

Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo de Materiais Produzidos à Partir do Resíduo da Casca da Acácia Negra (*Acacia Mearnsii De Wild*) para o Branqueamento do Óleo de Arroz

Characterization and Evaluation of the Adsorptive Potential of Materials Produced from the Bark Residue of Black Acacia (*Acacia Mearnsii De Wild*) for the Bleaching of Rice Oil

Natallia Britto Azevedo Souza^{*a}; Nicole Dall'Accua Lopes^b; Rogério da Silva Camargo^a; Valéria Terra Crexi^b; André Ricardo Felkl de Almeida^b; Candice Soares Dias^b

^aUniversidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais. RS, Brasil.

^bUniversidade Federal do Pampa, RS, Brasil.

*E-mail: naatybs94@gmail.com

Resumo

Em busca de encontrar adsorventes abundantes, de baixo custo e eficientes este trabalho objetivou estudar a produção de adsorventes a partir do resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração do tanino na forma moída, tratada quimicamente com NaOH 20% e como precursora para a produção de carvão ativado através da pirólise em atmosfera de nitrogênio, afim de ser aplicada na etapa do branqueamento do óleo de arroz. Os adsorventes foram caracterizados quanto sua massa específica real e aparente, diâmetro de partícula, porosidade, análise imediata, TGA, DRX e área superficial específica. O óleo neutralizado e os óleos branqueados foram avaliados quanto seu índice de peróxidos, acidez, carotenoides, cor e γ -orizanol. As análises de TGA e DRX demonstraram que tanto o NaOH quanto a pirólise causaram a degradação da hemicelulose e celulose da casca da acácia, gerando uma estrutura mais amorfa. Os tratamentos também reduziram o diâmetro de partícula e o carvão produzido obteve uma área superficial específica de 204,9m²/g. Verificou-se nos ensaios de branqueamento que todos os adsorventes produzidos apresentaram índices de redução para os parâmetros avaliados, com destaque para a casca ativada quimicamente com NaOH que apresentou os melhor resultados para a redução de carotenoides, acidez, cor e γ -orizanol. Dessa forma, pode-se dizer que todos os materiais produzidos a partir da casca da acácia-negra mostraram grande potencial adsorptivo e devem ser melhor explorados.

Palavras-chave: Acácia-Negra. Adsorventes. Carvão Ativado. Óleo de Arroz.

Abstract

In order to find abundant, low-cost and efficient adsorbents, this work aimed to study the production of adsorbents from black wattle bark residue from the extraction of tannin in ground form, chemically treated with 20% NaOH and as a precursor for production of activated carbon through pyrolysis in a nitrogen atmosphere, in order to be applied in the rice oil bleaching stage. Adsorbents were characterized for their real and apparent specific mass, particle diameter, porosity, immediate analysis, TGA, XRD and specific surface area. Neutralized oil and bleached oils were evaluated for their peroxide index, acidity, carotenoids, color and γ -oryzanol. TGA and XRD analyzes showed that both NaOH and pyrolysis caused the degradation of hemicellulose and cellulose in the bark of the acacia, generating a more amorphous structure. The treatments also reduced the particle diameter and the charcoal produced had a specific surface area of 204.9 m²/g. It was verified in the bleaching tests that all produced adsorbents presented reduction indexes for the evaluated parameters, with emphasis to the chemically activated bark with NaOH that presented the best results for the reduction of carotenoids, acidity, color and γ -oryzanol. Thus, it can be said that all materials produced from black wattle bark showed great adsorptive potential and should be better explored.

Keywords: Black Wattle. Adsorbents. Activated Charcoal. Rice Oil.

1 Introdução

O estado do Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 70% de toda a produção brasileira de arroz, onde no beneficiamento desse grão para a produção do arroz branco é gerado como resíduo o farelo, que é a matéria prima para a extração do óleo comercial de arroz. Contudo, o óleo bruto extraído do farelo de arroz apresenta impurezas em sua composição, as quais são removidas durante o refino. Entre as etapas do refino, tem-se o branqueamento, que tem por objetivo a retirada de impurezas que afetam a cor e a qualidade do óleo de arroz, onde utiliza-se adsorventes como o carvão ativado (BRUSCATTO et al., 2012; TAVARES, 2019).

