

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JÊNIFER INÊS ENGELMANN

**ESTUDO DAS ETAPAS DE DEGOMAGEM E NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE
FARELO DE ARROZ**

BAGÉ

2015

JÊNIFER INÊS ENGELMANN

**ESTUDO DAS ETAPAS DE DEGOMAGEM E NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE
FARELO DE ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valéria Terra Crexi

Co-orientador: Prof. Dr. Marcilio Machado Morais

BAGÉ

2015

Dedico este trabalho ao meu marido Éric Vitor e aos meus pais Ilse e Elton Engelmann, que sempre estiveram ao meu lado me dando auxílio e suporte em tudo o que precisei durante estes cinco anos de graduação.

AGRADECIMENTOS

Obrigado Senhor, por ter me confiado à vida e ter me dado força e apoio para chegar ao fim desta longa jornada com sucesso.

Aos meus pais, Elton e Ilse Engelmann, por terem me dado todo o suporte necessário para que hoje este sonho pudesse estar se realizando.

Ao meu marido, Éric Vitor, pela paciência, amor e por compreensão pelo tempo que tive de dedicar para que este trabalho fosse realizado.

Aos meus orientadores, Prof.^a Dr.^a Valéria Terra Crexi e Prof. Dr. Marcílio Machado Morais pela orientação, por todos os conhecimentos compartilhados, pelo companheirismo e apoio para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos professores Dr. Paulo D. Filho e Dr.^a Catarina Moura pelas contribuições dadas a este trabalho e por terem aceitado fazer parte da banca de avaliação deste.

Aos meus amigos, pelo apoio e companheirismo. Em especial, as amigas e colegas de graduação, Luciane Padilha Mena e Aline Krümmel, vocês são demais!

Ao meu colega de curso, Lucas Pedroso, o meu muito obrigado pelo companheirismo e pela ajuda na realização dos experimentos apresentados neste trabalho.

Agradeço também, aos demais professores do curso de Engenharia de Alimentos da Unipampa, os quais contribuiriam para que hoje eu pudesse estar concluindo mais etapa da minha vida. Agradecimento especial às professoras Dr.^a Caroline Moraes, Dr.^a Miriane Azevedo e Dr.^a Ana Paula Manera.

Ao grupo HT Nutri pela doação da matéria-prima utilizada na realização deste trabalho.

Ao programa de bolsas PBDA da Unipampa, pelo incentivo financeiro.

“Bem aventurado o homem que
acha a sabedoria e o homem que
adquire o conhecimento”
Provérbios 3:13

RESUMO

O óleo de arroz é definido como o óleo comestível obtido do farelo de arroz (*Oryza Sativa*) através de processos tecnológicos adequados. Para que o óleo esteja apto ao consumo humano, este deve ser submetido ao processo de refino. O refino químico é composto pelas etapas de degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e desodorização. A degomagem visa à retirada dos fosfolipídios presentes no óleo de arroz, e pode ser realizada via química (fazendo-se uso de ácidos) ou via aquosa (fazendo-se uso de água). A vantagem da degomagem com água é a obtenção da lecitina pura (fosfolipídios), a qual apresenta apelo comercial devido a suas propriedades emulsificantes. A etapa de neutralização visa à remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo e pode ser realizada via química (adição de solução de NaOH) ou via física (destilação). A neutralização química é considerada a etapa mais difícil do refino do óleo devido à formação da borra de neutralização que arrasta consigo parte do óleo neutro e grande parte do antioxidante γ -orizanol. Este trabalho apresenta como objetivo principal o estudo das etapas de degomagem e neutralização do refino do óleo de arroz de forma a obter-se maior redução do teor de fósforo e menores perdas de γ -orizanol. A qualidade dos óleos bruto, degomado e neutralizado foi avaliada em relação à densidade relativa, índices de refração, de saponificação, de iodo, de peróxido, de acidez, teor de fósforo e teor de γ -orizanol. O estudo da etapa de degomagem foi realizado através de Delineamento Composto Central Rotacional, onde se teve como variáveis de estudo a quantidade de água adicionada e temperatura de processo, e como variável resposta o teor de fósforo. A melhor região de trabalho para a etapa de degomagem, ou seja, maior redução do teor de fósforo foi determinada na condição de 5% de água e temperatura de 58°C. O estudo da etapa de neutralização foi realizado através de um planejamento experimental fatorial (2^k), tendo como variáveis de estudo a quantidade de excesso de solução de NaOH 30% p/p adicionado e temperatura, e como variável resposta a acidez e o teor de γ -orizanol. A partir dos resultados obtidos foi possível definir condição de 20% de excesso de NaOH e temperatura de 60°C como sendo a de obtenção dos melhores resultados, ou seja, menor redução do teor de γ -orizanol e acidez dentro dos padrões exigidos pela legislação. Na etapa de degomagem o teor de fósforo do óleo foi de 4,10 mg/100 g, demonstrando que os objetivos foram alcançados, visto que o teor de fósforo foi reduzido abaixo do nível exigido pela legislação. Em relação à etapa de neutralização pode-se dizer que os objetivos foram alcançados, visto que obteve-se uma acidez de 0,41 %, mantendo-se abaixo do exigido pela Anvisa (0,80 %) e a perda de γ -orizanol foi de 30%, inferior aos 90% de perdas relatadas pela literatura.

Palavras-Chave: refino de óleos vegetais, teor de fósforo, γ -orizanol

ABSTRACT

Rice oil is defined as edible oil obtained from rice bran (*Oryza Sativa*) through appropriate technological processes. The oil must pass through a refining process so it is able for the consumption. The chemical refining is composed by degumming, neutralization, bleaching, dewaxing and deodorizing stages. The degumming aims the removal of phospholipids present in the oil, and it may be done by chemistry (using acids) or aqueous (water). The advantage of degumming with water is the obtaining of pure lecithin (phospholipids), which has commercial appeal. The neutralization stage aims the removal of free fat acids present in the oil and it may be done by chemistry (addition of NaOH solution) or physics (distillation). The chemical neutralization is considered the most difficult stage for the oil refining, due to the formation of neutralization grounds that drags with it part of the neutral oil and great part of the antioxidant γ -oryzanol. This paper presents as main goal the study of degumming and neutralization stages of rice oil refining in order to obtain a greater reduction on the level of phosphorus and lower losses of γ -oryzanol. The quality of the crude, degummed and neutralized oils was evaluated, in relation to the relative density, refractive, saponification, iodine, peroxide, acidity indexes, phosphorus level and γ -oryzanol level. The study of the degumming stage was performed through Rotation Central Composite Design, where the variables of the study were the quantity of water added and the process temperature, and the phosphorus level was the response variable. The best work region for the degumming stage, in other words, the greater reduction of phosphorus level, was determined on the condition of 5% of water and temperature of 58°C. The study of the neutralization stage was performed through factorial experimental plan (2^k), being the study variables the quantity of excess of NaOH solution 30% p/p added and temperature, and acidity and γ -orizanol as response variable. From the obtained results it was possible to define condition of 20% of NaOH excess and temperature of 60 °C as the conditions to obtain better results, in other words, lower reduction of γ -oryzanol level and acidity within the standards required by law. On the degumming stage, the oil phosphorus level was 4.10 mg/100g, showing that the goals were accomplished, since the phosphorus level was reduced below the level required by law. In relation to the neutralization stage it can be said that the goals were achieved, since an acidity of 0.41% was obtained, maintaining below the level required by Anvisa (0.80%) and the loss of γ -orizanol was of 30%, lower than 90% of loss described on the literature.

Keywords: Rice Bran Oil, Refining vegetable oils, phosphorus, γ -oryzanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura do grão de arroz.....	20
Figura 2-Fluxograma do beneficiamento do arroz	22
Figura 3-Grão de arroz fracionado em casca, farelo e endosperma	22
Figura 4- Fotos de grãos de (a) arroz integral e (b) polido	23
Figura 5- Fórmula estrutural dos ácidos graxos (a)Palmítico, (b) Esteárico, (c) Oléico, (d) Linoléico e (e) Linolênico	26
Figura 6-Derivados de ácidos graxos combinados (a) triacilgliceróis, (b) diacilglicerídeos, (c) monoacilglicerídeos e (d) lecitina.....	26
Figura 7- Principais fosfolipídeos encontrados em óleos vegetais	30
Figura 8-Principais constituintes do γ -orizanol.....	31
Figura 9-Esterificação do ácido ferúlico com o esteroil	31
Figura 10-Estrutura das moléculas de tocoferol e tocotrienol, respectivamente.....	33
Figura 11-Fluxograma típico do refino químico do óleo de arroz.....	35
Figura 12-Fluxograma da (a) degomagem ácida industrial e (b) degomagem com água, respectivamente	36
Figura 13-Fluxograma da obtenção da lecitina em laboratório.....	38
Figura 14-Fluxograma da obtenção da lecitina em escala comercial	39
Figura 15-Reação química básica dos ácidos graxos livres com o hidróxido de sódio	42
Figura 16-Fluxograma da neutralização química industrial.....	43
Figura 17-Fluxograma do processo de degomagem do óleo bruto de arroz	49
Figura 18-Fluxograma da etapa de neutralização do óleo degomado de arroz	50
Figura 19-Equipamentos utilizados para etapas de degomagem e neutralização.....	50
Figura 20 - Óleo bruto de arroz utilizado no presente trabalho.....	55
Figura 21 - Gráfico de Pareto dos efeitos da quantidade de água adicionada e da temperatura de processo sobre a resposta teor de fósforo do óleo degomado.....	57
Figura 22 – Fotos do óleo degomado com 5% de água em temperaturas de 60 e 80°C, respectivamente	58
Figura 23 - Superfície de resposta para o teor de fósforo do óleo degomado.....	59
Figura 24 – Foto do óleo degomado obtido na condição de 5% de água e 58°C	61
Figura 25 – Foto das gomas separadas do óleo degomado na condição de 5% de água e 58°C	61

Figura 26 - Gráfico de Pareto do efeito da quantidade de excesso de solução de NaOH adicionada e temperatura sobre a acidez	64
Figura 27 – Quadrado de respostas para resposta acidez	64
Figura 28 - Gráfico de Pareto do efeito da quantidade de excesso de solução de NaOH adicionada e temperatura sobre o teor de γ -orizanol	65
Figura 29 - Quadrado de resposta para o teor de γ -orizanol	66
Figura 30 – (a) Óleo neutralizado contendo a borra de neutralização ao fundo e (b) borra de neutralização separada por centrifugação	67
Figura 31 - Óleo neutro após as etapas de lavagem.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Composição centesimal típica do arroz.....	21
Tabela 2-Composição centesimal dos farelos de arroz cru e parboilizado	24
Tabela 3-Composição da fração saponificável do óleo bruto de arroz.....	27
Tabela 4-Composição da fração insaponificável do óleo de arroz.....	28
Tabela 5-Percentual de ácidos graxos presentes no óleo de farelo de arroz	29
Tabela 6-Solubilidade do γ -orizanol em diferentes solventes.....	32
Tabela 7-Teor de γ -orizanol e esteróis em diferentes etapas do refino químico do óleo de arroz	32
Tabela 8-Concentração de tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais em mg/kg	33
Tabela 9-Condições para o processo de degomagem do óleo de arroz encontradas na literatura	37
Tabela 10-Componentes presentes na lecitina	40
Tabela 11-Teor de ácidos graxos nas lecitinas de arroz e de soja	40
Tabela 12-Comparação entre o óleo de arroz refinado quimicamente e fisicamente	41
Tabela 13-Caracterização da borra de neutralização	43
Tabela 14-Condições de processo para a neutralização química do óleo de arroz mencionadas na literatura.....	44
Tabela 15-Condições de processo para a neutralização física do óleo de arroz encontrados na literatura	45
Tabela 16-Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional para a etapa de degomagem	51
Tabela 17-Matriz do Planejamento Experimental Fatorial (2^k) para a etapa de neutralização	52
Tabela 18 - Caracterização físico-química do óleo bruto de farelo de arroz	54
Tabela 19 - Resultados dos experimentos de degomagem obtidos a partir do Delineamento Composto Central Rotacional.....	56
Tabela 20 - Análise de variância dos experimentos de degomagem para o teor de fósforo do óleo degomado.....	58
Tabela 21 - Caracterização físico-química do óleo degomado de arroz na condição de 5% de água e 58°C.....	62
Tabela 22 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Experimental Fatorial realizado para etapa de neutralização do óleo degomado de arroz	63
Tabela 23 - Caracterização físico-química do óleo neutralizado	68

LISTA DE SIGLAS

MAPA-Ministério da Agricultura e Abastecimento

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento

ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária

FAC – Farelo de arroz cru

FAP – Farelo de arroz parboilizado

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Características gerais do arroz	19
2.1.1 Origem, produção e consumo	19
2.1.2 Grão de arroz.....	20
2.2 Beneficiamento do arroz.....	21
2.3 Farelo de arroz	23
2.4 Extração do óleo de farelo de arroz.....	24
2.5 Óleos e gorduras vegetais	25
2.5.1 Óleo de arroz.....	27
2.6 Compostos com atividade antioxidante.....	30
2.6.1 γ -orizanol	30
2.6.2 Tocoferóis e tocotrienóis.....	33
2.7 Refino do óleo de arroz	34
2.7.1 Degomagem	35
2.7.2 Neutralização.....	40
2.8 Qualidade de óleos e gorduras	45
2.8.1 Densidade relativa	46
2.8.2 Índice de refração	46
2.8.3 Índice de saponificação.....	46
2.8.4 Índice de peróxido	46
2.8.5 Índice de iodo	47
2.8.6 Índice de acidez	47
2.8.7 Teor de fósforo	47
2.8.8 Teor de γ -orizanol.....	47
3 METODOLOGIA	48
3.1 Matéria-prima	48
3.2 Metodologia experimental	48
3.2.1 Degomagem com água.....	48
3.2.2 Neutralização química	49
3.3 Equipamentos.....	50
3.4 Metodologia estatística	51

3.5 Metodologia analítica	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Caracterização da matéria-prima.....	54
4.2 Degomagem com água	56
4.2.1 Delineamento composto central rotacional.....	56
4.2.2 Caracterização do óleo degomado	61
4.3 Neutralização química	63
4.3.1 Planejamento experimental fatorial	63
4.3.2 Caracterização do óleo neutro	68
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
6 ESTUDOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 1 INTRODUÇÃO

2 O arroz é um dos cereais mais consumidos em todo o mundo, sendo que o Brasil ocupa
3 o nono lugar em termos de produção mundial deste grão (MAPA, 2014). De acordo com a
4 Companhia Nacional de Abastecimento Brasileiro-CONAB (2013) o Rio Grande do Sul é
5 reponsável por 66,5% da produção Nacional e colheu na safra 2012/2013 aproximadamente 9
6 milhões toneladas do grão. Nesta mesma safra, o Município de Bagé apresentou uma
7 produção de 154.585 toneladas do produto (IRGA, 2014).

8 O beneficiamento do arroz para a produção do arroz branco é composto por diversas
9 etapas, as quais visam a retirada da casca e do farelo do arroz. O farelo, considerado um
10 subproduto da indústria, é composto em maior quantidade por óleo (15-20%), proteínas (14%)
11 e fibras (12%) (ABOISSA, 2013; AGEITEC, 2014; PESTANA, 2007).

