

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO

**Clarificação de Óleo de Milho em Coluna de Leito Fixo:Um
Estudo sobre a Viabilidade Técnica do Processamento em Modo
Contínuo**

Mayra Gomes Nicolau de Freitas

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

**CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE MILHO EM COLUNA DE LEITO FIXO: UM
ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA DO PROCESSAMENTO EM MODO
CONTÍNUO**

MAYRA GOMES NICOLAU DE FREITAS

Sob a Orientação do Professor
Luiz Augusto da Cruz Meleiro

e Co-orientação da Professora
Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ
Julho de 2012

665.35

F866c

T

Freitas, Mayra Gomes Nicolau de, 1986-
Clarificação de óleo de milho em coluna
de leito fixo: um estudo sobre a
viabilidade técnica do processamento em
modo contínuo / Mayra Gomes Nicolau de
Freitas. - 2012.
65 f.: il.

Orientador: Luiz Augusto da Cruz
Meleiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Bibliografia: f. 53-56.

1. Óleo de milho - Processamento -
Teses. 2. Óleo de milho - Branqueamento -
Teses. 3. Óleo de milho - Teses. I.
Meleiro, Luiz Augusto da Cruz, 1965- II.
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

MAYRA GOMES NICOLAU DE FREITAS

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: ____/____/____

Luiz Augusto da Cruz Meleiro. Prof. D.Sc. DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Edwin Elard Garcia Rojas. Prof. D.Sc. UFF
(Membro Titular)

Mônica Marques Pagani. Prof. D.Sc. Embrapa Agroindústria de Alimentos
(Membro Titular)

AGRADECIMENTOS

A todos que acreditaram na minha capacidade para a realização deste trabalho; isto inclui o número UM da lista, nosso criador, que não escolhe os mais capacitados, capacita os escolhidos. Nada seria possível sem essa força que torna qualquer coisa factível e qualquer barreira insuperável um obstáculo à toa.

Aos meus pais Mara e Jorge, a quem devo imensa gratidão por terem me proporcionado além dessa existência, incentivo e apoio incessantes.

Ao meu marido Renan, por todo amor, compreensão e carinho. Por ter sido um companheiro incansável nesta dura missão que foi a pós-graduação.

Às minhas irmãs Naiara e Nayra e ao meu irmão Matheus, os quais tenho a alegria de chamar assim, agradeço muito pelo amor, pela paciência e compreensão comigo sempre e sempre.

Aos meus padrinhos (Izabel e Ronaldo), e a todos os tios, tias, primos, primas, enfim a todos os meus familiares por todo apoio.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, meu orientador desde a graduação, e a Prof. Dra Marisa Fernandes Mendes, minha professora de Fenômenos de Transporte Experimental. Primeiramente, obrigada por acreditar em mim. Tenham a certeza, que ao longo desses dois anos foram mais que orientadores, foram grandes amigos que me ajudaram a superar diversas dificuldades e, com seus conselhos e conversas, me proporcionaram um grande crescimento pessoal e profissional.

À Prof. Dra Cristiane Hess de Azevedo Meleiro, que desde a graduação se revelou muito mais que uma professora, mas uma grande amiga. Obrigada pela oportunidade de aprender com você, Cris. Ser sua aluna foi um privilégio, muito do que você ensinou, vou levar para minha vida.

A meus colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis e de todos os demais laboratórios dos Departamentos de Engenharia Química e de Ciência e Tecnologia de Alimentos, obrigada pela ajuda de todos vocês.

À Laís Alves, minha colega de projeto, aos técnicos da UFRRJ, Eduardo Cunha Paraíso, Guilherme Sá e Juarez Vicente. Muito obrigada pela ajuda incansável de vocês, pelo apoio, pela torcida e, principalmente, pela amizade.

Aos meus colegas da turma 2004-II, do curso de Engenharia de Alimentos, da turma do mestrado e do alojamento feminino F1-24 da UFRRJ, em especial à Alessandra Magalhães, Aline Vieira, Aline Martins, Ana Paula Souza, Bruna Oliveira, Flávia Monteiro, Maria Dutra, Maysa Arêas e Nayane Soares.

RESUMO

Freitas, Mayra Gomes Nicolau de. **Clarificação de óleo de milho em coluna de leito fixo usando sabugo de milho como adsorvente**. 2012. 61 p Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Engenharia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

A clarificação é uma das etapas mais importantes no processamento de óleos vegetais. Esta etapa geralmente é conduzida em um processo descontínuo através da adsorção dos pigmentos que conferem cor aos óleos em argilas adequadas para este fim. Nesta etapa, a indústria de alimentos faz uso de grandes quantidades de argilas importadas que, por serem de difícil recuperação, encarecem o processo e geram grande quantidade de resíduo industrial. Devido a isso, este trabalho propõe um estudo da viabilidade de uma mudança nesse processo, quanto ao modo de operação, e ao adsorvente utilizado na clarificação do óleo de milho. Ensaio de clarificação foram conduzidos em modo contínuo e como adsorvente, a proposta foi de utilizar o sabugo de milho. Tal material é descrito na literatura como de considerável poder adsorvente, faz parte da cadeia de produção do óleo de milho, e a escolha do mesmo, oferece a vantagem da reutilização de um resíduo agroindustrial. O processo de clarificação conduzido em modo contínuo foi realizado em uma coluna de leito fixo de 0,5 m de altura e 0,0508 m de diâmetro, acoplada à uma bomba dosadora e manômetros na entrada e na saída da coluna, para o acompanhamento da perda de carga causada pelo recheio. O óleo de milho cru foi bombeado através do topo da coluna preenchida com leitos, constituídos de sabugo de milho triturado, argila comercial, e uma mistura dos dois. As amostras de óleo clarificado foram coletadas no fundo da coluna. O processo teve seu desempenho avaliado com o monitoramento da despigmentação do óleo cru, feito através de medidas da absorvância do óleo em faixa de comprimento de onda pré-determinada, e do monitoramento do índice de acidez livre das amostras. Os resultados obtidos permitem afirmar que o sabugo apresentou poder clarificante comparável ao das terras clarificantes; e poder neutralizante, capaz de reduzir a acidez livre das amostras em cerca de 30% no processo contínuo, sem a adição de álcali.

Palavras-chave: Adsorção. Branqueamento. Óleo vegetal.

ABSTRACT

FREITAS, Mayra Gomes Nicolau de. **Bleaching corn oil in a fixed-bed column using agricultural waste as an adsorbent.** 2012. 61 p. Dissertation (Master Science in Food Science and Technology, Food Engineer). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Bleaching is one of the most important stages in the processing of vegetable oils. This processing step is currently carried out in discontinuous mode through adsorption of the oil pigments on appropriate bleaching clays. Brazilian food companies employ large amounts of imported clays that are difficult to regenerate, increase the bleaching costs, and generate a great quantity of industrial waste. This work proposes changes in the operation mode and in the adsorbent for the bleaching process. With this purpose, a column packed with trituated corncob operated in continuous mode was used for bleaching corn oil. Corncob was proposed as an alternative adsorbent because it is described in the literature as a material with great adsorption power, besides it is part of the corn oil production chain. Bleaching process was carried out in continuous mode in a packed-bed column with 0,5m length and 0,0508m diameter. The proposed process led to clarification levels comparable to those using industrial bleaching clays, while decreasing around 30% the oil's acidity without alkali addition.

Keywords: Bleaching. Adsorption. Vegetable Oil.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção brasileira de óleo vegetais (2006/2007).	5
Tabela 2 - Composição do milho (base seca).	5
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas do óleo de milho.	6
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de milho.	7
Tabela 5 - Classificação de um poro de acordo com sua extensão interna.	18
Tabela 6 - Argila ativada para purificação de óleos e gorduras (SUPREME B81).	27
Tabela 7 - Composição do sabugo de milho.	28
Tabela 8 - Análises e metodologias para a caracterização do óleo de milho.	28
Tabela 9 - Análise granulométrica do sabugo de milho após a primeira moagem.	30
Tabela 10 - Análise granulométrica do sabugo de milho após a segunda moagem.	31
Tabela 11 - Configurações do leito adsorvente.	32
Tabela 12 - Índices de identidade e qualidade (média em triplicata).	35
Tabela 13 - Propriedades físicas dos materiais adsorventes.	39
Tabela 14 - Análise de variância do monitoramento do índice de acidez livre das amostras.	51
Tabela 15 - Análise de variância da eficiência de clarificação do óleo.	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula molecular do β -zeacaroteno.	8
Figura 2- Fórmula molecular do β -caroteno.	8
Figura 3 - Fórmula molecular do α -caroteno.	8
Figura 4 - Fórmula molecular da β -criptoxantina.	8
Figura 5 - Fórmula molecular da zeaxantina.	8
Figura 6 - Fórmula molecular da luteína.	8
Figura 7 - Métodos de refino do óleo de milho (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).	13
Figura 8 - Esquema de clarificação do óleo clarificado.	15
Figura 9 - Ilustração de exemplos dos seis tipos de isotermas de adsorção, mostrando a quantidade de gás adsorvida versus a pressão relativa. Fonte: Gregg e Sing (1982).	21
Figura 10 - Foto do aparato experimental: (1) Entrada do óleo bruto pelo topo da coluna; (2) Bomba dosadora; (3) Coleta das amostras no fundo da coluna; (4) Manômetro para tomada de pressão	32
Figura 11 - Esquema geral dos ensaios de clarificação 1 e 2.	33
Figura 12- Esquema geral dos ensaios de clarificação 3-5.	33
Figura 13 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 1.	36
Figura 14 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 2.	36
Figura 15 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 3.	37
Figura 16 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 4.	37
Figura 17 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 5	38
Figura 18 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 à 77K obtida para terra clarificante.	40
Figura 19 - Foto micrografia do sabugo de milho antes e após o processo de clarificação.	40
Figura 20 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 à 77K obtida para o sabugo de milho.	41
Figura 21 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 1 através dos comprimentos de onda analisados. Leito com três camadas de terra clarificante.	42
Figura 22 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 1.	43
Figura 23 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação. Leitura realizada no comprimento onda de 450 nm.	44
Figura 24 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 2, leitura realizada no comprimento de onda de 450 nm. Leito com uma camada de terra clarificante.	45
Figura 25 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 2.	46
Figura 26 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 3, leitura realizada no comprimento de onda de 450 nm.	46
Figura 27 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 3.	47
Figura 28 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 4, leitura realizada no comprimento de onda analisado de 450 nm. Leito com uma camada de sabugo com granulometria mista.	48
Figura 29 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 5, leitura realizada no comprimento de onda 450 nm. Leito com uma camada de sabugo com granulometria fina.	48
Figura 30 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 4.	49
Figura 31 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 5.	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO DE LITERATURA	3
3.1 Óleos Vegetais	3
3.1.1 Composição e estrutura	3
3.1.2 Alterações mais comuns em óleos vegetais	4
3.2 Consumo e Produção de Óleos Vegetais	4
3.3 Óleo de Milho	5
3.3.1 Composição do óleo de milho	6
3.4 Carotenoides	7
3.4.1 Solubilidade	9
3.4.2 Absorção de luz	9
3.4.3 Adsorção e propriedades de partição	10
3.4.4 Isomerização e oxidação	10
3.4.5 Reações químicas dos grupos funcionais	11
3.4.6 Propriedades biológicas dos carotenoides e suas aplicações	11
3.5 Refino do Óleo de Milho	12
3.5.1 Degomagem	13
3.5.2 Desacidificação (Neutralização)	14
3.5.3 Branqueamento ou Clarificação	14
3.5.4 Invernização (Winterização)	16
3.5.5 Desodorização	16
3.6 Adsorção	16
3.7 Propriedades e Variáveis do Processo de Adsorção	17
3.8 Tipos de Adsorção	18
3.8.1 Adsorção química	18
3.8.2 Adsorção física	18
3.9 Adsorventes	18
3.10 Isotermas de Adsorção	21
3.11 Métodos para Determinação de Propriedades dos Adsorventes	22
3.11.1 Método de BET	22
3.11.2 O método <i>t</i> -plot	23
3.12 Aplicação da Adsorção ao Refino de Óleos	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Materiais	27
4.2 Caracterização do Óleo de Milho	28
<i>Determinação do Índice de Peróxidos</i>	28
<i>Determinação de Ácidos Graxos Livres</i>	29
<i>Determinação do Índice de Iodo</i>	29
4.3 Preparo dos Materiais Adsorventes	30
4.4 Procedimento Experimental – Ensaio de Clarificação	31
4.4.1 Avaliação da eficiência de despigmentação do óleo de milho	34
4.5 Caracterização das propriedades de adsorção dos materiais	34

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Caracterização do Óleo de Milho	35
5.2 Propriedades Físicas dos Materiais Adsorventes	39
5.3 Determinação da Eficiência da Clarificação	41
5.4 Análise Estatística	51
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	52
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO

As primeiras referências que relatam o uso de óleos vegetais no Brasil datam da década de 1920 (ÓLEOS VEGETAIS, 2012). Atualmente o país é líder na exportação de sementes oleaginosas e ocupa a segunda posição, entre os maiores produtores do mundo. Na produção de óleos vegetais, o Brasil ocupa a sétima colocação no cenário mundial, e é o sexto maior exportador (USDA, 2012). Apesar de o milho ocupar a segunda posição dentre os cereais mais produzidos mundialmente, as estatísticas de produção de óleos vegetais não fazem menção ao óleo de milho. Tal fato se explica pelo destino dado ao cultivo deste grão, que é feito pelo seu teor de amido e proteína, não pelo seu conteúdo em óleo (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

Apesar da pouca quantidade, o grão de milho contém um óleo riquíssimo em termos de qualidade nutricional e tecnológica, devido à sua composição em ácidos graxos e alto teor de antioxidantes. Dentre os antioxidantes encontrados no óleo de milho estão presentes os carotenoides, que são corantes naturais e muito conhecidos por seu alto valor biológico.

Ao longo dos anos, as técnicas de melhoramento da qualidade dos óleos vegetais, conhecidas como etapas de refino foram sendo estudadas e aperfeiçoadas, como ocorre até os dias atuais. Assim, todo óleo bruto, antes de ser disponibilizado ao consumidor, é refinado, atravessando as seguintes etapas: degomagem, neutralização, branqueamento ou clarificação, invernização e desodorização.

Para suprir a demanda do consumidor que está habituado a consumir óleos e gorduras quase incolores, a indústria alimentícia realiza a remoção dos pigmentos naturais dos óleos vegetais com terras clarificantes durante o refino, em uma etapa conhecida como clarificação. Este processo de adsorção, além de ser realizado em modo descontínuo, apresenta ainda os inconvenientes do alto custo das terras clarificantes e da complexidade de sua regeneração, fato que contribui para a geração de um resíduo industrial volumoso e de difícil tratamento.

Na etapa de clarificação, além de pigmentos, são removidos metais e sabões, dentre outros compostos que contribuem para a oxidação do óleo. Esta etapa em especial, envolve a aplicação de elevadas temperaturas, já que isto favorece o processo de adsorção.

Para tentar solucionar a problemática acerca do uso das terras clarificantes, estudos vêm sendo conduzidos visando à substituição total ou parcial destes materiais por adsorventes naturais.

Diante de todas as questões acima citadas, essa dissertação tem por objetivo o estudo da viabilidade técnica de realizar o processo de clarificação do óleo de milho, em modo contínuo, usando uma coluna de adsorção. Além disso, deseja-se investigar a possibilidade de substituir o uso da terra clarificante pelo sabugo de milho, reaproveitando esse resíduo da agroindústria, transformando-o em uma matéria-prima enriquecida para uso em rações animais.

Para maior clareza, esta dissertação apresenta, no Capítulo 2, os objetivos gerais e específicos deste trabalho, no Capítulo 3, uma extensa revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados neste estudo, com ênfase no processo de adsorção. Todos os materiais e métodos empregados e o procedimento experimental adotado são descritos, em detalhes, no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais e as conclusões e sugestões para trabalhos futuros estão descritos no Capítulo 6.

2 OBJETIVOS

Este trabalho pretende contribuir para os estudos de refino de óleos vegetais e uso de adsorventes alternativos para clarificação de óleos vegetais.

Como objetivos específicos têm-se:

- ✓ A clarificação do óleo de milho em coluna de leito fixo operando em modo contínuo;
- ✓ A construção do aparato experimental para clarificação do óleo de milho;
- ✓ A avaliação de diferentes configurações do leito adsorvente e seus efeitos sobre a eficiência de clarificação do óleo de milho bem como sobre as condições operacionais do processo, estudando a viabilidade técnica da mudança de operação do processo de batelada para contínuo e
- ✓ A avaliação da possibilidade do uso do sabugo de milho triturado em substituição total ou parcial das terras clarificantes.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Óleos Vegetais

Ésteres de glicerol de ácidos graxos, que perfazem 99% dos lipídios de origem vegetal e animal, são tradicionalmente chamados óleos e gorduras. Essa distinção, baseada somente na solubilidade do material a temperatura ambiente, é de pouca importância prática e os dois termos são frequentemente usados para um e para outro (NAWAR, 1996).

Os óleos e gorduras são as principais fontes de lipídios que se encontram nos alimentos contribuindo com a textura e em geral com as propriedades sensoriais dos alimentos. As principais fontes são os tecidos animais e as sementes oleaginosas, já que as frutas e as hortaliças apresentam normalmente concentrações muito baixas, com algumas exceções como abacate, as azeitonas e alguns tipos de nozes (DERGAL, 2007).

O Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais (BRASIL, 2006), define como óleo vegetal comestível, o produto alimentício constituído principalmente por triacilgliceróis de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal, refinado mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Poderão conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo vegetal.

3.1.1 Composição e estrutura

Como dito anteriormente as gorduras e óleos constituem os lipídios mais abundantes no estudo dos alimentos, ambos são compostos por praticamente 100% de triacilgliceróis, que por sua vez são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Conseqüentemente, estes ácidos representam um alto percentual da composição dos triacilgliceróis e das gorduras e dos óleos. As diferenças de estabilidade (por exemplo, tendência a oxidação), o comportamento, a plasticidade, o estado físico, o padrão de cristalização, o índice de iodo, a temperatura de solidificação, etc. das gorduras e dos óleos se devem fundamentalmente a presença e a concentração dos ácidos graxos que os constituem (DERGAL, 2007).

Os ácidos graxos livres, componentes naturais das gorduras, ocorrem em quantidades geralmente pequenas. No entanto, desempenham papel importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e dos não-glicerídeos, chegando a representar até 96% do peso total dessas moléculas (MORETTO; FETT, 1998).

As diferenças entre os ácidos graxos se devem basicamente ao comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e pelo número e posição das duplas ligações. Os ácidos graxos saturados são constituídos principalmente por ácidos de 4-20 átomos de carbono, sua temperatura ou ponto de fusão aumenta com seu peso molecular ou tamanho da molécula; assim os de C₄ - C₈ são líquidos a 25°C, enquanto que os de C₁₀ em diante são sólidos e sua solubilidade em água é inversamente proporcional ao peso molecular. Os ácidos graxos insaturados são mais abundantes em óleos vegetais, sua temperatura de fusão diminui com o aumento das duplas ligações e é sempre menor que a dos saturados para uma mesma cadeia longitudinal. A maioria dos ácidos graxos monoinsaturados apresenta duplas ligações entre os carbonos 9 e 10. Por sua vez, na forma natural, os poliinsaturados têm duas ligações não conjugadas separadas por um grupo metileno (DERGAL, 2007). Os ácidos graxos podem ocorrer na natureza como substâncias livres e esterificadas, tendo esta última maior ocorrência. As moléculas de ácidos graxos são frequentemente encontradas na configuração espacial do tipo *cis*, podendo ser convertida à *trans* por conseqüência de processamento ou deterioração (MORETTO; FETT, 1998).

Os ácidos graxos saturados apresentam um aspecto muito importante que é a sua relação com a saúde do indivíduo, se considera que um consumo excessivo pode ser a causa de problemas de arteriosclerose, por isso se recomenda que não representem mais que 10% da ingestão calórica da dieta (DERGAL, 2007).

Parte da composição de óleos e gorduras, os não-glicerídeos são encontrados nos óleos vegetais brutos e refinados, nos percentuais de 5 e 2%, respectivamente. Os componentes não removidos completamente na refinação podem afetar as características de óleos e gorduras devido a alguma propriedade peculiar. Dentre os principais compostos não-glicerídeos de ocorrência em óleos e gorduras encontram-se os fosfatídeos; os esteróis; as ceras; os hidrocarbonetos incolores; os carotenoides; a clorofila; compostos odoríferos e as vitaminas lipossolúveis (MORETTO; FETT, 1998).

3.1.2 Alterações mais comuns em óleos vegetais

Os ácidos graxos saturados são mais estáveis aos diversos mecanismos oxidativos de deterioração quando comparados aos insaturados; no entanto em condições de temperatura muito alta (mais de 200°C), como chega a ocorrer na fritura, e em presença de oxigênio, podem sofrer reações de oxidação (DERGAL, 2007).

O fenômeno mais impactante sobre as características de qualidade de óleos e gorduras é o da rancidez, tipo de deterioração sensorialmente detectável, que tem como consequências: a deterioração do sabor e odor e o aparecimento do ranço; depreciação do produto resultando na perda de seu valor comercial; redução do valor nutritivo dos produtos devido à modificação das vitaminas com perda da cor e valor nutricional (MORETTO; FETT, 1998).

A rancidez se dá de duas diferentes formas. Uma delas é a rancidez hidrolítica, que ocorre por via enzimática com a hidrólise dos óleos e gorduras com produção de ácidos graxos livres, devido à ação de enzimas lipases presentes nas sementes oleaginosas ou lipases de origem microbiana. A rancidez hidrolítica acontece, também, de forma não enzimática, em processos de aquecimento nos quais a hidrólise se dá a altas temperaturas produzindo ácidos graxos livres. Devido à presença de insaturações, os ácidos graxos insaturados têm uma grande reatividade química já que estão propensos a transformações químicas e de isomerização, por isso outra forma de ocorrência de rancidez é a oxidativa, chamada de autooxidação, que está diretamente relacionada com ácidos graxos insaturados, tratando-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações. A reatividade aumenta com o número de insaturações da cadeia. A reação produz peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez, produzem compostos voláteis, aldeídos e cetonas que dão cor e ranço ao alimento (MORETTO; FETT, 1998; DERGAL, 2007).

No período de estocagem, sobretudo quando esta ocorre a temperaturas mais elevadas, os óleos e gorduras podem sofrer alterações de odor e sabor que os tornam inaptos para o consumo sem, contudo serem nocivos à saúde do consumidor. A matéria gordurosa absorve do meio ambiente, substâncias odoríferas e sápidas (ex. peixe, frutas, cebola, sabão, querosene, material de embalagem, etc.) (MORETTO; FETT, 1998).

O tratamento térmico pode provocar a polimerização térmica, que ocorre por ocasião do aquecimento prolongado da matéria gordurosa em presença de oxigênio, processando-se nas duplas ligações, formando produtos mais saturados e de estrutura cúbica (MORETTO; FETT, 1998).

3.2 Consumo e Produção de Óleos Vegetais

O consumo de óleos vegetais tem aumentado em todo o mundo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Embora tenham algumas especificidades no que se refere às

características químicas, os óleos vegetais concorrem entre si. A maioria desses óleos são utilizados em processos industriais e na alimentação humana e animal. Em função do aumento do consumo, a produção, que pode ser obtida através de várias espécies vegetais, também tem se elevado (NUNES, 2007). A Tabela 1 mostra a produção brasileira de óleos vegetais no ano de 2007.

Tabela 1 - Produção brasileira de óleo vegetais (2006/2007).

Fonte Oleaginosa	Produção em mil toneladas
Soja	5.540
Algodão	300
Palma	110
Girassol	31
Amendoim	24
Palmiste	15
Total	5.930

Fonte original: USDA, 2007. Extraída e adaptada de Nunes (2007).

3.3 Óleo de Milho

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, totalizando 53,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010. A primeira ideia é o cultivo do grão para atender ao consumo na mesa dos brasileiros, mas essa é a menor parte da produção. O principal destino da safra são as indústrias de rações para animais (BRASIL, 2012).

A produção de milho no Brasil, juntamente com a soja, contribui com cerca de 80% da produção de grãos no Brasil. A diferença entre as duas culturas está no fato de que a soja tem liquidez imediata, devido ao fato de ser uma "commodity" no mercado internacional, enquanto que o milho tem sua produção voltada para abastecimento interno. Apesar disto, o milho tem evoluído como cultura comercial apresentando, nos últimos vinte e oito anos, taxas de crescimento da produção de 3,0% ao ano e da área cultivada de 0,4% ao ano (EMBRAPA, 2012).