Os adsorventes são materiais sólidos, naturais ou sintéticos, que devido as suas características físicas e químicas, possuem

ampla aplicação em processos industriais, tais como filtração, desodorização, purificação e separação (HAIMOUR, 2006). No entanto, apesar dos principais adsorventes comerciais apresentarem altas taxas de eficiência, como o carvão ativado, sílica gel, argilas ativadas e zeólitas sintéticas, seu custo elevado se torna uma desvantagem para aplicação em sistemas de grande escala (SILVA et al., 2019).

Esta desvantagem verificada nos adsorventes comerciais, fez com que nos últimos anos, diversos estudos fossem realizados, afim de se desenvolver materiais adsorptivos a partir de fontes não convencionais e de baixo custo, que se mostrassem eficazes e ambientalmente sustentável (SILVA et al., 2020). Neste sentido, a bibliografia demonstra que o uso de resíduos derivados da agricultura ou silvicultura tem despertado interesse da comunidade científica devido à sua

abundância na natureza (PAVLOVIC et al., 2017; ROSALES et al., 2016).

Segundo Silva et al. (2019), as cascas de árvores são um resíduo relativamente abundante na natureza que é gerado pela exploração da madeira. Neste sentido, descase a *Acaciamearnsii* De Wild, popularmente conhecida como acácia negra, espécie vegetal que se destaca economicamente no estado do Rio Grande do Sul, onde seu cultivo está relacionado à extração de tanino de sua casca, atividade que gera altas taxas de resíduos sólidos, os quais acabam sendo destinados à compostagem ou dispostos em aterros. Somente no ano de 2018, foram produzidos no estado gaúcho cerca de 145mil toneladas de casca de acácia negra (AGEFLOR 2016; IBGE 2018).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver materiais adsorventes a partir do resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração de tanino, para serem utilizados na etapa do branqueamento do óleo de arroz.

2 Material e Métodos

Para a realização deste trabalho, utilizou-se como matéria-prima o resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração do tanino da indústria SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., localizada no município de Estância Velha. O óleo de arroz neutralizado foi cedido pela Indústria Riograndense de Óleos Vegetais – IRGOVEL, localizada na cidade de Pelotas/RS.

2.1 Produção dos materiais adsorventes

A matéria prima foi moída em um moinho de facas (Marconi, MA 580, Brasil) ao qual foi acoplado a peneira de Mesh 30, afim de obter o tamanho da partícula de aproximadamente 0,5 mm. Posteriormente, a mesma foi lavada em água corrente e seca em estufa (Nova Ética, 400-5 NB) a 105 °C por 24h, obtendo assim a casca de acácia moída e seco (CAMS).

A partir do CAMS, foi realizado o procedimento para a ativação química do mesmo, onde o material foi embebido em solução NaOH 20% na proporção de massa 3:1 (NaOH: palha), por 24 horas à temperatura ambiente (20 °C). Após ativação química, o material impregnado foi submetido a secagem em estufa por 24 horas a 105 °C, seguido da sua neutralização em sistema com circulação de água. Posteriormente, realizou-se nova secagem em estufa por 24 horas a 105 °C, obtendo assim a casca de acácia ativada quimicamente (CAAQ).

Para a produção do carvão ativado, utilizou-se como precursor a casca de acácia impregnada com NaOH 20% e seca, onde a mesma foi macerada e inserida em um reator batelada com capacidade de 481 cm³. O processo de pirolise ocorreu a 500 °C, durante 30 minutos, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 3 °C/min., conforme indicado por Linhares et al. (2016). Com o término do processo, o material foi neutralizado em sistema com circulação de água. Como

etapa final, o material foi seco em estufa por 24 horas a 105 °C, obtendo assim a casca de acácia ativada química e termicamente (CAQT).

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Os adsorventes produzidos foram caracterizados pelo diâmetro de partícula (d_p), massa específica real (ρ_r) e bulk (ρ_b), porosidade do leito fixo de partículas (ϵ), análise imediata com os teores de umidade (Ubu), cinzas (CZ), material volátil (MV) e carbono fixo (CF), análise térmica (TGA) área superficial específica (S) e análise das fases cristalinas (DRX).

O d_p do carvão ativado quimicamente foi obtido por análise com Granulômetro (CILAS, 1190 L), já para os demais materiais, o d_p foi determinado por peneiramento, utilizando um conjunto de peneiras da série Tayler e um agitador de peneiras eletromagnético (marca Bertel). Os valores de ρ_r foram obtidos por meio de picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments). O gás inerte utilizado foi o hélio (pureza 6.0) a uma pressão de 17,5 psig. Já, os valores de ρ_b foram obtidos por ensaio de proveta (CREMASCO, 2012). A ϵ foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b .