12 No Brasil, o farelo de arroz possui baixo valor agregado, sendo utilizado para a extração
13 de óleo, para a produção de ração animal e para a produção de fertilizantes (SILVA,
14 SANCHES; AMANTE, 2005).

15 A grande oferta e baixo preço, aliado ao alto teor de lipídios justifica a extração de óleo
16 do farelo de arroz. O óleo de arroz é definido como o óleo comestível obtido do farelo de
17 arroz (*Oryza Sativa L.*) através de processos tecnológicos adequados (ANVISA, 1999). Este
18 óleo é composto por frações saponificáveis e insaponificáveis. Dentre os compostos presentes
19 na parte insaponificável do óleo de arroz destacam-se os tocotrienóis, os quais são membros
20 da família da vitamina E (ROGERS et al., 1993).

21 O grande diferencial do óleo de arroz em relação aos demais tipos de óleo deve-se à
22 presença de um antioxidante chamado de γ -orizanol em concentração de 1,3-2,6% no óleo.
23 (SEETHARAMAIAH; CHANDRASEKHARA, 1989). Estudos têm demonstrado que o γ -
24 orizanol está associado à redução do colesterol total no plasma sanguíneo, aumento dos níveis
25 de lipoproteínas de alta densidade (HDL) e inibição da agregação das plaquetas (ROGERS et
26 al., 1993; JULIANO, 2005).

27 O óleo bruto extraído do farelo de arroz apresenta impurezas em sua composição, ou
28 seja, compostos que são indesejáveis no óleo, como os ácidos graxos livres, fosfolipídeos,
29 hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos, os quais interferem negativamente na estabilidade
30 oxidativa do óleo, influenciando a sua qualidade. Desta forma, faz-se necessário o refino do
31 óleo de arroz, que tem como objetivo principal transformar o óleo bruto em um óleo
32 comestível, agradável sensorialmente e estável ao armazenamento (BRUSCATTO et al.,
33 2012; JUNIOR, 2011).

34 A composição do óleo de arroz é o fator que mais exerce influência nos métodos e
35 condições a serem utilizadas no refino. O óleo de arroz é considerado de difícil refino,
36 comparado a outros óleos vegetais, devido ao fato de possuir altos níveis de ácidos graxos
37 livres, ceras, pigmentos e etc (GUNSTONE, 2002).

38 O refino do óleo de arroz pode ser realizado de forma física (desacidificação por
39 destilação) ou de forma química, sendo a última a mais comum. O refino químico
40 compreende as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e
41 desodorização (PESTANA, 2007).

42 A degomagem visa a retirada dos fosfolipídeos hidratáveis e não hidratáveis presentes
43 no óleo de arroz. Desta forma, a degomagem pode ser realizada fazendo-se uso de ácidos
44 (usualmente ácido fosfórico), a fim de hidratar os fosfolipídeos não hidratáveis e/ou água para
45 hidratar os fosfolipídeos hidratáveis (REDMER, 2008; MANDARINO; ROESSING, 2001).

46 A degomagem com água é utilizada quando se deseja obter a lecitina para fins
47 alimentícios (GUNSTONE, 2002). Esta etapa consiste em adicionar uma fração de água
48 quente ao óleo, a fim de hidratar os fosfolipídeos hidratáveis e desta forma remover estes por
49 posterior centrifugação (OLIVEIRA, 2012).

50 Nos países que possuem a cultura do arroz, o processo de obtenção da lecitina torna-se
51 interessante, devido ao alto teor de fosfolipídeos presentes no mesmo (INDIRA et al., 2000).

52 A etapa de neutralização visa à remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo,
53 através de reações de saponificação, e esta, é realizada por meio da adição de solução aquosa
54 de álcalis, como hidróxido de sódio ou potássio. A reação dos ácidos graxos livres com a
55 solução faz com que seja formada a borra de neutralização, a qual é posteriormente removida
56 por centrifugação (MANDARINO; ROESSING 2001; BRUSCATTO, 2008).

57 Devido ao fato do óleo de arroz possuir uma grande quantidade de ácidos graxos livres,
58 a neutralização torna-se a etapa onde ocorrem as maiores perdas de óleo e de γ -orizanól
59 (PESTANA, 2007).

60 O branqueamento é utilizado para remover pigmentos presentes no óleo. Já o
61 deceramento tem como objetivo a remoção das ceras presentes no óleo. A desodorização tem
62 como objetivo a remoção de sabores e odores indesejáveis (MANDARINO; ROESSING,
63 2001). Tendo em vista o grande potencial econômico apresentado pelo óleo de arroz refinado,
64 aliada a considerável produção de arroz a nível mundial, fazem-se necessários
65 desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e facilitem o refino do seu óleo.
66 Desta forma, o estudo desenvolvido neste trabalho justifica-se.

67 Este trabalho apresenta como objetivo principal o estudo das etapas de degomagem e
68 neutralização do processo de refino do óleo de arroz. E como objetivos específicos:

69

70 a) caracterizar o óleo bruto através de análises físico-químicas (densidade relativa, índice
71 de refração, índice de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, índice de
72 acidez, teor de fósforo, teor de γ -orizanol).

73

74 b) estudar a etapa de degomagem com água do óleo de arroz, através da metodologia do
75 planejamento experimental, a fim de viabilizar o posterior uso da lecitina resultante
76 desta etapa;

77

78 c) determinar as melhores condições de processo para a etapa de degomagem (maior
79 redução do teor de fósforo), de forma a atender à legislação vigente nesta área;

80

81 d) estudar a etapa de neutralização química através da metodologia do planejamento
82 experimental de forma a reduzir a acidez livre e as perdas de γ -orizanol. A partir dos
83 resultados obtidos, determinar a faixa de trabalho para o processo para a etapa de
84 neutralização (menores perdas de γ -orizanol), de forma a atender aos padrões exigidos
85 pela legislação;

86

87 e) caracterizar os óleos degomado e neutralizado através de análises físico-químicas
88 (densidade relativa, índice de refração, índice de saponificação, índice de iodo,
89 índice de peróxido, índice de acidez, teor de fósforo e teor de γ -orizanol).

90

91

92

93

94 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

95 Nesta seção serão abordados os seguintes tópicos:

- 96 • Características gerais do Arroz;
- 97 • Beneficiamento do arroz;
- 98 • Farelo de arroz;
- 99 • Extração de óleo de arroz;
- 100 • Óleos vegetais;
- 101 • Compostos com atividade antioxidante;
- 102 • Refino do óleo de arroz;
- 103 • Qualidade de óleos e gorduras

104

105 *2.1 Características gerais do arroz*

106

107 **2.1.1 Origem, produção e consumo**

108 A origem provável do arroz é no sudeste da Ásia, incluindo assim, a China, a Índia e a
109 Indonésia. Neste continente localizam-se cerca de 60% da população mundial, a qual
110 consome cerca de 90% da produção mundial de arroz. O plantio de arroz no Brasil foi
111 introduzido no ano de 1540, período de colonização, na região da Capitania de São Vicente.
112 Já no Rio Grande do Sul, a cultura foi instalada por volta do ano 1820. Porém, só no ano de
113 1904 é que surgiram as primeiras lavouras empresariais (BASSINELLO; CASTRO, 2004).

114 O arroz tem sido considerado o produto de maior importância econômica para muitos
115 países em desenvolvimento, o qual compõe a base alimentar de cerca de 2,4 bilhões de
116 pessoas (SANTOS; RABELO, 2008).

117 De acordo com o MAPA (2014), o consumo anual de arroz no Brasil é de 25 kg por
118 habitante. Os países asiáticos lideram a produção mundial de arroz, sendo os principais
119 produtores: China (29,8%), Índia (20,8%), Indonésia (8,7%). O Brasil coopera com uma
120 produção de 2,1%, o que corresponde a 50% da produção da América Latina (KOBBLITZ,
121 2011). O Rio Grande do Sul destaca-se como o maior produtor brasileiro de arroz, possuindo
122 cerca de 1 milhão de hectares ocupados pela cultura, o que representa cerca de 45% da área
123 nacional e 66,5% da produção brasileira (CONAB, 2013).

124 O arroz é o alimento predominante em pelo menos 15 países da Ásia e no Pacífico, 10
125 países da América Latina e do Caribe e 7 países da África. Nos países em desenvolvimento o
126 arroz contribui com cerca de 720 kcal per capita por dia, 27% dos carboidratos, 20% das

127 proteínas e 3% dos lipídios da alimentação. No Brasil, o consumo permanece em torno de 108
 128 g por dia, fornecendo 14% dos carboidratos, 10% das proteínas e 0,8% dos lipídios da dieta
 129 (KENNEDY et al., 2002).

130

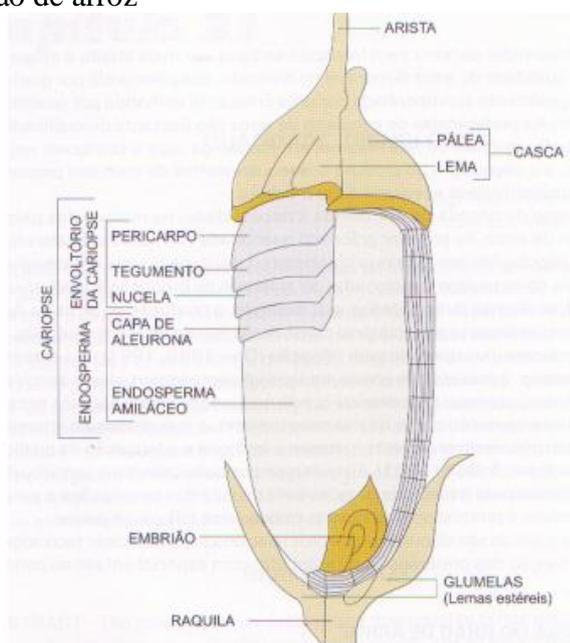
131 **2.1.2 Grão de arroz**

132 O arroz é considerado um alimento com grande valor nutricional, apresentando alto
 133 valor energético, quantidades expressivas de proteínas e sais minerais (ferro, fósforo e cálcio)
 134 (BASSINELLO; CASTRO, 2004).

135 Conforme pode ser observado na Figura 1, o grão de arroz é composto basicamente por
 136 casca, cariopse e embrião (VIEIRA; RABELA, 2006 apud LACERDA, 2008).

137

138 Figura 1-Estrutura do grão de arroz



Fonte: Vieira; Rabela (2006) apud Lacerda (2008)

139

140

141

142 O grão de arroz é composto, em média, por 8% de proteína, a qual tem seus valores
 143 alterados de acordo com as características genotípicas, adubação nitrogenada, radiação solar e
 144 temperatura. Já o carboidrato, principal constituinte do arroz, compõe cerca de 90% do
 145 endosperma, enquanto que o farelo e o gérmen são compostos principalmente por fibras e
 146 pequenos carboidratos. Em relação aos lipídios, o grão de arroz é composto por cerca de 2%
 147 deste. (KOBBLITZ, 2011).

148 O grão de arroz é composto ainda, por vitaminas do complexo B e vitamina E. O teor
 149 de minerais é variável de acordo com as condições do solo e cultivo. No grão são encontradas
 150 diferentes quantidades de minerais, visto que no farelo tem-se em torno de 72% destes e no

151 grão polido (28%) (KOBBLITZ, 2011). A composição centesimal do arroz integral, branco
152 polido e parboilizado polido podem ser observadas na Tabela 1.

153

154

Tabela 1-Composição centesimal típica do arroz

Constituinte (g/100g)	Arroz integral	Arroz branco Polido	Arroz parboilizado polido
Amido total	74,12	87,58	85,08
Proteínas	10,46	8,94	9,44
Lipídios	2,52	0,36	0,69
Cinzas	1,15	0,30	0,67
Fibra total	11,76	2,87	4,15
Fibra insolúvel	8,93	1,05	1,63
Fibra solúvel	2,82	1,82	2,52

155

Fonte: Adaptado de Walter et al. (2008)

156

157 **2.2 Beneficiamento do arroz**

158

159

160

161

162

163

Após a colheita do arroz este é encaminhado às indústrias de beneficiamento, onde
passa por uma etapa de limpeza em equipamentos dotados de sistema de ventilação, a fim de
retirar as sujidades presentes. De acordo com o teor de umidade, o grão é submetido ao
processo de secagem e então é armazenado em silos, até o momento de seu beneficiamento
(VIEIRA; RABELA, 2006 apud LACERDA, 2008). As etapas do beneficiamento do arroz,
bem como os seus subprodutos são apresentadas na Figura 2.

164

165

166

167

168

169

O grão de arroz pode ser dividido em 4 grupos, de acordo com o seu grau de
beneficiamento: Arroz com casca (grupo 1): é aquele que não foi submetido a nenhuma etapa
de beneficiamento; Arroz integral (grupo 2): é obtido após a retirada da casca; Arroz polido
(grupo 3): é aquele obtido após a retirada do farelo e do germe; Arroz parboilizado (grupo 4):
pode ser apresentado na forma de arroz integral ou polido, o qual é obtido por processo
hidrotérmico, chamado de parboilização (KOBBLITZ, 2011).