As estatísticas atuais sobre a produção mundial de óleos vegetais não fazem menção à produção de óleo de milho, no entanto, há cerca de 20 anos, o óleo de milho ocupava o 9º lugar dentre os óleos vegetais mais produzidos no mundo (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012). Segundo o jornal Gazeta Mercantil, em 2007 a produção de óleo de milho foi de 85 mil toneladas, o que faria do óleo de milho o 4º mais produzido dentre os óleos citados, de acordo com a Tabela 1. Ainda segundo o informativo, 65% da produção, cerca de 55,2 mil toneladas foram exportadas para a Europa, principal consumidor desse óleo.

Apesar do grandioso papel econômico que este grão desempenha, uma vez que se constitui numa matéria básica de inestimável valor para uma expressiva série de produtos industrializados, devido a sua composição, a exploração do milho como uma espécie oleaginosa é relativamente baixa. A Tabela 2 mostra a composição do milho em base seca.

Tabela 2 - Composição do milho (base seca).

Componente	Média (%)	Varição (%)
Amido	71,3	64-78
Proteína	9,91	8-14
Gordura	4,45	3,1-5,7
Fibra	2,66	1,8-3,5
Cinzas	1,42	1,1-3,9

Fonte original: Liebenow (1986). Extraído de ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS (2012).

. O grão do milho contém entre 3,1 – 5,7% da massa em óleo, dos quais 83% encontram-se concentrados no gérmen (embrião), que representa 9% do grão. O restante do óleo está distribuído no endosperma (15%), farelo (1,3%) e extremidade (0,7%). Então para facilitar a extração do óleo, o gérmen deve ser separado do grão (HUI, 1996).

Haja vista o baixo teor de gordura no grão, o milho não é cultivado pelo seu conteúdo em óleo. As quantidades de amido e proteína presentes no grão é que justificam seu cultivo e toda a importância dada a ele. Contudo, o destaque dado ao óleo de milho, e a motivação para sua produção advém da riqueza de sua composição (SILVA, *et al.*, 2006).

3.3.1 Composição do óleo de milho

De acordo com a ANVISA (BRASIL, 1999), óleo de milho é definido como o óleo comestível obtido do germe de *Zea mays* através de processos tecnológicos adequados. Dependendo do processamento a qual foi submetido, pode ser classificado como:

- Óleo de milho bruto: óleo obtido pelo processo de extração;
- Óleo de milho semi-refinado: óleo obtido pelos processos de extração e neutralização e
- Óleo de milho refinado: óleo obtido pelos processos de extração após sofrer todas as etapas de refino.

O milho traz em sua composição vitaminas A e do complexo B, proteínas, gorduras, carboidratos, cálcio, ferro, fósforo e amido, além de ser rico em fibras. Cada 100 gramas do alimento tem cerca de 360 Kcal, sendo 70% de glicídios, 10% de protídeos e 4,5% de lipídios (SILVA *et al.*, 2006).

Na Tabela 3 são apresentadas as características físicas e químicas do óleo de milho. Os valores apresentados nesta tabela são aqueles preconizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, para caracterização do óleo de milho. Na tabela são mostradas as faixas aceitáveis para a densidade relativa, índices de refração, saponificação e iodo, e os valores máximos permitidos, para a matéria insaponificável, acidez, e índice de peróxidos.

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas do óleo de milho.

Propriedades	Valores
	0,917- 0,925 (20°C/20°C)
Densidade relativa	
	0,914 - 0,922 (25°C/25°C)
Índice de refração (n_D^{40})	1,465 - 1,468
Índice de saponificação	187-195
Índice de iodo (Wijs)	103 – 128
Matéria insaponificável, g/100g	máximo 2,8.
Acidez, g de ácido oléico/100g	
óleo refinado	máximo 0,3.
óleo semi-refinado	máximo 0,5.
Óleo bruto	máximo 6,0.
Índice de peróxido, meq/kg	máximo 10.

Fonte: ANVISA (1999).

Na Tabela 4 é mostrada a composição em ácidos graxos do óleo de milho, também de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de milho.

Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g
C < 14	-	< 0,3
C 14:0	Mirístico	< 0,1
C 16:0	Palmítico	9,0 - 14,0
C16:1	Palmitoléico	< 0,5
C18:0	Esteárico	0,5-4,0
C18:1	Oléico	24,0-42,0
C18:2	Linoléico	34,0-62,0
C18:3	Linolênico	< 2,0
C20:0	Araquídico	< 1,0
C20:1	Eicosenóico	<0,5
C22:0	Behênico	<0,5
C24:0	Lignocérico	<0,5

Fonte: ANVISA (1999).

Segundo a

Na Tabela 4 é mostrada a composição em ácidos graxos do óleo de milho, também de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Tabela 4 os principais ácidos graxos que compõe o óleo de milho são: linoléico (34,0-62,0%); oléico (24,0-42,0%) e palmítico (9,0-14,0%). O óleo de milho é considerado uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais. Sua alta estabilidade oxidativa para várias aplicações (incluindo fritura), apesar de seu alto nível de insaturações, é parcialmente atribuída ao fato dos ácidos graxos insaturados ocuparem a posição dois, estando protegidos de reações tipo oxidação. Por outro lado, cerca de 3% da composição do óleo de milho constitui-se de tocoferóis, esteróis e carotenoides, antioxidantes naturais, que além de desempenhar papel importante na estabilidade do óleo, conferem ao mesmo maior valor nutricional (GUNGSTONE, 1994; HUI; 1996; MORETTO; FETT, 1998).

A coloração escura presente no óleo de milho deve-se principalmente à presença de carotenoides em sua composição. Tais compostos, dentre outros, são removidos no processo de refino, o qual tem o objetivo de aprimorar a qualidade dos óleos vegetais. Devido a sua importância nutricional e tecnológica os carotenoides serão estudados nas seções subseqüentes desta dissertação.

3.4 Carotenoides

Os carotenoides são compostos notáveis por possuírem ampla distribuição na natureza, estruturas químicas diversas e funções variadas. Embora sejam micronutrientes, presentes em níveis muito baixos (microgramas por grama), os carotenoides estão entre os constituintes alimentícios mais importantes. São pigmentos naturais responsáveis pelas cores de amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas, hortaliças, gema de ovo, crustáceos cozidos e alguns peixes. São também substâncias bioativas, com efeitos benéficos a saúde, e alguns deles apresentam atividade pró-vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Os carotenoides encontrados comumente em alimentos são tetraterpenóides (C₄₀) constituídos de oito unidades de isoprenóides (C₅), arranjados de maneira que a sequência é invertida a partir do centro da cadeia. O esqueleto básico linear e simétrico que pode ser ciclizado em uma ou nas duas terminações, tem grupos metila laterais separados por seis átomos de carbono no centro e cinco átomos em todas as outras posições. A ciclização e outras modificações, como a hidrogenação, desidrogenação, migração da ligação dupla, encurtamento ou extensão da cadeia, rearranjo, isomerização, introdução de funções oxigenadas, ou qualquer combinação desses processos, resulta na grande quantidade das estruturas existentes (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Estruturalmente, os carotenoides dividem-se em dois grupos: carotenos e xantofilas. Os carotenos são hidrocarbonetos formados apenas de carbono e hidrogênio. As xantofilas contêm oxigênio em sua estrutura. Os carotenos predominam nas poucas raízes carotenogênicas (p.ex.: cenoura, batata doce), enquanto as xantofilas predominam em grãos (p.ex.: milho) (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). Na natureza, os carotenoides existem, principalmente, na forma mais estável, o isômero *trans*, mas a forma *cis* também ocorre. As estruturas de carotenos (Figura 1-3) e xantofilas (Figuras 4-6) são mostradas abaixo:

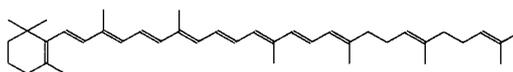


Figura 1- Fórmula molecular do β-zeaxaroteno.

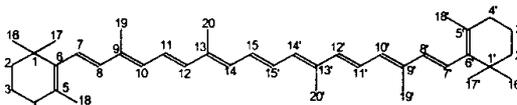


Figura 2- Fórmula molecular do β-caroteno.

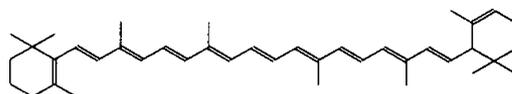


Figura 3 - Fórmula molecular do α-caroteno.

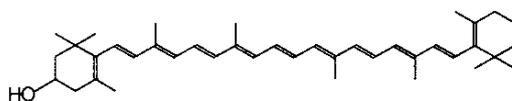


Figura 4 - Fórmula molecular da β-criptoxantina.

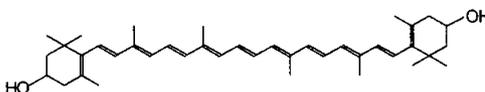


Figura 5 - Fórmula molecular da zeaxantina.

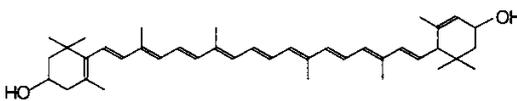


Figura 6 - Fórmula molecular da luteína.

Devido à capacidade das plantas de sintetizarem carotenoides, a composição em carotenoides dos vegetais de consumo alimentício é enriquecida pela presença de pequenos

traços de precursores biossintéticos, à parte dos derivados dos componentes principais (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

A composição em carotenoides dos alimentos é afetada por fatores como cultivar e variedade; a parte do vegetal consumido; o estágio de maturação; o clima ou a localização geográfica da produção; o manuseio na colheita e na pós-colheita; o processamento e a estocagem (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Os carotenoides são susceptíveis a isomerização e a oxidação durante o processamento e o período de estocagem, tendo como consequências práticas a perda da cor, da atividade biológica e a formação de compostos voláteis que resultam em sabor desejável ou indesejável em alguns alimentos. A ocorrência da oxidação é dependente da presença de oxigênio, metais, enzimas, lipídios insaturados, pró-oxidantes, ou antioxidantes; exposição à luz; tipo e estado físico do carotenoide presente; severidade do tratamento (por exemplo, destruição da ultraestrutura que protege o carotenoide, aumento da área superficial, duração e temperatura do tratamento térmico); embalagem do material e condições de armazenamento. O aquecimento promove isomerização *cis-trans* (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O grão de milho, apesar de possuir menor concentração de carotenoides quando comparado a outros alimentos, é considerado uma espécie carotenogênica, ou seja, fonte de carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Em contrapartida à relativa abundância dos carotenos de origem, α e β , a luteína está presente normalmente nos tecidos de plantas em níveis considerados mais altos que a zeaxantina. A luteína é o carotenoide predominante nas folhas, verduras, e flores amarelas. Com exceção do milho amarelo e do fruto brasileiro *Cariocar villosium*, nos quais este é o principal pigmento, a zeaxantina é o carotenoide de menor ocorrência em alimentos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). No milho cru, a luteína é o principal carotenoide encontrado, seguido da zeaxantina, β -caroteno e β -criptoxantina (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

3.4.1 Solubilidade

Com pouquíssimas exceções, os carotenoides são lipofílicos. São insolúveis em água e solúveis em ácidos orgânicos, como acetona, álcool, éter etílico, clorofórmio e acetato de etila. Carotenos são facilmente solúveis em éter de petróleo, hexano e tolueno; xantofilas se dissolvem melhor em metanol e etanol (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

3.4.2 Absorção de luz

O sistema de duplas ligações conjugadas constitui o cromóforo de absorção de luz que concede aos carotenoides sua atrativa coloração e promove a absorção de luz no espectro visível que serve como base para sua identificação e quantificação. A cor possibilita o monitoramento nos diferentes passos da análise de carotenoides. A perda ou a mudança de cor a qualquer momento durante a análise dá a indicação imediata de degradação ou modificação da estrutura. A cor permite o monitoramento visual da separação de carotenoides usando cromatografia em coluna aberta e, principalmente, por essa razão essa técnica clássica ainda é usada como uma opção viável para quantificação de carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Os espectros ultravioleta e visível são a primeira ferramenta de diagnóstico na identificação dos carotenoides. O comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e a forma do espectro (estrutura fina espectral) são características do cromóforo (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O espectro de absorção dos carotenoides é notadamente dependente do uso de solvente. O coeficiente de absorção $A_{1cm}^{1\%}$ (absorvância de 1% de solução na cubeta do espectrofotômetro a um dado comprimento de onda com caminho da luz de 1 cm) usado no cálculo de concentração também varia pronunciadamente em diferentes solventes (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

A solução de carotenoides obedece a Lei de Lambert-Beer – sua absorvância é diretamente proporcional à concentração. Portanto, os carotenoides são quantificados por espectrofotometria. Essa quantificação, entretanto, depende da disponibilidade e da precisão dos coeficientes de absorção (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O óleo de milho, como produto derivado do grão de milho, fonte carotenogênica na qual a luteína é o carotenoide majoritário, apresenta a mesma composição em carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

3.4.3 Adsorção e propriedades de partição

O comportamento cromatográfico dos carotenoides possui uma relação definida com as estruturas destes compostos. Contudo, os dados cromatográficos não podem ser usados como único critério para a identificação dos carotenoides. Todavia, esses dados servem como informações complementares úteis. Em uma coluna cromatográfica aberta operando em fase normal, a afinidade de adsorção dos carotenoides depende do número de ligações duplas conjugadas, da ciclização, e da presença de substituintes oxigenados (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

A ciclização diminui a afinidade de adsorção. A presença de substituintes oxigenados aumenta a adsorção; este aumento depende do tipo, do número, e da localização das funções. O grupo hidroxila exerce grande influência na adsorção; a metilação, a acetilação e a siliilação notadamente reduzem este efeito. A afinidade de adsorção do grupo carbonila é menor do que a registrada por um substituinte hidroxila livre. A afinidade de adsorção cresce na sequência apresentada por Davies citado por Rodriguez-Amaya (2001):



Os efeitos de mais de um substituinte oxigenado nem sempre são aditivos; um segundo substituinte no mesmo grupo terminal tende a ter menos influência que o primeiro. A ordem de eluição de um carotenoide num dado sistema solvente-adsorvente não varia, mas pode diferir em diferentes adsorventes (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

3.4.4 Isomerização e oxidação

Os carotenoides altamente insaturados são propensos à isomerização e oxidação. Calor, luz, presença de ácido, e adsorção em superfície ativada (por exemplo, alumina) promovem a isomerização de carotenoides na forma *trans*, sua configuração comum, para a forma *cis*. Isso resulta em certa perda de cor e de atividade pró-vitamina A. A degradação oxidativa, principal causa da perda de carotenoides, depende da disponibilidade de oxigênio e é estimulada pelo contato com a luz, com enzimas, metais, e pela co-oxidação com hidroperóxidos de lipídeos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

As condições necessárias para isomerização e oxidação de carotenoides podem ocorrer durante a preparação, processamento e armazenamento dos alimentos. Portanto, deve-se ter o cuidado para não haver perda dos carotenoides, tanto dos de ocorrência natural, quanto dos adicionados nos alimentos preparados (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

3.4.5 Reações químicas dos grupos funcionais

Os carotenoides pertencentes ao grupo das xantofilas sofrem reações químicas de grupos funcionais que servem como testes químicos simples na sua identificação. Muitas das reações químicas, usadas extensivamente no passado, foram substituídas por técnicas de espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear. No entanto, algumas reações químicas permanecem úteis, e podem ser realizadas usando apenas uma pequena quantidade do carotenoide a ser testado, apresentando rápida resposta ao monitoramento por espectrofotometria ultravioleta e visível, cromatografia de camada delgada, ou cromatografia líquida (CLAE ou HPLC) (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Grupos hidroxila primários e secundários, por exemplo, são acetilados por ácido acético em piridina. Hidroxilas alílicas, isoladas ou alílicas ao cromóforo, são metiladas com metanol acidificado. Em ambas as reações são apresentadas respostas positivas por um aumento no valor da distância percorrida pela substância em relação à distância percorrida pelo solvente (R_F) da cromatografia de camada delgada em sílica; ou no tempo de retenção usando CLAE, o grau de aumento conferido depende do número de hidroxilas substituintes.

3.4.6 Propriedades biológicas dos carotenoides e suas aplicações

Os carotenoides mais pesquisados por seu envolvimento na saúde humana são o β -caroteno (β,β -caroteno), α -caroteno (β,ϵ -caroteno), β -criptoxantina (β , β -caroten-3-ol), licopeno (ψ,ψ -caroteno), luteína (β,ϵ -caroteno-3,3'-diol) e zeaxantina (β,β -caroteno-3,3'-diol). Além de serem os principais carotenoides no sangue humano, são também, com exceção da zeaxantina, os mais comumente encontrados nos alimentos, sendo o β -Caroteno o mais largamente distribuído (RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

O β -caroteno, o α -caroteno e a β -criptoxantina são pró-vitaminas A. Basicamente, a estrutura da vitamina A (retinol) é a metade da molécula do β -caroteno, com uma molécula de água adicionada no final da cadeia poliênica. Consequentemente, o β -caroteno é o carotenoide de maior potência vitamínica A e ao qual se atribui 100% de atividade. A exigência mínima para um carotenoide possuir atividade pró-vitamínica A é ter um anel- β não substituído, com uma cadeia poliênica de 11 carbonos. Assim, o α -caroteno e a β -criptoxantina tem cerca de 50% da atividade do β -caroteno, ao passo que a luteína, zeaxantina e licopeno não possuem atividade (RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Em anos mais recentes, outros efeitos promotores da saúde têm sido atribuídos aos carotenoides: imunomodulação e redução do risco de contrair doenças crônicas degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares, catarata e degeneração macular relacionada à idade. Tais atividades fisiológicas não possuem relação com a atividade vitamínica A e têm sido atribuídas às suas propriedades antioxidantes, especificamente, a capacidade de sequestrar o oxigênio singlete interagir com os radicais livres (EL-AGAMEY *et al.*, 2004; STRINGHETA *et al.*, 2006; RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Radicais livres agem continuamente no organismo, podendo desencadear danos celulares e serem os responsáveis pelo desenvolvimento de câncer e certas doenças crônicas (STRINGHETA *et al.*, 2006). Neste sentido destaca-se a importância das moléculas de carotenoides, sobre as quais existem relatos de mecanismos de ação contra as doenças crônicas, tais como a modulação do metabolismo de substâncias cancerígenas, inibição da proliferação celular, realce da diferenciação celular, estimulação da comunicação intercelular e filtragem da luz azul (BONE *et al.*, 2007; RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Devido à grande ênfase dada à atividade antioxidante como modo de ação contra doenças, a capacidade antioxidante dos alimentos tem sido largamente determinada *in vitro*,

por vezes correlacionada às concentrações das substâncias bioativas no alimento, de forma a prever o seu efeito na saúde humana. Os antioxidantes, entretanto, possuem diversos modos de ação, e os métodos que determinam a atividade antioxidante medem diferentes ações e são efetuados sob diferentes condições. A extrapolação de medidas simples da capacidade antioxidante para os efeitos na saúde humana é cada vez mais questionada. Além disso, devem ser claramente diferenciados o efeito antioxidante no alimento propriamente dito e o efeito de antioxidantes na saúde (RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

A luteína e a zeaxantina constituem o pigmento de cor amarela da mácula da retina humana e são tidos como os responsáveis pelo efeito protetor oftalmológico dos carotenoides, atuando tanto como antioxidantes quanto como filtros da luz azul de alta energia. Embora nem todos os estudos mostrem tal relação, o consumo destes carotenoides por meio da ingestão de alimentos como espinafre, agrião, milho e ovo, ou os seus níveis séricos, exibiram correlação inversa com o risco de degeneração macular, a principal causa de perda da visão no idoso. Foi demonstrado, inclusive, que altas concentrações de luteína e zeaxantina, medidas na região central da retina, conferiam a seus portadores 82% menos probabilidade de desenvolver a degeneração macular. A falta de luteína tem sido também consistentemente associada ao maior risco de catarata. A extração de cataratas é uma das cirurgias mais frequentemente realizadas nos idosos (GRANADO; OLMEDILLA; BLANCO, 2003; (RODRIGUEZ AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Atualmente a crescente preocupação com o efeito potencial de aditivos sintéticos na saúde humana tem levado a substituição desses aditivos por produtos naturais. Nesse contexto, houve um aumento no interesse pelo uso industrial dos carotenoides como corantes. Desde que foram autorizados como ingredientes, os carotenoides vem sendo largamente utilizados nas indústrias alimentícia; de cosméticos e farmacêutica, como corantes naturais ou antioxidantes. Devido as suas funções biológicas, a luteína, assim com outros carotenoides, são frequentemente adicionados para o enriquecimento de alimentos; como leite, cereais, sopas e etc., e complexos multivitamínicos (MIGUEL *et al.*, 2008).

3.5 Refino do Óleo de Milho

A primeira etapa para obtenção do óleo de milho começa com a extração. A extração do óleo de milho a partir do germe da moagem úmida ou seca não envolve problemas especiais de processamento. O óleo é recuperado do germe por extração direta com solvente, por prensagem mecânica efetuada com prensas contínuas ou pela combinação dos dois métodos. As prensas hidráulicas fechadas, semi-abertas e abertas não são encontradas mais na indústria de óleos moderna (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

Após a extração, o óleo de milho bruto segue para o refino, compreendido por um conjunto de etapas de processamento, que objetivam a remoção de compostos indesejáveis, dentre os quais ácidos graxos livres, fosfolipídios, mucilagens, carboidratos, micotoxinas, pesticidas, pigmentos e ceras insolúveis. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, e o azeite de dendê, a finalidade da refinação é uma melhora de aparência, odor e sabor do óleo bruto, daí a necessidade de remoção de todas essas substâncias mencionadas durante o processo de refino (MANDARINO; ROESSING, 2001).

Existem dois tipos de refino usualmente praticados, o refino químico, que compreende a neutralização com álcalis, e o refino físico, que envolve a realização de outros processos. A refinação como é praticada no Brasil e no exterior é uma mistura dos processos físicos e químicos. Dentre as operações principais de refinação, o branqueamento e a desodorização são essencialmente processos físicos de adsorção e destilação, respectivamente. A neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis: saponificação e arraste de óleo

neutro, com resultantes perdas de refinação, tratar óleos com alta acidez e produção de “borras” com baixo valor comercial. Pode-se, também, considerar que o tratamento dos óleos comestíveis com soda cáustica é um método excessivamente. Diante de todos os problemas apresentados por esse tipo de refino, estudos são conduzidos na tentativa de substituir a neutralização com álcalis por uma desacidificação com caráter diferente drástico (MORETTO; FETT, 1998).

A Figura 7 mostra as etapas de refino nos dois diferentes métodos de refino praticados atualmente, o refino físico e o alcalino. A descrição detalhada das etapas encontra-se nas seções posteriores.

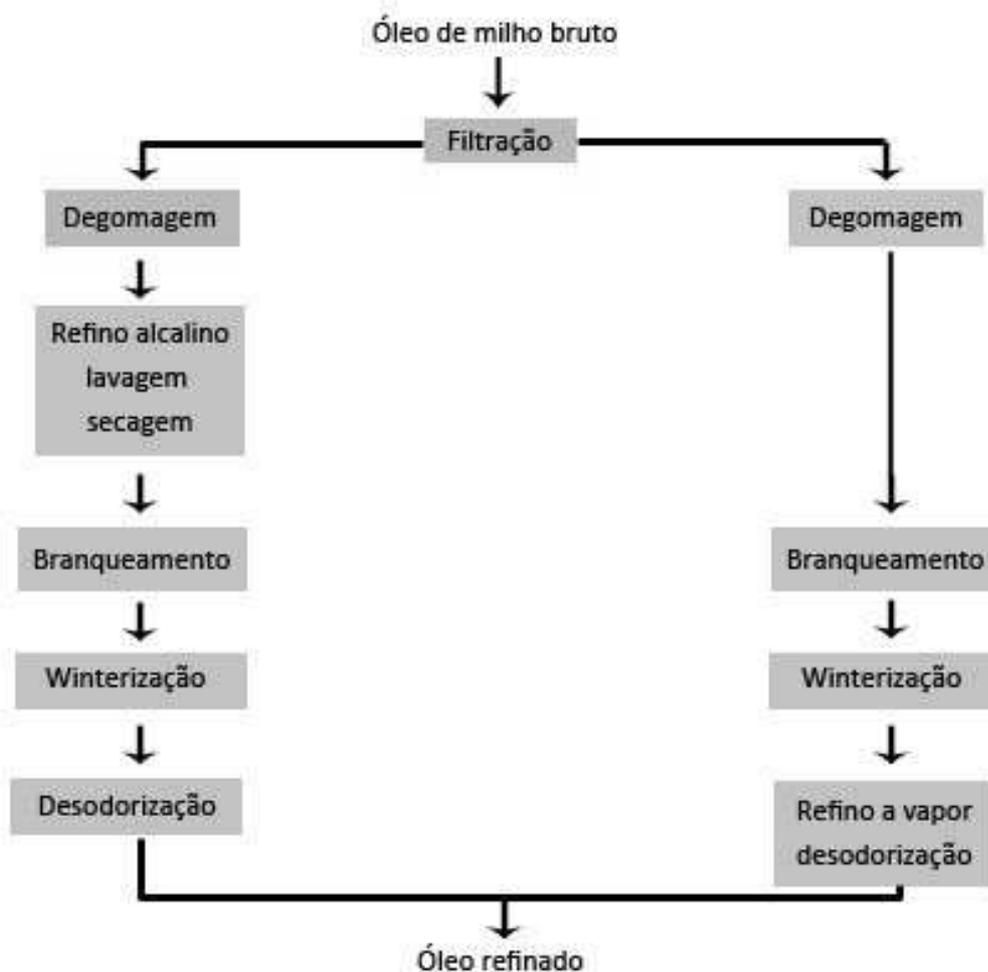


Figura 7 - Métodos de refino do óleo de milho (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

3.5.1 Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física com a mínima contaminação ambiental. A degomagem reduz a quantidade de álcali a ser utilizado durante a subsequente etapa de neutralização. Os fosfatídeos e as substâncias coloidais chamadas “gommas”, na presença de água, são facilmente hidratáveis e tornam-se insolúveis no óleo, o que possibilita sua remoção (MANDARINO; ROESSING, 2001).