A análise imediata foi realizada de acordo com as normas da Association of Official Analytical Chemists - AOAC e da American Society for Testing and Materials ASTM - E1755, ASTM D1762 e ASTM - E872. A análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA – 50) acoplada a um analisador térmico (Shimadzu, TA60WS). Essa análise foi realizada sob uma vazão de nitrogênio gasoso (99,99%) de 40 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C (VYAZOVKIN et al., 2011).

A área superficial específica foi obtida somente para o carvão ativado quimicamente e para o carvão comercial, pelo método BET (Brunauer - Emmet - Teller) com analisador de área superficial (modelo NOVA 4200e, Quantachrome Instruments, EUA), e utilização de adsorção física de N₂ (gás) em diferentes pressões na temperatura de 77 K. Nessa análise a amostra foi degaseificada em 110 °C por 18 h, conforme recomendado por Franz et al. (2000) e Anisuzzaman et al. (2015).

2.3 Ensaios de branqueamento do óleo de arroz

As condições de branqueamento do óleo de arroz neutralizado com os adsorventes produzidos foram estabelecidas a partir de ensaios preliminares e considerando a literatura de Patricio et al. (2014) e Figueiredo et al. (2004). O processo ocorreu com a adição de 50 gramas de óleo em um reator de clarificação, submetido a vácuo de 500 mmHg, agitação de 200 rpm e aquecido a 90°C, durante 25 minutos. A proporção de adsorvente utilizado foi de 1% em relação a massa de óleo. Ao final do processo de adsorção (branqueamento), o material adsorvente foi removido por filtração à vácuo, utilizando como meio filtrante uma pré-

capa com terra diatomácea. Esse procedimento também foi realizado utilizando um adsorvente comercial para comparação.

2.4 Análise do óleo de arroz

O óleo de arroz neutralizado e o óleo de arroz branqueado com os adsorventes produzidos no presente trabalho, e com o adsorvente comercial foram caracterizados quanto a compostos de oxidação (peróxidos), acidez, carotenoides, γ -orizanol e cor. Essas análises tiveram como finalidade avaliar o potencial de adsorção dos adsorventes produzidos.

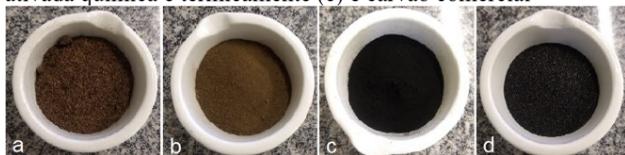
A análise do índice de peróxidos e de acidez foram realizadas conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). O teor de carotenoides foi determinado por espectrofotômetro na região visível (Quimis, Q108, Brasil), segundo metodologia adotada por Strieder et al. (2015). Já a análise de cor, será realizada conforme a metodologia de Lovibond (Lovibond® 1080 Colour Measurement), na escala de cor CIELAB (ASTM E308), onde as amostras serão vertidas em uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm utilizando a escala CIELab, a um comprimento de onda de 530 nm.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização física dos materiais adsorventes

Na Figura 1 são apresentados a casca de acácia moída e seca (a), casca de acácia ativada quimicamente (b), casca de acácia ativada química e termicamente (c) e o carvão comercial. Nesta figura, já pode ser observado que houve mudança nas características dos materiais quando comparado com a casca de acácia moída e seca. Nota-se, por exemplo, que tanto o material (b) como o material (c), resultaram em materiais com partículas mais reduzidas.

Figura 1 - Materiais adsorventes – casca de acácia moída e seca (a), casca de acácia ativada quimicamente (b) casca de acácia ativada química e termicamente (c) e carvão comercial



Fonte: Os autores.

No Quadro 1 são apresentados os resultados para a caracterização física dos adsorventes.

Quadro 1 - Resultados da caracterização física da casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e carvão comercial (CACO)

Amostra	ρ_{real} (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (g/cm ³)	ϵ	D_p (µm)
CAMS	1,4705	0,2138	0,1454	121,7
CAAQ	1,7332	0,5001	0,2885	67,5
CAQT	1,7903	0,2218	0,1238	41,6
CACO	1,7105	0,5871	0,3432	159,4

Fonte: Dados da pesquisa.