170

171

172

173

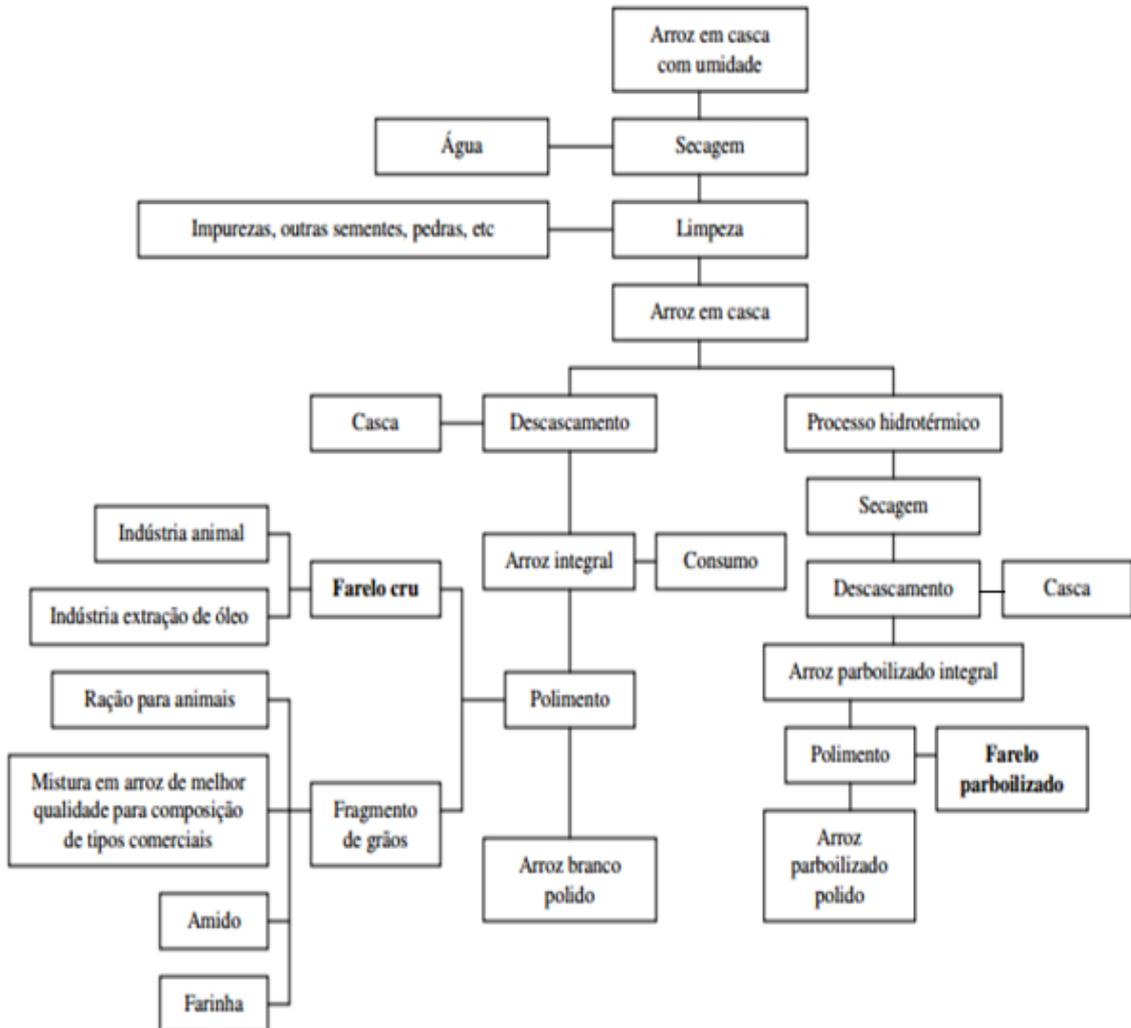
174

175

176

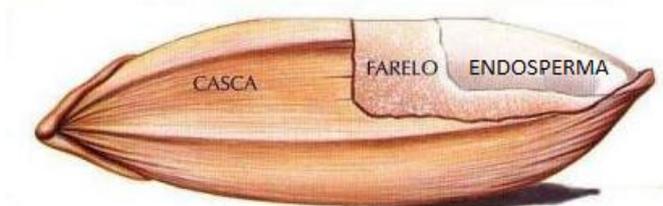
Durante o beneficiamento do arroz tem-se a retirada do pericarpo, tegumento, camada
de aleurona e germe, os quais dão origem ao farelo de arroz (BASSINELLO; CASTRO,
2004; PAUCAR-MENACHO, 2007).

177 Figura 2-Fluxograma do beneficiamento do arroz



178
179
180
Fonte: Ferreira; Yokohama (1999) apud Lacerda (2008)

181 Na Figura 3 pode ser observado o grão de arroz fracionado, em casca, farelo e
182 endosperma, sendo estas as frações separadas no beneficiamento do arroz (LACERDA,
183 2008).

184
185 Figura 3-Grão de arroz fracionado em casca, farelo e endosperma

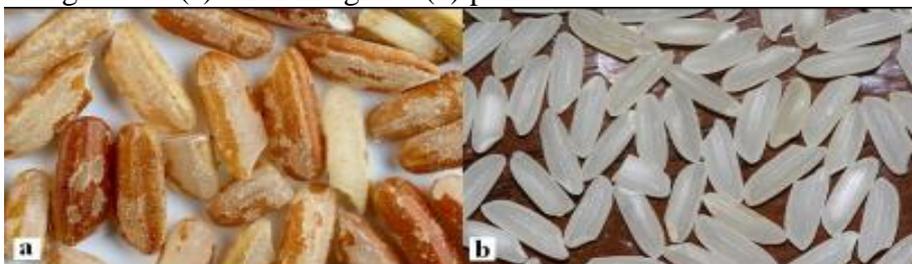
186
187
188
Fonte: Vieira; Rabela (2006) apud Lacerda (2008)

189 Os subprodutos resultantes deste beneficiamento são a casca, grãos quebrados e farelo
190 de arroz (FERREIRA; YOKOHAMA, 1999 apud LACERDA, 2008).

191 Na Figura 4 pode ser observado o grão de arroz com farelo (a) e o arroz polido (b),
192 respectivamente.

193

194 Figura 4- Fotos de grãos de (a) arroz integral e (b) polido



195
196

Fonte: Jesus (2010)

197

198 **2.3 Farelo de arroz**

199 Segundo a ANVISA (2005), o termo farelo define os produtos resultantes do
200 processamento de grãos de cereais e/ou leguminosas, compostos basicamente por casca e/ou
201 gérmen, podendo conter partes do endosperma.

202 Dentre as vantagens existentes no uso do farelo de arroz, tem-se a abundância de
203 matéria-prima e baixo preço (BASSINELLO; CASTRO, 2004). O farelo de arroz é
204 subutilizado em diversos países, dentre estes se encontra o Brasil. Este subproduto tem sido
205 utilizado para produção de ração animal, fertilizantes e para a extração de óleo (FREEMAN,
206 2006; SILVA; SANCHES; AMANTE, 2005).

207 De acordo com KOBLITZ (2011), o farelo apresenta potencial de utilização para
208 atividades diferentes das já citadas, podendo-se destacar o uso em suplemento para humanos,
209 produção de meios de cultura para a área de microbiologia, extração de diversos compostos,
210 como proteínas e antioxidantes para a indústria de alimentos.

211 O farelo de arroz compõe cerca de 8 a 10 % do grão de arroz inteiro com casca. Em
212 relação aos farelos provenientes de outros cereais, o farelo de arroz é privilegiado em relação
213 ao conteúdo do aminoácido lisina (BASSINELLO; CASTRO, 2004; CALHEIROS, 2007).
214 Segundo Silva (2008), o farelo de arroz apresenta em sua composição o inositol, classificado
215 como uma vitamina relacionada ao crescimento.

216 O farelo de arroz pode ser originado tanto da brunição e polimento dos grãos crus como
217 da produção de grãos parboilizados, conforme demonstrado na Figura 2, onde se observa a
218 produção de dois tipos de farelo, o farelo cru (FAC) e o farelo parboilizado (FAP). Estes
219 farelos apresentam composições diferentes, as quais podem ser observadas na Tabela 2.

220

221 Tabela 2-Composição centesimal dos farelos de arroz cru e parboilizado

Componentes (g/100g)	FAC*	FAP*
Proteínas	13,3 ± 0,48	17,2 ± 0,12
Lipídios	21,8 ± 0,57	36,0 ± 1,02
Carboidratos	40,1 ± 0,82	5,7 ± 0,34
Fibra alimentar	16,9 ± 2,11	34,1 ± 0,99
Cinzas	7,76 ± 0,02	7,01 ± 0,01

222 *FAC: Farelo de arroz cru

223 FAP: Farelo de arroz parboilizado

224 Fonte: Adaptado de Lacerda et al. (2010)

225

226 Dentre os componentes do FAC e do FAP que apresentaram diferentes valores entre si,
 227 destaca-se o teor de lipídios do FAP, o qual apresentou 65% a mais deste composto, quando
 228 comparado ao FAC. Desta forma, o farelo de arroz parboilizado apresenta grande vantagem
 229 em relação à extração de óleo (LACERDA et al., 2010).

230 Devido ao seu alto teor de lipídios o farelo de arroz tende a ficar rançoso com o
 231 armazenamento prolongado, visto que apresenta em sua composição lipases que catalisam
 232 hidrólises dos triacilgliceróis a ácidos graxos e glicerol (FREEMAN, 2006; SHARMA, 2011).

233 A grande vantagem do FAP é que este não necessita ser submetido a um processo
 234 térmico adicional, visto que a etapa de parboilização realizada durante o beneficiamento do
 235 arroz garante a inativação das enzimas presentes, enquanto que o primeiro (FAC) deve ser
 236 submetido a tratamento térmico antes de ser utilizado (SILVA; SANCHES; AMANTE,
 237 2006). Estes farelos são utilizados na sua forma integral para a extração do óleo de arroz
 238 (BASSINELLO; CASTRO, 2004).

239

240 **2.4 Extração do óleo de farelo de arroz**

241 Antes do farelo de arroz ser submetido ao processo de moagem, as lípases presentes no
 242 óleo de arroz encontram-se isoladas do óleo. A partir do rompimento dos tecidos do farelo,
 243 estas enzimas entram em contato com o óleo e acabam desencadeando reações de hidrólise,
 244 produzindo ácidos graxos livres. Desta forma, faz-se necessário que o óleo seja extraído logo
 245 após a moagem. (BLOCK; ARELLANO, 2009).

246 O processo de extração do óleo de arroz cru é iniciado pela limpeza do farelo de arroz,
 247 seguido de tratamento térmico para a inativação das enzimas lipolíticas. Em seguida, realiza-
 248 se a extração do óleo com solvente (BLOCK; ARELLANO, 2009).

249 A extração baseia-se no fato de que um componente (soluto) se distribui entre duas
250 fases (líquida e sólida), de acordo com o equilíbrio determinado pela natureza do soluto e das
251 duas fases. Quando o solvente é introduzida no sistema, esta se enriquece continuamente com
252 o soluto até o momento em que o equilíbrio seja atingido (OETTERER; REGINATO-
253 d'ARCE; SPOTO, 2006).

254 O solvente mais utilizado para a extração do óleo presente no farelo de arroz é o hexano
255 (GUNSTONE, 2002). O uso de hexano para a extração do óleo é vantajoso, devido ao fato de
256 dissolver facilmente o óleo sem agir sobre outros componentes da matéria oleaginosa, além de
257 ser imiscível em água e possuir baixo calor latente de vaporização. Porém, o hexano apresenta
258 como desvantagem o custo e a alta inflamabilidade (REDMER, 2008).

259 A velocidade de extração do óleo no início do processo é rápida e vai decrescendo com
260 o passar do tempo. A velocidade de extração é dependente da temperatura (55-60°C),
261 proporção de solvente, umidade do material e percolaridade (REDMER, 2008). O produto
262 obtido ao final da etapa de extração é chamado de óleo bruto de arroz (BRUSCATTO, 2008).

263

264 **2.5 Óleos e gorduras vegetais**

265 Os óleos vegetais são produtos constituídos principalmente de triacilgliceróis de ácidos
266 graxos provenientes de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros
267 lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente
268 presentes no óleo ou na gordura. O grande diferencial entre óleos e gorduras deve-se ao fato
269 dos primeiros apresentarem-se na forma líquida na temperatura de 25°C, enquanto que as
270 gorduras vegetais mantêm-se em estado sólido à 25°C (ANVISA, 2005).

271 Dentre os componentes dos óleos podem-se citar os ácidos graxos, compostos por
272 ácidos carboxílicos de cadeia longa. Os ácidos graxos diferem-se em relação ao número de
273 carbonos e ao número de insaturações presentes na cadeia (RAMALHO; SUAREZ, 2012). Os
274 principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais são apresentados na Figura 5.

275

276

277

278

279

280

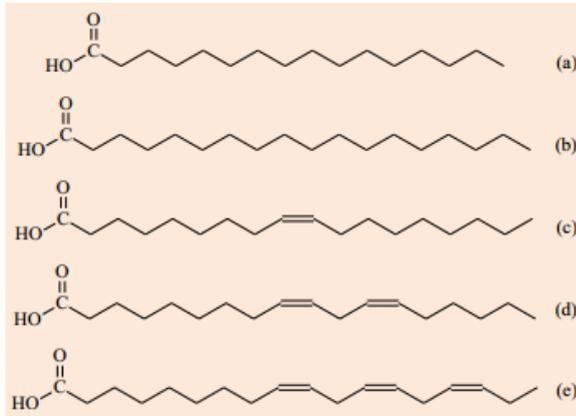
281

282

283

284

285 Figura 5- Fórmula estrutural dos ácidos graxos (a)Palmítico, (b) Esteárico, (c) Oléico, (d)
 286 Linoléico e (e) Linolênico



287 Fonte: Ramalho; Suarez (2012)

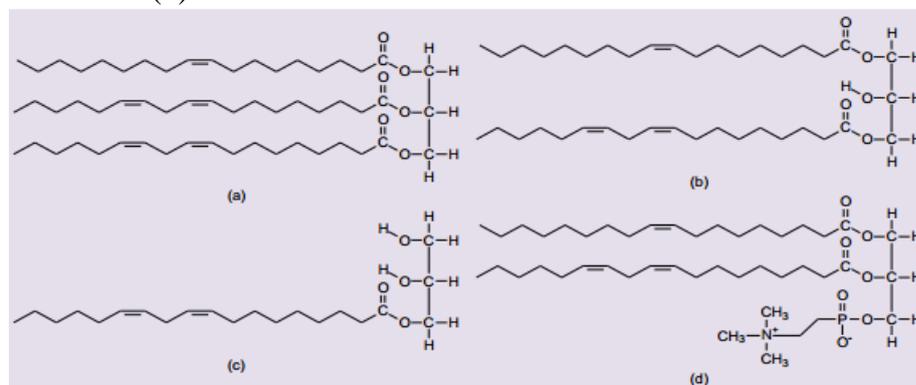
287
288
289

290 Segundo Solomons e Fryle (2006), quanto maior o número de átomos de carbonos
 291 presentes na cadeia, maior será o ponto de fusão do ácido graxo, visto que haverá um aumento
 292 na atração de Van de Waals entre as moléculas. Porém, quanto mais insaturações a cadeia
 293 apresentar, menor será o ponto de fusão deste ácido.

294 Os ácidos graxos podem ser encontrados livres ou combinados. Os derivados dos ácidos
 295 graxos combinados normalmente são encontrados na forma de mono, di e triacilgliceróis,
 296 sendo o último o principal componente de óleos e gorduras. Outra forma que os ácidos graxos
 297 combinados podem assumir é a de fosfolipídeos, onde um dos ácidos graxos é substituído por
 298 uma molécula de ácido fosfórico (RAMALHO; SUAREZ, 2012), tais estruturas podem ser
 299 observadas na Figura 6.

300

301 Figura 6-Derivados de ácidos graxos combinados (a) triacilgliceróis, (b) diacilglicerídeos, (c)
 302 monoacilglicerídeos e (d) lecitina



303 Fonte: Ramalho e Suarez (2012)

304
305

306 **2.5.1 Óleo de arroz**

307 Segundo a ANVISA (1999), o óleo de arroz é definido como o óleo comestível obtido
308 do farelo de arroz (*Oryza Sativa L.*) através de processos tecnológicos adequados. O óleo
309 bruto de arroz é definido como o óleo obtido pelo processo de extração.

310 O óleo de arroz apresenta grande produção em países asiáticos, dentre os quais se cita o
311 Japão, Coreia, China, Taiwan e Tailândia, onde é considerado um óleo do tipo *Premium*.
312 Dentre os países citados destaca-se a Índia, apresentando uma produção de 1,20 milhões de
313 toneladas de óleo de arroz/ano (VAN HOED et al., 2006). No estado do Rio Grande do Sul,
314 no ano de 2008, foram refinados cerca de 12.000 toneladas de óleo de arroz (REDMER,
315 2008).

316 O óleo de arroz apresenta em sua composição uma fração saponificável e outra
317 insaponificável (GUNSTONE, 2002). A fração saponificável (Tabela 3) do óleo de arroz
318 compõe entre 90-96% do óleo. Os monoacilgliceróis, diacilgliceróis e ácidos graxos,
319 presentes na fração saponificável são associados à hidrólise enzimática (RICE BRAN OIL,
320 2014).