Dentre os motivos que levam as refinarias a prática da degomagem, pode-se citar o armazenamento e transporte do óleo cru, que se torna mais fácil; a produção de fosfatídeos

como um subproduto valioso; a maior facilidade na etapa subsequente de refino alcalino (maior rendimento e qualidade, menor consumo); a diminuição de problemas de poluição da água ácida depois do desdobraimento da borra e a eliminação de fosfatídeos e outros compostos não desejados de forma eficiente para o refino físico (HUI, 1996; MORETTO; FETT, 1998).

A degomagem pode ser processada através de três métodos diferentes. O mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 C-70°C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos, sendo o precipitado formado, removido do óleo por centrifugação a 5000-6000 rpm, e as gomas, assim obtidas, contendo 50% de umidade, são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70°C a 80°C. Outro método praticado é aquele efetuado de maneira contínua, injetando água ao óleo aquecido a 60°C. O tempo de hidratação é, nesse caso, reduzido a alguns minutos. A degomagem pode ainda, ser realizada utilizando-se de 0,1% a 0,4% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, misturado com o óleo bruto à temperatura de 60°C a 65°C, seguido, às vezes, pela adição de 0,2% de terra diatomácea ou terra clarificante. A separação das gomas se dá por filtração ou centrifugação (MANDARINO; ROESSING, 2001).

3.5.2 Desacidificação (Neutralização)

A neutralização ocorre na interfase do óleo e da solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão da solução alcalina no óleo. De acordo com o conteúdo de ácidos graxos livres no óleo bruto, aplicam-se diferentes concentrações de solução alcalina e condições de processo apropriadas (MANDARINO; ROESSING, 2001).

O processo clássico de refino alcalino inclui a filtração do óleo bruto para separar os insolúveis, degomagem para remoção de fosfolipídios e tratamento cáustico para neutralizar o óleo e separar a borra. Este procedimento gera subprodutos (insolúveis, gomas e borras), que devem compensar o alto custo do processamento (perdas de óleo neutro, energia e equipamentos). Frequentemente, estas etapas do processo de refino podem ser modificadas por razões econômicas. É muito comum o tratamento do óleo bruto diretamente com solução de NaOH 12 –18°Be, empregando-se um excesso de 0,05 – 0,20% para neutralizar os ácidos graxos, precipitar os fosfolipídios e remover os insolúveis. A vantagem desse estágio único é a simplicidade, menores perdas de óleo neutro e menor capital investido em equipamentos. No entanto, o óleo bruto pode apresentar uma quantidade significativa de insolúveis e a remoção destes subprodutos pode apresentar sérios problemas (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

Após a remoção da borra, o óleo neutro é submetido à lavagem, secagem a vácuo, e então segue para a etapa de clarificação.

3.5.3 Branqueamento ou Clarificação

No processo de refino físico, a degomagem e o branqueamento removem substâncias insolúveis, fosfolipídios, pigmentos, micotoxinas e outros compostos não voláteis, enquanto os voláteis que incluem os pesticidas, ácidos graxos livres e produtos de oxidação, são removidos durante a destilação a vapor (desodorização). A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação química (HUI, 1996; MORETTO & FETT, 1998). Porém, a chave da economia no refino físico é o uso de óleo bruto de alta qualidade. Proteger o germe e o óleo bruto de temperaturas elevadas e oxidação é fator crítico na redução da fixação de cor, a qual é difícil de ser removida (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

Os consumidores exigem óleos quase incolores, o que é atingido pela adsorção dos pigmentos com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado, em proporções que variam de 10:1 a 20:1(MANDARINO; ROESSING, 2001).

A primeira etapa do branqueamento é a secagem, isto porque a ação das terras clarificantes é maior em meio anidro. Quando o branqueamento não é realizado no processo contínuo da neutralização, o óleo é seco no branqueador a temperaturas entre 80°C e 90°C, sob vácuo, durante 30 minutos. Em seguida, a terra clarificante é adicionada, usualmente por sucção, na quantidade apropriada. O óleo é misturado com a terra clarificante por meio de agitação à temperatura de 80°C a 95°C durante 20 a 30 minutos, e então, é resfriado a 60-70°C e filtrado em filtros prensa (MORETTO; FETT, 1998).

No Brasil, o branqueamento é realizado de maneira descontínua. Entretanto, existem indústrias de refino que empregam o processo contínuo, no qual a terra clarificante é introduzida ao óleo aquecido na forma de uma suspensão a 10%. A mistura de óleo e de terra passa através do branqueador durante cerca de 20 minutos e depois é bombeada ao filtro prensa. Dos vários tipos de filtro prensa, o mais usado é o de placa, que permite a obtenção de “bolo” (resíduo) de grande espessura. As altas temperaturas aplicadas durante o branqueamento e na subsequente desodorização facilitam o branqueamento térmico, reduzindo assim a quantidade de terra clarificante necessária para obtenção da cor desejável no produto acabado (MANDARINO; ROESSING, 2001).

Um esquema simplificado do processo de clarificação do óleo neutro é mostrado na Figura 8:

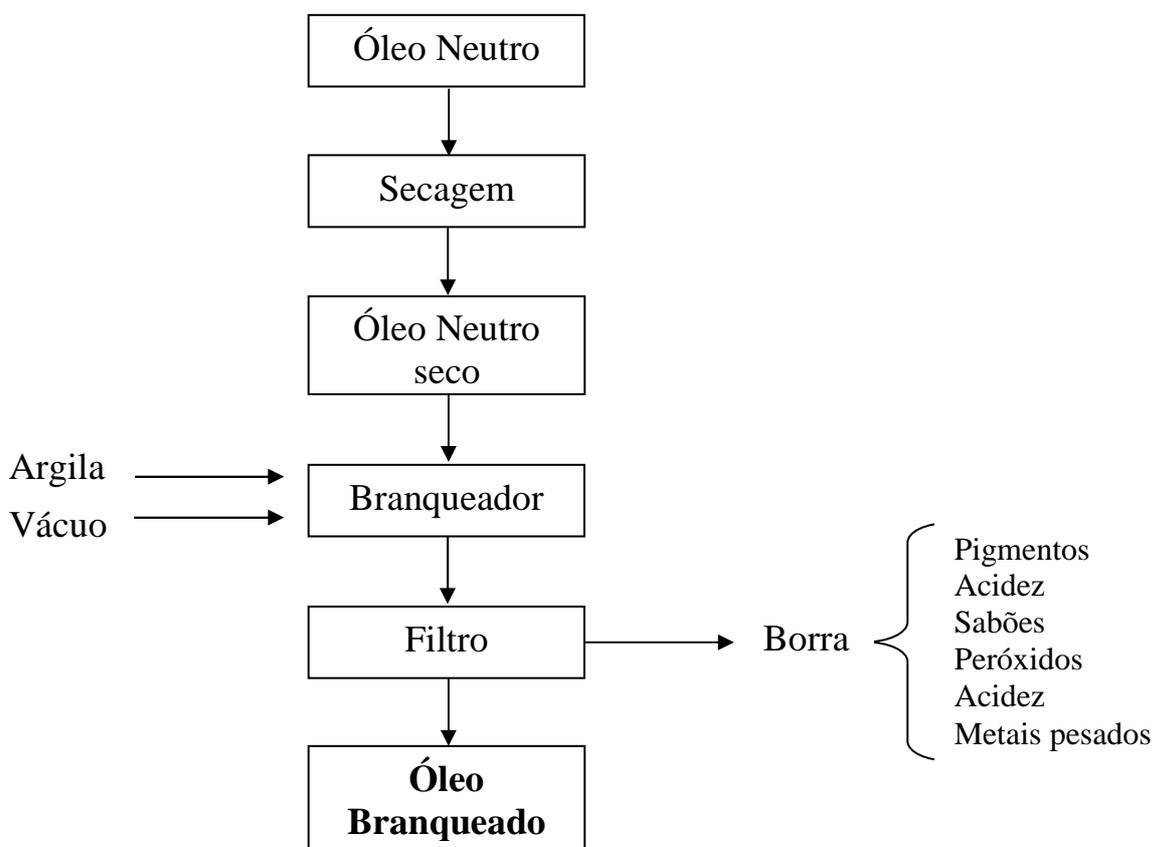


Figura 8 - Esquema de clarificação do óleo clarificado.

3.5.4 Invernização (Winterização)

A invernização consiste no processo de remoção das ceras presentes no óleo. Tal processo de remoção é realizado por filtração, onde são removidos os triacilgliceróis tri-insaturados presentes no óleo de milho em pequenas quantidades (menos que 0,5%). Isto acarreta excelente transparência no óleo de milho quando estocado em ambientes com refrigeração. A remoção das ceras do óleo de milho pode ser feita através de um rápido resfriamento do óleo a 5-10 °C por 1-2 h, e filtração a frio. Alternativamente, o óleo de milho pode ser resfriado diretamente logo após o branqueamento, à mesma temperatura e tempo, porém só após este processo ser submetido à etapa de filtração, onde é removida a argila clarificante junto com as ceras. Alguns tipos de óleos de milho necessitam de um resfriamento lento para que ocorra nucleação das ceras, onde é empregado um resfriamento de 24 h a 5-10 °C para a cristalização antes da filtração (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

3.5.5 Desodorização

A última etapa do refino é a desodorização que visa à remoção dos compostos que conferem sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa, as seguintes substâncias são removidas (MORETTO; FETT, 1998):

- Compostos gerados durante a armazenagem e processamento das sementes e óleos, tais como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis, fosfatídeos e outros;
- Substâncias naturais presentes nos óleos, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média e
- Ácidos graxos livres e peróxidos.

Os parâmetros empregados dependem do equipamento utilizado. Desodorizadores contínuos modernos são construídos de aço inox e podem trabalhar em temperaturas de 240 – 260 °C sob pressão absoluta de 3 – 6 mm Hg, produzindo óleo com odor suave. A quantidade de vapor empregada durante a desodorização deve ser estritamente controlada para promover a remoção completa de pesticidas (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

3.6 Adsorção

Os processos de adsorção têm sido a alternativa mais utilizada na separação de componentes químicos numa mistura fluida a partir do momento em que os métodos e técnicas mais usuais mostram-se inadequados ou economicamente inviáveis (GUBULIN, 1990).

A adsorção ocorre sempre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido; o que é definido como enriquecimento de material ou aumento da densidade do fluido nas proximidades de uma interface. Sob certas condições, há um notável aumento na concentração de um componente em particular e o efeito global é então dependente da extensão da área interfacial. Dessa maneira, são definidos como adsorvato, a substância em estado adsorvido e o adsorvente, que é o material sólido no qual ocorre a adsorção (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

Em processos comerciais, o adsorvente normalmente está na forma de pequenas partículas num leito fixo. O fluido passa através do leito e as partículas sólidas adsorvem

componentes do fluido. Quando o leito está quase saturado, o fluxo é interrompido e o leito é regenerado termicamente ou por outros métodos, e ocorre a dessorção. O material adsorvido é então recuperado e o adsorvente sólido está pronto para outro ciclo de adsorção. Dentre as aplicações da adsorção em fase líquida está a remoção de compostos orgânicos da água ou de soluções orgânicas, e vários produtos da fermentação dos efluentes deste processo (GEANKOPLIS, 1993).

Como exposto anteriormente, o termo adsorção é universalmente entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes na região entre duas fases, na camada interfacial. Os termos adsorção e dessorção são, frequentemente, usados para indicar a direção para qual os estados de equilíbrio se aproximam. O ciclo de histerese surge quando a quantidade adsorvida não é trazida ao mesmo nível para uma dada pressão de equilíbrio ou concentração em massa. A relação, à temperatura constante, entre quantidade adsorvida e pressão de equilíbrio, ou concentração, é conhecida como isoterma de adsorção (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

3.7 Propriedades e Variáveis do Processo de Adsorção

A teoria da adsorção apresenta algumas propriedades e variáveis de processo que devem ser estudadas atentamente. Algumas delas serão apresentadas nesta seção para uma melhor compreensão do estudo a ser apresentado no decorrer desta dissertação

No estudo da superfície dos sólidos, o conhecimento das propriedades, nomeadas respectivamente como área superficial; área superficial específica e; superfície externa é de grande relevância. A primeira aborda a extensão da superfície do sólido; a segunda considera a área existente em uma unidade de massa de pó, apenas; e a última, a área externa da superfície das partículas, levando em conta a rugosidade do material, mas não a porosidade do mesmo. Outras propriedades relativas à superfície dos sólidos são a área superficial externa, sendo a área externa aos poros e a área superficial interna, a área das paredes dos poros (GREGG; SING, 1982; ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

Outro atributo bastante importante do processo adsorção é a capacidade monocamada. Dependendo do tipo de processo de adsorção ocorrido, sua abordagem muda. Quando ocorre adsorção química, por exemplo, esta propriedade representa a quantidade adsorvida necessária para ocupar todos os sítios da superfície de um adsorvente. Quando a adsorção é física, trata-se da quantidade necessária para cobrir toda a superfície do adsorvente (GREGG; SING, 1982; ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

A respeito das características apresentadas pelas partículas sólidas, aquelas que são porosas, apresentam cavidades ou canais mais profundos do que extensos. A porosidade é uma propriedade intrínseca dos materiais. Expressa a razão entre o volume de poros total e o volume ocupado pelo sólido. Um poro aberto é uma cavidade ou canal com acesso à superfície, um poro fechado não apresenta conexão com a superfície. Os sólidos podem, eventualmente, unir-se de forma instável e não muito consolidada, formando agregados. Do contrário, formam-se aglomerados, quando a união entre os mesmos é mais rígida. O espaço existente entre as partículas é chamado vazio. A densidade aparente é uma propriedade das partículas cuja determinação leva em conta o sólido como um todo, e assim os poros fechados estão incluídos nessa medida. A determinação da densidade real se dá de maneira diferente; a medida se faz excluindo-se os poros e vazios (GREGG; SING, 1982; ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

O tamanho de um poro é medido pela sua extensão, ou seja, pelo seu diâmetro, considerando-se que a forma seja a de um cilindro. É possível, também, que esta medida seja feita considerando a distância entre duas paredes opostas da fenda. Com base em seu tamanho um poro pode ser classificado de três diferentes maneiras, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação de um poro de acordo com sua extensão interna.

Classificação	Extensão interna (nm)
Micro poro	< 2
Meso poro	entre 2-50
Macro poro	< 50

3.8 Tipos de Adsorção

A adsorção é abordada considerando as interações entre o sólido e a molécula da fase fluida. Dois tipos de forças são envolvidas, as quais dão origem a adsorção física (fisissorção) e a quimissorção (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

3.8.1 Adsorção química

Quimissorção, ou adsorção ativada, é o resultado de interações químicas entre o sólido e a substância adsorvida. Nesta forma de adsorção, existe o compartilhamento ou transferência de elétrons. A extensão da ligação química pode variar consideravelmente, e podem não ser formados compostos químicos identificáveis na forma usual, mas a força de adesão é, geralmente, muito maior daquela encontrada na adsorção física (TREYBAL, 1981).

O adsorvato encontra-se ligado (por exemplo, através de ligação covalente) à superfície por forças com níveis de energia próximos aos de ligações químicas. Neste tipo de processo há formação de uma única camada molecular adsorvida, portanto a adsorção ocorre em monocamada. Devido à força da ligação, as moléculas de adsorvato não apresentam mobilidade sobre a superfície do adsorvente. Normalmente, o processo é irreversível, e na dessorção a substância original muitas vezes terá sofrido uma modificação química. Uma mesma substância que, sob condições de baixa temperatura, sofre apenas adsorção física num sólido, eventualmente apresentará quimissorção a altas temperaturas, e podem ocorrer ambos os fenômenos ao mesmo tempo (TREYBAL, 1981).

3.8.2 Adsorção física

A adsorção física é, em geral, um fenômeno com baixo grau de especificidade, que a altas pressões relativas, geralmente ocorre como multicamada. As moléculas adsorvidas neste tipo de adsorção geralmente mantêm sua identidade e na dessorção retornam a fase fluida em sua forma original. A fisissorção é sempre exotérmica, mas a energia envolvida é geralmente não muito mais alta que a energia de condensação da fase fluida. Portanto, é notadamente aumentada quando acontece em poros muito finos (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

Nos sistemas onde há fisissorção o equilíbrio é freqüentemente atingido, de forma bastante rápida (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

3.9 Adsorventes

Um requisito primário para a economia do processo de separação é um processo com seletividade suficientemente alta, capacidade de adsorção e vida útil. A seletividade pode depender tanto da diferença na cinética de adsorção como no equilíbrio de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A demanda por uma capacidade adsorvente adequada restringe a escolha dos adsorventes para processos práticos de separação a adsorventes micro porosos com diâmetro

de poros variando de poucos Angstroms a poucas dezenas de Angstroms. Isso inclui tanto os adsorventes micro porosos como sílica gel, alumina ativada e carbono ativado, até os mais recentemente desenvolvidos, como os silicatos de alumínio ou zeólitas. Há, portanto, uma diferença fundamental entre esses materiais. Nos adsorventes tradicionais há uma distribuição do tamanho dos micro poros e ambos; o diâmetro médio dos micro poros e a extensão da distribuição sobre esta média são controlados pelo processo de fabricação (RUTHVEN, 1984).

Os adsorventes utilizados no processo de clarificação de óleos vegetais são as argilas. A argila origina-se da desagregação de rochas que comumente contém feldspato, tipo de silicato de alumínio que contém como cátions, átomos de potássio, sódio e cálcio. Por ataque químico (por exemplo, pelo ácido carbônico) ou físico (erosão, vulcanismo), ocorre a fragmentação produzindo partículas muito pequenas. Normalmente as jazidas são formadas pelo processo de depósito aluvial, ou seja, as partículas menores e, portanto, mais leves são levadas por corrente de água e depositadas no lugar onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para mantê-las em suspensão. As argilas assim geradas são chamadas de secundárias, já que a argila primária permanece no local onde se originou (UBM, 2012).

A bentonita é a terra clarificante mais comumente utilizada na indústria de óleos vegetais (LIU; HUANG; WANG, 2008). Trata-se de uma mistura de argilas geralmente impura, de grãos muito finos, consistente principalmente de montmorilonita (60 a 80%) podendo conter outras argilas (illita e caulinita) em maior ou menor proporção além de quartzo, feldspatos, pirita ou calcita. Forma-se geralmente por alteração de cinzas vulcânicas, e contém muitas bases e ferro, que é o seu agente corante, embora exista bentonita branca. Os nomes dados aos tipos existentes de bentonitas dependem dos elementos predominantes, tais como potássio, sódio, cálcio, e alumínio. A bentonita cálcica é o tipo mais comum. As propriedades apresentadas por elas, como por exemplo, a plasticidade e a dureza, variam com o tipo. Existem tipos que incham ao receber água, como é o caso da bentonita sódica (UBM, 2012).

A atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Quando comparada com outras argilas industriais (bentonita, caulinita etc.), apresenta propriedades físico-químicas que lhe confere propriedades adequadas a vários usos industriais. O excesso de cargas negativas encontradas em algumas atapulgitas, associadas a altas superfícies específicas a tornam um sorvente para moléculas polares ou íons positivos. Sua capacidade de troca catiônica varia entre 20 e 50 miliequivalente por 100 g, e sua ocorrência se dá normalmente associada à sepiolita e bentonita, apresentando várias propriedades comuns tais como área superficial de média a alta (125 a 210 m²/g), considerável capacidade de sorção e descoramento, ação como ligante e capacidade de espessamento (LUZ; ALMEIDA, 2005).

Para serem utilizadas como adsorventes, as argilas passam por um processo de secagem, moagem, e peneiramento, a fim de se obter partículas em uma faixa de granulometria desejável (OLIVEIRA, 2001).

Além do processo citado, para transformação das argilas naturais em adsorventes comerciais, ou seja, para o aumento de seu desempenho como adsorvente, as argilas que, no estado natural, tem poder descorante muito baixo são tratadas com ácido mineral forte dando origem as argilas ativadas, desenvolvendo um elevado poder descorante devido a este tratamento. Os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, e a escolha depende de fatores econômicos. As argilas ativáveis por ácidos são geralmente bentonitas cálcicas, isto é, argilas essencialmente montmoriloníticas em que o cátion saturante é predominantemente o cálcio. A ativação ácida serve para transformar a montmorilonita em montmorilonita ácida pela substituição do sódio, potássio e cálcio pelo cátion hidrogênio ou hidroxônio, e para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio. Nessa ativação, parte do

hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral; a ativação ácida serve também para aumentar a área específica, ou seja, a área externa total e a porosidade aparente. A propriedade de agir como clarificante esta diretamente relacionada com a presença de íons H^+ e Al^{3+} como cátions trocáveis. As propriedades de uma argila clarificante em adsorver componentes traços de óleos dependem: da acidez da superfície, área superficial e porosidade, grau de ativação ácida, tamanho de partícula, e conteúdo de umidade (SOUZA, 2002).

Sendo assim, uma boa argila decolorante deve eliminar o máximo possível de corantes vermelhos, azuis e amarelos; reter um mínimo de óleo; filtrar bem e, por consequência, necessitar de pequena quantidade para decorar; não agir quimicamente sobre o óleo e não comunicar odor ou sabor; ser de fácil obtenção e de baixo custo (SOUZA, 2002).

O resíduo da etapa de clarificação é uma borra resultante do processo de filtração. O consumo mundial de argilas ativadas é estimado em 600 mil ton/ano. As argilas são utilizadas apenas uma vez e retém cerca de 20–35% de óleo em peso. A alternativa atual para o descarte deste resíduo são os aterros sanitários, e o consequente acúmulo do mesmo (SOUZA, 2002). De acordo com a classificação de resíduos sólidos realizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da NBR-10004, este material está inserido na classe I, a dos resíduos perigosos. Inseridos nessa classe estão os resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.

A disposição ou o tratamento dos resíduos sólidos industriais, principalmente o daqueles caracterizados como perigosos é feita em locais distantes do seu ponto de geração, estando todas as etapas anteriores à destinação final a cargo da indústria produtora do resíduo, que desta maneira é responsável pela coleta, armazenamento e transporte até o local de destino do resíduo. Sendo responsabilizada também, por qualquer acidente que venha a ocorrer (SOUZA, 2002).

A regeneração de argilas comerciais não é muito praticada. A maiorias dos métodos estudados consiste na aplicação de solventes para extração do óleo residual. Em uma das formas praticadas, após o uso do solvente, ocorre uma ativação ácida e o tratamento térmico. Existem estudos que abordam a prática da extração supercrítica com CO_2 , no entanto este método apresenta o inconveniente do alto custo. Outra forma de regeneração praticada é a calcinação a temperaturas de 400-600°C, precedida pelo uso de solventes orgânicos. De um modo geral, as formas de recuperação da argila envolvem além do alto custo, a aplicação de substâncias cujo descarte, quando não realizado de forma adequada, também oferece riscos ao meio ambiente (SOUZA, 2002).

Frente a esta problemática que envolve a utilização das terras clarificantes no processo de despigmentação de óleos vegetais, diversos trabalhos apresentam o uso de adsorventes alternativos em substituição total ou parcial aos adsorventes usuais, estabelecendo comparações entre suas ações para diversos fins, inclusive para a clarificação de óleos vegetais. Estes adsorventes alternativos são, em sua maioria, sementes, cascas, palha, entre outros, e podem ser ativados de diversas formas. Muitas vezes, é praticada a carbonização destes materiais e, em seguida, a ativação dos mesmos.

