2014) também verificaram um leve aumento do IA 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 apenas a blenda utilizando a proporção de 50:50 foi eficiente, as demais proporções não adsorveram peróxidos. Este resultado pode ser atribuído a estrutura formada entre o nylon 6 e a quitosana nesta proporção, tendo esta favorecido a adsorção. A proporção de 50:50 também adsorveu significativamente ($p<0,05$) mais clorofilas e carotenoides que as demais blends. POHNDORF et al. (2016) verificaram que a utilização de 2% de quitosana em pó reduziu aproximadamente 40% dos peróxidos, porém quase não removeu carotenoides. 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, 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). Por fim, foi possível perceber que o branqueamento não afeta a perda de γ -orizanol.

4. CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o adsorvente produzido com a blenda 50:50 de nylon 6 e quitosana foi mais eficiente que as demais na adsorção de pigmentos e peróxidos, demonstrando-se promissor para tal aplicação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Poder Executivo, Brasília, Brasil: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005.

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

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**, São Carlos, v. 18, n. 3, p. 215-221, 2008.

BUCCI, R.; MAGRI, A. D.; MAGRI, A. L.; MARINI, F. Comparison of three spectrophotometric methods for the determination of γ -orizanol in rice bran oil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Berlim, v. 375, n. 8, p. 1254-1259, 2002.

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

EMBRAPA ARROZ. **Panorama mundial**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica, Brasília, 2013. Acessado em 01 out. 2017. Online. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/arroz-e-feijao>.

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

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, n. 1, p. 262-267, 2011.

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**, Campinas, v. 27, p. 45-53, 2007.

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.

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

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI R, VERHÉ 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 Technology**, Zurich, v. 59, p. 1258-1264, 2014.

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

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

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.