321

322 Tabela 3-Composição da fração saponificável do óleo bruto de arroz

Componente	Teor (%)
Lipídios neutros	88-89**
Triacilgliceróis	83-86***
Diacilgliceróis	3-4***
Monoacilgliceróis	6-7***
Ácidos graxos livres	2-4***
Ceras	3-4***
Glicolipídeos	6-7**
Fosfolipídeos	4-5**

323 **Com relação aos lipídios saponificáveis

324 *** Com relação aos lipídios neutros

325 Fonte: Adaptado de Gunstone (2002)

326

327 A fração insaponificável do óleo de arroz corresponde à cerca 4% do óleo de arroz, a
328 qual é composta por fitosteróis, alcoóis triterpênicos e ésteres do ácido ferúlico. Cerca de 50%
329 da matéria insaponificável presente no óleo é composta por γ -orizanol (KOBBLITZ, 2011). A
330 Tabela 4 apresenta a composição da fração insaponificável.

331

Tabela 4-Composição da fração insaponificável do óleo de arroz

Componente	Teor (%)
Fitoesteróis	43
4-Metilesteróis	10
Alcoóis triterpênicos	28
Hidrocarbonetos	18
Tocoferóis/tocotrienóis	3

332

Fonte: Adaptado de Gunstone (2002)

333

334

Devido a esta fração insaponificável, o óleo de arroz tem sido considerado superior nutricionalmente aos demais óleos, visto que os componentes desta fração apresentam propriedades antioxidantes, vitamínicas e sabor mais neutro (BRUSCATTO, 2008). Porém, como desvantagem, cita-se o custo elevado de processo, devida a alta complexidade de refino deste óleo (RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006).

339

Por apresentar compostos antioxidantes, o óleo de arroz apresenta boa resistência quando submetido a altas temperaturas, como frituras por exemplo. Baseado nestas características tem sido realizado estudos em relação ao emprego deste óleo em diversos sistemas alimentícios, como forma de oferecer maior estabilidade aos produtos, como leite em pó integral, carne cozida refrigerada, óleo para fritura de batatas (NYSTRÖM et al., 2006).

344

Cabe ressaltar que o óleo de arroz apresenta em sua composição outros antioxidantes além do γ -orizanol, como tocoferóis e tocotrienóis que também auxiliam na estabilidade do óleo de arroz (NYSTRÖM et al., 2006).

347

Quando comparado com outros óleos, o óleo de arroz apresenta algumas vantagens. É composto por importantes micronutrientes, é muito resistente à oxidação durante a cocção, apresenta sabor neutro, o que o torna ótimo para saladas (PATEL; KRISHNA, 2010; PAUCAR-MENACHO; GONÇALVES, 2007).

351

Em relação aos ácidos graxos, o óleo de arroz é composto por cerca de 80% de ácidos graxos insaturados e 20% de ácidos graxos saturados (BLOCK; ARELLANO, 2009; apud BRUSCATTO, 2008). Na Tabela 5 podem ser observados os ácidos graxos presentes no óleo de arroz, bem como suas quantidades.

355

356

357

358

359

360

Tabela 5-Percentual de ácidos graxos presentes no óleo de farelo de arroz

Ácidos graxos	% Presente no óleo de farelo de arroz
Mirístico (14:0)	0,20
Palmítico (16:0)	15,00
Esteárico (18:0)	1,90
Oléico (18:1)	42,50
Linoléico (18:2)	39,10
Linolênico (18:3)	1,10
Araquídico (20:0)	0,50
Bénico (22:0)	0,20

361

Fonte: Rice Bran Oil (2014)

362

363 Através da Tabela 5 pode-se observar que os ácidos oléico, linoléico e palmítico são os
364 principais constituintes deste.

365

366 **2.5.1.1 Fosfolipídeos**

367 O óleo de arroz apresenta em sua composição 4-5% de fosfolipídeos, dentre os quais se
368 encontram os fosfolipídeos hidratáveis e não hidratáveis também chamados de gomas. Os
369 fosfolipídeos são compostos por uma molécula de glicerol esterificada com dois ácidos graxos
370 e uma molécula de ácido fosfórico. No óleo, os fosfolipídeos ligam-se aos metais presentes no
371 mesmo (REDMER, 2008; GUNSTONE, 2002).

372 Os fosfolipídeos, presentes no óleo cru, conferem ao mesmo maior resistência à
373 oxidação, porém, estes compostos interferem negativamente no refino do óleo de arroz, visto
374 que depositam-se no fundo de tanques, conferem coloração escura ao óleo quando aquecidos,
375 resultando em um produto final de baixa qualidade (BLOCK; ARELLANO, 2009).

376 Estes compostos apresentam estrutura semelhante aos triacilgliceróis, porém,
377 apresentam somente duas moléculas de ácidos graxos ligados ao glicerol, visto que o terceiro
378 ácido graxo é substituído por um grupo contendo fósforo. Cabe ressaltar que a composição
379 dos fosfolipídeos nos óleos vegetais é variável (BLOCK; ARELLANO; OLIVEIRA, 2012). A

380

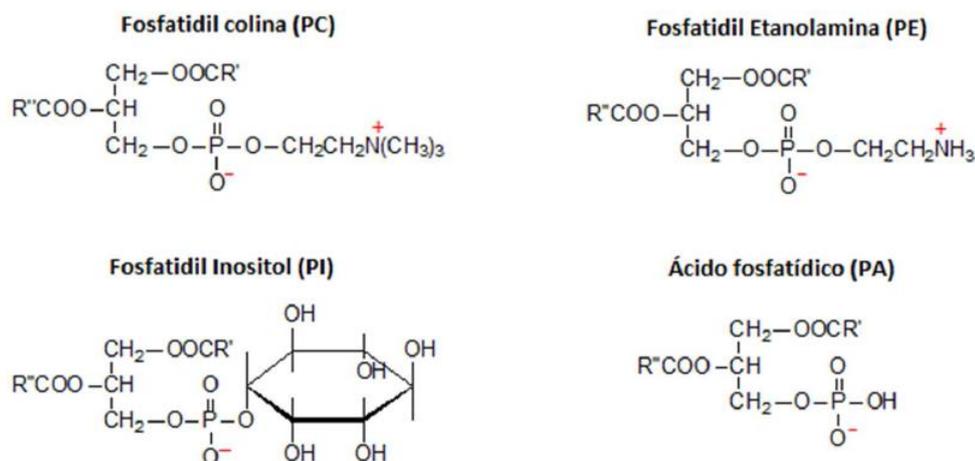
381

382

383

384

385 Figura 7- Principais fosfolipídeos encontrados em óleos vegetais



386

387

388

Fonte: Oliveira (2012)

389 Os fosfolipídeos fosfatidil colina (PC) e o fosfatidilinositol (PI) são hidratáveis, já os
390 fosfatídeos fosfatidil etanolamina (PE) e ácido fosfatídico (PA) são considerados não-
391 hidratáveis (OLIVEIRA, 2012).

392 Estudos têm demonstrado que os fosfolipídeos PE e PA considerados não hidratáveis
393 devido a estes estarem complexados ao cálcio e magnésio (BLOCK; ARELLANO, 2009).

394

395 **2.6 Compostos com atividade antioxidante**

396

397 **2.6.1 γ -orizanol**

398 O γ -orizanol é constituído por uma mistura de ésteres de ácido ferúlico com esterois ou
399 álcoois triterpênicos e fitosteróis. O γ -orizanol é definido como um antioxidante natural
400 (KOBLITZ, 2011).

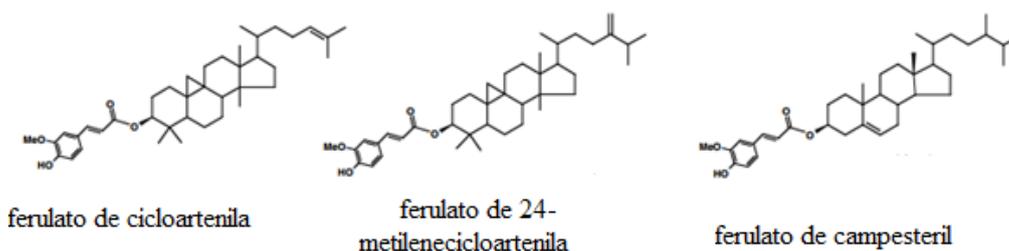
401 Estudos identificaram dez compostos presentes no γ -orizanol, sendo estes: o ferulato de
402 7-estigmastenila, ferulato de 24-metilenocicloartenila, ferulato de campestenila, ferulato de
403 stigmastenila, ferulato de sitostanila, ferulato de estigmasterila, ferulato de capesterila,
404 ferulato de cicloartenila, ferulato de sitosterila e ferulato de compestanila. Porém, entre todos
405 estes compostos, três representam cerca de 80% deste composto, cita-se: o ferulato de
406 cicloartenila, o ferulato de 24-metilenocicloartenila e o ferulato de campesteril (Figura 8)
407 (YU; TSAO; SHAHIDI, 2012).

408

409

410

411

412 Figura 8-Principais constituintes do γ -orizanol

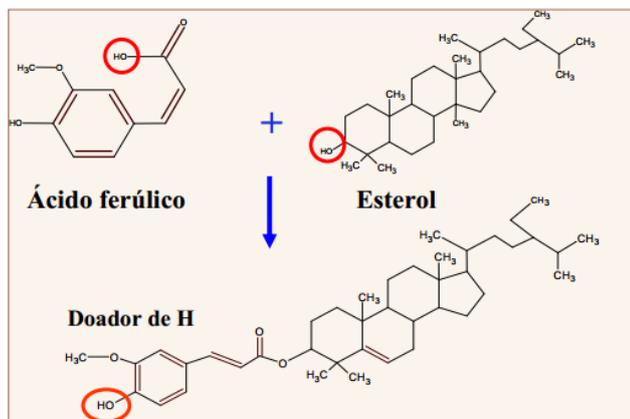
414 Fonte: Adaptado de Nyström et al. (2006)

415

416 A ação antioxidante dos ésteres de ácido ferúlico esta baseada na doação de hidrogênio
417 do grupo hidroxil destes ésteres. Estes compostos atuam como os demais antioxidantes
418 utilizados nas indústrias alimentícias, como por exemplo, o BHT. Os ésteres de ácido ferúlico
419 possuem caráter polar, limitada solubilidade em óleo, volatibilidade alta e não possuem a
420 capacidade de manter o óleo estável a altas temperaturas. Porém, quando há a esterificação
421 destes ésteres a uma molécula não polar, como o estero e os fitosteróis a estabilidade do óleo
422 à altas temperaturas é melhorada (NYSTRÖM et al., 2006). A Figura 9 representa a reação de
423 esterificação do ácido ferúlico ao estero.

424

425 Figura 9-Esterificação do ácido ferúlico com o estero



427 Fonte: Irga (2010)

428

429 Pesquisas realizadas por Nyström et al. (2006), demonstraram que os ácidos ferúlicos
430 esterificados apresentaram estabilidade em temperaturas entre 245-415°C, já os ácidos
431 ferúlicos não esterificados apresentaram estabilidade entre 125-230°C.

432 Estudos têm demonstrado que o γ -orizanol possui atividade hipocolesterolêmica, visto
433 que este reduz a síntese de colesterol, através da inibição da enzima HMG-CoA-reductase.
434 Este composto gera também, redução dos níveis de colesterol LDL (lipoproteína de baixa
435 densidade) no organismo humano, além de exercer atividade antitumoral, antiinflamatória e
436 antiplaquetária (SCARAVIELLO, 2002; IRGA 2010).

437 A ação do γ -orizanol em relação a redução da absorção de colesterol deve-se ao fato de
 438 sua estrutura molecular ser similar a estrutura do colesterol, e quando ingerido, o organismo
 439 identifica o γ -orizanol como sendo tal molécula, desta forma, este composto compete pela
 440 absorção e acaba diminuindo a absorção do colesterol (SCARAVIELLO, 2002; SILVA,
 441 2008).

442 Devido à suas características, o γ -orizanol tem sido utilizado em indústrias alimentícias,
 443 farmacêuticas e de cosméticos (SCARAVIELLO, 2002). A Tabela 6 apresenta a solubilidade
 444 do γ -orizanol em diversos solventes.

445

446

Tabela 6-Solubilidade do γ -orizanol em diferentes solventes

Solvente	Solubilidade (20°C) (g/L)
Água	0,10
Etanol	1,30
Metanol	1,40
n-Hexano	2,80
Benzeno	40,0
Acetona	67,0
Clorofórmio	100

447

Fonte: Adaptado de Calheiros (2007)

448

449 A Tabela 7 apresenta o conteúdo de γ -orizanol e esteróis totais em cada uma das etapas
 450 de refino químico.

451

452 Tabela 7-Teor de γ -orizanol e esteróis em diferentes etapas do refino químico do óleo de arroz

Amostra de Óleo	γ -orizanol (g/100g)	Esteróis totais (g/100g)
Bruto	1,80	2,94
Neutralizado	0,40	2,15
Clarificado	0,40	1,92
Decerado	0,30	1,91
Desodorizado	0,30	1,83

453

Fonte: Van Hoed (2006)

454

455 A partir da Tabela 7 pode ser observado que as maiores perdas do composto γ -orizanol
 456 ocorreram na etapa de neutralização, na qual as perdas foram de cerca de 78%.

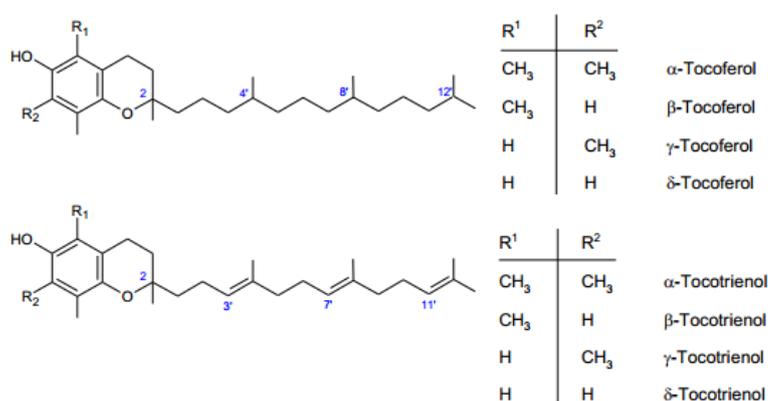
457 2.6.2 Tocoferóis e tocotrienóis

458 Os tocoferóis e tocotrienóis são coletivamente chamados de vitamina E, são
459 caracterizados como vitaminas lipossolúveis e são encontrados freqüentemente em óleos
460 vegetais (NESARETMAN et al., 1998 apud SCAVARIELLO, 2002).

461 Os principais homólogos da vitamina são os α -, β -, γ - e δ -tocoferol e os α -, β -, γ - e δ -
462 tocotrienóis. Conforme pode ser observado na Figura 10 a cadeia de tocoferol é saturada,
463 enquanto que a de tocotrienol é insaturada. A atividade de cada um dos homólogos será
464 dependente da posição e do número dos grupamentos metila no anel cromanol (GUNSTONE;
465 PADLEY, 1997).

466

467 Figura 10-Estrutura das moléculas de tocoferol e tocotrienol, respectivamente



468

469

470

Fonte: Qureshi et al. (2001) apud Pascua (2010)

471

A Tabela 8 apresenta a concentração dos tocoferóis e tocotrienóis nos óleos vegetais.