Neste trabalho o sabugo de milho triturado será apresentado como adsorvente alternativo na clarificação do óleo de milho. O sabugo de milho é um material resultante do processo de debulhagem do milho, e tem como características o alto volume e o baixo custo como subproduto agrícola (VAUGHAN; SEO; MARSHALL, 2001). Este material vem sendo testado como adsorvente na remoção de metais e pigmentos em solução, apresentando bons resultados (ROBINSON, CHANDRAN; NIGAM, 2002; LEYVA-RAMOS; BERNAL-

JACOME; ACOSTA-RODRIGEZ *et al.*, 2005; PORTTO *et al.*, 2006). O estudo irá avaliar o efeito da substituição parcial e total de terras clarificantes comerciais por sabugo de milho, sobre a remoção de pigmentos naturais do óleo de milho. O material sofrerá um tratamento mínimo, para garantir que suas propriedades naturais sejam mantidas e assim averiguar se de fato possui capacidade adsorviva. Os resultados obtidos para este material serão contrastados com aqueles obtidos para terra clarificante comercial.

3.10 Isotermas de Adsorção

Na literatura podem ser encontradas diversas isotermas de adsorção determinadas para uma grande variedade de sólidos. No entanto, a maioria das isotermas, que resultam de processos de adsorção física, podem ser convenientemente agrupadas em seis classes como mostrado na Figura 9 (GREGG; SING, 1982).

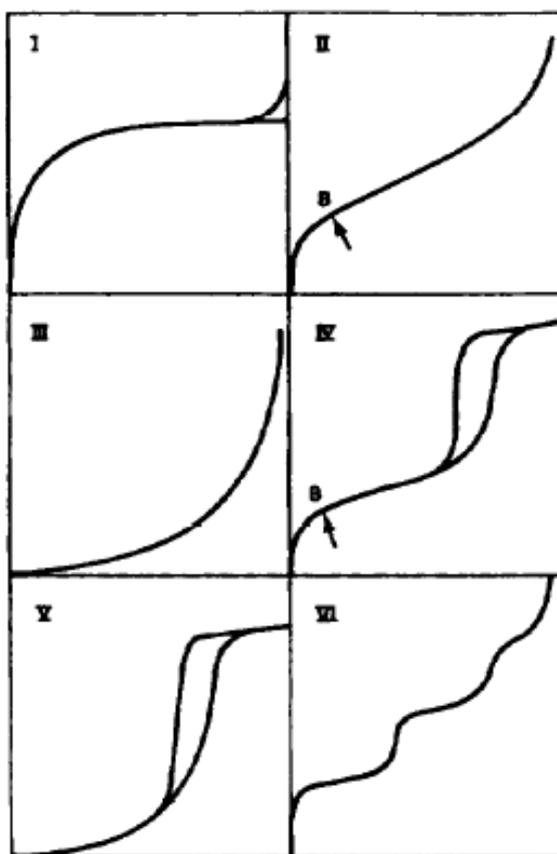


Figura 9 - Ilustração de exemplos dos seis tipos de isotermas de adsorção, mostrando a quantidade de gás adsorvida versus a pressão relativa. Fonte: Gregg e Sing (1982).

A isoterma do tipo II é característica da maioria dos casos dos processos de adsorção física de gases em sólidos não-porosos. A interpretação da isoterma do tipo IV apresenta correlação muito próxima com o estudo da estrutura de poros de sólidos mesoporosos. Um aspecto característico desta isoterma é o ciclo de histerese. A forma exata do ciclo varia de sistema para sistema. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. As isotermas dos tipos III e V são típicas de interações gás-sólido fracas. A isoterma III denota o comportamento de sólidos não-porosos ou macroporosos, enquanto a isoterma V traduz o comportamento de sólidos mesoporosos ou microporosos. A isoterma do tipo VI é do tipo escada, característica de sólidos não-porosos de superfície completamente uniforme. O estudo

das isotermas de adsorção será mais profundamente abordado em sessões posteriores deste trabalho.

3.11 Métodos para Determinação de Propriedades dos Adsorventes

Como mencionado anteriormente, a literatura apresenta um grande número de métodos para determinação de propriedades de adsorção de sólidos sob condições específicas. Alguns deles serão brevemente citados nesta seção.

3.11.1 Método de BET

O método de BET é baseado numa extensão da teoria cinética de Langmuir da adsorção monomolecular para formação de um número infinito de moléculas adsorvidas. Um estado de equilíbrio dinâmico foi postulado no qual a taxa com que as moléculas que chegam da fase gasosa e se condensam sobre os sítios desocupados é igual à taxa com que as moléculas evaporam dos sítios ocupados (GREGG; SING, 1982).

Como exposto por Jouquerol; Jean e Sing (1999) dois estágios são envolvidos na determinação da área superficial pelo método de BET a partir de dados da isoterma de fisissorção. Primeiramente, é necessária a obtenção do valor da capacidade da monocamada, n_m . O segundo estágio é o cálculo da área superficial de BET, a partir de n_m , e isto requer o conhecimento da área média, σ , ocupada por cada molécula na monocamada (a seção transversal molecular).

A equação BET na sua forma linear é apresentada na seguinte forma:

(1)

onde p/p° é a pressão de saturação de vapor, n é a quantidade total adsorvida e C é uma constante que relaciona constantes de adsorção, a energia de adsorção, a temperatura e a constante dos gases.

O gráfico $\frac{p/p^\circ}{[n(1 - \frac{p}{p^\circ})]}$ versus $\frac{p}{p^\circ}$ deve ser uma reta com inclinação e interseção, respectivamente, dadas pelas equações:

$$s = \frac{C-1}{n_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{n_m C} \quad (3)$$

Para uma amostra nova, desconhecida, a interpretação de BET demanda certo número de pontos experimentais. São necessários no mínimo 10 pontos na faixa de pressão relativa de 0,01 a 0,3.

A parte linear da isoterma é na maioria dos casos, bastante restrita. Assim, a localização e a extensão da região linear do gráfico de BET são dependentes do sistema operacional e da temperatura. É desaconselhável, portanto, ajustar a melhor reta sobre qualquer faixa de pressão relativa. Ao invés disso, deve-se proceder a uma análise estatística

para encontrar a melhor faixa linear, que inclui o ponto onde começa a seção linear da isoterma. Esta é uma abordagem extremamente específica e por isso vale ressaltar que a interpretação deve ser feita caso a caso.

Para um dado sistema adsorvato-adsorvente para o qual a energia de adsorção é alta, e consequentemente para o qual o valor C é alto (>350), a pressão relativa correspondente à capacidade monocamada é baixa ($<0,005$) e existe uma forma correspondente do Ponto B, ponto que demarca o fim da adsorção em monocamada e início da adsorção multicamada. Em contrapartida, quando a energia de adsorção e C são valores baixos (<20), a pressão relativa correspondente a monocamada é alta ($>0,18$) e o ponto B é de difícil definição. Com a maioria dos óxidos, frequentemente usados como adsorventes meso poros ou macro poros (por exemplo, sílica e alumina) a adsorção de nitrogênio a 77 K ocorre em monocamada na faixa de pressão relativa de 0,075-0,100 (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

Há sistemas para os quais a capacidade monocamada de BET não produz resultados que reflita a real área superficial do sólido, como é o caso de um mesmo sistema apresentar interações adsorvato-adsorvente fracas junto com interações fortes (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999). Para o caso em que o método de BET torna-se impreciso, devido as características do sistema a melhor alternativa é a utilização de outros métodos de predição das propriedades dos adsorventes.

3.11.2 O método t -plot

Como mencionado anteriormente, o curso da isoterma de fisissorção é dependente da natureza do sistema gás-sólido e da temperatura de operação. Em vista das variações das energias de interação adsorvato-adsorvente, a forma da isoterma na região monocamada é especialmente sensível a qualquer variação na estrutura da superfície do adsorvente. Portanto, a correspondente forma da isoterma multicamada é muito menos dependente da estrutura do adsorvente (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999). Isso significa que a espessura, t , de uma quantidade adsorvida em multicamada depende essencialmente da pressão de equilíbrio e , em alguns casos, quase nunca da natureza do adsorvente. Esta espessura pode ser avaliada depois da normalização da isoterma de adsorção (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

A isoterma experimental é transformada num gráfico t plotando-se a quantidade adsorvida, n , em função de t , a espessura padrão da multicamada, com relação a um material não-poroso, à pressão relativa correspondente. Qualquer diferença entre a isoterma experimental e a curva- t padrão é, portanto revelada como uma região não-linear do gráfico t -plot e/ou a interseção finita (positiva ou negativa) da extrapolação do gráfico t -plot. Por este método, a área superficial específica pode ser abordada como uma função de t , podendo ser calculada da inclinação da seção linear, dada por:

$$s_t = n/t \quad (4)$$

Este método não se enquadra para a natureza especial do preenchimento de micro poros. Sob condições favoráveis, esse método pode proporcionar a avaliação do volume de micro poros e da área externa. A limitação mais séria deste método é o fato de depender necessariamente do estudo da capacidade monocamada de BET do material a ser avaliado, uma vez que é derivado da razão n/n_m , o que se constitui em um problema especialmente se o valor da constante C for relativamente baixo (ROUQUEROL; JEAN; SING, 1999).

Este método junto com o de BET foram os métodos utilizados na determinação das propriedades dos materiais adsorventes neste trabalho.

3.12 Aplicação da Adsorção ao Refino de Óleos

Assim como a destilação, a desumidificação e a secagem, a adsorção também pode ser classificada como uma operação unitária da Engenharia de Separação. O branqueamento de óleos por adsorção envolve a remoção dos pigmentos os quais estão também dissolvidos no óleo ou presentes na forma de dispersão coloidal de partículas. Do ponto de vista da teoria de adsorção, é irrelevante se os pigmentos estão dissolvidos ou meramente dispersos (NORRIS, 1964).

A grande maioria dos processos de branqueamento de óleos vegetais acontece utilizando a técnica de adsorção em modo batelada.

Topallar (1998) verificou ao investigar a cinética de branqueamento do óleo de girassol através de medidas de absorvância, que este processo segue a lei de Lambert Beer. Os experimentos cinéticos foram conduzidos em modo batelada, utilizando a concentração de 1% em peso do óleo e bentonita como adsorvente. A mistura de óleo e adsorvente foi aquecida e agitada até a temperatura desejada. As determinações foram feitas, a cada 15 minutos, por um período de duas horas, e foram avaliadas as temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C. A energia de ativação foi calculada a partir da equação de Arrhenius sendo da ordem de 3 kJ, e outros parâmetros termodinâmicos foram determinados. O estudo mostrou que o processo de branqueamento foi exotérmico, apresentou uma diminuição da entropia, e não foi espontâneo durante o período de ativação.

Cascas das sementes de algodão, amendoim, girassol, feijão de fava e tremoços foram avaliadas por OMAR *et al.* (2003), como materiais carbonáceos a serem empregados no branqueamento de óleo de soja cru. As sementes foram ativadas de três diferentes formas: por carbonização, ocorrida em mufla, com aumento da temperatura gradual até 400 °C, permanecendo a esta temperatura por 30 minutos; por vapor, forma na qual parte das sementes carbonizadas foram gaseificadas por aquecimento a 850°C por duas horas numa corrente de vapor de nitrogênio; e por tratamento com ácido, utilizando-se ácido fosfórico. Duas argilas comerciais foram usadas como padrão para comparação. O óleo de soja foi branqueado a vácuo, em modo batelada, à temperatura de 100 °C, usando a concentração de adsorvente de 2% do peso do óleo. A porosidade e a área superficial, parâmetros que influenciam no processo de adsorção, foram avaliados e pode-se destacar que a ativação ácida forneceu os melhores resultados em termos de porosidade, área superficial e porosidade interna, especificamente para as sementes de amendoim que demonstraram resultados superiores em todo o estudo. De uma maneira geral, a ativação promoveu o desenvolvimento da superfície química dos materiais. A ativação ácida desenvolveu uma superfície de característica ácida, através de grupos funcionais de acidez considerável como carboxila, fenol e carbonila. O acompanhamento do branqueamento do óleo, usando as diferentes sementes, foi feito pela determinação do percentual de ácidos graxos livres, do percentual de redução do índice de peróxidos, da remoção de fosfolípidios e pela estabilidade oxidativa dos óleos branqueados. Foi constatado que o branqueamento com as sementes carbonizadas resultou em óleos com menor conteúdo de ácidos graxos livres e maior estabilidade oxidativa. O branqueamento com as sementes ácido ativadas forneceram o melhor resultado para todos os parâmetros testados.

Para compreensão da eficiência de adsorção do β -caroteno, presente no óleo de soja, em argilas ativadas e argilas regeneradas, bem como a eficiência de regeneração, experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada por Ma e Lin (2004). Foi estudada a faixa de temperatura de 40 a 70 °C (com incrementos iguais a 10 °C), com a agitação de 100,

150, 250 e 500 rpm, fazendo-se determinações nos tempos de 2, 5, 10, e 15 minutos, respectivamente. Tanto a eficiência da adsorção, quanto à de regeneração foram bem elevadas, superiores a 90%. A velocidade da adsorção cresceu com o aumento da razão argila/óleo, da velocidade de agitação ou da temperatura. Observou-se que a velocidade de agitação não foi significativa.

Com o objetivo de simular em laboratório a etapa de clarificação do óleo vegetal nas condições de operação industrial, Oliveira e Porto (2005) realizaram experimentos em batelada, para coleta dos dados cinéticos. Para este propósito, os autores construíram um aparato experimental que permitia o controle da temperatura, da agitação, da pressão (através de bomba de vácuo) e a coleta de amostras. Amostras de óleo de milho e de soja foram utilizadas. Foi testada a faixa de temperatura de 80 a 120 °C, para tempos de 6, 12 e 20 minutos. A remoção de cor aumentou continuamente nos tempos de 6 a 20 minutos, para as temperaturas de 80 a 110 °C, verificando-se aumento da cor acima desta temperatura. A respeito da concentração de adsorvente, os autores perceberam que o efeito da temperatura pode ser compensado pela dosagem de terra clarificante e que, quando aumentada num valor de 3-4%, a velocidade de adsorção aumenta. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram determinados e o modelo cinético de segunda ordem é apontado como o de melhor aplicabilidade aos dados nas condições estudadas. Os autores verificaram que este modelo cinético pode ser aplicado diretamente aos casos industriais tendo sido testado em uma ampla faixa de temperatura.

Jahouach *et al.* (2006) verificaram a capacidade de branqueamento de argilas naturais tunisianas, através de testes em modo batelada, à pressão atmosférica, sob aquecimento à temperatura fixa de 85-90 °C; em presença de nitrogênio líquido na superfície do óleo; agitação por 45 minutos e 2% em peso do óleo de adsorvente. Foram tratados, nestas condições, o óleo da polpa da oliva, que sofreu neutralização antes de ser submetido ao branqueamento, e o óleo de oliva virgem, tomado como controle nesta verificação. Os autores avaliaram os efeitos da ativação ácida das argilas naturais de uma mesma região (consideradas com a mesma composição), realizando dois tratamentos diferentes. No primeiro foi empregada solução de ácido sulfúrico 7,5 M; à temperatura de 70 °C; por três horas, dando origem a argila abordada como T₁. Na segunda foram mantidas a concentração de ácido e a temperatura, porém o tempo foi de seis horas, dando origem à argila T₂. A ativação ácida promoveu um aumento bastante significativo na capacidade de adsorção das argilas brutas, que, segundo os autores, alcançaram resultados comparáveis ao das argilas comerciais usadas como referência. A superfície específica de ambas as argilas aumentou passando de 68,25 m²/g no material bruto para 191,5 m²/g, no caso de T₁ e 186,3 m²/g no caso de T₂. Os autores observaram que o processo de branqueamento dos óleos vegetais, provavelmente, foi conduzido pela adsorção ou pela transformação dos pigmentos (quimissorção de clorofilas e carotenoides), e que o comportamento das argilas ativadas como adsorventes é governado principalmente pelo nível de suas áreas superficiais e pelo grau de atividade de suas superfícies. O estudo permitiu ainda concluir que a composição em ácidos graxos (determinada por cromatografia gasosa), a composição em triacilgliceróis (determinada por HPLC) e a estabilidade oxidativa (determinada por espectrofotometria UV), parâmetros físico-químicos de estabilidade dos óleos branqueados, não sofreram alterações consideráveis, permanecendo dentro dos padrões internacionais de óleos refinados, para o consumo humano.

Num outro estudo sobre a capacidade de branqueamento de óleos vegetais por agentes naturais, Nguetnkam *et al.* (2008) utilizaram argilas naturais constituídas principalmente de esmectita associada a pequenas quantidades de caulinita e quartzo, e os óleos de palma, algodão e milho. Os experimentos foram realizados em batelada, às temperaturas de 75, 85 e 95 °C, usando a fração de 3% de óleo de adsorvente. O estudo cinético mostrou que a temperatura e o tempo de contato ótimos variaram para cada óleo; sendo para o óleo de palma

95 °C e 2h; 85 °C e 15 minutos para o óleo de algodão; e 85 °C e 30 minutos para o óleo de milho. A ativação ácida das argilas usando solução de 1 N de ácido sulfúrico aumentou seu potencial adsorvente. Os índices de acidez e de iodo dos óleos branqueados revelaram que não houve deterioração durante o processo de branqueamento.

Na tentativa de definir a aplicabilidade das equações de Langmuir e de Freundlich e elucidar as características da adsorção no óleo em atapulgita ativada, Liu *et al.* (2008) realizaram testes em batelada a três diferentes temperaturas, 80, 95 e 100 °C. A concentração de pigmentos no óleo decresceu drasticamente após o branqueamento com atapulgita. Os resultados mostraram, mais uma vez, que a ativação ácida teve efeito positivo no processo de adsorção. O uso desta terra clarificante foi justificado pela sua elevada área superficial e sua apropriada distribuição do tamanho dos poros, ambos favoráveis ao processo de branqueamento. A oxidação pode ter sido outra causa da redução dos pigmentos. A quantidade de pigmentos no equilíbrio reduziu com o aumento da temperatura, o que indicou que o processo foi endotérmico. Quando ajustados nas equações de Langmuir e Freundlich, este último forneceu os melhores resultados para os dados tratados. O modelo de isoterma de Freundlich é baseado na consideração que a adsorção é dependente da energia de adsorção dos sítios, enquanto o modelo de isoterma de Langmuir assume que a superfície é homogênea. O valor elevado da constante de Freundlich, K_F , a altas temperaturas indicou que a adsorção foi mais efetiva e que, provavelmente, o processo é governado pela entropia. O valor positivo da variação de entalpia indica que o processo é endotérmico. Durante o processo, este valor aumentou com o aumento de adsorvente apenas em uma faixa específica devido ao aumento do número de sítios de adsorção. Os autores definem a adsorção multicamada que ocorre em pequenas concentrações de adsorvente como um processo físico envolvendo forças de van der Waals.

O comportamento de adsorção do β -caroteno, presente em óleo de palma cru, foi estudado por Ahmad *et al.* (2009), usando testes em batelada, as temperaturas de 30, 40 e 50 °C. O diferencial deste estudo foi a avaliação do comportamento do adsorvato através do monitoramento de sua concentração inicial, a faixa estudada foi de 50-300 mg/L. A absorvância antes e depois do processo foi comparada. Os adsorventes utilizados foram sílica gel e florisil, nas concentrações fixas de 0,2 e 0,1 g, respectivamente. A investigação do processo mostrou que o aumento da temperatura e do tempo de contato tiveram efeito positivo, diminuindo a quantidade de pigmentos a cada incremento, o que não foi verificado para a concentração inicial de adsorvato (β -caroteno) devido à rápida saturação do sistema. Os dados foram melhor ajustados à isoterma de Langmuir e o processo segue o modelo cinético de segunda ordem. A partir dos dados do modelo de isoterma de adsorção, parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia, de entropia e de energia livre de Gibbs puderam ser determinados. O valor positivo da variação da entalpia indicou que o processo de adsorção foi de natureza endotérmica. O valor negativo da variação da energia livre de Gibbs indicou a espontaneidade da adsorção do β -caroteno nos adsorventes.

Apesar da existência de alguns estudos cinéticos no processo de clarificação dos óleos vegetais, ainda há muito estudo. A ausência de estudos conduzidos em modo contínuo, e a carência de modelos cinéticos que descrevam o comportamento de adsorção dos óleos vegetais, constituem a motivação para este trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados e os métodos adotados para realização de todas as análises procedidas neste trabalho. Na primeira subseção será apresentada uma relação de todos os materiais e nas demais; serão descritas as metodologias seguidas para caracterização dos materiais, realização dos experimentos e análise dos resultados.

4.1 Materiais

Nas análises de caracterização do óleo de milho foram utilizadas as seguintes vidrarias e materiais: balões volumétricos de 100 e 1000 mL; bastão de vidro; béqueres de 50 e 100 mL; buretas de 50 mL; erlenmeyers de 125 e 250 mL; erlenmeyers de 250 mL com tampa esmerilhada; pipetas graduadas de 1, 2 e 10 mL; provetas de 25 e 50 mL; condensadores de bolas, de 500 mm de corpo; chapas de aquecimento e cadinhos de porcelana.

Nas análises de caracterização do óleo de milho foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético glacial p.a.; ácido clorídrico concentrado p.a. (d=1,19); alaranjado de metila p.a.; álcool etílico a 95° GL p.a.; amido solúvel; bicarbonato de sódio p.a.; biftalato de potássio p.a.; clorofórmio p.a.; dicromato de potássio p.a.; éter etílico p.a.; fenolftaleína p.a.; hidróxido de sódio em micro pérolas p.a.; iodeto de potássio p.a.; reagente de Wijs; tetracloreto de carbono e tiosulfato de sódio p.a. Todos os reagentes foram adquiridos na mesma empresa, VETEC QUÍMICA FINA LTDA.

Para a montagem do aparato experimental e execução dos experimentos, foi utilizado um tubo de PVC de 2''(0,0508 m); conexões e acessórios da marca Tigre; uma bomba dosadora Blackstone BL 10, fabricada pela Hanna Instruments, com capacidade de fornecer vazão de 10,8 lph à uma pressão 3 bar, e um reservatório para o óleo de 4 L de capacidade.

Os adsorventes testados foram o sabugo de milho, doado pela empresa GRANFINO Ltda., e a argila ativada para purificação de óleos e gorduras, SUPREME B81, adquirida da empresa ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS Ltda. Uma descrição detalhada deste produto, dos tipos minerais e substâncias químicas que o compõe é dada na Tabela 6.

Tabela 6 - Argila ativada para purificação de óleos e gorduras (SUPREME B81).

Tipos de minerais	Composição Química		Cor	Densidade (g/L)	pH
	Substância	(%)			
Atapulgita	SiO ₂	70,2	Cinza	432-640	3,5-5,0
Montmorilonita	CaO	2,2			
	SO ₃	0,1			
	Al ₂ O ₃	14,6			
	MgO	6,0			
	Fe ₂ O ₃	5,7			
	K ₂ O	1,2			

Fonte: Aboissa Óleos Vegetais.

Dois tipos minerais são encontrados no produto SUPREME B81, a atapulgita e a montmorilonita. A Atapulgita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Suas propriedades físico-químicas lhe conferem propriedades adequadas a vários usos industriais, tais como fluido de perfuração, decoloramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos (*pet litter*), purificação de águas domésticas etc. (LUZ; ALMEIDA, 2005). A montmorilonita é um silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado. Cuja ocorrência está associada à de alteração de rochas ígneas

efusivas, metamórficas e sedimentares em ambiente mal drenado. Os principais fins de utilização da montmorilonita são o uso como desodorante, descolorante, inseticida e etc. (SOUZA, 2002). A Tabela 7 mostra a composição do sabugo de milho.

Tabela 7 - Composição do sabugo de milho.

Componente	Quantidade (g/100 g em peso seco)
Cinzas	1,3
Celulose	38,4
Hemicelulose	40,7
Lignina	9,1
Proteína	1,8
Amido	<1,0
Lipídios	<1,0

Fonte: Vaugh, Seo e Marshall (2001).

O óleo de milho bruto foi adquirido da empresa GRANFINO Ltda., e o óleo de milho refinado foi adquirido no comércio local do município de Seropédica.

Mais adiante serão descritos os procedimentos seguidos de acordo com as metodologias adotadas.

4.2 Caracterização do Óleo de Milho

Os óleos de milho bruto e refinado, este último considerado controle nos ensaios realizados, foram caracterizados quanto aos índices de identidade e qualidade de acordo com as metodologias citadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Análises e metodologias para a caracterização do óleo de milho.