Observando o Quadro 1, pode-se notar que a casca de acácia moída e seca apresentou um diâmetro de partícula de 121,7 µm. Após este material passar pelo processo de ativação química, o diâmetro diminuiu em 44,5%. Essa redução se deve, possivelmente, pelo fato de alguns compostos presentes na casca de acácia terem sido consumidos pelo agente impregnante, ocasionando assim, mudanças na sua estrutura. Quanto a casca de acácia ativada química e termicamente, verificasse que a redução do diâmetro de partícula foi ainda maior, chegando a um percentual de 65,8%, indicando um aumento da área superficial específica, atendendo assim, ao critério para carvões ativados, no qual são desejadas partículas menores do que 44 µm (SANTOS et al., 2018). Ao comparar o diâmetro de partícula do carvão comercial com o da casca de acácia ativada química e termicamente, verifica-se que está apresenta um diâmetro cerca de 3,8 vezes menor.

A porosidade do leito fixo apresentou valores relativamente baixos para os quatro adsorventes, quando comparado aos valores encontrados na literatura para outros resíduos agrícolas, segundo Silva et al. (2020) e Lam et al. (2008) os valores encontrados por eles foram próximos de 0,90 para os materiais produzidos a partir da palha de Azevém e palha de trigo. Para Maia et al. (2014), independente da metodologia empregada para a produção dos materiais, a massa específica aparente será baixa quando forem utilizadas matérias primas orgânicas com características mais fibrosas, o que poderia explicar a baixa porosidade do leito fixo dos materiais obtidos neste trabalho, uma vez que este valor é obtido pela relação entre a massa específica aparente e a massa específica real.

A área superficial específica obtida para a casca de acácia ativada química e termicamente foi de 204,9 m²/g, com um volume total de poros de 0,09 cm³/g. Já para o carvão comercial o valor da área superficial específica foi de 592,8 m²/g, com um volume total de poros de 0,34 cm³/g. Os valores encontrados se aproximam do valor encontrado por Linhares et al. (2016), para o carvão comercial que foi de 597,3 m²/g.

Os resultados das análises imediatas obtidos a partir da casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e do carvão comercial, encontram-se descritas no Quadro 2.

Quadro 2 - Resultados das análises imediata da casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e do carvão comercial (CACO)

Amostra	U (%)	C _r (%)	M _v (%)	C _r (%)
CAMS	3,05	6,30	82,76	9,89
CAAQ	5,50	8,77	55,97	31,66
CAQT	3,56	24,16	32,40	39,97
CACO	15,88	5,32	32,11	49,79

Fonte: Dados da pesquisa.

No Quadro 2, pode-se observar que a umidade encontrada para a CAMS e para a CAAQ foram de 3,05 e 5,50% respectivamente. Estes valores estão abaixo de resultados reportados na literatura para outras biomassas *in natura* e ativadas quimicamente. Segundo Carrier et al. (2013), o teor de umidade encontrado para a casca de Eucalipto *in natura* foi de 6,2%. A diferença de umidade dos materiais produzidos em relação as biomassas citadas, pode estar relacionada com as condições de produção dos adsorventes, uma vez que os mesmos passaram por secagem em estufa, bem como das condições de armazenamento.

Em relação a CAQT, o valor de umidade encontrado foi 3,56%. Este valor está semelhante a valores reportados na literatura para carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais. Segundo Loffredo et al. (2010), o valor de umidade encontrado para o carvão produzido a partir do *Eucalyptus dunni* foi de 3,08%.

Observa-se também no Quadro 2, que o teor de cinzas aumentou com o tratamento químico e térmico. Este comportamento também foi observado por Anisuzzaman et al. (2015) e Silva et al. (2020) na produção de carvão ativado a partir de folhas de *Typha orientalis* e da palha de Azevém, utilizando como agente ativante H_3PO_4 e NaOH respectivamente. Tal fato pode sugerir que as substâncias inorgânicas não foram sendo eliminadas durante o processo de lavagem, levando as mesmas a terem seu percentual aumentado em relação aos outros constituintes do material nas etapas subsequente.