472

473 Tabela 8-Concentração de tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais em mg/kg

Óleo	α -T*	β -T*	γ -T*	δ -T*	α -T ₃ **	γ -T ₃ **	δ -T ₃ **
Farelo de arroz	324	18	53	-	236	349	-
Palma	279	-	61	-	274	398	69
Soja	116	34	737	275	-	-	-
Milho	134	18	412	39	-	-	-
Algodão	573	40	317	10	-	-	-
Girassol	608	17	11	-	-	-	-

474

*Unidades formadoras das moléculas de tocoferóis

475

**Unidades formadoras das moléculas de tocotrienóis

476

Fonte: Gunstone et al. (1994) apud Scavariello (2002)

477

478 Além de possuir função de vitamina E, os tocoferóis são antioxidantes naturais que
479 conferem ao óleo estabilidade oxidativa, protegendo os lipídios insaturados de sofrerem
480 oxidações. O α -T₃ é responsável por 45% da atividade da vitamina E (SCAVARIELLO,
481 2002; SILVA, 2008).

482 Os tocoferóis garantem aos alimentos a eles adicionados o rótulo de “alimento natural”,
483 visto que sua adição aos alimentos é regulamentada (OETTERER; REGINATO-d’ARCE;
484 SPOTO, 2006).

485 Estudos têm demonstrado que estes compostos desenvolvem papel importante na
486 prevenção de doenças crônico-degenerativas, cardiovasculares e de alguns tumores (IRGA,
487 2010).

488 Uma grande fração destes compostos acaba sendo perdida em subprodutos que são
489 formados durante as diversas etapas de refino, principalmente em borras e no destilado de
490 desodorização (EASTMAN CHEMICAL CO, 1996 apud SCAVARIELLO, 2002).

491

492 ***2.7 Refino do óleo de arroz***

493 O óleo bruto de arroz apresenta em sua composição compostos indesejáveis, como
494 ácidos graxos livres, fosfolipídeos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Desta forma, faz-se
495 necessário o refino deste óleo, a fim de torná-lo adequado e agradável ao consumo humano
496 (BRUSCATTO, 2008).

497 O processo de refino do óleo tem como objetivo eliminar as impurezas e outros
498 compostos presentes no mesmo, de forma a preservar, da melhor forma possível, a qualidade
499 dos seus compostos essenciais, como os triacilgliceróis (BLOCK; ARELLANO, 2009).

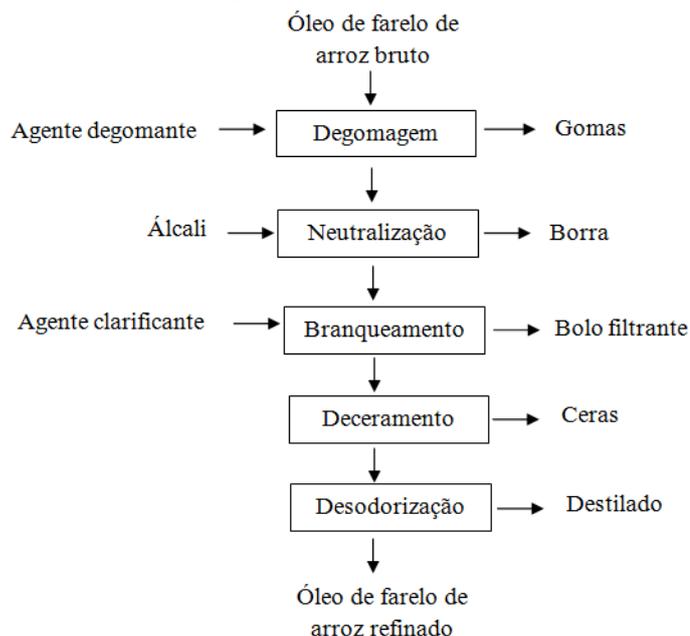
500 O refino visa a retirada de compostos que comprometem a apresentação do óleo, como
501 as ceras que precipitam pela ação do frio, os fosfolipídeos que formam emulsões, os ácidos
502 graxos livres que elevam a acidez do óleo e os hidrocarbonetos que alteram o sabor do óleo.
503 Em contrapartida, existem compostos no óleo de arroz que valorizam o produto e por isso,
504 devem ser preservados, podendo ser citadas as vitaminas lipossolúveis e tocoferóis, que
505 protegem o óleo de deterioração (REDMER, 2008). Devido ao seu alto teor de ácidos graxos
506 livres, ceras e pigmentos, o óleo de arroz é considerado de difícil refino (GUSNTONE, 2002).

507 A escolha do tipo de refino a ser utilizado influenciará diretamente na qualidade do
508 óleo, em relação à cor, sabor, odor, na funcionalidade (composição em ácidos graxos,
509 antioxidantes e vitaminas), no processo (gasto com equipamentos, perdas de óleo e custo
510 energético) e no custo do produto final (PESTANA, 2007).

511 O refino do óleo pode ser realizado através de dois métodos: químico ou físico. O refino
 512 químico (Figura 11) é composto pelas etapas de degomagem, neutralização, branqueamento,
 513 deceramento e a desodorização. Já o refino físico faz-se uso das mesmas etapas já citadas,
 514 com exceção da etapa de neutralização, a qual é realizada de maneira diferenciada
 515 (BRUSCATTO, 2008).

516

517 Figura 11-Fluxograma típico do refino químico do óleo de arroz



518

519

Fonte: Pestana (2007)

520

521 **2.7.1 Degomagem**

522 A degomagem é a primeira etapa no processo de refino do óleo de arroz e tem como
 523 objetivo remover os fosfolipídeos presentes no óleo e compostos que durante o
 524 armazenamento e transporte possam sedimentar no fundo dos tanques (REDMER, 2008).

525 Os fosfolipídeos são excelentes agentes emulsificantes, aumentando as perdas durante a
 526 etapa de refino. A fim de reduzir tais perdas, a degomagem deve ser realizada antes da etapa
 527 de neutralização do óleo de arroz (REDMER, 2008; PESTANA, 2007).

528

529 **2.7.1.1 Processo de degomagem**

530 O processo de degomagem consiste em hidratar os fosfolipídeos a fim de reduzir sua
 531 solubilidade no óleo e por conseqüência facilitar a remoção destes juntamente com a fase
 532 aquosa (BLOCK; ARELLANO, 2009).

533 Os fosfolipídeos hidratáveis possuem grande afinidade pela água, as quais são
 534 removidas a partir da adição de água aquecida ao óleo, em quantidades que variam de 1 a 5%,
 535 em relação à massa de óleo utilizada. Ao final do processo, a mistura é centrifugada para a
 536 separação da fase aquosa (REDMER, 2008).

537 Já os fosfolipídeos não hidratáveis devem ser submetidos ao tratamento com ácido
 538 concentrado (fosfórico, cítrico, acético) 85%, em quantidades que variam de 0,1 a 0,3 % em
 539 relação à massa de óleo, a fim de torná-los hidratáveis (BLOCK; ARELLANO, 2009).

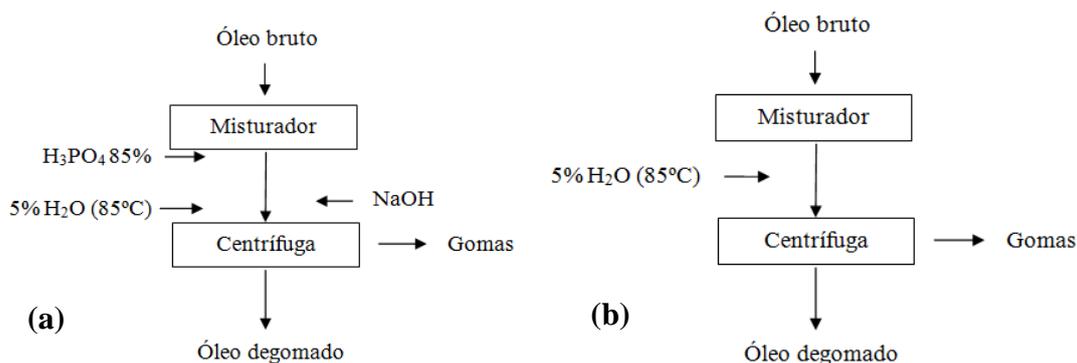
540 A degomagem aquosa demonstra-se vantajosa, visto que os fosfolipídeos obtidos ao fim
 541 da centrifugação podem ser desidratados para produzir lecitina, a qual apresenta valor
 542 comercial, principalmente pela sua ação emulsificante (BLOCK; ARELLANO, 2009;
 543 INDIRA et al., 2000).

544 A degomagem com água apresenta eficiência de 70-80% na remoção dos fosfolipídeos,
 545 já a degomagem com ácido permite a remoção de 90% destes compostos, porém, a lecitina
 546 obtida via processo químico é impura, ou seja, imprópria para o consumo humano
 547 (MANDARINO; ROESSING 2001).

548 O processo de degomagem com água e degomagem com ácido são apresentados na
 549 Figura12 (a) e (b).

550

551 Figura 12-Fluxograma da (a) degomagem ácida industrial e (b) degomagem com água,
 552 respectivamente



553

554 Fonte: Adaptado de Redmer (2008)

555

556 A degomagem ácida industrial consiste em adicionar 0,1-0,3% de ácido fosfórico ao
 557 óleo bruto de arroz aquecido (72-75°C), sob forte agitação e vácuo durante período de 6
 558 minutos. Logo após, a fim de reduzir a acidez devida a adição do ácido o óleo recebe adição
 559 de solução de NaOH 32°Bé e 5% de água (85°C), mantidas condições de agitação e vácuo
 560 durante 30 minutos. Ao final a mistura é centrifugada e obtêm-se as gomas impuras e o óleo
 561 degomado (REDMER, 2008).

562 A degomagem com água é realizada através da adição de 5% de água (85°C) ao óleo
 563 aquecido (72-75°C), sob constante agitação e vácuo. Mantendo-se o óleo em contato com a
 564 água durante 30 minutos. Por fim, a mistura é centrifugada e são obtidas as gomas puras, que
 565 podem ser utilizadas para a produção de lecitina comercial (REDMER, 2008).

566 A Tabela 9 apresenta as principais maneiras de condução do processo de degomagem
 567 encontradas na literatura.

568

569 Tabela 9-Condições para o processo de degomagem do óleo de arroz encontradas na literatura

	% Água	Temp. Água (°C)	% H ₃ PO ₄	Temp. (°C)	Tempo de mistura (min)
Redmer, 2008	5	85	01-0,3	72-75	30
Calheiros, 2007	1-3	-	-	60-70	20-30
Gunstone e Padley,1997	1-3	-	-	60-70	20-30
Pauchar-Menachoet al., 2007	1		0,3-0,5	80	5-20 (contato c/ácido) + 30 (contado c/água)
Oliveira, 2012	2-5		01-0,3	70-80	10-30

570 Fonte: Autor (2014)

571

572 A escolha da temperatura deve ser realizada de forma a aliar uma boa degomagem com
 573 uma boa separação. Segundo Oliveira (2012), temperaturas baixas auxiliam na etapa de
 574 hidratação das gomas, porém geram mais perdas de óleo durante a separação, devida à maior
 575 viscosidade deste. Temperaturas elevadas diminuem as perdas de óleo, mas diminuem a
 576 eficiência da retirada das gomas, uma vez que estas se solubilizam no óleo.

577 Estudos realizados por Indira et al. (2000), demonstraram que temperaturas elevadas
 578 diminuem a eficiência da degomagem, visto que o aumento da temperatura gera a
 579 solubilização das gomas no óleo. Os estudos demonstraram ainda, que em baixas velocidades
 580 de agitação do óleo ocorre o arraste de óleo pelas gomas, aumentando o rendimento destas,
 581 mas diminuindo seu grau de pureza. Em relação à velocidade de agitação, foi observado que
 582 velocidades altas propiciam a formação de emulsão, dificultando a separação das gomas. A
 583 melhor região de trabalho obtida é em temperaturas entre 68 e 73°C, com 4% de adição de
 584 água e agitação de 215 rpm.

585 Segundo Moustafa (1995) apud Oliveira (2012), a velocidade da reação de degomagem
 586 é duplicada a cada aumento de 10°C, porém, a velocidade de oxidação do óleo triplica à cada
 587 aumento em 10°C de temperatura.

588

589 2.7.1.2 Processos de obtenção e aplicação das lecitinas

590 Antes de serem utilizadas as lecitinas advindas de óleos vegetais, estas eram obtidas a
 591 partir da gema do ovo, porém, isso tornava o processo de produção de alto custo. Com o
 592 avanço da tecnologia passou-se a obter a lecitina a partir de óleos vegetais, tornando o uso de
 593 gema de ovo antieconômico (SOARES, 2004).

594 Os compostos não-glicerídeos aglomeráveis (gomas), juntamente com compostos
 595 separáveis por centrifugação, ao ligar-se com a água formam uma espécie de borra, a qual
 596 arrasta consigo certa quantidade de óleo durante o processo de degomagem. Este arraste será
 597 influenciado pela temperatura e eficiência da centrifugação no processo de obtenção da
 598 lecitina (CASTEJON, 2010).

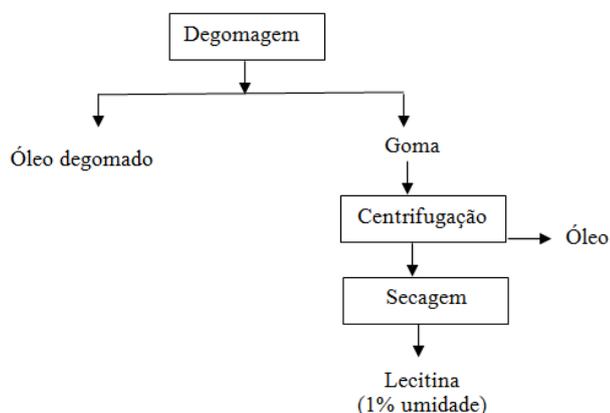
599 O precipitado obtido a partir da centrifugação, durante a etapa de degomagem, é
 600 submetido a uma secagem e então, passa a constituir a chamada lecitina comercial, composta
 601 por cerca de 60% de fosfolipídeos, 38% de óleo e 1-2% de umidade (ITO, 2007).

602 Segundo Castejon (2010), após a etapa de secagem, pode ser realizada a clarificação da
 603 lecitina através da adição de peróxido de hidrogênio na quantidade de 2% em relação à massa
 604 de lecitina utilizada. Após esta etapa pode ser realizada também a adição de óleo degomado à
 605 lecitina a fim de ajustar sua viscosidade. Cabe ressaltar que a lecitina pode ser encontrada de
 606 diversas formas, como clarificada, não clarificada, em pó ou fluida, visto que este modo de
 607 apresentação irá depender do tipo de produto ao qual a lecitina será adicionada.