Análises	Metodologias
Determinação do Índice de Peróxidos	AOCS Cd 8-53 (1990)
Determinação de Ácidos Graxos Livres	AOCS Ca 5a-40 (1990)
Determinação do Índice de Iodo	AOCS Cd 1b-87 (1993)
Determinação do Índice de Saponificação	AOCS Cd 3-25 (1990)

Determinação do Índice de Peróxidos

Amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas em frasco Erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada. A estas amostras foram adicionados 30 mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio na proporção de 3:2. A mistura foi agitada até dissolução completa do óleo. Em seguida foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, realizando-se agitação ocasional do frasco por 1 minuto. Por fim, 30 mL de água destilada e 1 mL de solução de amido foram adicionados, e a mistura seguiu para titulação com sulfato de sódio até o desaparecimento da coloração azul. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida paralelamente. O Índice de Peróxidos foi obtido pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Peróxidos (meq/1000 g de amostra)} = \frac{V \times M \times f \times 1000}{P} \quad (5)$$

onde:

V = volume em mL de tiosulfato;
M = molaridade da solução de tiosulfato;
f = fator de correção para normalidade;
P = peso da amostra em gramas.

Determinação de Ácidos Graxos Livres

Amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas em frasco Erlenmeyer de 250 mL. A estas amostras foram adicionados 50 mL de dissolvente, constituído de uma mistura de álcool etílico neutro e éter etílico, na mesma proporção; e 0,5 mL de fenolftaleína. O frasco foi agitado por rotação até dissolução completa da amostra, que foi titulada com hidróxido de sódio, sob agitação contínua até aparecimento e persistência de uma coloração rosa. O Índice de Ácidos Graxos Livres foi obtido pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Ácidos Graxos Livres (\% ácido oléico)} = \frac{V \times M \times f \times 0,282 \times 100}{P} \quad (6)$$

onde:

V = volume em mL de hidróxido de sódio;
M = molaridade da solução de hidróxido de sódio;
f = fator de correção para normalidade;
P = peso da amostra em gramas.

Determinação do Índice de Iodo

Amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas analiticamente em frasco Erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada. A estas amostras foram adicionados 10 mL de tetracloreto de carbono e o frasco foi agitado até completa dissolução da amostra. Feito isso, foram adicionados 25 mL do reagente de Wijs e o frasco foi tampado e deixado em repouso em ausência de luz por 30 minutos. Após este período, foram adicionados 20 mL de solução e iodeto de potássio e 50 mL de água destilada. A mistura foi titulada com tiosulfato de sódio até aparecimento de uma coloração levemente alaranjada. Em seguida, 0,5 mL de solução de amido foram adicionados e a titulação continuou até o desaparecimento da coloração azul. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida paralelamente. O Índice de Iodo foi obtido pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Iodo (g I}_2\text{/ 100g óleo)} = \frac{(B-A) \times M \times f \times 12,69}{P} \quad (7)$$

onde:

B = volume em mL de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;
A = volume em mL de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra;
M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio;
f = fator de correção para normalidade;
P = peso da amostra em gramas.

Determinação do Índice de Saponificação

Amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas em frasco Erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada. A estas amostras foram adicionados 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio, preparada a partir de hidróxido de potássio e álcool etílico. Condensadores de refluxo foram adaptados aos frascos. As misturas foram aquecidas em ebulição branda por 30 minutos. Após esfriar foram adicionados duas gotas de fenolftaleína, e a as amostras foram tituladas com de ácido clorídrico até que a coloração vermelha desaparecesse. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida paralelamente. O Índice de Saponificação foi obtido pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Saponificação (mgKOH/g óleo)} = \frac{(B-A) \times f \times 28,05}{P} \quad (8)$$

onde:

B= volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação do branco;

A = volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra;

f= fator de correção para normalidade;

P = peso da amostra em gramas.

4.3 Preparo dos Materiais Adsorventes

A argila comercial, pronta para aplicação, segundo as especificações do fabricante, foi previamente seca em estufa durante 24 horas, à 105 °C, visto que a umidade é um fator limitante para o processo de adsorção, conforme verificado por Oliveira (2001). Já o sabugo sofreu tratamento mais específico, através das etapas de separação, lavagem, sanificação, secagem e moagem. A separação do material ocorreu inicialmente com o uso de uma peneira vibratória e, na sequência, realizou-se uma separação manual mais acurada. Foram retiradas pedras, palhas, terra e outras sujidades do material. Após a separação, o material passou por moagens sucessivas em moinhos de faca, adquirindo primeiro uma granulometria bem diversificada, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Análise granulométrica do sabugo de milho após a primeira moagem.

Peneiras	Abertura (mm) D#	Massa retida (g)
+ 8	2,38	0,95
-8+10	2,00	11,45
-10+14	1,41	35
-14+20	0,853	44,25
-20+28	0,599	7,25
-28+32	0,500	0,7
Fundo		0,6

Para esta análise, foram escolhidas seis peneiras dispostas da maior para menor abertura, a fim de promover uma separação bem distribuída do sabugo e indicar, qual a granulometria predominante, no resultado da primeira moagem. Depois de selecionadas as peneiras foram pesadas vazias, e então 100 g de sabugo de milho moído foram colocados sobre a primeira peneira. O conjunto de seis peneiras mais o fundo foi agitado em um agitador de peneiras por 10 minutos. Ao final as peneiras foram pesadas para verificar a retenção em cada uma delas.

Os números das peneiras indicam sua classificação de acordo com o sistema Mesh/Tyler, na coluna ao lado, estão apresentadas as aberturas correspondentes, em milímetros, e a seguir a massa retida em cada uma das peneiras. Os símbolos “+” indicam que o material ficou retido naquela peneira; e os “-“ indicam que o material atravessou a peneira. A faixa granulométrica onde se concentra a maior massa retida é a de 1,41- 0,853 mm.

Após a primeira moagem, o tamanho das partículas foi reduzido novamente, com a realização de uma nova moagem. A nova distribuição granulométrica adquirida é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Análise granulométrica do sabugo de milho após a segunda moagem.

Peneiras	Abertura (mm) D#	Massa retida (g)
+ 20	0,853	2,45
-20+28	0,599	14,2
-28+32	0,5	14,35
-32+42	0,354	7,15
-42+48	0,297	8,9
Fundo		3,8

Para a realização desta análise, foram utilizados 50 g de sabugo de milho moído. Duas faixas granulométricas bem próximas concentram as maiores massas retidas, e, portanto pode-se dizer que a granulometria majoritária do material, denominado pó fino, é de 0,5-0,6 mm.

Após as moagens o sabugo foi higienizado. A higienização contou com uma etapa de lavagem e outra de sanificação. Em um bécher de 4 L, o material foi imerso em água destilada na proporção de 1 g de material: 10 mL de água. A mistura foi agitada por 15 minutos em agitador mecânico, após o que a água foi escoada. Este procedimento foi repetido três vezes e o material foi submetido à sanificação com solução clorada a 100 ppm por 15 minutos. Para garantir a eficiência do procedimento, foi determinada a existência de cloro livre após o tratamento através do teste com o-toluidina. Por fim, o material foi seco em estufa de secagem a 70 °C por um período de 24 horas.

4.4 Procedimento Experimental – Ensaios de Clarificação

Inicialmente, os ensaios de clarificação ocorreram em coluna de vidro com as mesmas dimensões da coluna definitiva mostrada a seguir. O vidro foi escolhido devido ao fato de ser translúcido e assim permitir a visualização e acompanhamento das etapas de recheio da coluna, e de escoamento do óleo através do leito.

A Figura 10 mostra o aparato experimental utilizado, constituído de uma coluna de PVC de 0,5 m de comprimento e 0,0508 m de diâmetro, uma bomba dosadora, e um reservatório com óleo bruto. Um elemento filtrante constituído de tela metálica perfurada, papel de filtro e tecido de algodão foi acoplado à saída da coluna para filtração dos sedimentos.

Foram testadas diferentes configurações do leito, descritas na Tabela 11, a fim de explorar algumas possibilidades para o processo de adsorção dos pigmentos do óleo bruto. Nos ensaios realizados com terra clarificante, utilizaram-se pérolas de vidro entre as camadas do material adsorvente para reduzir a perda de carga durante o escoamento.

Tabela 11 - Configurações do leito adsorvente.

Ensaio	Terra Clarificante		Sabugo de Milho		Pérola de Vidro ($\phi=3\text{mm}$)	
	Camadas	Comprimento (m)	Camadas	Comprimento (m)	Camadas	Comprimento (m)
1	3	0,025	-	-	3	0,050
2	1	0,025	-	-	2	0,025
3	5	0,025	6	0,075 ^a	-	-
4	-	-	1	0,500 ^a	-	-
5	-	-	1	0,225 ^b	-	-

^aSabugo de milho com granulometria mista (2,38 – 0,50 mm); ^bSabugo de milho com granulometria fina (0,853-0,297 mm) .

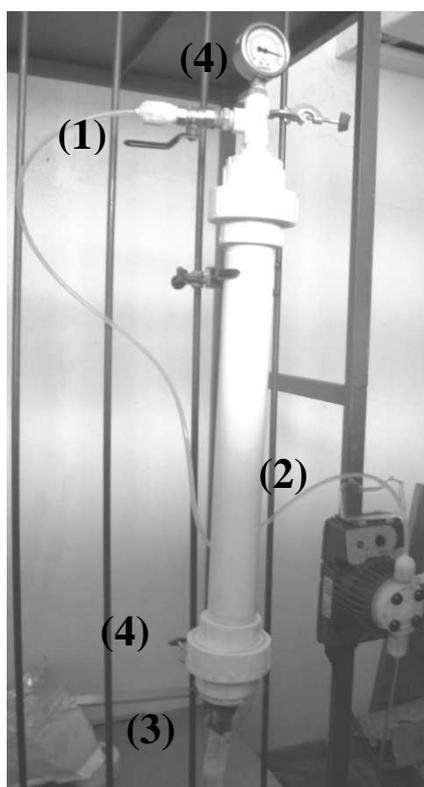


Figura 10 - Foto do aparato experimental: (1) Entrada do óleo bruto pelo topo da coluna; (2) Bomba dosadora; (3) Coleta das amostras no fundo da coluna; (4) Manômetro para tomada de pressão

Na Figura 11 é apresentado um esquema geral dos ensaios 1 e 2. O que varia entre os ensaios é a composição do leito adsorvente que no Ensaio 1 foi composto por três camadas de terra clarificante de 0,025 m e três camadas de pérola de vidro de 0,05 m, intercaladas, com altura total do leito de 22,5 m de comprimento. No Ensaio 2, o leito adsorvente foi composto de uma camada de terra clarificante de 0,025 m de comprimento e duas camadas de pérola de vidro de 0,025 m, intercaladas, com altura total de 0,075 m.

Na Figura 12 é apresentado um esquema geral dos ensaios 3 a 5. Foram testadas neste estudo, uma primeira granulometria, resultado da primeira moagem do sabugo de milho e abordada como mista, apresentou partículas com tamanho variando entre 2,83-0,297 mm, e maior concentração de partículas com tamanho entre 1,41-0,853 mm. A outra, resultado da segunda moagem do sabugo de milho e abordada como granulometria fina, apresentou partículas com tamanho variando entre 0,853-0,297 mm, e maior concentração de partículas

com tamanho entre 0,6-0,5 mm. O que varia entre os ensaios de 3 a 5, é a composição do leito adsorvente que no Ensaio 3 foi composto por cinco camadas de terra clarificante de 0,025 m e seis camadas de 0,075 m de sabugo de milho de granulometria mista, intercaladas, preenchendo todo comprimento da coluna. No Ensaio 4, o leito adsorvente foi composto de uma única camada de sabugo de milho de granulometria mista preenchendo todo comprimento da coluna, e no Ensaio 5, uma única camada de sabugo de milho de granulometria fina preenchendo metade do comprimento útil da coluna.

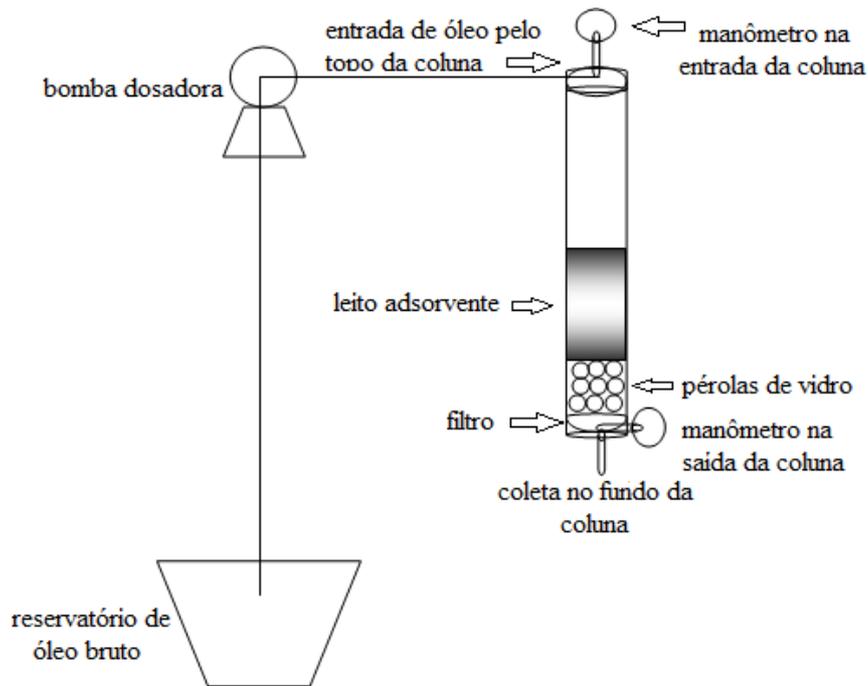


Figura 11 - Esquema geral dos ensaios de clarificação 1 e 2.

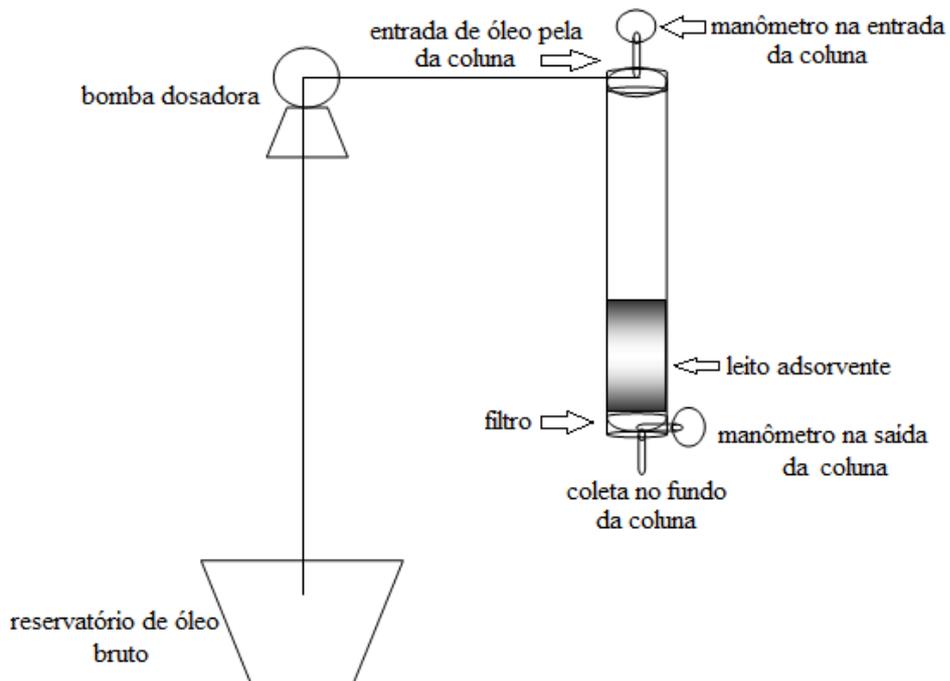


Figura 12- Esquema geral dos ensaios de clarificação 3-5.

4.4.1 Avaliação da eficiência de despigmentação do óleo de milho

A eficiência do processo de clarificação realizado foi avaliada através de duas análises: determinação do índice de acidez e determinação da concentração de pigmentos através de medidas de absorvância das amostras clarificadas. Para esta última, as amostras foram diluídas em óleo de milho comercial na proporção de 4:1 em peso para que estivessem dentro da faixa adequada para leitura da absorvância. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (Novainstruments, modelo NI 2000 UV). Para calibração do equipamento, o padrão usado foi o óleo de milho comercial.

4.5 Caracterização das propriedades de adsorção dos materiais

As amostras foram analisadas em um analisador de fisissorção (Micromeritics Instrument Co., Modelo ASAP 2020). Antes das medições, foram pesados os tubos vazios, depois disso os tubos foram preenchidos com uma massa de terra clarificante de 0,6 g e com 0,15 g de sabugo de milho. Os tubos foram degassados e pesados novamente. As condições de degassagem foram divididas em duas etapas. A primeira, composta de rampa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura alvo de 80 °C, vácuo de 5,00 mmHg/s e vácuo definido para 100 mmHg. O tempo total foi de 90 minutos para ambos os materiais analisados. Na segunda etapa, a rampa de aquecimento foi a mesma, mas a temperatura alvo para a argila mudou de 80 °C para 120 °C. O tempo total foi de 720 minutos para ambos os materiais analisados. A diferença de massa foi analisada usando o *software* do equipamento. A área superficial foi obtida da isoterma de adsorção do N₂ à 77 K. A área superficial específica foi calculada pelo método de BET. O volume de microporos e a área superficial externa foram calculados usando o método *t*-plot.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados de todas as análises realizadas, antes e após o procedimento experimental e a interpretação dada aos fatos que se apresentam. A cada subseção é apresentada uma discussão dos fatores que influenciaram nos resultados obtidos.

5.1 Caracterização do Óleo de Milho

Os resultados da caracterização do óleo de milho são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Índices de identidade e qualidade (média em triplicata).

Parâmetro	Controle		Bruto	
	Média	CV(%)	Média	CV(%)
Índice de Iodo (g I ₂ /100g óleo)	108	1,0	101	1,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	186	0,4	190	1,0
Índice de Acidez (Ácido Oléico)	0,24	0,6	8,57	1,9
Índice de Peróxidos (meq/1000g de amostra)	0,0	0,3	0,1	1,4

De acordo com o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais Refinados (BRASIL, 2006), o índice de acidez pode ser entendido como o teor dos ácidos graxos, nas formas livres, quantificado no produto em condições de teste.

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídios, por isso não é abordada como uma constante ou característica, mas como uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e principalmente, com as condições de conservação da gordura (MORETTO; FETT, 1998).

Exceto o índice de acidez, no óleo bruto todos os índices de caracterização do óleo encontravam-se dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA (BRASIL, 1999). Quando adquirido da empresa fornecedora, o óleo de milho bruto apresentava este índice também na faixa estipulada, porém o período de estocagem e as condições de armazenamento provavelmente promoveram o aumento da acidez.

Devido ao caráter exploratório do trabalho, em cada um dos cinco ensaios um leito adsorvente diferente foi testado. As diferenças no número de amostragens nos ensaios se devem a eventos operacionais registrados durante a execução do experimento. Isto quer dizer que em cada um dos cinco experimentos realizados, o tempo operacional variou e, conseqüentemente, o número de amostras recolhidas também variou. A capacidade de carga da bomba foi um dos fatores limitantes do número de coletas. Os leitos testados apresentaram grande compactação, o que causou um aumento muito grande da perda de carga e, por conseguinte, o impedimento do escoamento por deficiência do bombeamento.

Nos dois primeiros ensaios, o leito foi composto de terra clarificante e pérola de vidro, diferindo na altura e na quantidade tanto de terra quanto de pérola. No Ensaio 1, o leito adsorvente formado apenas por terra clarificante foi três vezes maior do que o leito do Ensaio 2 (Tabela 11). Comparando o monitoramento do índice de acidez nestes dois ensaios, é possível verificar que o aumento da quantidade de terra clarificante não promoveu uma redução significativa nesta variável, apesar de diferentes tempos operacionais terem sido monitorados, como pode ser visto nas Figuras 13 e 14.

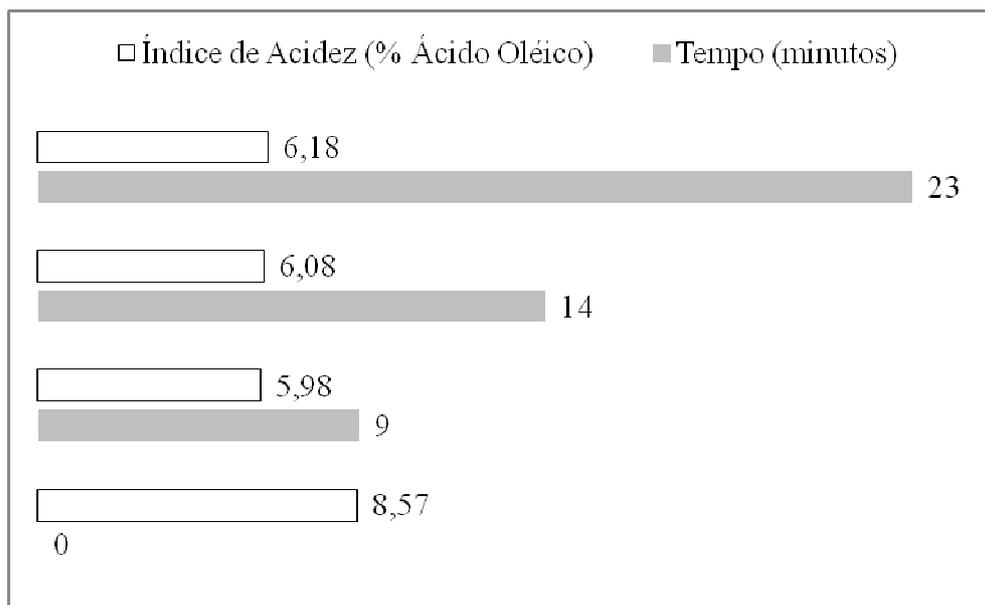


Figura 13 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 1.

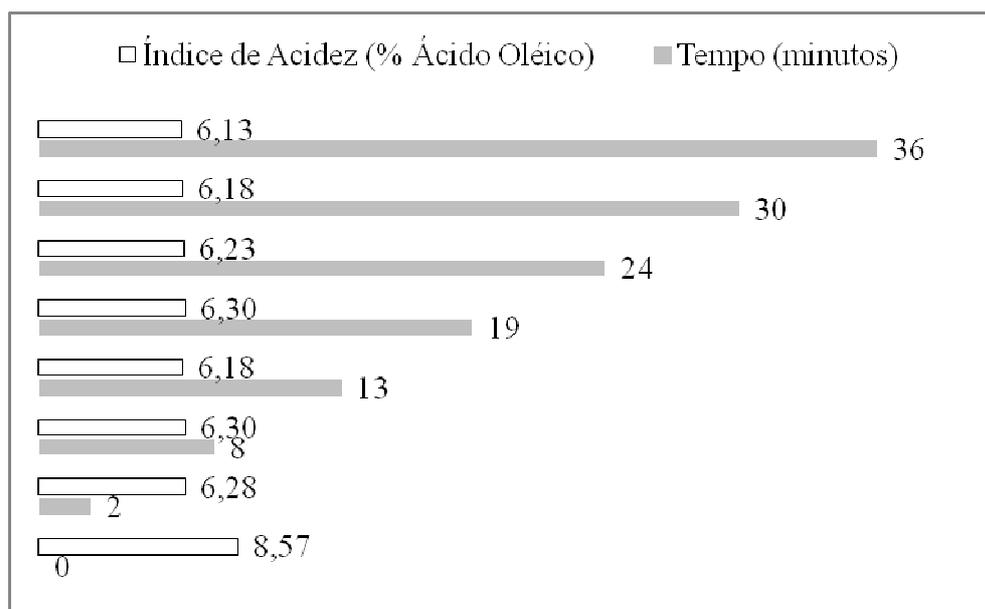


Figura 14 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 2.

Com o objetivo de alcançar a cor padrão do óleo, em processos industriais de refino, realizados em modo batelada, é utilizado o mínimo de terra clarificante possível, de acordo com as necessidades de cada matéria prima. Observa-se durante o processamento industrial que o excesso de terra clarificante aumenta a acidez do produto e este fato deve ser corrigido em alguma etapa seguinte do refino. Porém, o alto índice de acidez é um sinal de que o triacilglicerol foi hidrolisado e, neste caso, a perda do óleo é irreversível (OLIVEIRA, 2001).

Nos Ensaio 3 ao 5 foram testados os efeitos da substituição parcial e total das terras clarificantes pelo sabugo de milho. No Ensaio 3, toda coluna foi preenchida com camadas intercaladas de sabugo e terra clarificante e o índice de acidez obtido neste ensaio é apresentado na Figura 15.