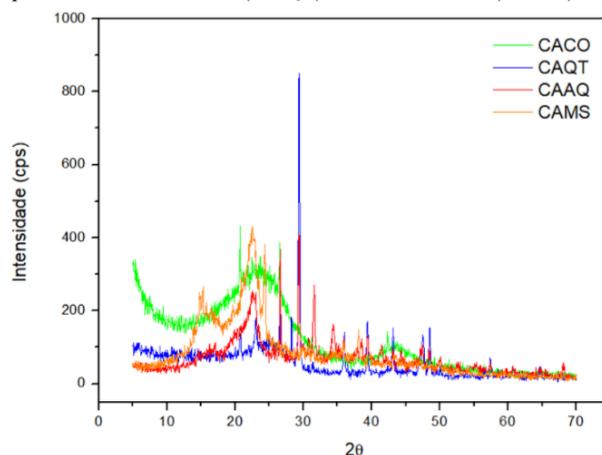
Quando aos teores de voláteis, percebe-se que os percentuais diminuíram com a realização dos tratamentos químico e térmico. Segundo Maulina e Iriansyah (2018), isto ocorre porque tanto a ativação química quanto a térmica, provocam mudanças na estrutura e nas propriedades do material produzido, uma vez que parte das substâncias voláteis são eliminadas durante esses tratamentos.

Já os percentuais de carbono fixo aumentaram com a realização do tratamento químico e térmico realizado. O teor de carbono fixo representa a porcentagem da biomassa após a retirada da umidade, das cinzas e do material volátil. Ocorre, que estes valores estão diretamente relacionados às condições de produção dos materiais adsorventes.

3.2 Análise da estrutura cristalina e decomposição térmica dos adsorventes

Na Figura 2, são apresentadas as difratometria de raios-X para a casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e para o carvão ativado (CACO).

Figura 2 - Padrões de difração de raios-X para a casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e carvão ativado (CACO)



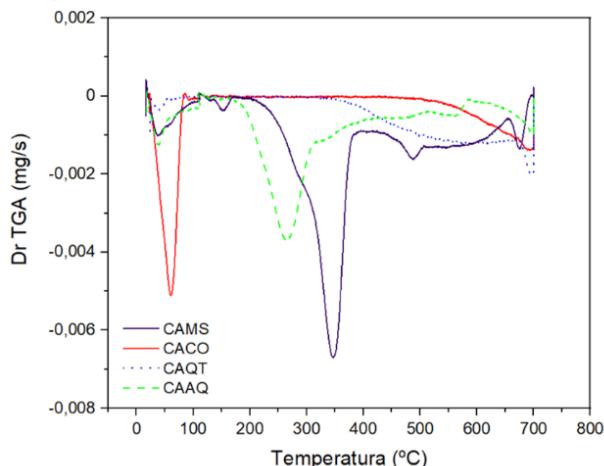
Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para os materiais produzidos, onde é possível verificar que a intensidade dos picos dos adsorventes diminui com a realização dos tratamentos químico e térmico. Essas supressões correspondem a diminuição da cristalinidade dos materiais, o que sugere a degradação da celulose. A celulose é um polímero complexo que consiste em regiões cristalinas e amorfas. A cristalinidade é definida como a porcentagem de regiões cristalinas em relação ao material total (BANSAL et al., 2010; RAHNAMA et al., 2013).

Segundo Alemdar e Sain (2008) as ligações de hidrogênio entre as moléculas de celulose são organizadas em um sistema regular, resultando em um sistema ordenado com propriedades de cristal. Neste sentido, tratamentos químicos e térmicos podem afetar a estrutura e a cristalinidade das fibras celulósicas, como é o caso do NaOH, responsável pela remoção de parte das hemiceluloses e da lignina, conforme pode ser observado na Figura 4, que representa a análise termogravimétrica realizada nos materiais. A redução da cristalinidade também pode ser atribuída à redução da força de algumas ligações de hidrogênio em regiões ordenadas que resultaram parcialmente na conversão para regiões desordenadas.

A análise termogravimétrica (TGA) realizada para os materiais produzidos e para o carvão comercial é apresentada na Figura 3, onde pode ser observado as curvas de perda de massa em função da variação de temperatura para a casca de acácia: moída (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e para o carvão comercial (CACO).

Figura 3 - DrTGA para a casca de acácia: moída (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e carvão comercial (CACO).



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da Figura 3, nota-se que a casca de acácia moída e seca apresenta pelo menos dois pontos bem definidos. A primeira perda de massa abaixo de 100 °C, deve-se a perda de água do material. O maior pico ocorreu em torno de 350 °C, que pode ser atribuído à degradação dos grupos com oxigênio da superfície do material como a celulose e hemicelulose. Os picos verificados acima de 400 °C, estão relacionados a grupos carboxílicos mais estáveis como as moléculas de lignina e requerem um maior intervalo de temperatura para a degradação (VASILE, 2009).