608 Indira et al. (2000) e Castejon (2010) estudaram o processo de obtenção de lecitina em
 609 escala laboratorial e em escala industrial. Os respectivos processos de obtenção podem ser
 610 observados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

611

612 Figura 13-Fluxograma da obtenção da lecitina em laboratório



613

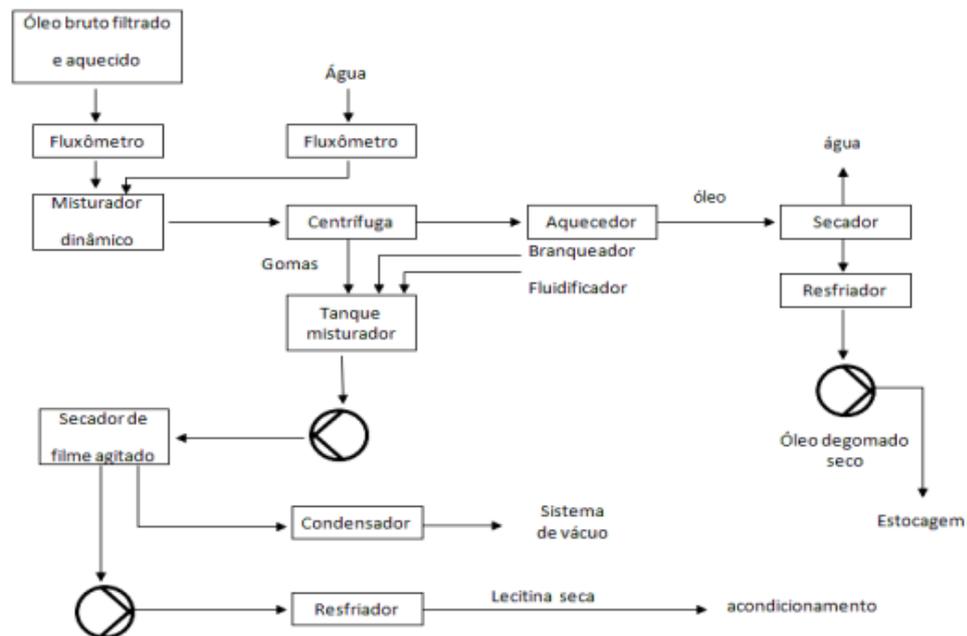
614

615

616

Fonte: Adaptado de Indira et al. (2000)

617 Figura 14-Fluxograma da obtenção da lecitina em escala comercial

618
619
620 Fonte: Castejon (2010)618
619
620621 A lecitina de arroz apresenta alta resistência à oxidação e tem sido utilizada em diversos
622 setores industriais, podendo-se citar indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de produtos
623 alimentícios (INDIRA et al., 2000).624 Em relação aos produtos alimentícios, a lecitina tem sido empregada na formulação de
625 sorvetes, leite em pó, chocolates e gorduras. Em produtos de padaria, a lecitina tem sido
626 empregada como melhorador de extensibilidade de massas (SILVA, 2008).627 Devido à sua composição e características, a lecitina de arroz pode substituir a lecitina
628 de soja, visto que a primeira apresenta maior composição de fosfolipídeos e é comercializada
629 a um menor custo, (SILVA, 2008). Além disso, a lecitina de arroz é mais resistente à
630 oxidação, visto que possui menor conteúdo de ácido linolênico (INDIRA et al., 2000).631 A Tabela 10 apresenta a composição da lecitina de farelo de arroz obtida a partir do óleo
632 bruto e do óleo decerado.633
634
635
636
637
638
639
640
641
642

643

Tabela 10-Componentes presentes na lecitina

	Óleo bruto (%)	Óleo decerado (%)
Fosfaditil colina	20,4	23,1
Fosfaditil etalonamina	17,8	20,2
Fosfaditilinositol	5,80	6,60
Outros fosfolipideos	9,40	10,8
Triacilgliceróis	39,2	35,2
Cera	3,10	-
Carboidratos, esteróis, ácidos graxos	4,00	3,80
Umidade	0,30	0,30

644

Fonte: Adhikari e Adhikari (1986)

645

646

A Tabela 11 apresenta uma comparação entre a percentual de determinados ácidos

647

graxos na lecitina de arroz com a lecitina de soja.

648

649

Tabela 11-Teor de ácidos graxos nas lecitinas de arroz e de soja

	Ácidos Graxos (%)				
	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Lecitina de arroz	18,1	4,00	42,8	33,6	1,50
Lecitina de soja	10,8	3,90	24,2	54,8	6,30

650

Fonte: Adhikari e Adhikari (1986)

651

652

Apesar do óleo de arroz ser uma matéria-prima rica em fosfolipídeos a literatura na área

653

de degomagem e obtenção de lecitina é escassa (INDIRA et al., 2000).

654

655

2.7.2 Neutralização

656

Os lipídios neutros presentes no óleo de arroz podem ser hidrolisados em ácidos graxos

657

livres, diacilgliceróis e monoacilgliceróis, visto que esta hidrólise está diretamente

658

relacionada ao processo de extração utilizado, ao grau de conservação dos grãos e às

659

condições de estocagem do óleo bruto. Cabe ressaltar que condições de calor e umidade

660

intensificam o processo de hidrólise do óleo de arroz (OETTERER; REGINATO-d'ARCE;

661

SPOTO, 2006; PESTANA, 2007).

662

A neutralização tem como objetivo a remoção dos ácidos graxos livres e demais

663

impurezas presentes no óleo, como ácidos graxos oxidados. Desta forma, a etapa de

664 neutralização diminui a susceptibilidade do óleo à rancificação bem como a alterações de cor
665 (MANDARINO; ROESSING 2001; PESTANA, 2007).

666 A neutralização pode ser realizada via química ou via física. Enquanto que o refino
667 químico faz uso de solução de soda para reduzir a acidez presente no óleo; o refino físico faz
668 uso de um sistema de destilação a vácuo, sendo que as perdas de óleo no segundo são bem
669 menores quando comparados ao primeiro (GONÇALVES, 1999).

670 As grandes perdas observadas durante o refino químico têm sido relacionadas à
671 interação das ceras com o γ -orizanol presentes no mesmo, porém, a neutralização química é
672 mais eficiente na redução da acidez, quando comparada à neutralização física (BRUSCATTO,
673 2008). Segundo Bruscatto (2008), as perdas de óleo neutro são maiores para o óleo de arroz
674 do que para outros óleos vegetais com mesmas quantidades de ácidos graxos. Este fato deve-
675 se ao efeito sinérgico das ceras com o γ -orizanol.

676 Pauchar-Menacho et al. (2007) compararam o óleo de arroz refinado quimicamente
677 (ORQ) com o óleo de arroz refinado fisicamente (ORF), os resultados obtidos são apresentados
678 na Tabela 12.

679

680 Tabela 12-Comparação entre o óleo de arroz refinado quimicamente e fisicamente

Determinações	ORQ	ORF
Acidez (% ácido oléico)	0,19	1,10
Índice de refração (n_D^{40})	1,47	1,47
Índice de peróxido (meq-g/kg)	2,07	1,72
Matéria insaponificável (%)	2,47	2,62
pH	6,31	4,55
Umidade (%)	0,07	0,08
Tocoferóis totais (mg/100g)	43,52	35,60
γ -orizanol totais (mg/100g)	33,55	732,60

681 Fonte: Pauchar-menacho (2007)

682

683 A partir dos dados apresentados na Tabela 12, pode-se dizer que apenas o óleo refinado
684 quimicamente apresentou acidez de acordo com o padrão exigido pela legislação vigente
685 ($<0,8$ % ácido oléico). Segundo PAUCHAR-MENACHO et al., (2007), esta diferença de acidez
686 observada deve-se ao fato da neutralização química ser mais eficiente, devido ao fato de fazer
687 uso de uma solução de hidróxido de sódio para neutralizar os ácidos graxos livres, enquanto
688 que a neutralização física faz uso de um sistema de destilação com vapor seco para arraste

689 destes ácidos. Em relação ao teor de γ -orizanol pode-se observar que o refino químico gera
690 grandes perdas deste composto.

691 As maiores perdas de γ -orizanol ocorrem durante a etapa de neutralização química,
692 mantendo-se em torno de 80-90%, já na neutralização física as perdas se mantêm em torno de
693 10%. Esta considerável diferença entre os tratamentos deve-se ao fato de que o γ -orizanol não
694 é destilado juntamente com os ácidos graxos livres na neutralização física (BRUSCATTO,
695 2008).

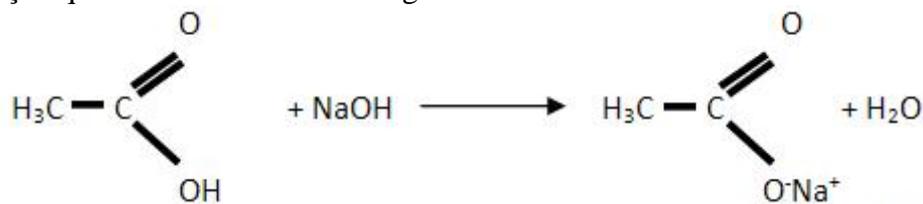
696

697 2.7.2.1 Neutralização química

698 A etapa neutralização química consiste basicamente em fazer com que os ácidos graxos
699 livres, responsáveis pela acidez do óleo, reajam com uma solução de hidróxido de sódio,
700 produzindo sabões que serão posteriormente retirados por processo de separação mecânica
701 (BLOCK; ARELLANO, 2009). A reação de neutralização química pode ser observada na
702 Figura 15.

703

704 Figura 15-Reação química básica dos ácidos graxos livres com o hidróxido de sódio



705

706

707

Fonte: Oetterer; Reginato-d'Arce; Spoto (2006)

708 O sabão, denominado de borra, formado na neutralização é removido posteriormente
709 por centrifugação. Durante a etapa de neutralização pode ocorrer o arraste de óleo neutro pela
710 borra de neutralização e saponificação deste óleo quando forem empregadas quantidades
711 exageradas de soda (CALHEIROS, 2007).

712 A etapa de neutralização é considerada a mais difícil devido ao alto conteúdo de ácidos
713 graxos livres presentes no óleo de arroz, visto que quanto maior for a concentração destes
714 ácidos, maiores serão as perdas de óleo na borra de neutralização. Na Tabela 13 pode ser
715 observada a caracterização da borra de neutralização (REDMER, 2008).

716

717

718

719

720

Tabela 13- Caracterização da borra de neutralização

Componentes	Borra (%)
γ -orizanol	1,19
Óleo neutro	20,50
Matéria insaponificável	4,25

721

Fonte: Scavariello (1997)

722

723

724

725

726

727

728

729

730

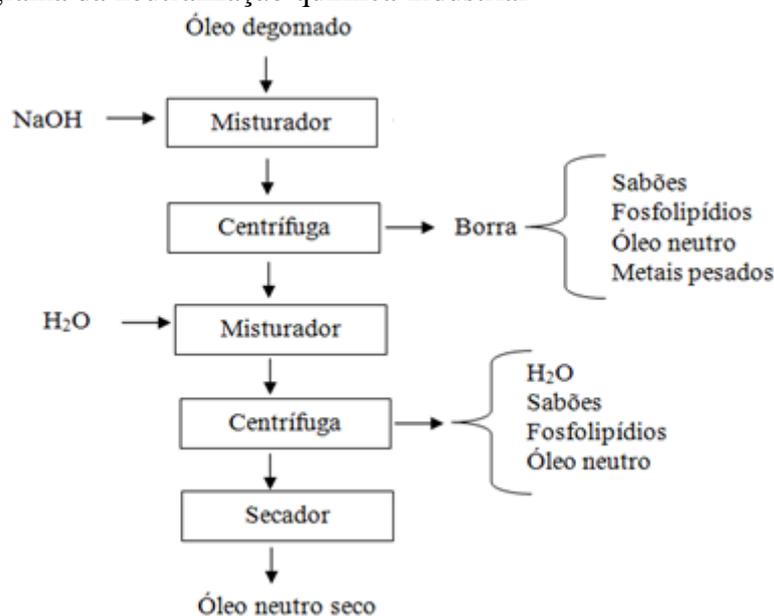
731

732

Normalmente a borra de neutralização é utilizada como matéria-prima em indústrias de sabão e detergente. Pode-se realizar também, a destilação da borra para obtenção dos ácidos graxos destinados a indústrias químicas (NARAYAN; BARHATE; RAGHAVARAO, 2006).

O ideal é que o óleo degomado apresente teor de fosfolipídeos inferior a 0,1%, pois os fosfolipídeos residuais reagem com a base adicionada, fazendo com que sejam aumentados os gastos de soda e arraste de óleo na borra de neutralização (OETTERER; REGINATO-d'ARCE; SPOTO, 2006). O processo de produção de óleo neutro a nível industrial é apresentado na Figura 16.

Figura 16- Fluxograma da neutralização química industrial



733

734

735

Fonte: Redmer (2008)

736

737

738

739

Segundo REDMER (2008), o óleo degomado aquecido (80°C) recebe adição de uma solução de NaOH 32°Bé, em excesso para neutralizar os ácidos graxos livres, mantendo-se constante a agitação e vácuo. Em seguida o óleo é transferido para uma centrífuga, onde se separam do óleo neutro os precipitados, constituídos por sabões, fosfolipídeos, frações de óleo

740 neutro, carotenóides e metais pesados. Logo após, o óleo é novamente aquecido (85°C) e
 741 recebe adição de 10% de água à 90°C para lavagem, sob agitação e vácuo constantes, sendo
 742 centrifugado ao final da lavagem, a fim de eliminar resíduos como, sabões, fosfolipídeos. Este
 743 processo é repetido mais duas vezes, porém com adição de 8% de água. Por fim, o óleo é
 744 submetido ao processo de secagem, obtendo-se, o óleo neutro. Na Tabela 14 podem ser
 745 observadas condições de processo mencionadas pela literatura.

746

747 Tabela 14-Condições de processo para a neutralização química do óleo de arroz mencionadas
 748 na literatura

	Temperatura (°C)	Concentração da Solução de NaOH	Excesso de NaOH (%)	Lavagem
Redmer, 2008	80	30°Bé	20-40	2 lavagens c/ água à 90°C
Gunstone,2002	55-70	16-30°Bé	20-40	-

749 Fonte: Autor (2014)

750

751 2.7.2.2 Neutralização física

752 A neutralização física é realizada através de um sistema de destilação à vácuo, o qual
 753 permite a retirada dos ácidos graxos livres baseado na diferença no ponto de ebulição destes
 754 em relação aos triacilgliceróis (GONÇALVES, 1999). O refino físico foi desenvolvido para
 755 óleos que apresentam acidez elevada (8% ou mais) (OETTERER; REGINATO-d'ARCE;
 756 SPOTO, 2006).

757 O processo consiste em destilar certa quantidade de óleo em temperaturas altas (200-
 758 250°C), durante determinado período de tempo e vácuo constante, inferior à 10 mmHg. São
 759 formadas duas correntes, uma corrente de fundo que origina o óleo refinado e uma corrente de
 760 topo, que gera o destilado da desodorização. Conforme a desacidificação vai sendo realizada,
 761 os produtos voláteis da oxidação são vaporizados juntamente com parte dos lipídios e uma
 762 parte dos tocoferóis (RAJAMet al., 2005; BENITES, 2008).

763 Durante a destilação do óleo diversos componentes são removidos ou inativados como
 764 aldeídos, cetonas, alcoóis, esteróis, hidrocarbonetos, e diversas substâncias são formadas pela
 765 degradação térmica de peróxidos, pigmentos, tocoferóis e γ -orizanol (BENITES, 2008;
 766 RAJAM et al., 2005)

767 O vapor é o mais utilizado no processo de desacidificação devido à sua capacidade de
 768 condensar em condições moderadas, diminuindo o consumo de energia com sistemas de
 769 vácuo. Porém, o nitrogênio tem sido estudado, visto que apresenta a característica de ser

770 inerte, gerando um óleo de maior estabilidade e melhor qualidade do destilado (SAMPAIO,
771 2011).