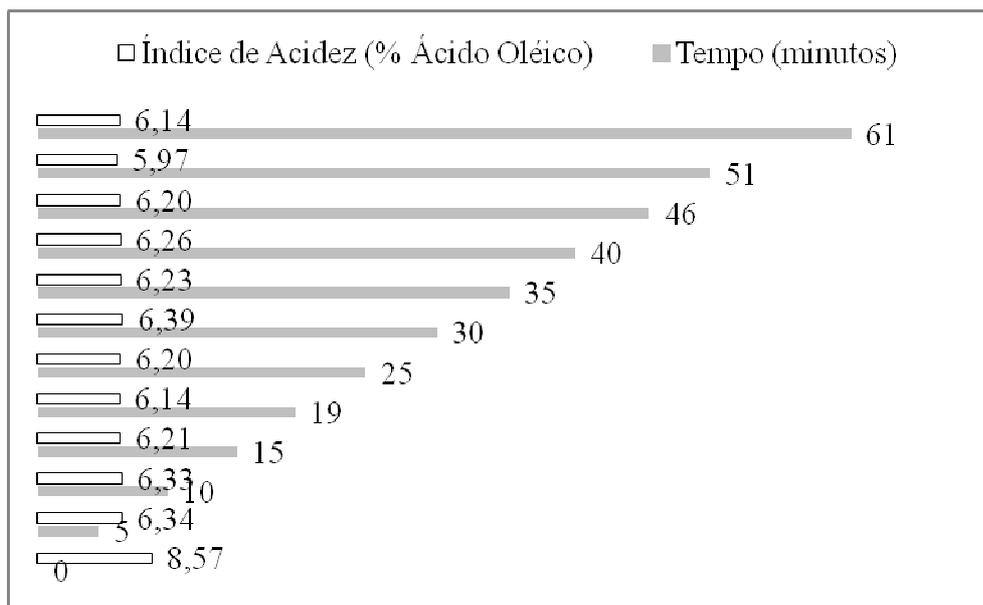


Figura 15 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 3.

Observando os resultados apresentados nesta figura, nota-se que o comportamento do índice de acidez no Ensaio 3 é bastante semelhante ao registrado no Ensaio 1, inclusive no percentual de redução deste valor, apesar desse experimento ter tido um maior tempo operacional. O que indica que a substituição parcial da terra clarificante pelo sabugo de milho não produziu efeito expressivo neste parâmetro.

Os Ensaios 4 e 5 tiveram o objetivo de investigar a ação do sabugo de milho como adsorvente. No Ensaio 4 a coluna foi totalmente preenchida com sabugo de milho com granulometria mista e, no Ensaio 5, a coluna foi preenchida até a metade com sabugo de milho de granulometria fina. O comportamento do índice de acidez nestes dois ensaios é apresentado a seguir, pelas Figuras 16 e 17.

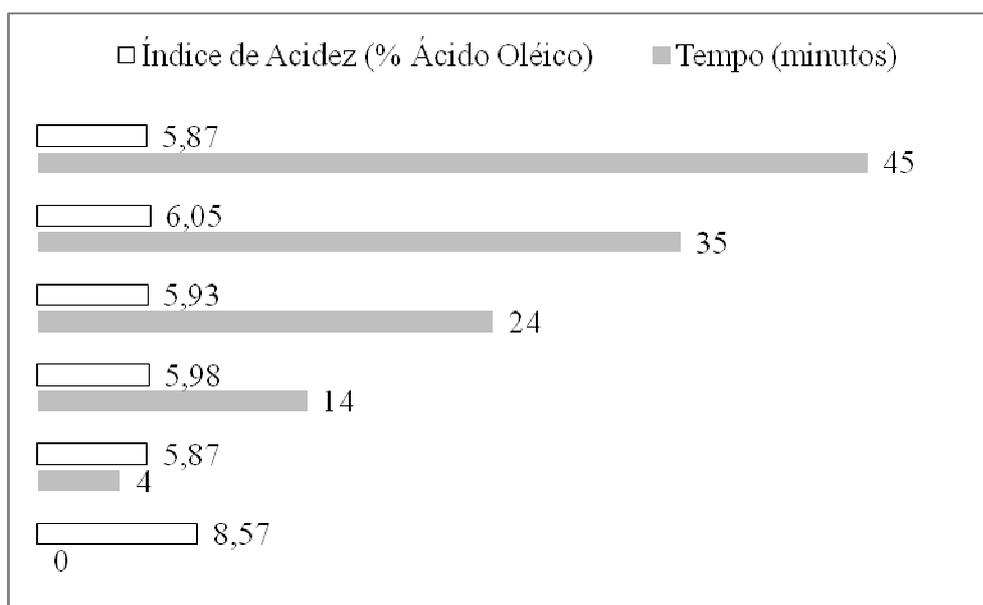


Figura 16 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 4.

As Figuras 16 e 17 revelam que o contato do óleo bruto com o leito adsorvente composto por sabugo de milho promoveu o mesmo nível de redução da acidez apresentado nos demais ensaios sendo que no Ensaio 5 a redução chegou a 30% em relação à acidez do óleo bruto.

Diferente dos demais, neste ensaio pode-se destacar a variação do índice de acidez entre as amostragens, diante disso é possível dizer que neste ensaio a acidez variou com o tempo. Tal comportamento pode ser atribuído a composição do leito adsorvente, que neste ensaio, foi constituído de camadas intercaladas de sabugo de milho de granulometria mista e terra clarificante. Apesar de ser notável, a variação da acidez com o tempo neste ensaio, nenhuma tendência é revelada, pois não foi registrado aumento ou diminuição nos valores com o passar do tempo, o que pôde ser visto foi uma flutuação dos mesmos durante o tempo de operação do processo.

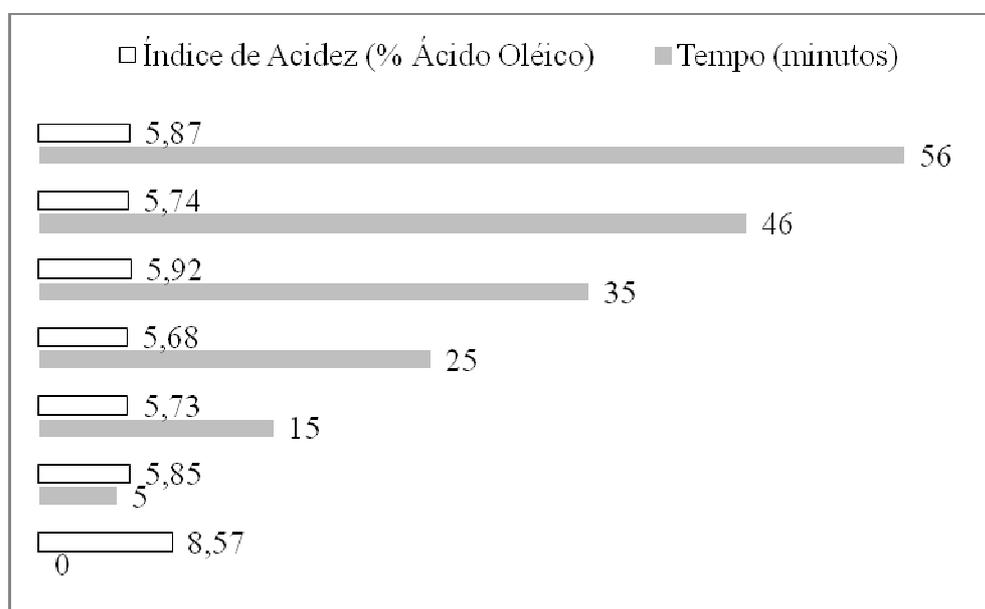


Figura 17 - Monitoramento do índice de acidez livre no Ensaio 5.

Como mencionado as terras clarificantes, tornam-se adequadas à adsorção de moléculas polares, após a ativação. A presença do grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) confere aos ácidos um caráter polar e o radical alifático contribui com o caráter apolar da molécula. A capacidade de adsorção de substâncias orgânicas pelos adsorventes aumenta à medida que a cadeia das séries homólogas aumenta (FREITAS, 2005). Sendo a acidez nos óleos vegetais causada pela presença de ácidos graxos livres, daí a remoção da acidez pelo tratamento com as terras clarificantes.

Em todos os ensaios realizados em modo contínuo, que é a proposta deste trabalho, verificou-se que os valores de acidez não variaram significativamente com o tempo de contato. Em princípio, este resultado mostra-se contrário ao esperado, uma vez que no processo de clarificação industrial realizado em batelada, o tempo de contato é um fator de influência no aumento da acidez (OLIVEIRA, 2001). Contudo, este fato provavelmente pode ser explicado pela baixa temperatura utilizada nos ensaios realizados em modo contínuo, contrastando com as temperaturas relativamente altas em que o processo de clarificação é conduzido no meio industrial. A possibilidade de reduzir a acidez do óleo a baixas temperaturas durante a etapa de clarificação configura outra potencial redução no custo de

processo, além do ganho de produtividade obtido substituindo-se o processo em modo batelada pelo modo contínuo.

5.2 Propriedades Físicas dos Materiais Adsorventes

. A Tabela 13 mostra as propriedades físicas obtidas para a terra clarificante e para o sabugo de milho, através do analisador de fisissorção (Micromeritics Instrument Co., Modelo ASAP 2020).

Tabela 13 - Propriedades físicas dos materiais adsorventes.

Material	Área Superficial de BET (m ² /g)	Superfície específica (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Volume de microporos (m ³ /g)
Terra clarificante	165,12	222,60	181,61	-0,05
Sabugo de milho ^a	0,04	0,05	-	-

^a Granulometria mista (2,83-0,297 mm).

As figuras a seguir apresentam, respectivamente, a isoterma de adsorção obtida para a terra clarificante obtida à temperatura de 77 K, uma fotomicrografia do sabugo de milho, e a isoterma de adsorção do sabugo de milho nas mesmas condições da terra clarificante. O volume de gás adsorvido pela terra clarificante apresenta apenas pequenos incrementos com o aumento da pressão relativa, e um ciclo de histerese, enquanto para o sabugo este valor não varia com o aumento da pressão relativa até um ponto no qual apresenta um rápido crescimento. De acordo com Gregg e Sing (1982), tal comportamento observado para a terra clarificante é característico de sólidos meso porosos. Ainda de acordo com o autor, o comportamento mostrado pelo sabugo de milho é característico de sólidos macro porosos

A área superficial externa e o volume de microporos não puderam ser determinados pelo sabugo, devido à falta de ajuste dos dados obtidos na análise aos modelos preditivos usados pelo *software*.

Os valores de área superficial e superfície específica da terra clarificante revelam seu grau de seletividade e adequação ao processo de adsorção (LUZ; ALMEIDA, 2005). A micro porosidade é associada à existência de uma superfície externa apreciável, à meso porosidade ou com os dois (GREGG; SING, 1982). Sendo a terra clarificante um material meso poroso, como pode ser verificado a seguir pela análise de sua isoterma de adsorção, o valor negativo registrado para o volume de micro poros deve-se a esta característica do material. A área superficial micro porosa que pode ser prontamente obtida da diferença entre a área superficial de BET e a área superficial externa (WU *et al.*, 2011) é negativa, logo o volume também é negativo.

Comparando as áreas superficiais e superfícies específicas da terra clarificante e do sabugo, é notável a diferença entre as propriedades apresentadas pelos mesmos. O que sugere que frente ao mesmo processo, estes dois materiais exibam comportamentos distintos, como poderá ser visto mais adiante na avaliação da eficiência da despigmentação do óleo de milho.

Da observação das curvas de monitoramento da acidez, pode-se afirmar que o sabugo de granulometria fina mostrou-se mais adequado à adsorção de moléculas de ácidos graxos, que as terras clarificantes, já que o contato do óleo com este material promoveu a maior remoção destes compostos.

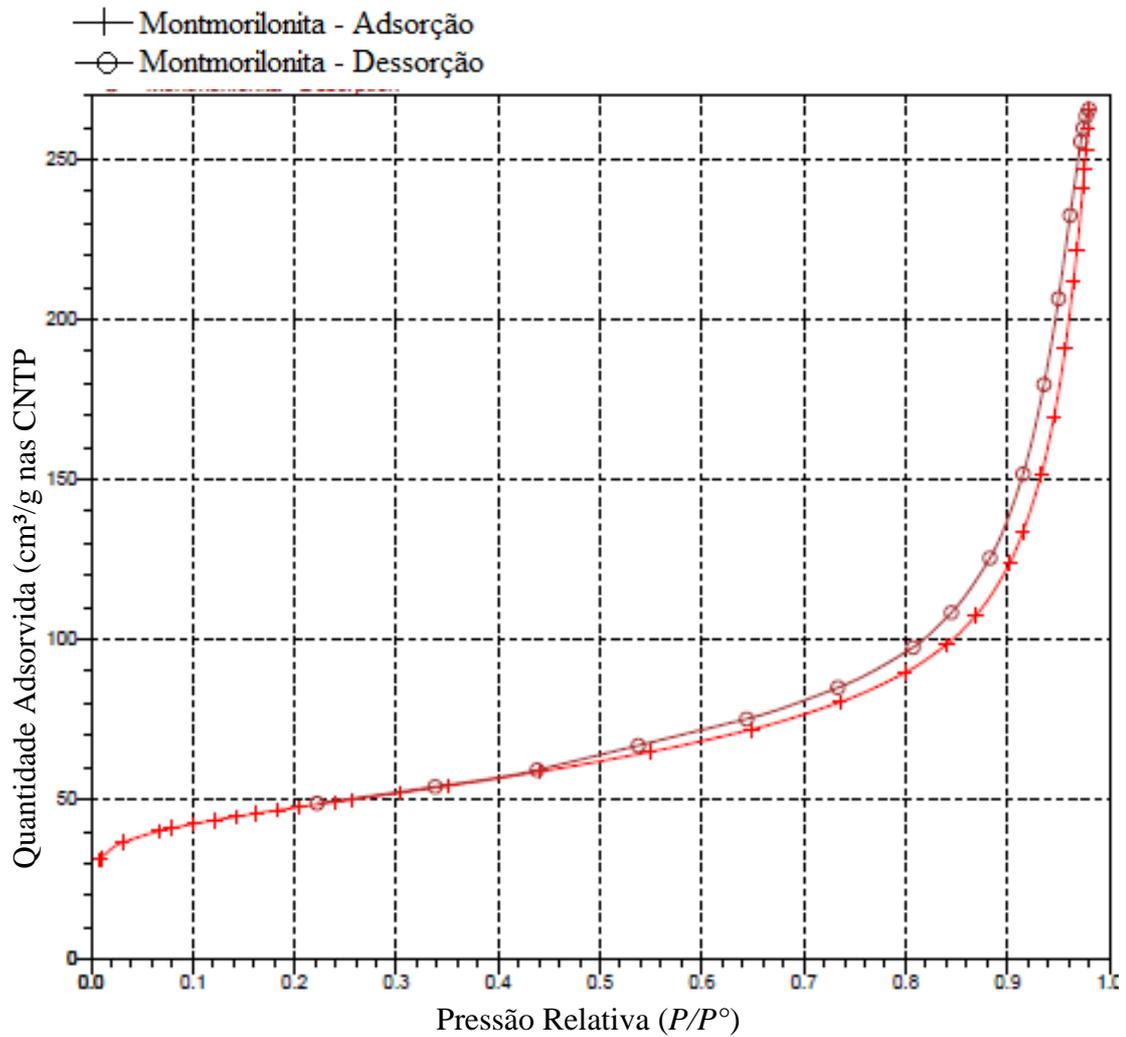


Figura 18 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 à 77K obtida para terra clarificante.

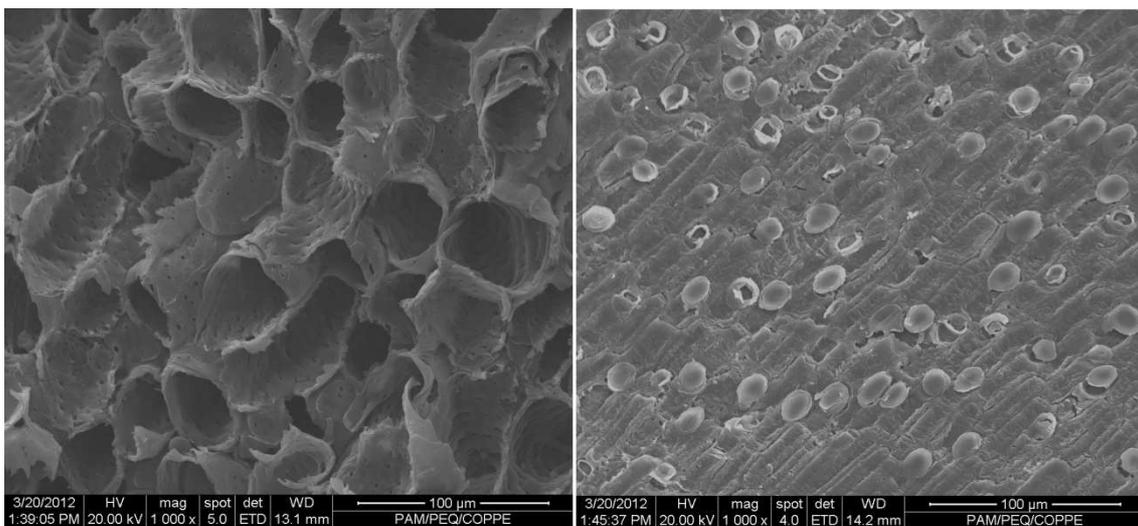


Figura 19 - Foto micrografia do sabugo de milho antes e após o processo de clarificação.

A Figura 19 mostra a foto micrografia do sabugo de milho com ampliação de 1000 vezes, que aliada à isoterma de adsorção apresentada evidencia que o material é um sólido

macro poroso. Antes do processo de adsorção, os poros que estavam sendo vistos abertos foram preenchidos, o que não sinaliza a ocorrência do processo de adsorção.

Na literatura dentre os estudos do potencial adsorptivo do sabugo de milho, destaca-se sua utilização em processos como o de remoção de metais, e de pigmentos de soluções. Na maioria destes estudos o material é tratado, de maneira a desenvolver as propriedades demandadas à finalidade de sua aplicação. Dentre os tratamentos mais comuns estão a carbonização, o tratamento com ácidos e com bases (VAUGHAN; SEO; MARSHALL, 2001; WANG *et al.*, 2005; LEYVA-RAMOS; BERNAL-JACOME; ACOSTA-RODRIGEZ, 2005; TSENG; SZU-KUNG, 2005; WU *et al.*, 2011).

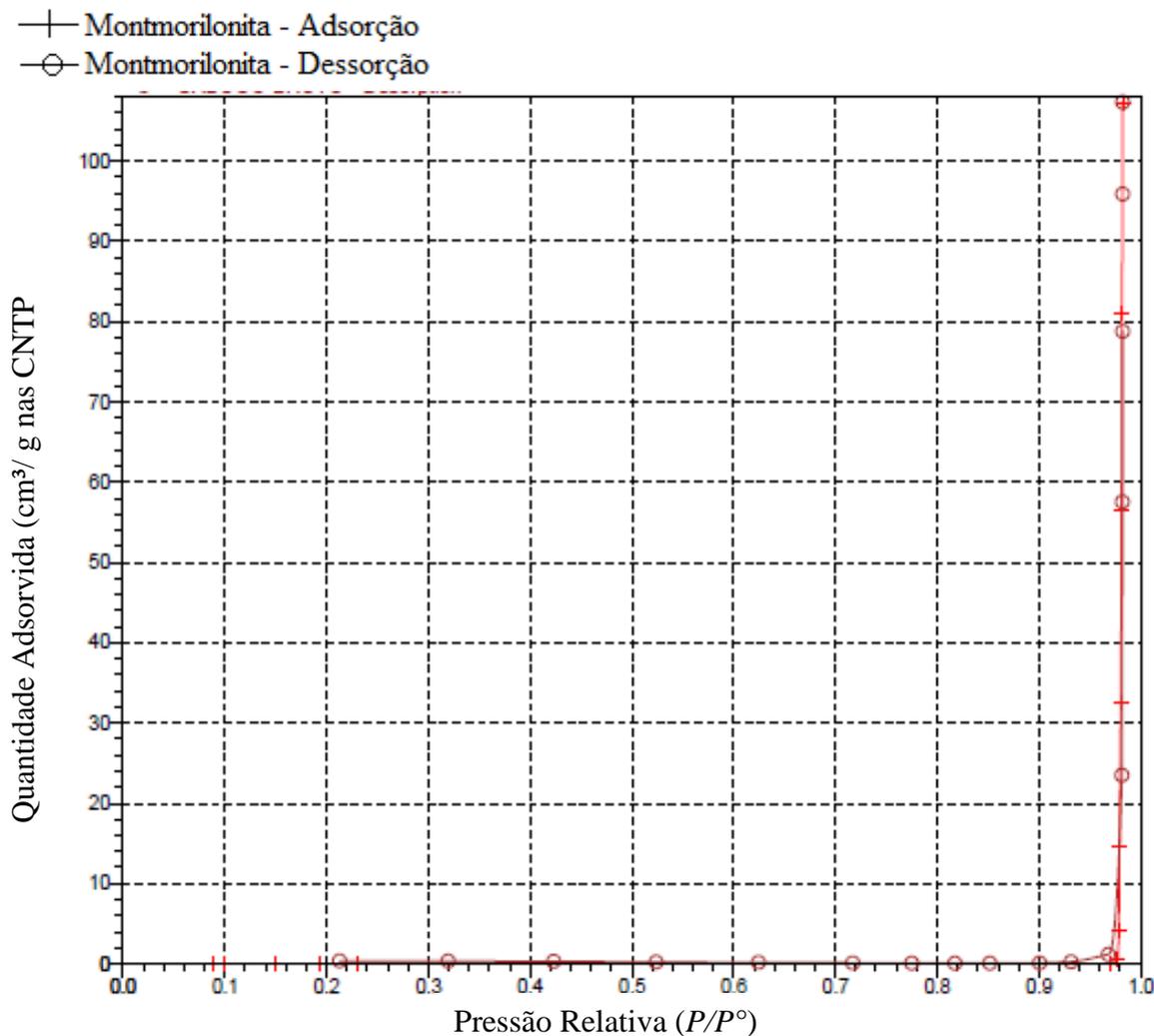


Figura 20 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 à 77K obtida para o sabugo de milho.

Em relação às propriedades dos materiais adsorventes, o processo proposto revelou características bastante peculiares, que devem ser mais profundamente estudados em trabalhos futuros para melhor compreensão dos fatos observados.

5.3 Determinação da Eficiência da Clarificação

Por já participar da cadeia produtiva do óleo de milho, e ser apontado pela literatura como um material com capacidade adsorptiva potencial, é que foi feita a escolha do sabugo de milho como adsorvente.

Para o monitoramento do processo de despigmentação foram realizadas leituras da absorvância das amostragens em intervalos de tempo pré-estabelecidos nos comprimentos de onda de 420 a 480 nm, faixa na qual os pigmentos presentes no óleo de milho absorvem com grande intensidade. Então, para o acompanhamento do processo de clarificação do óleo de milho bruto, em cada ensaio, foram traçadas curvas de absorvância em função do tempo, assim, quanto menor o valor da absorvância, melhor o processo de clarificação. A fonte de variação foram os leitos adsorventes. Os efeitos do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, da compactação do leito e do tipo de material adsorvente utilizado no processo de despigmentação do óleo bruto são discutidos com auxílio das figuras a seguir. Através destes resultados foi possível verificar a formação e a influência de caminhos preferenciais e o efeito da perda de carga sobre os resultados dos ensaios de clarificação.

Nas figuras que retratam o comportamento observado para o processo de clarificação realizado, o segundo ponto de cada curva de absorvância representa o tempo da primeira coleta, que varia de acordo com a resistência ao escoamento causada por cada leito. Nos três primeiros ensaios o objetivo era realizar as amostragens subsequentes à primeira coleta a cada cinco minutos e nos dois últimos, a cada dez minutos, porém o bombeamento instável devido à incapacidade da bomba para suprir a carga demandada pelo sistema fez com que os intervalos fossem um pouco diferentes dos programados.

A Figura 21 mostra a maneira como se deu o processo de despigmentação do óleo bruto no Ensaio 1. Esta figura apresenta o comportamento observado em todos os comprimentos de onda da faixa estudada. Tal procedimento não foi repetido para todos os demais ensaios, pois o que se pôde perceber é que, em cada ensaio o perfil de despigmentação era bastante semelhante para todos os comprimentos de onda analisados, portanto, para melhor observação dos resultados foi selecionado o comprimento de onda de 450 nm, intermediário na faixa estudada e de referência quando a presença de cor não é atribuída a um pigmento em específico, ou seja, quando se tem uma mistura de pigmentos.