Ainda analisando a Figura 3, observa-se que a casca de acácia ativada quimicamente apresenta uma perda de massa abaixo dos 300 °C, o que sugere a decomposição das hemiceluloses que foram tornadas menos estáveis termicamente devido ao tratamento realizado, assim como resíduos de voláteis de hidróxido de sódio. Segundo Gassan e Bledzki (1999), o tratamento alcalino de fibras lignocelulósicas provoca uma remoção parcial da lignina e exerce maior efeito sobre a hemicelulose.

Quanto a casca de acácia ativada química e termicamente, observa-se uma maior estabilidade térmica em relação ao material precursor e perdas de massa mais discretas acima dos 350 °C, o que pode indicar a ação do tratamento realizado na degradação dos compostos voláteis presentes na casca de acácia e a consequente formação dos sítios ativos de adsorção no interior da estrutura do material. De acordo com Yang et al. (2007), a decomposição térmica de materiais lignocelulósicos apresenta picos de perda de massa para a hemicelulose (220 a 315 °C), para a celulose (315 a 400 °C) e para a lignina (100 e 900 °C). Estas faixas de temperatura estão de acordo com os picos observados para as amostras moída e tratada quimicamente. Já no carvão comercial, nota-se um pico bem definido a baixo dos 100 °C, atribuído a perda de água do material.

3.3 Análise dos ensaios de branqueamento do óleo de arroz

Após a obtenção dos materiais adsorventes, foram realizados os ensaios de branqueamento do óleo de arroz utilizando como adsorventes a casca de acácia: moída e seca (CAMS), ativada quimicamente (CAAQ), ativada química e termicamente (CAQT) e carvão comercial (CACO). Posteriormente, realizou-se a análise dos óleos branqueados quanto ao percentual de redução de peróxidos, acidez, carotenoides, γ -orizanol e cor. O resultado das análises dos ensaios de adsorção pode ser visualizado no Quadro 3.

Quadro 3 - Percentual de variação de compostos de oxidação, acidez, carotenoides e γ -orizanol do óleo de arroz branqueado com os materiais produzidos e com o carvão vegetal

Amostra	Peróxido (%)	Acidez (%)	Carotenoides (%)	γ -orizanol (%)
CAMS	-14,61 ± 0,19	-11,13 ± 0,013	-31,65 ± 1,037	-35,00 ± 0,007
CAAQ	-27,75 ± 0,22	-19,80 ± 0,011	-69,43 ± 0,814	-17,50 ± 0,035
CAQT	-43,04 ± 0,19	-17,10 ± 0,007	-57,94 ± 1,181	-47,53 ± 0,027
CACO	-30,27 ± 0,29	-8,35 ± 0,010	-43,64 ± 0,854	-3,29 ± 0,006

Fonte: Dados da pesquisa.

Observando o Quadro 3, percebe-se que todos os adsorventes produzidos foram capazes de adsorver os peróxidos, ácidos graxos livres, carotenoides e γ -orizanol presente no óleo de arroz neutralizado, resultando em um percentual de diminuição desses compostos. Analisando apenas os adsorventes produzidos quanto a redução do percentual de γ -orizanol, percebe-se que a casca de acácia ativada quimicamente obteve o menor percentual (17,5%), o que pode ser considerado um fator positivo quando comparado com os demais, uma vez que o óleo de arroz tem sua estabilidade aumentada devido à presença deste composto, que é um antioxidante presente somente neste óleo, ao qual também se atribuiu efeito hipocolesterolêmico (SEETHARAMAIAH; CHANDRASEKHARA, 1993).

Quanto aos carotenoides, observa-se que a casca de acácia ativada quimicamente foi responsável pela redução de 69,43% dos carotenoides presentes no óleo neutralizado, sendo o material com maior percentual de redução entre os utilizados. O valor encontrado é semelhante ao reportado por Strieder et al. (2015), que obteve um percentual de redução de 65% de carotenoides no óleo de arroz, utilizando como adsorvente blendas de terra e carvão ativado.

Com relação à redução da acidez, observar-se que a casca de acácia ativada quimicamente foi o material responsável pelo maior percentual de redução, demonstrando assim, que o adsorvente produzido adsorve parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo neutralizado. Os ácidos graxos livres presentes em concentrações elevadas no óleo, proporciona a ocorrência de uma série de reações, como a formação de sabores e odores desagradáveis. Assim, a redução da acidez indica uma melhor qualidade do óleo (ENGELMANN et al.,

2016)

Já para o índice de peróxido, o adsorvente que apresentou um maior percentual de redução foi a casca de acácia ativada química e termicamente, com um valor de 43,04%.