772 Como vantagens do uso da etapa de neutralização física podem-se citar redução das
773 perdas de óleo, produção de ácidos graxos com pureza entre 80 e 90% e eliminação de
774 resíduos como sabões (SILVA, 2008).

775 Este processo apresenta como desvantagens o elevado custo de implantação a nível
776 industrial, baixa qualidade oxidativa do destilado e mesmo que quantidades de esterol e
777 tocoferol sejam recuperadas por este processo no destilado, este tem sua concentração
778 diminuída devido ao alto teor de ácidos graxos (OETTERER; REGINATO-d'ARCE;
779 SPOTO, 2006).

780 Estudos realizados por Pauchar-Menacho et al. (2007), indicaram que o refino físico
781 permite preservar o teor de γ -orizanol em 80-90%, proporcionando ao óleo de arroz uma
782 excelente estabilidade oxidativa. Krishna et al., (2001), estudou o refino físico em comparação
783 ao químico, e, pôde determinar que o óleo bruto continha 1,81% de γ -orizanol. Este óleo,
784 quando submetido ao processo de refino físico, apresentou teores entre 1,1-1,74%, e quando
785 submetido ao refino químico apresentou teores de 0,19-0,20%.

786 Krishna, Khatoon e Babylhata (2004), estudaram o refino físico do óleo de arroz,
787 comparando os resultados obtidos com o óleo de arroz e de girassol refinado quimicamente.
788 Foi constatado que o teor de γ -orizanol manteve-se superior no óleo refinado fisicamente.
789 Constataram também, que o teor de γ -orizanol manteve-se estável após ser submetido à fritura
790 em 180°C durante 1 hora para três tipos de óleo analisados.

791 Na Tabela 15 podem ser observadas as condições encontradas na literatura para o
792 processo de destilação.

793

794 Tabela 15-Condições de processo para a neutralização física do óleo de arroz encontrados na
795 literatura

	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Tempo (min)
Batista, 2001	240-270	2-4	-
Gunstone, 2011	>200	2-10	-
Pauchar-Menacho et al., 2007	180	12	120

796 Fonte: Autor (2014)

797

798 **2.8 Qualidade de óleos e gorduras**

799 Em relação aos padrões de qualidade para o óleo de farelo de arroz a ANVISA (1999),
800 determina certos parâmetros que devem ser levados em consideração. Dentre as principais

801 análises que devem ser realizadas citam-se: densidade relativa, índice de refração, índice de
802 saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, índice de acidez, teor de fósforo e teor de γ -
803 orizanol.

804

805 **2.8.1 Densidade relativa**

806 Este método determina a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade
807 de volume a 25°C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

808

809 **2.8.2 Índice de refração**

810 O índice de refração é variável para cada tipo de óleo. Este índice está relacionado com
811 o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos
812 graxos livres, oxidação e tratamento térmico (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

813 O índice de refração varia inversamente com a temperatura e tende a aumentar com o
814 grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (ALMEIDA et al.,
815 2011).

816

817 **2.8.3 Índice de saponificação**

818 O índice de saponificação é definido como a quantidade de álcali necessário para
819 saponificar uma quantidade definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e
820 gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para
821 saponificar um grama de amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

822 O resultado obtido indica indiretamente a quantidade em massa de ácidos graxos
823 obtidos após saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médios dos
824 ácidos graxos dos gliceróis (ALMEIDA et al., 2011).

825

826 **2.8.4 Índice de peróxido**

827 Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido
828 por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas
829 substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares
830 resultantes da oxidação dos óleos e gorduras (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

831

832 **2.8.5 Índice de iodo**

833 O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é
834 expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (%
835 iodo absorvido) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

836 O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham
837 ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice
838 de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos
839 graxos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

840

841 **2.8.6 Índice de acidez**

842 Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera
843 quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos gliceróis é acelerada
844 por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de
845 ácidos graxos livres (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

846 O índice de acidez é importante para definir a qualidade do óleo. O índice de acidez é
847 definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar
848 um grama da amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

849

850 **2.8.7 Teor de fósforo**

851 É importante para a determinação da qualidade de óleos e gorduras não refinados, semi-
852 refinados e refinados com um baixo teor de fósforo. O método baseia-se na complexação do
853 fósforo com vanado-molibdato de amônio e determinação por espectrofotometria na região do
854 visível (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004).

855

856 **2.8.8 Teor de γ -orizanol**

857 Bucci et al. (2003) propôs um método espectrofotométrico para a determinação do teor
858 de γ -orizanol em óleos e gorduras. O comprimento de onda é mantido fixo em 327 nm, no
859 qual o espectro de absorção UV do γ -orizanol apresenta um pico máximo quando diluído em
860 álcool isopropílico. Este método é aplicado a óleos refinados, semi-refinados e refinados.

861

862

863

864 **3 METODOLOGIA**

865

866 **3.1 Matéria-prima**

867 A matéria-prima, óleo bruto de arroz (*Oryza sativa*), utilizada na realização deste
868 trabalho, foi obtida em uma indústria de óleos localizada no município de Camaquã-RS.

869 A fim de preservar as características do óleo por um período maior de tempo, manteve-
870 se este acondicionado em recipiente fechado e sob refrigeração.

871

872 **3.2 Metodologia experimental**

873 O estudo das etapas de degomagem e neutralização foram realizados através da
874 metodologia do planejamento experimental. A seguir serão apresentadas as metodologias
875 utilizadas na degomagem e neutralização.

876

877 **3.2.1 Degomagem com água**

878 No processo de degomagem foram utilizados para cada experimento 150 g de óleo
879 bruto. O reator contendo o óleo foi conectado ao sistema de vácuo (500 mmHg) e mantido sob
880 agitação constante de 200 rpm, conforme Indira et al. (2000).

881 O óleo foi aquecido em chapa de aquecimento até atingir a temperatura determinada
882 conforme planejamento experimental. No momento que o óleo atingiu tal temperatura,
883 adicionou-se ao reator determinada quantidade de água (conforme planejamento
884 experimental) previamente aquecida (95°C) a fim de hidratar os fosfolipídeos presentes no
885 óleo. O sistema foi mantido nas condições descritas durante 30 minutos, conforme Redmer
886 (2008).

887 Ao final dos 30 minutos, o conteúdo do reator foi transferido para uma centrífuga
888 (Excelsa 3-Modelo 280) a fim de separar os fosfolipídeos que foram hidratados na etapa de
889 degomagem. A etapa de centrifugação foi realizada a 3.000 rpm durante um período de 15
890 minutos, conforme Indira et al. (2000).

891 O óleo degomado foi armazenado sob refrigeração até sua caracterização e utilização
892 nos experimentos de neutralização. O processo de degomagem pode ser observado na Figura
893 17.

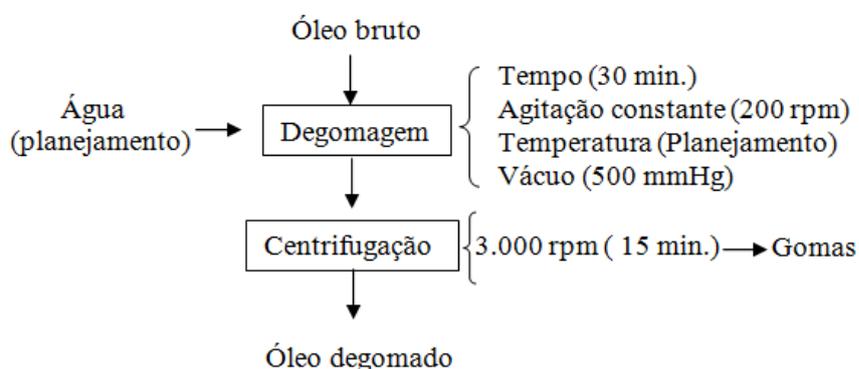
894

895

896

897

898 Figura 17-Fluxograma do processo de degomagem do óleo bruto de arroz

899
900
901

Fonte: Autor (2015)

902 **3.2.2 Neutralização química**

903 No processo de neutralização foram utilizados aproximadamente 130g de óleo
904 degomado para cada experimento. Da mesma forma como realizado na etapa de degomagem,
905 o reator contendo o óleo foi conectado ao sistema de vácuo (500 mmHg) e mantido sob
906 agitação constante (200 rpm).

907 O óleo foi aquecido até atingir determinada temperatura (conforme planejamento
908 experimental), para adição da solução aquosa de NaOH 20% p/p (quantidade estequiométrica
909 necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo mais a quantidade de
910 excesso em relação à acidez livre). A Equação 1 demonstra a equação utilizada para
911 determinar a massa de NaOH necessária para neutralizar o óleo degomado.

912

$$913 \quad \text{Massa de NaOH} = \frac{2,02 * M * IA *}{282} + \text{Percentual de excesso} \quad (1)$$

913

914 Sendo:

915 M – massa de óleo degomado utilizada (g)

916 IA – índice de acidez do óleo degomado

917

918 A adição de NaOH tem por objetivo realizar a reação química de neutralização com os
919 ácidos graxos livres presentes no óleo. As condições do processo foram mantidas durante 20
920 minutos.

921 Após, a mistura foi centrifugada a 3.000 rpm durante 15 minutos, a fim de precipitar a
922 borra de neutralização e obter somente o óleo neutro.

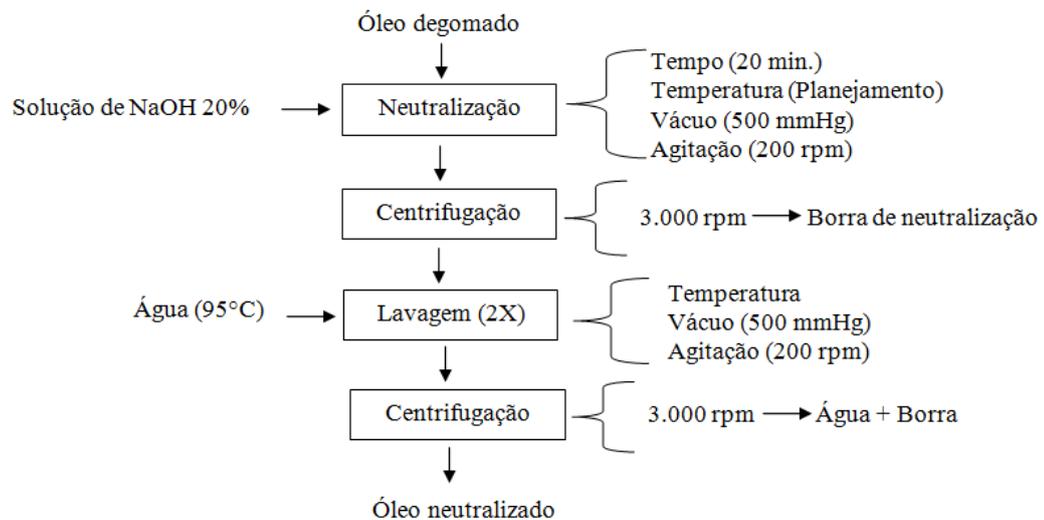
923 Em seguida foi realizada a etapa de lavagem do óleo, que tem como objetivo remover a
924 borra e os resíduos de NaOH. Na lavagem o óleo foi novamente conectado ao sistema de

925 vácuo (500 mmHg), agitação constante (200 rpm) e aquecimento (conforme temperatura
 926 utilizada na neutralização). Após o óleo atingir a temperatura de lavagem adicionou-se 10%
 927 de água aquecida (95°C) em relação à massa de óleo empregada. O óleo foi mantido em
 928 contato com água nestas condições durante 10 minutos.

929 O processo de lavagem foi realizado duas vezes e ao final se obteve o óleo neutro. O
 930 processo de neutralização pode ser observado na Figura 18.

931

932 Figura 18-Fluxograma da etapa de neutralização do óleo degomado de arroz



933

934

935

Fonte: Autor (2015)

936 3.3 Equipamentos

937 A Figura 19 apresenta os equipamentos utilizados na realização das etapas de
 938 degomagem e neutralização do óleo de farelo de arroz.

939

940 Figura 19-Equipamentos utilizados para etapas de degomagem e neutralização



941

942

943

Fonte: Autor (2015)

944 A Bomba de alto vácuo (SL-62) utilizada nos experimentos é apresentada no ponto 1, a
 945 qual possui uma potência de 400 w e vácuo máximo de 750 mmHg. No ponto 2 é

946 demonstrado o termopar utilizado para medir a temperatura durante a realização dos
947 experimentos, o qual possui uma precisão de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

948 O ponto 3 indica a chapa de aquecimento com rotação eletromagnética utilizada para
949 aquecer o óleo bem como mantê-lo sob agitação. No ponto 4 pode ser observado o reator com
950 diâmetro de 10,6 cm e capacidade para 500 ml utilizado. No interior do reator, foi utilizado
951 um agitador magnético, o qual possuía comprimento de 4,5 cm. Por fim, o ponto 5 indica o
952 funil utilizado para transferir para o interior do reator a água, no caso da degomagem, ou
953 solução de NaOH e água no caso da neutralização.

954

955 **3.4 Metodologia estatística**

956 O estudo da etapa de degomagem foi realizado através de um Delineamento Composto
957 Central Rotacional (DCCR) 2^2 contendo 3 pontos centrais e 4 axiais, onde foram indicadas as
958 variáveis de estudo com seus respectivos níveis, conforme apresentado por BOX et al.,
959 (1978). As variáveis de estudo da etapa de degomagem foram: temperatura e quantidade de
960 água, e a variável resposta foi o teor de fósforo. Na Tabela 16 pode ser observada a Matriz do
961 DCCR para a etapa de degomagem.

962

963 Tabela 16-Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional para e etapa de degomagem

Experimentos	Quantidade de água (Cod.)	Quantidade de água (%p/p)	Temperatura (Cod.)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	2	-1	60
2	-1	2	1	80
3	1	5	-1	60
4	1	5	1	80
5	-1,41	1,38	0	70
6	1,41	5,62	0	70
7	0	3,5	-1,41	56
8	0	3,5	1,41	84
9	0	3,5	0	70
10	0	3,5	0	70
11	0	3,5	0	70

964 Fonte: Autor (2015)

965

966 Os resultados da matriz do planejamento experimental empregada no estudo da
967 degomagem foram avaliados estatisticamente, através da análise de variância, a fim de se

968 obter as variáveis que influenciam as respostas consideradas, bem como a melhor região para
 969 a degomagem. Isto foi realizado através da elaboração da superfície de resposta. No estudo da
 970 degomagem, através da análise de regressão obteve o modelo teórico estatístico na forma
 971 codificada, considerando os efeitos principais e suas interações para a resposta teor de fósforo
 972 (mg/100g), sendo a mesma representada na Equação 2.

973

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_{ii}^k + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

974

975 Onde β_i , β_{ii} , β_{ij} são os parâmetros do modelo estatístico, X_i , X_j as variáveis de estudo na
 976 forma codificada, e Y é a resposta considerada no seu valor real.