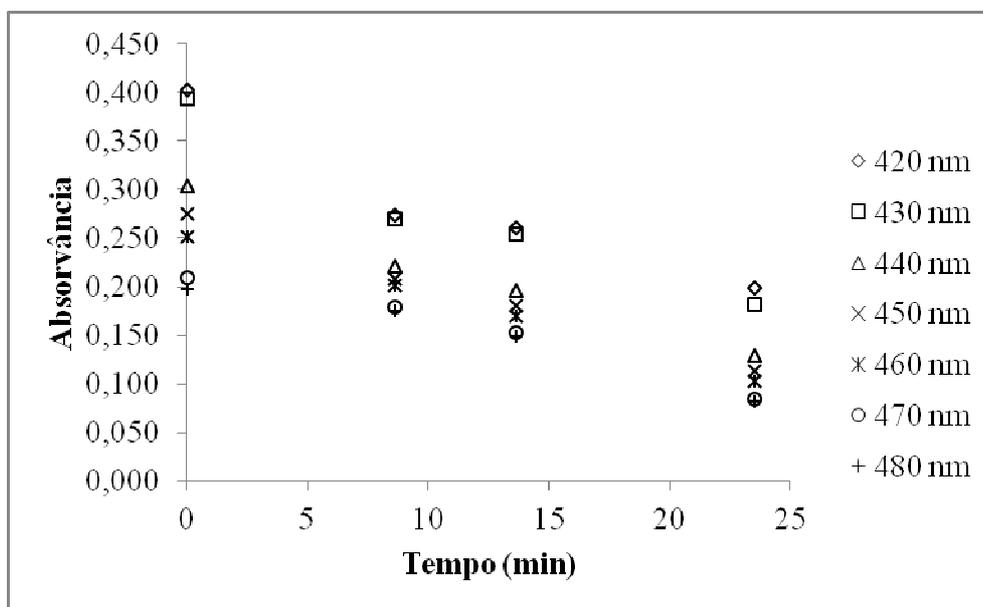


Figura 21 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 1 através dos comprimentos de onda analisados. Leito com três camadas de terra clarificante.

O processo de clarificação obtido no Ensaio 1 foi o que forneceu o melhor resultado, promovendo uma despigmentação mais expressiva do óleo bruto, através da diminuição dos

valores de absorvância em todos os pontos observados ao longo do tempo, em todos os comprimentos de onda analisados.

Uma análise preliminar da Figura 23, correspondente ao Ensaio 1, pode induzir a conclusão de que o resultado obtido apresentou comportamento oposto ao que se espera em um processo contínuo de adsorção, ou seja, o máximo de despigmentação (ou o mínimo de absorvância) ocorreu somente após 25 minutos de operação, aproximadamente. Em um processo contínuo clássico de adsorção, este máximo ocorre logo no início do processo, visto que todos os sítios adequados para este fim estão livres.

Contudo, o comportamento observado neste ensaio de clarificação pode ser explicado em função da presença de caminhos preferenciais formados no início da operação da coluna, que foram eliminados com o tempo através da compactação do leito de adsorvente. Esta hipótese pode ser corroborada através da observação da Figura 22.

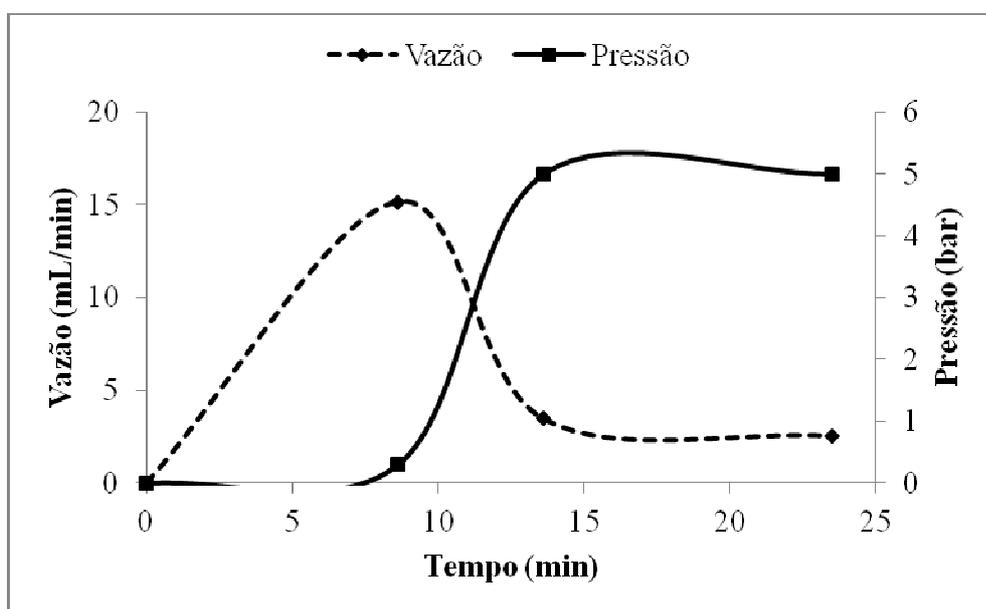


Figura 22 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 1.

A verificação experimental da variação da vazão de escoamento de óleo ao longo do tempo no Ensaio 1, mostra que os maiores valores foram verificados no início da operação: a vazão de óleo aumentou linearmente até cerca de nove minutos, onde alcançou o valor máximo de cerca de 15 mL/min. De acordo com a curva de pressão de operação do sistema, este período de aumento de vazão de óleo corresponde ao período de baixa pressão do sistema, caracterizando a formação de caminhos preferenciais. Dessa forma, o contato entre adsorvente e adsorvato não foi adequado, o que explica a baixa despigmentação da amostra no início do experimento.

Entre nove e quatorze minutos de operação, aproximadamente, verifica-se o aumento acentuado da pressão do sistema, quando o valor máximo de cerca de 5,0 bar foi atingindo, e a correspondente diminuição da vazão de óleo através da coluna. Este fato pode ser explicado pela compactação do leito, causando, simultaneamente, a diminuição progressiva da vazão de operação e o contato mais íntimo entre o adsorvente e o adsorvato. Esses efeitos concorreram para o favorecimento da despigmentação na medida em que os caminhos preferenciais do leito foram eliminados e o tempo de residência do óleo na coluna aumentou.

Apesar da clarificação bastante notória do óleo de milho bruto, registrada no Ensaio 1, o aumento da perda de carga causada pela compactação do leito determinou a interrupção precoce do experimento devido à instabilidade da potência de operação fornecida pela bomba.

Este fato impediu a determinação da capacidade de saturação do leito, que corresponde ao ponto de equilíbrio termodinâmico entre as espécies adsorvato e adsorvente e, conseqüentemente, a obtenção do máximo de clarificação que poderia ser alcançado nestas condições de operação.

Segundo Thomas & Crittenden (1998), este equilíbrio ocorre porque durante o processo, o leito que conta inicialmente com certa quantidade de sítios de adsorção, tem esses espaços preenchidos ao longo do tempo até que a saturação é atingida e as espécies entram em equilíbrio termodinâmico. A partir deste ponto, a concentração de adsorvato no efluente cresce até atingir a concentração inicial presente na mistura fluida original. Com relação ao aspecto operacional, o processo de adsorção em leito fixo tem a taxa de conversão controlada pelo regime transiente. Isso significa que as condições em qualquer ponto dentro do leito variam com o tempo. A adsorção, no entanto, ocorre em uma região particular do leito conhecida como zona de transferência de massa, que se move através do leito com o tempo.

A Figura 23 mostra uma visão geral dos comportamentos observados em todos os ensaios realizados. Nesta figura, pode-se destacar a semelhança entre os perfis de despigmentação apresentados pelos ensaios realizados, com a oscilação dos valores de absorvância ao longo do tempo, com a exceção do Ensaio 1, o qual apresentou queda do valor de absorvância, ao longo de todo ensaio. O Ensaio 1, também foi o que apresentou maior redução nos valores de absorvância, seguido pelo Ensaio 2. Vale ressaltar que em ambos os ensaios, o leito adsorvente foi composto por terra clarificante, o que já revela a superioridade deste material, em relação ao sabugo de milho.

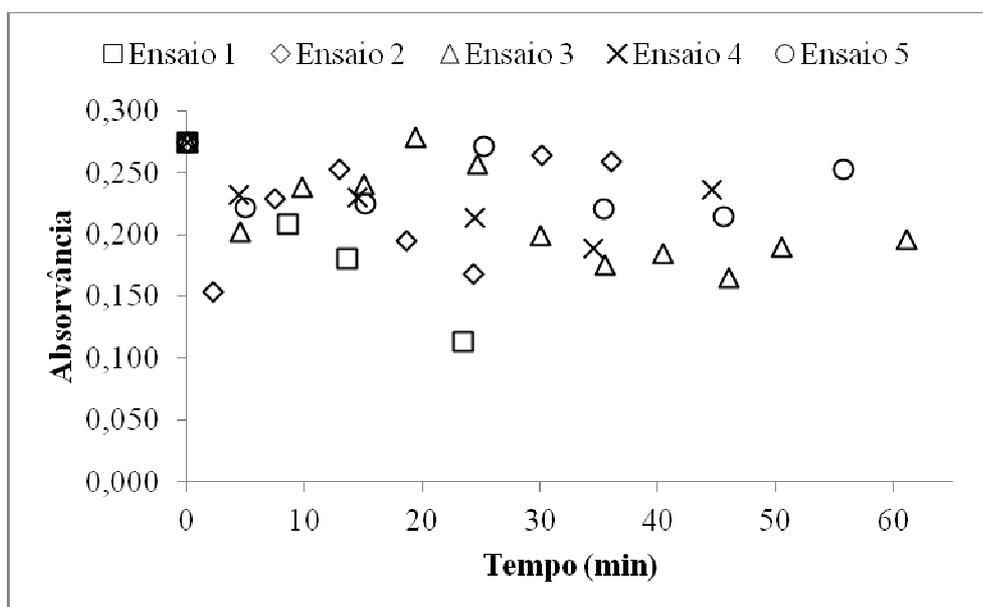


Figura 23 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação. Leitura realizada no comprimento onda de 450 nm.

Como já mencionado o Ensaio 1 foi interrompido, devido a problemas no bombeamento, assim, com o intuito de contornar a restrição operacional imposta pela potência limitada da bomba dosadora, realizou-se um segundo ensaio com terra clarificante pura visando determinar a capacidade de saturação deste adsorvente no modo de operação contínuo. Para tanto, reduziu-se a quantidade de adsorvente no segundo experimento a um terço da quantidade utilizada no Ensaio 1, conforme descrito na Tabela 11.

Os resultados obtidos no Ensaio 2 são exibidos nas Figuras 24 e 25. A redução da quantidade de argila na coluna de adsorção causou redução na pressão máxima de operação,

conforme ilustrado na Figura 25, o que foi suficiente para aumentar em aproximadamente quinze minutos o tempo do experimento de clarificação em relação ao Ensaio 1.

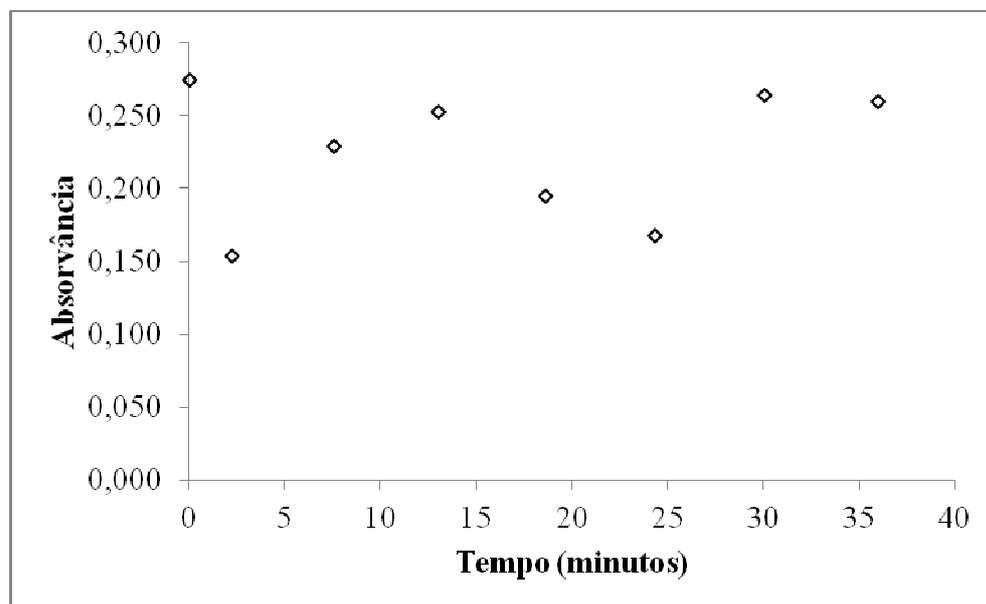


Figura 24 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 2, leitura realizada no comprimento de onda de 450 nm. Leito com uma camada de terra clarificante.

Com o auxílio da Figura 25 poderá ser verificado que **Erro! Fonte de referência não encontrada.** o comportamento da vazão de alimentação do óleo seguiu a mesma tendência observada no Ensaio 1, ou seja, observa-se um aumento rápido no início da operação e a subsequente diminuição, de acordo com as variações na pressão de operação.

Por outro lado, o processo de despigmentação verificado no Ensaio 2 não seguiu o mesmo comportamento exibido no experimento anterior. Nesse caso, pode-se verificar com auxílio das Figuras 21 e 24, que houve uma queda na absorvância já na primeira amostragem em níveis comparáveis aos obtidos no Ensaio 1. Contudo, no Ensaio 2, o processo de clarificação do óleo apresentou oscilações na leitura da absorvância, estabilizando-se num valor próximo ao valor inicial, ou seja, valor obtido para o óleo bruto.

A literatura referente à teoria de adsorção apresenta algumas propostas para explicar o comportamento apresentado no Ensaio 2. Segundo Richardson (1978), para se obter um desempenho satisfatório das terras clarificantes em um processo de adsorção, além de perfeitamente misturados, o adsorvente e o óleo devem permanecer em profundo contato durante toda a etapa de clarificação, o que diante do fato do valor da absorvância na última coleta ser semelhante ao valor inicial, provavelmente não ocorreu no Ensaio 2.

Analisando a Figura 24 (mostrada abaixo) é possível observar que a remoção da cor através do processo contínuo de adsorção no Ensaio 2 não mostrou nenhuma tendência clara, o que pode ser entendido como uma consequência desta falta de contato íntimo entre o óleo e o leito adsorvente. Esta hipótese pode ser reforçada pela variação da vazão de óleo observada durante todo o experimento, mesmo nos períodos em que a pressão do sistema esteve estabilizada. Uma provável justificativa para este comportamento pode ser má compactação do leito devido a pouca quantidade de argila utilizada na coluna. Como no Ensaio 2 cerca de dois terços do comprimento da coluna não foram preenchidos com o recheio adsorvente, este espaço foi ocupado pelo óleo que, ao ser continuamente bombeado de modo pulsado, contribuiu para dificultar a compactação do leito e, conseqüentemente, a eliminação de caminhos preferenciais durante todo o experimento.

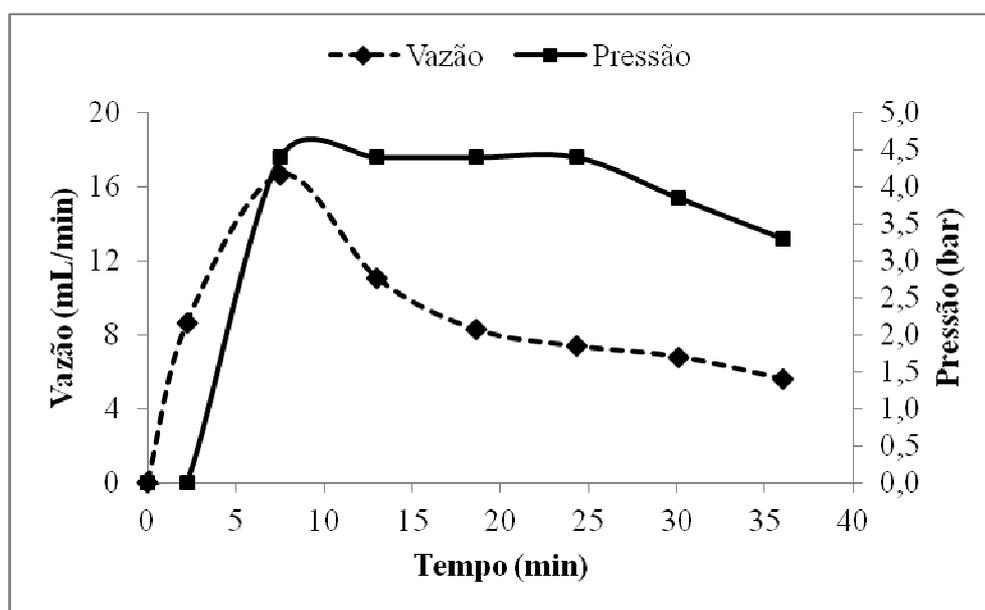


Figura 25 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 2.

Considerando a grande perda de carga observada no Ensaio 1 causada pela operação da coluna apenas com terra clarificante, decidiu-se investigar o efeito do sabugo de milho sobre a estabilidade da operação da coluna, intercalando camadas deste material com camadas da argila na formação do leito adsorvente. Simultaneamente, o Ensaio 3 também teve como objetivo avaliar o sabugo de milho como adsorvente, sendo este um substituinte total ou parcial da terra clarificante. Para tanto, no Ensaio 3 testou-se a utilização simultânea dos dois adsorventes com as quantidades descritas na Tabela 11, como apresentado na Figura 26.

O nível de remoção da cor obtido neste experimento não parece diferir do registrado no Ensaio 2, o que leva a crer que a substituição parcial do adsorvente comercial pelo sabugo de milho com granulometria mista não provocou efeito sobre a capacidade de remoção da cor nas configurações deste experimento.

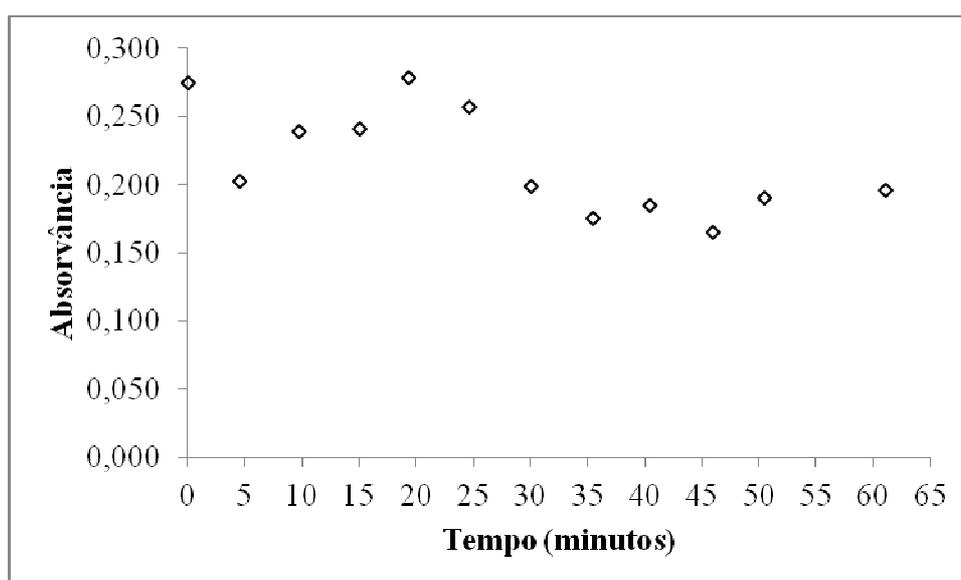


Figura 26 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 3, leitura realizada no comprimento de onda de 450 nm.

Em relação aos aspectos operacionais, foi possível constatar que a utilização de camadas de sabugo de milho com granulometria mista entre as camadas de argila contribuiu para reduzir a pressão de operação da coluna, tornando a operação mais estável. A utilização deste arranjo de adsorventes no leito fixo permitiu a operação ininterrupta da coluna por mais de 60 minutos, aproximadamente o dobro do tempo de operação registrado no Ensaio 2. As curvas de operação registradas durante a realização do Ensaio 3 são mostradas na Figura 27.

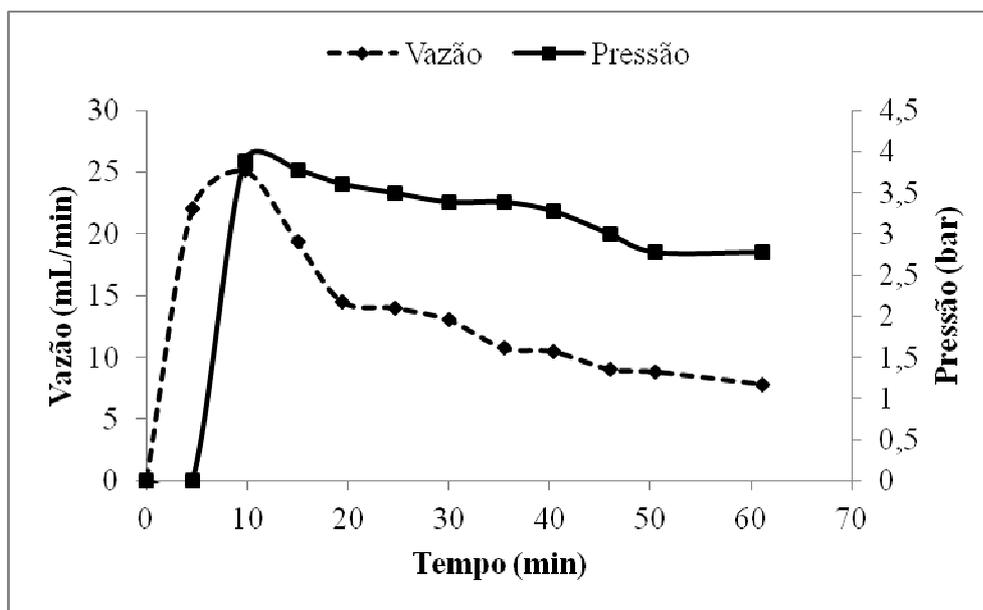


Figura 27 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 3.

Os Ensaios 4 e 5 foram realizados utilizando apenas o sabugo de milho como material adsorvente no leito da coluna. O objetivo foi determinar os efeitos da substituição total do tipo de adsorvente sobre a clarificação do óleo, assim como sobre a estabilidade da operação da coluna. As diferenças entre esses dois ensaios são a granulometria do sabugo e a quantidade de adsorvente utilizada em cada experimento. Enquanto no Ensaio 4 utilizou-se o sabugo moído com granulometria mista para formar um leito com 0,5 m de comprimento, no Ensaio 5 utilizou-se um leito com 0,25 m de comprimento formado com o sabugo moído com granulometria fina.

De modo geral, as análises obtidas indicaram que o poder clarificante do sabugo de milho é inferior ao apresentado pela terra clarificante. Este comportamento, de certa forma, já era esperado, visto que a comparação entre as principais propriedades físicas apresentadas por esses materiais fornece um indicativo da superioridade da terra clarificante como material adsorvente. Nesse aspecto, os parâmetros que merecem destaque são o tamanho de partícula, a área superficial de BET e a área superficial específica.

Da Tabela 13 pode-se verificar que a área superficial e a superfície específica da terra clarificante são quatro ordens de grandeza maiores do que as do sabugo. Além disso, a partícula da terra clarificante tem tamanho médio de 20 micra, enquanto as partículas de sabugo de milho com granulometria mista e granulometria fina medem entre 0,85 e 1,41 mm e 0,5 e 0,6 mm, respectivamente.

Os resultados da clarificação do óleo de milho obtidos nos Ensaio 4 e 5 são apresentados a seguir nas Figuras 28 e 29, respectivamente. A comparação entre os dois experimentos permite afirmar que os níveis de clarificação alcançados no Ensaio 5 são aproximadamente iguais aos obtidos nas condições do Ensaio 4. Isto pode ser explicado em

função da diferença de granulometria, visto que mesmo contando com a metade da massa de adsorvente, a área superficial das partículas de sabugo do Ensaio 5 é superior, fato que possivelmente compensou a redução pela metade na quantidade deste material utilizada neste ensaio. Por outro lado, a operação no Ensaio 5 foi mais estável, provavelmente por conta da melhor compactação do leito devido ao menor tamanho da partícula. Estes comportamentos podem ser inferidos através da análise das Figuras 30 e 31.