No entanto, o fato deste material ter apresentado um valor de redução maior que o da casca de acácia ativada quimicamente, pode ser explicado pela retira em excesso dos carotenoides por este adsorvente (69,43%), uma vez que este composto possui ação antioxidante, e sua ausência pode provocar a formação de produtos de oxidação (MONTE et al., 2015).

A medida de cor Lovibond do óleo de arroz branqueado com os diferentes materiais adsorventes, encontram-se no Quadro 4.

Quadro 4 - Medidas de cor lovibond em óleo de arroz branqueado com os adsorventes produzidos e o carvão comercial

Amostra	Vermelho	Amarelo	Azul	Neutro
CAMS	86	70	0	0
CAAQ	70	70	0	0
CAQT	72	70	0	0
CACO	73	70	0	0

Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo Menacho et al. (2007), os valores mais altos de leitura do parâmetro vermelho e amarelo, traduzem maiores concentrações de carotenoides. Destaca-se, que todos os adsorventes empregados na etapa do branqueamento reduziram a cor do óleo de arroz neutralizado, uma vez que não foi possível realizar a leitura deste, pois o óleo neutralizado apresentou-se com uma coloração muito escura, o que inviabilizou sua análise pelo equipamento utilizado. A retirada dos corantes dos óleos vegetais busca mais atender uma exigência dos consumidores, do que um requisito de qualidade, uma vez que os corantes naturais não são considerados prejudiciais, e sua retirada pode até implicar na diminuição das propriedades alimentícias e nutricionais.

4 Conclusão

Os resultados para as caracterizações físicas dos adsorventes produzidos mostraram concordância com a literatura. O diâmetro de partículas para a CAMS foi de 121,7 µm. Com a realização dos tratamentos químico e térmico esse valor foi reduzido, ficando 67,5 µm para a CAAT e 41,6 µm para a CAQT. A área superficial específica obtida para CAQT foi de 204,9 m²/g, com um volume total de poros de 0,09 c³/g, enquanto que o CACO apresentou um valor da área superficial específica de 592,8 m²/g, com um volume total de poros de 0,34 c³/g. O teor de carbono fixo aumentou de 9,89% da CAMS para 39,97% para CAQT.

Quanto à análise das fases cristalinas, ocorreu a diminuição da intensidade de cristalinidade da CAMS com os tratamentos realizados, que provocaram a hidrólise e degradação da celulose. O carvão produzido apresentou característica amorfa, porém com alguns picos indicando resquícios de alguma

substância cristalina. O TGA demonstrou que na CAAQ a solução alcalina provocou a degradação das hemiceluloses. Quanto na CAQT, observa-se que o tratamento químico tornou a hemicelulose menos estável termicamente devido ao tratamento realizado. Observa-se também que curvas muito similares para a perda de massa, sugerem resquícios de hidróxido de sódio no carvão.

No que se refere aos resultados para os ensaios de branqueamento do óleo de arroz, verificou-se que todos os adsorventes produzidos apresentaram índices de redução para o percentual de peróxidos, acidez, carotenoides, γ-orizanol e cor. A CAAQ foi o adsorvente que obteve o maior percentual de redução para carotenoides (69,43%) e acidez (19,80%), bem como obteve o melhor resultado para a redução da cor do óleo de arroz neutralizado. Destaca-se também, que dentre os adsorventes produzidos, a CAAQ foi a que apresentou a menor perda para o teor de γ-orizanol (17,5%). Quanto ao índice de peróxido, a CAQT foi a que obteve o maior percentual de redução dentre os adsorventes testados (43,04%). Ao comparar os resultados obtidos pelos adsorventes produzidos com o carvão comercial, verificou-se que este foi responsável pela redução de 30,27% do índice de peróxido, 8,35% do índice de acidez, 43,64% para o percentual de carotenoides e 3,29% para o teor de γ-orizanol.

Desta forma, pode-se afirmar que tanto a CAAQ quanto a CAQT apresentaram resultados satisfatórios ao serem empregados no processo de branqueamento do óleo de arroz, atingindo parâmetros de redução de peróxidos, acidez, carotenoides e cor melhores do que quando empregado o adsorvente comercial, o que demonstra, que os materiais produzidos têm potencial adsorvente.

Referências

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technol.*, 2008. doi: 10.1016/j.biortech.2007.04.029
- ANISUZZAMAN, S.M. et al. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. *J. King Saud University*, n.27, p.318-330. 2015. doi: 10.1016/j.jksus.2015.01.002
- BANSAL, P. et al. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. *Bioresource Technol.*, 2010. doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.068
- BRUSCATTO, M.H. et al. Caracterización del aceite de salvado de arroz. *Rev. Ciênc. Tecnol.*, n.18, p.28-32, 2012.
- CARRIER, M. et al. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource Technol.*, v.150, p.129-138, 2013. doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.134
- ENGELMANN, J.I. et al. Degumming and neutralization of rice bran oil. *J. Food Proc. Engineering*, 2016. doi: 10.1111/jfpe.12362
- FIGUEREDO, G.P.; PEREIRA, A.I.S.; SILVA, J.W. Clarificação de óleos vegetais com argilas esmectitas: uma revisão. *Acta Tecnol.*, v.9, n.2, p.63-68. 2004. doi: 10.35818/acta.v9i2.274
- FRANZ, M.; ARAFAT, H.A.; PINTO, N.G. Effect of chemical

- surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*, p.1807-1819, 1999. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00012-9
- GASSAN J.; BLEDZKI A. K. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. p. 221-274. 1999. doi: 10.1016/S0079-6700(98)00018-5
- HAIMOURS, N.M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Wasman Waste Management*, v.26, p.651-660, 2006. doi: 10.1016 / j.wasman.2005.08.004
- LAM. P. S. et al. Effect of particle size and shape on physical properties of biomass grinds. In: ASABE, 2008. doi: 10.13031 / 2013.24879
- LINHARES, F.A.; MARCÍLIO, N.R.; MELO, P.J.; Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scie. Industria*, v.4, n.2. p.74-79. 2016. doi: 10.18226/23185279.v4iss2p74
- LOFFREDO, R. et al. Rendimento e qualidade do carvão produzido pela carbonização em um novo forno metálico. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENGENHARIA. Curitiba. 2010.
- MAIA, B.G.O.; SOUZA, O.; MARANGONI, C. Production and Characterization of Fuel Briquettes from Banana Leaves Waste. *Chemical Engineering Transactions*. 2014. doi: 10.3303 / CET1437074
- MAULINA, S.; IRIANSYAH. M. Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. doi: 10.1088 / 1757-899X / 309/1/012072
- MONTE, M.L. et al. Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2015. doi: 10.1002/ejlt.201400223
- PATRICIO, J.S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. *Cerâmica*, v. 60, p.171-178, 2014. doi: 10.1590/S0366-69132014000200002
- PAVLOVIC, D.M. et al. Eggshell as a New Biosorbent for the Removal of Pharmaceuticals From Aqueous Solutions. *Clean Soil Air Water*. 2017. doi: 10.1002/clen.201700082
- RAHNAMA, N. et al. Effect of Alkali Pretreatment of Rice Straw on Cellulase and Xylanase Production by Local *Trichoderma harzianum* SNRS3 under Solid State Fermentation. *BioResources*. v.8, n.2, p.2881-2896, 2013. doi: 10.15376 / biores.8.2.2881-2896
- ROSALES, E. et al. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. *Proc. Safety Environ. Protection*, p.61-71. 2016. doi: 10.1016 / j.psep.2016.03.006
- SANTOS, F.A.; FRANKENBERG, C.L.C.; PIRES, M.J.R. Materiais biossorventes e seus requisitos de Conformidades para tratamento de efluentes industriais. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2018.
- SEETHARAMAIAH, G. S.; CHANDRASEKHARA, N. Comparative hypocholesterolemic activities of oryzanol, curcumin and ferulic acids in rats. *J. Food Scie. Technol.*, 1993.
- SILVA, B. et al. Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to comercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water. *Separation and Purification Technology*. 2019. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116139
- SILVA, E.O. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. *Int. J. Environ. Scie. Technol.*, 2020. doi: 10.1007 / s13762-020-02718-9
- STRIEDER, M.M. et al. Otimização de branqueamento de óleo de farelo de arroz com blendas de adsorventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2015.
- TAVARES, M.A.M. A expressiva quebra nas safras nacional e regional de arroz exige reflexões, decisões e mudanças. *Planeta arroz*. 2019.
- VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta*, v.520 p.1-19, 2011. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, p.1781-1788. 2007. doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013