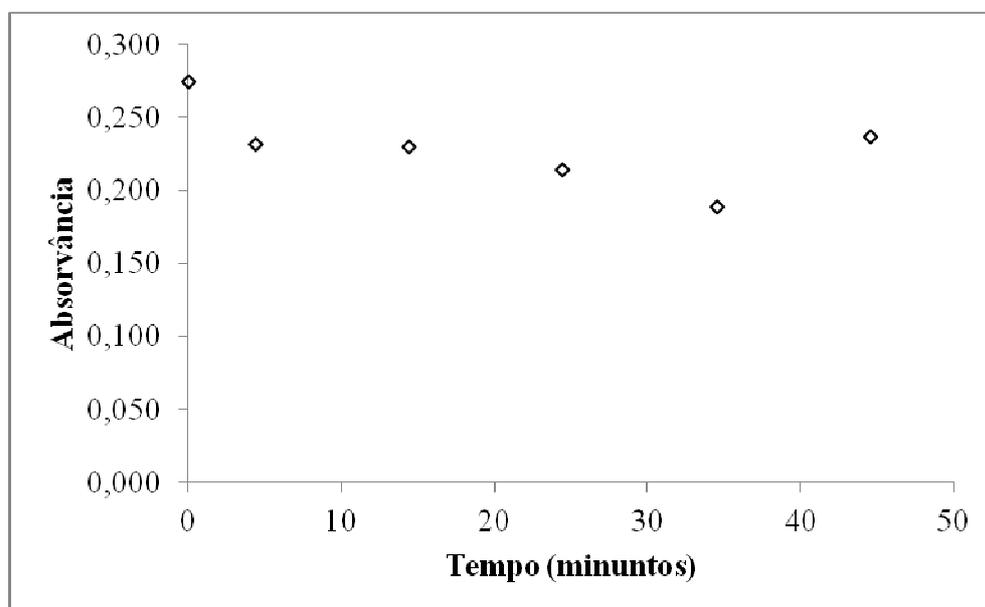


Figura 28 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 4, leitura realizada no comprimento de onda analisado de 450 nm. Leito com uma camada de sabugo com granulometria mista.

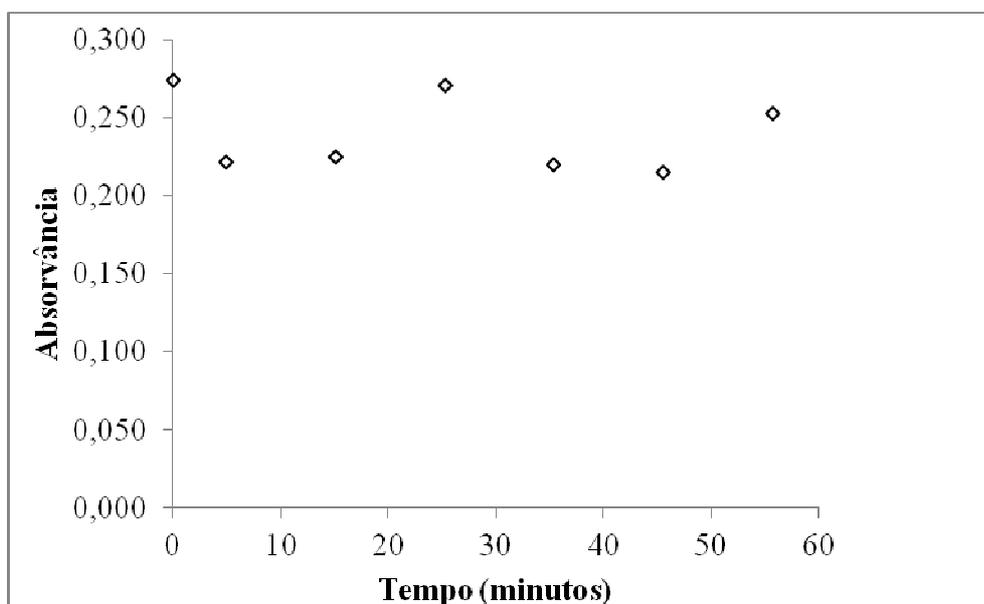


Figura 29 - Monitoramento do processo de despigmentação do óleo no Ensaio 5, leitura realizada no comprimento de onda 450 nm. Leito com uma camada de sabugo com granulometria fina.

Pode-se perceber que não há grande variação na pressão de operação durante o Ensaio 4, comportamento provavelmente causado pela dificuldade de compactação do leito,

acarretada pelo tamanho relativamente grande da partícula de sabugo quando comparada à partícula da terra clarificante. Esta hipótese também é confirmada pelos níveis de pressão bastante inferiores aos observados nos experimentos anteriores, com argila no leito.

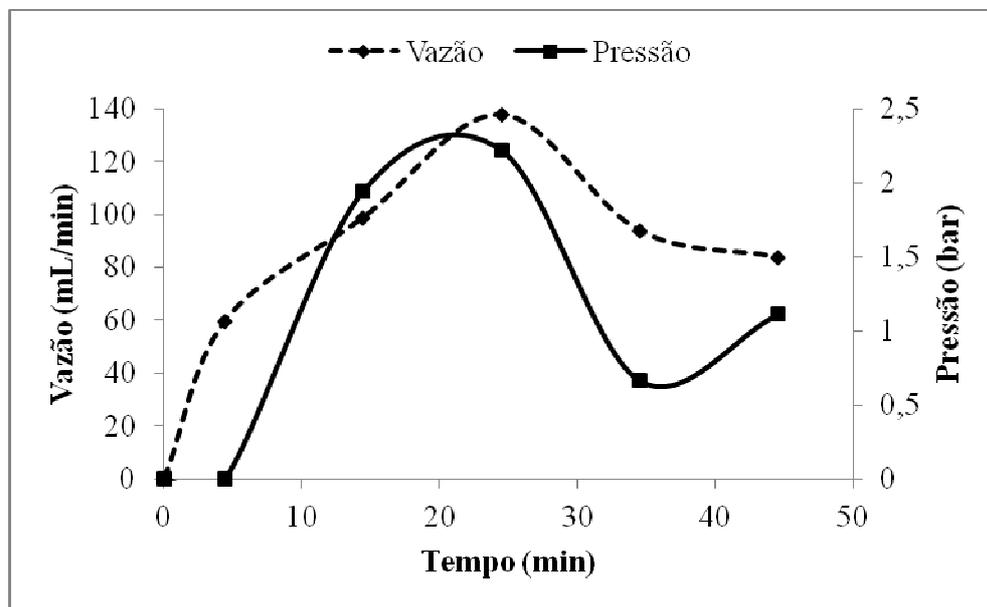


Figura 30 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 4.

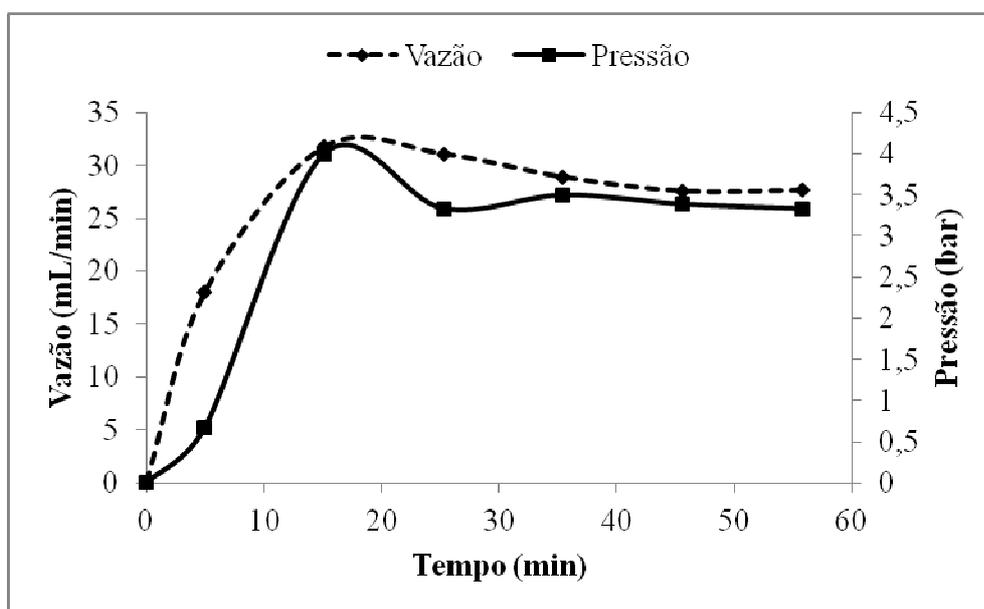


Figura 31 - Variação das condições de operação durante o Ensaio 5.

A diminuição acentuada na pressão de operação ocasionou um aumento bastante substancial na vazão de óleo através da coluna, chegando a atingir valores dez vezes maiores do que a média das vazões observadas nos outros ensaios. Este fato também explica a baixa eficiência do processo de clarificação neste ensaio, visto que o tempo de contato entre o óleo e o adsorvente foi muito reduzido.

Na Figura 31 pode ser observado um reflexo do efeito do tamanho da partícula do sabugo de milho sobre a pressão de operação. Mesmo contando com metade da quantidade de adsorvente na coluna, o menor diâmetro da partícula de sabugo utilizada no Ensaio 5

aumentou a perda de carga do leito em relação ao Ensaio 4. Este efeito também pode ser observado quando se compara os Ensaios 1 e 5, ambos com a mesma altura de leito na coluna. Nesse caso, o diâmetro da partícula bastante inferior da terra clarificante utilizada no Ensaio 1 foi responsável pela maior pressão de operação verificada neste estudo, causando inclusive a interrupção do experimento.

A estabilidade na pressão de operação do Ensaio 5 se refletiu na estabilização da vazão de escoamento de óleo através da coluna, como pode ser verificado acima.

Quase todos os ensaios foram interrompidos precocemente, por isso o tempo total de operação, diferente para cada experimento, foi um entrave à determinação do tempo de equilíbrio das espécies, e à obtenção de maiores informações sobre as características do processo realizado em leito fixo.

Sabe-se que o potencial adsorvente das argilas comerciais, se dá principalmente por suas características de área superficial e superfície específica, adequadas à adsorção de pigmentos, e, por conseguinte à clarificação de óleos vegetais (LUZ; ALMEIDA, 2005). O que pôde ser confirmado neste trabalho. Os estudos de clarificação de óleos vegetais abordam majoritariamente o fenômeno da adsorção dos pigmentos como um fenômeno físico, estando este atrelado as propriedades mencionadas.

Além de vários outros já fatores citados, a superfície dos adsorventes nunca é livre de descontinuidades, defeitos ou impurezas químicas, onde a heterogeneidade da superfície é considerada uma propriedade desses materiais. Existem inúmeras fontes responsáveis pela heterogeneidade desses materiais adsorventes, tais como a policristalinidade do sólido, espaços vazios, existência de vários átomos ou grupos funcionais na superfície, irregularidades na superfície cristalina, contaminantes químicos, etc. Dessa forma, o campo potencial gerado em uma mistura fluida em contato com a superfície de um sólido real, depende da posição dos sólidos presentes na mistura (os adsorvatos) em relação à superfície deste sólido (adsorvente) (BORÓWKO, 2002).

As propriedades de adsorção dos adsorventes são diferentes em vários pontos da superfície, de modo que a superfície dos adsorventes é composta de certo número de diferentes sítios de adsorção, os centros ativos. Cada diferente sítio de adsorção apresenta um valor de energia de interação adsorvato-adsorvente próprio e essa interação depende da natureza química das moléculas do adsorvato. Dessa maneira, dos dados de adsorção coletados para um determinado sistema podem ser obtidas informações apenas no que concerne à “heterogeneidade relativa” do adsorvente, e disto resultam informações sobre centros ativos que podem ser detectados pelas moléculas do adsorvato (BORÓWKO, 2002).

De acordo com estudos cinéticos, a despigmentação é fortemente dependente do tipo de óleo e do adsorvente (NGUETNKAM *et al.*, 2008). Além do adsorvente adequado, vários outros fatores são determinantes na etapa de clarificação de óleos vegetais. As variáveis que demandam controle e exercem forte influência sobre o processo são a temperatura, o tempo de contato óleo/adsorvente, a dosagem do adsorvente, o vácuo e a agitação (RICHARDSON, 1978).

A dosagem de terra clarificante tem efeito bastante significativo, tanto na velocidade de clarificação quanto na eficiência da remoção de cor. Este parâmetro também pode compensar o efeito da temperatura sobre a cinética do processo, assim como pode determinar o tempo para se atingir a cor do óleo padrão. Na prática, isto é possível desde que não se trabalhe com quantidades excessivas de adsorvente. O efeito da remoção de cor se dá através da combinação de dosagem de adsorvente, temperatura e tempo de clarificação (OLIVEIRA, 2001).

Guardando essas ressalvas, os resultados obtidos neste trabalho mostraram-se coerentes com a teoria de adsorção apresentada na literatura. O não atendimento de alguns fatores que usualmente devem ser considerados para garantir a eficiência do processo de

adsorção (cujo objetivo foi avaliar o potencial do processo e do adsorvente propostos) fez com que a clarificação ocorresse de forma diferente do usual.

Por outro lado, o efeito positivo da temperatura elevada nos processos de adsorção foi compensado, pois mesmo operando a temperatura do ambiente, a qual não foi determinada, o processo de clarificação do óleo de milho proposto neste trabalho se mostrou eficaz. Este fato configura uma grande vantagem propiciada pelo processo contínuo sugerido, pois caracteriza uma potencial redução no custo operacional, além de reduzir drasticamente o efeito nocivo das altas temperaturas sobre a qualidade de óleos vegetais.

5.4 Análise Estatística

Para averiguação da existência de diferenças significativas nos resultados obtidos nos tratamentos procedidos, foi realizada a análise de variância dos critérios estudados; o monitoramento do índice de acidez livre das amostras e a eficiência de clarificação do óleo de milho.

Tabela 14 - Análise de variância do monitoramento do índice de acidez livre das amostras.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,7773	4	0,1943	0,2294	0,9199	2,6684
Dentro dos grupos	27,1067	32	0,8471			
Total	27,8841	36				

Tabela 15 – Análise de variância da eficiência de clarificação do óleo.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,0061	4	0,0015	0,9201	0,4643	2,6684
Dentro dos grupos	0,0531	32	0,0017			
Total	0,0593	36				

A análise de variância para ambos os critérios estudados mostra que os resultados não diferem significativamente em função dos tratamentos realizados, ao nível de significância de 5%. Provavelmente, para que possam ser observadas diferenças significativas, os experimentos devem ser repetidos sob condições de operação mais controladas. Com bombeamento mais eficiente e estável de modo a produzir amostragens em intervalos de tempo regulares e suficientes, para que as observações registradas retratem de maneira mais fiel as mudanças ocorridas em função do contato do óleo bruto com o material adsorvente. A condição do óleo bruto, na ocasião dos testes, também pode ser apontada como uma das principais causas de variação culminando nos resultados observados.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A proposta de modificação no modo de operação do processo de clarificação de óleo de milho do regime descontínuo para contínuo mostrou-se viável tecnologicamente. Através desta proposta vislumbra-se, inclusive, um ganho de produtividade no processo.

O sabugo de milho apresentou grande poder neutralizante, sendo capaz de reduzir a acidez livre das amostras em até 30% em relação ao óleo bruto. Dessa forma, a possibilidade de reduzir a acidez do óleo utilizando sabugo de milho como adsorvente durante a etapa de clarificação, realizada em modo contínuo e a temperatura ambiente, configura outra potencial redução no custo de processo.

Contudo, verificou-se que a proposta de utilizar o sabugo de milho triturado como único adsorvente no processo de clarificação do óleo de milho demanda mais investigação, visto que a eficiência da remoção dos pigmentos naturais presentes no óleo, realizada nesta condição, não alcançou níveis desejáveis.

Os efeitos inesperados observados em alguns ensaios de adsorção estão sendo avaliados e o aperfeiçoamento das condições operacionais já se encontra em andamento.

O processo contínuo de clarificação de óleos vegetais proposto neste trabalho apresentou grande potencial, pois além de propiciar um possível ganho de produtividade em relação ao processo descontínuo tradicional, foi realizado sem aquecimento. Este fato se traduz em grande vantagem econômica e em ganho significativo de qualidade para os óleos vegetais clarificados, tendo em vista o prejuízo à estabilidade dos mesmos, decorrente da aplicação de altas temperaturas em processos de clareamento tradicionais.

As sugestões para trabalhos futuros são:

- A troca do material do aparato experimental de PVC para aço inox. Material mais indicado para o uso em processos envolvendo alimentos, além da resistência mecânica muito superior a do vidro;
- O aumento da carga ofertada pela bomba dosadora, o que representou um entrave ao desenvolvimento do trabalho devido à grande compactação dos materiais utilizados e
- A ativação do material adsorvente, para maximização dos resultados de clarificação obtidos

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS ÓLEOS VEGETAIS. Soft Oils. **ABOISSA News pdf**. São Paulo, 2012
- AHMAD, A.L.; CHAN, C.Y.; ABD SHUKOR, S.R.; MASHITAH, M.D. Adsorption kinetics and thermodynamics of β -carotene on silica-based adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Malásia, v.148, p. 378-384, 2009
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. USA: AOCS, (AOCS Official Method, Cd 8-53; Ca 5a-40; Cd 3-25), 1990
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. USA: AOCS, (AOCS Official Method, Cd 1b-87), 1993
- BONE, R. A., LANDRUM, J. T., FRIEDES, L. M., GOMEZ, C. M., KILBURN, M. D., MENENDEZ, E., VIDAL, I., & WANG, W. Distribution of lutein and zeaxanthin stereoisomers in the human retina, **Experimental Eye Research**, E.U.A., v. 64, 211–218, 1997.
- BÓROWKO, M. Adsorption on heterogeneous surfaces. **In: TÓTH, J et al. (Org.). Adsorption theory modeling and analysis**. Nova York: Editora Marcel Dekker, Inc., 2002
- BRASIL. ANVISA. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Brasília (DF): Diário Oficial da União, 1999
- BRASIL. MAPA. **Instrução Normativa 49/2006. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Óleos Vegetais Refinados**. Brasília (DF): Diário Oficial da União, 2006
- BRASIL. MAPA. **Milho**. 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>. Acesso em: fev. 2012
- DERGAL, S. B. Lipidos. **In: DERGAL, S. B. Química de los alimentos**. México: Pearson Publications Company, 2007. p. 211-278.
- EL-AGAMEY, A.; LOWE, G. M.; MCGARVEY, D. J.; MORTENSEN, A.; PHILLIP, D. M.; TRUSCOTT, T. G.; YOUNG, A.J. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, Reino Unido, v. 430, 37–48, 2004.
- EMBRAPA. **Cultivo do milho**. 2012. Disponível em: http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_6_ed/index.htm. Acesso em: fev 2012
- NAWAR, W. W. Lipids. **In: FENNEMA, O. R. Food Chemistry**. Nova York: Marcel Decker, 1996. p. 255-320.
- FREITAS, A. F. **Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais Adsorventes**. 2005. 133f. Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005
- GAZETA MERCANTIL. **Etanol dobra cotação do óleo de milho**. [2007]. Disponível em: <http://www.ruralcentro.com.br/noticias/1183/etanol-dobra-cotacao-do-oleo-de-milho>. Acesso em: fev. 2012
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Process and unit operations**, 3. ed., Editora Prentice-Hall, 1993, 921p.
- GRANADO, F.; OLMEDILLA, B.; BLANCO, I. Nutritional and clinical relevance of lutein in human health. **British Journal of Nutrition**. Madrid, v. 90, p. 487-502, 2003.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1982

- GUBULIN, J. C.. Transferência de Massa em Sistemas Particulados: Aspectos Gerais do Fenômeno de Adsorção. In: Freire, J. T.; Gubulin J. C. **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados**, São Carlos, v. 3, cap. 5, p. 203-291, 1990.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. 2° ed, London: Chapman & Hall, 1994.
- HUI, Y. H. Bailey's Industrial oil and fat products: **edible oil and fat Products: oils and oilseeds**. 5° ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1996. v.2.
- JAHOUACH, M.; ESSID, K.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M.H. Alteration of Chemical Composition and the Oxidative Stability of Bleached Pomace-Olive Oil on Activated Clays. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Tunísia, v.54, p. 7137-7143, 2006
- LEYVA-RAMOS, R.; BERNAL-JACOME, L.A.; ACOSTA-RODRIGUEZ, I. Adsorption of Cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation and Purification Technology**. Mexico, v. 45, p. 41-49, 2005
- LIU, Y.; HUANG, J.; WANG, X. Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgit. **Journal of American Oil Chemists Society**. China, v. 85, p. 979-984, 2008
- LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M. Atapulgita e Sepiolita. In: Centro de Tecnologia Mineral, Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 201-215.
- MA, M.; LIN, C. Adsorption kinetics of β -carotene from soy oil using regenerated clay. **Separation and Purification Technology**, Taiwan v. 39, p. 201-209, 2004
- MANDARINO, M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001. 40p
- MIGUEL, F.; MARTÍN, A.; MATTEA, F.; COCERO, M. J. Precipitation of lutein and coprecipitation of lutein and poly-lactic acid with the supercritical anti-solvent process. **Chemical Engineering and Processing**, Espanha, v. 47, p. 1594-1602, 2008.
- MORETTO, E.; FETT, ROSEANE. **Tecnologia de óleos vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998
- NGUETNKAM, J. P.; KAMGA, R.; VILLIÉRAS, F.; EKODECK, G.E.; YVON, J. Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils. **Applied Clay Science**, Camarões, v. 39, p. 113-121, 2008
- NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais**. Boletim Eletrônico, jun. 2007
- ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL NO BRASIL. Uso energético de óleos vegetais como combustíveis no Brasil. **biodieselbr.com**, [2012]. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>. Acesso em: mar. 2012
- OLIVEIRA, C. G. **Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial**. 2001. 164f. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001
- OLIVEIRA, C.G.; PORTO, L. M. A kinetic model for bleaching vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists Society**. Brasil, v. 82, n.7, p. 537-542, 2005
- OMAR, S.; GIRGIS, B.; TAHA, F. Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. **Food Research Internacional**, Egito, v. 36, p. 11-17, 2003
- PORTTO, A.; ARCHER, L. B.; MACHADO, V. G.; MACHADO, C. Investigação da capacidade adsorvente de um resíduo agrícola (sabugo de milho) na remoção de cor. In:

- Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 29, 2006, Águas de Lindóia. **Lista Completa dos Trabalhos**. São Paulo: SBQ, 2006. CD-ROOM
- RICHARSON, L.L. Use of bleaching, clays, in processing edible oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** Los Angeles, v. 55, p. 777-780, 1978
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs, barley husks on dye adsorptions. **Bioresource Technology**. Reino Unido, v. 85, p. 119-124, 2002
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington, D.C.: International Life Sciences Institute, 2001
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides: Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008. 101 p.
- ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, JEAN; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 1. ed. Londres: Academic Press, 1999
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1984
- SILVA, W.; PATERNIANI, E. ; SLOGUREN, L.; DI CERO, L. **Guia do milho: tecnologia do campo à mesa**. São Paulo: Conselho de Informações sobre Biotecnologia, 2006, 16 p.
- SOUZA, C.D.D. **Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja**. 2002. 99f. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002
- STRINGHETA, P. C.; NACHTIGALL, A. M.; OLIVEIRA, T. T.; RAMOS, A. F.; SANT'ANA, H. M. P.; GONÇALVES, M. P. J. C. Luteína: Propriedades antioxidantes e benefícios à saúde. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.7, n.2, p.229-238, 2006.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 288 p.
- TOPALLAR, H. Bleaching kinetics of sunflowerseed oil. **Journal of American Oil Chemists Society**, Turquia, v. 75, n. 4, p. 531-533, 1998
- TREYBAL, R.E.. **Mass Transfer Operations**. 3. ed. Mc Graw-Hill Book Company, Cingapura, 1981. 765 p.
- TSENG, R.; TSENG, SZU-KUNG. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. **Journal of Colloid and Interface Science**, Taiwan, v. 287, p. 428–437, 2005
- UBM. **Argila**. Disponível em: <http://www.ubmmpl.com.br/pubmargila.html>. Acesso em: mar. 2012
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Oil seeds: World Markets and Trade**. Disponível em: www.fas.usd.gov/oilseeds/circular/2011/Dec/oilseeds_full12-11.pdf. Acesso em: mar. 2012
- VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, L. E.; Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**. Estados Unidos, v. 78, p. 133-139, 2001
- WANG, S.; ZHU, Z.H.; COOMES, A.; HAGHSERSHT, F.; LU, G.Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, Austrália, v. 284, p. 440–446, 2005
- WU, F.; PIN-HSUEH, WU, TSENG, R.; JUANG, R. Preparation of novel activated carbons from H2SO4-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye

and 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Management**, Taiwan, v.92, p. 708-713, 2011