977 A validade das análises foram verificadas pela distribuição dos resíduos, e o ajuste do
 978 modelo estatístico para a etapa de degomagem, foi avaliada pelo valor de R^2 (coeficiente de
 979 determinação) e pelo Teste de Fisher, respectivamente.

980 O estudo da etapa de neutralização foi realizado através de um planejamento de
 981 experimentos, sendo ordenados segundo uma Matriz de Planejamento Experimental Fatorial
 982 (2^k). Nesta etapa, as variáveis de estudo foram: quantidade de excesso de solução de NaOH
 983 20% p/p e temperatura, e as variáveis respostas foram: índice de acidez e teor de γ -orizanol.
 984 Na Tabela 17 pode ser observada a Matriz para a etapa de neutralização.

985

986 Tabela 17-Matriz do Planejamento Experimental Fatorial (2^k) para a etapa de neutralização
 987

Experimentos	Quantidade de excesso de NaOH (Cod.)	Quantidade de excesso de NaOH (%p/p)	Temperatura (Cod.)	Temperatura (°C)
1	-1	20	-1	60
2	1	40	-1	60
3	-1	20	1	80
4	1	40	1	80

988 Fonte: Autor (2015)

989

990 Os níveis das variáveis de estudo utilizadas nas etapas de degomagem e neutralização
991 foram determinadas conforme dados existentes na literatura e com auxílio de testes
992 preliminares.

993 Os resultados dos planejamentos experimentais foram avaliados através da análise de
994 variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância utilizando software estatístico.

995

996 **3.5 Metodologia analítica**

997 Os óleos bruto, degomado e neutralizado foram caracterizados em relação às seguintes
998 análises (realizadas em triplicata):

999

- 1000 • Densidade relativa (Método 337/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1001 • Índice de refração (Método 327/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1002 • Índice de saponificação (Método 328/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1003 • Índice de peróxido (Método 326/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1004 • Índice de iodo (Método 329/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1005 • Índice de acidez (Método 325/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1006 • Teor de fósforo (Método 398/IV Instituto Adolfo Lutz, 2004);
- 1007 • Teor de γ -orizanol (Método de acordo com Bucci et al., 2003).

1008 **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

1009

1010 **4.1 Caracterização da matéria-prima**

1011 Na Tabela 18 podem ser observados os resultados obtidos a partir da caracterização do
1012 óleo bruto, bem como os requisitos especificados pela ANVISA (RDC 482/1999) para este.

1013

1014 Tabela 18 - Caracterização físico-química do óleo bruto de farelo de arroz

Análise	Resultado	Requisitos específicos RDC 482/1999
Densidade Relativa	0,92 ± 0,01 (25°C)	0,91 - 0,92
Índice de Refração	1,47 n _D ⁴⁰ ± 0,00	1,46 - 1,47
Índice de Saponificação	189,15 ± 0,45	181 – 189
Índice de Peróxido	Ausente	Máximo 10
Índice de Iodo	111,08 ± 1,60	99-108
Acidez em ácido oleico	5,98 ± 0,15 %	Máximo 15
Teor de Fósforo	40,40 ± 2,36 mg/100g	-
Teor de γ -orizanol	1,53 ± 0,02 %	-

1015 Fonte: Autor (2015)

1016

1017 A partir dos resultados apresentados na Tabela 18 pode-se dizer que a matéria prima
1018 utilizada neste trabalho encontrava-se de acordo com os requisitos especificados pela
1019 ANVISA no Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e
1020 Gorduras Vegetais nº 482 de 1999.

1021 A densidade relativa determinada (0,92) é um parâmetro que expressa à relação da
1022 massa de óleo pela massa de água que ocupam determinado volume, já o índice de refração
1023 determinado (1,47 n_D⁴⁰) esta associado ao grau de saturação das ligações (DAMY, 2003).
1024 Tais valores foram comprovados por Pauchar-menacho et al. (2007), os quais determinaram a
1025 densidade relativa e o índice de refração do óleo de arroz como sendo de 0,92 e 1,47,
1026 respectivamente.

1027 O índice de saponificação expressa a quantidade de solução de KOH necessária para
1028 saponificar 1g de óleo (ADOLFO LUTZ, 2004). Cabe ressaltar que quanto menor o peso
1029 molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. O valor determinado (189,15
1030 ± 0,45) assemelha-se ao óleo bruto comercializado por empresas do país, os quais mantem-se
1031 em torno de 180-190 (ABOISSA, 2015).

1032 O índice de peróxido refere-se ao grau de oxidação primário do óleo, o qual é afetado
1033 pelos ácidos graxos insaturados presentes, tempo e condições de estocagem. De acordo com

1034 dados dispostos na literatura, os óleos brutos utilizados industrialmente apresentam índice de
1035 peróxido com valores entre 3 e 10 (ABOISSA, 2015; IRGOVEL, 2015).

1036 O índice de iodo indica a presença de sítios ativos de duplas ligações dos ácidos graxos.
1037 O óleo de farelo de arroz apresenta um índice de iodo bastante elevado (99-108), o que
1038 evidencia sua elevada insaturação (PAUCHAR-MENACHO et al., 2007). Em relação ao
1039 resultado obtido para este índice, pode-se dizer que estes se encontraram próximos aos
1040 dispostos na legislação e na literatura.

1041 A análise de acidez é realizada a fim de determinar a quantidade de ácidos graxos livres
1042 presentes no óleo, a qual reflete a qualidade deste. Estudos realizados por Redmer (2008)
1043 demonstraram que a acidez do óleo de arroz pode variar de 5 a 12%, valores que se encontram
1044 em concordância com a caracterização realizada neste trabalho.

1045 Em relação ao teor de fósforo, pode-se observar que a legislação não especifica limites
1046 quanto à presença deste composto no óleo bruto, porém, especifica que o óleo degomado e
1047 decerado deve apresentar teor de fósforo inferior a 20 mg/100g.

1048 Cabe ressaltar que a cera, removida durante a etapa de deceramento contém em média
1049 0,10% de fosfolipídeos (TRONI, 2013). Porém, mesmo que 0,1% do teor de fósforo seja
1050 desconsiderado, este ainda se manteve superior ao especificado pela legislação (40,40
1051 mg/100g), evidenciando a necessidade de se realizar a etapa de degomagem.

1052 O teor de γ -orizanol determinado encontra-se em concordância com os dados dispostos
1053 na literatura, a qual sugere que este antioxidante compõe 1,5-2,9% do óleo bruto de farelo de
1054 arroz (PAUCHAR-MENACHO et al., 2007). Estudos realizados por Calheiros (2007) e Van
1055 Hoed (2006) determinaram a presença de 1,4% e de 1,8% de γ -orizanol no óleo bruto de
1056 farelo de arroz, respectivamente. Na Figura 20 pode ser observado o óleo bruto utilizado para
1057 a realização deste trabalho.

1058

1059 Figura 20 - Óleo bruto de arroz utilizado no presente trabalho



Fonte: Autor (2015)

1060
1061

1062 **4.2 Degomagem com água**

1063

1064 **4.2.1 Delineamento composto central rotacional**

1065 Na Tabela 19 podem ser observados os resultados, com suas respectivas réplicas,
1066 obtidos a partir do DCCR realizado para a etapa de degomagem do óleo de arroz.

1067

1068 Tabela 19 - Resultados dos experimentos de degomagem obtidos a partir do Delineamento
1069 Composto Central Rotacional

Experimentos	Quantidade de água (Cod.)	Temperatura (Cod.)	Teor de fósforo (mg/100g)
1	-1	-1	20,27 ± 0,51
1'	-1	-1	18,07 ± 3,42
2	-1	1	34,92 ± 0,92
2'	-1	1	31,49 ± 2,51
3	1	-1	3,66 ± 0,77
3'	1	-1	3,85 ± 0,43
4	1	1	32,26 ± 4,34
4'	1	1	32,27 ± 0,12
5	-1,41	0	40,28 ± 2,19
5'	-1,41	0	41,31 ± 1,49
6	1,41	0	6,11 ± 0,03
6'	1,41	0	9,01 ± 0,24
7	0	-1,41	12,13 ± 0,01
7'	0	-1,41	11,64 ± 1,00
8	0	1,41	25,65 ± 0,28
8'	0	1,41	25,91 ± 0,37
9	0	0	12,06 ± 0,31
9'	0	0	11,78 ± 0,89
10	0	0	15,63 ± 0,60
10'	0	0	14,65 ± 0,55
11	0	0	14,77 ± 1,65
11'	0	0	13,12 ± 0,74

1070 Fonte: Autor (2015)

1071

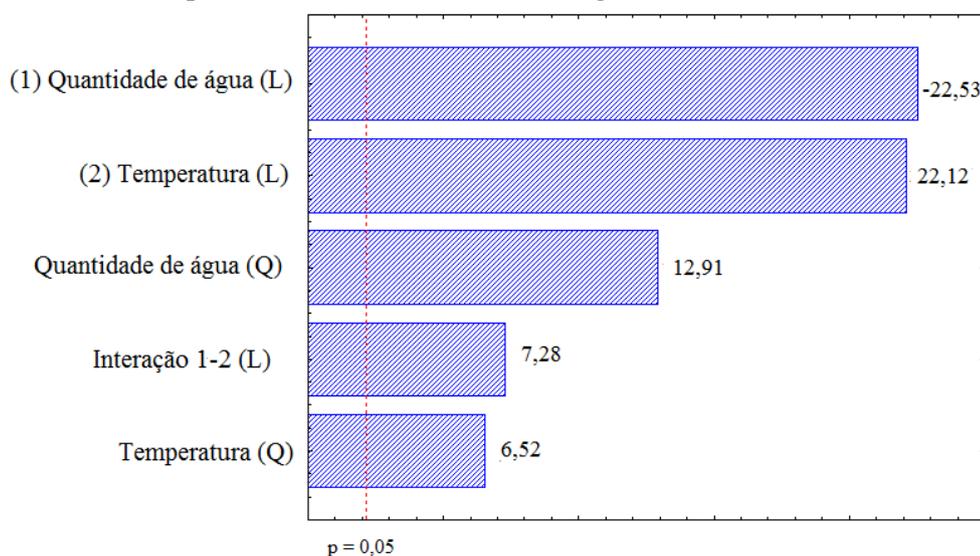
1072 Ao serem comparados os resultados da Tabela 19, com o limite especificado pela
 1073 ANVISA (RDC 482/99) para o teor de fósforo (20 mg/100g), verifica-se que apenas as
 1074 condições que fizeram uso 2% a 5,6% de adição de água e 60 a 70°C reduziram o teor de
 1075 fósforo ao nível exigido em legislação.

1076 Cabe ressaltar que as condições utilizadas no Experimento 3 (5% de água e 60°C),
 1077 reduziram 91% do teor de fósforo presente inicialmente no óleo. Dados semelhantes foram
 1078 encontrados por Redmer (2008), os quais demonstraram que a degomagem com água
 1079 apresenta uma eficiência de 92%.

1080 A fim de avaliar a significância das respostas obtidas, estas foram tratadas com o auxílio
 1081 de um software estatístico. Na Figura 21 é apresentado o Gráfico de Pareto dos efeitos das
 1082 variáveis de estudo sobre a variável resposta.

1083

1084 Figura 21 - Gráfico de Pareto dos efeitos da quantidade de água adicionada e da temperatura
 1085 de processo sobre a resposta teor de fósforo do óleo degomado



1086

1087

Fonte: Autor (2015)

1088

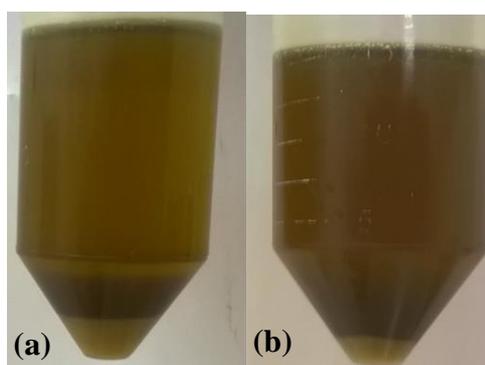
1089 Com base na Figura 21 pode-se dizer que para a variável resposta teor de fósforo todos os
 1090 efeitos principais dos fatores estudados e suas interações foram significativos em um nível de 95%
 1091 de confiança ($p < 0,05$). Pode-se observar também, que além de ser significativa, a quantidade de
 1092 água afeta negativamente a variável resposta, ou seja, gera a redução do teor de fósforo. O
 1093 efeito de redução do teor de fósforo apresentado pela variável quantidade de água foi
 1094 explicado por estudos realizados por Oliveira (2012) os quais determinaram que a adição de
 1095 2-5% de água ao óleo aquecido possibilita a hidratação dos fosfolipídeos, tornando-os
 1096 insolúveis no óleo, permitindo sua posterior remoção por centrifugação.

1097 O fato da temperatura ter apresentado um efeito positivo em relação a redução do teor
 1098 de fósforo condiz com o apresentado na literatura, onde, segundo Oliveira (2012) e Indira et
 1099 al. (2000) temperaturas baixas promovem uma melhor degomagem e temperaturas altas fazem
 1100 com que menos gomas sejam removidas, devido a maior solubilidade destas no óleo. Estudos
 1101 realizados por Mandarino (2001) demonstraram que a região ótima para a degomagem situa-
 1102 se entre 60-70°C.

1103 Na Figura 22 é demonstrada a ação da temperatura sobre a eficiência da degomagem.
 1104 Através da qual, pode ser observado que na condição de 60°C (Figura a) houve uma maior
 1105 separação dos fosfolipídeos (fase escura), enquanto que na condição de 80°C (Figura b) a
 1106 separação dos fosfolipídeos foi inferior à primeira.

1107

1108 Figura 22 – Fotos do óleo degomado com 5% de água em temperaturas de 60 e 80°C,
 1109 respectivamente



1110
 1111 Fonte: Autor (2015)
 1112

1113 Tendo em vista a significância das variáveis estudadas, realizou-se uma análise de
 1114 variância a fim de determinar se o modelo gerado poderia ser utilizado para fins preditivos. A
 1115 análise de variância é apresentada na Tabela 20.

1116

1117 Tabela 20 - Análise de variância dos experimentos de degomagem para o teor de fósforo do
 1118 óleo degomado

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calc.}	F _{tab} *
Regressão	5	2420	484	19,7	2,85
Resíduo	16	393	24,6		
Falta de ajuste	3	367	122		
Erro puro	13	25,7	1,98		
Total	21	2814			

1119 * Valor tabelado: F_(0,95;5;16)

1120 Fonte: Autor (2015)

1121 Segundo Box et al. (1978) para que além de significativa, uma regressão seja útil para
 1122 fins preditivos, a relação $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ deve ser superior a três. Já Khury & Cornell (1996)
 1123 determinaram que para que um modelo tenha significância estatística o F calculado (F_{calc})
 1124 deve ser de 3 a 5 vezes maior que o valor de F tabelado (F_{tab}). No caso aqui apresentado, a
 1125 relação entre $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é de 6,91, demonstrando que o modelo gerado foi preditivo.

1126 Além de obter o valor de F, foi possível determinar também, o coeficiente de
 1127 determinação (R^2), o qual apresentou valor de 0,8603, indicando que 86,03% da variabilidade
 1128 na resposta podem ser explicadas pelo modelo. A Equação 3 representa a equação do modelo
 1129 obtida.

1130

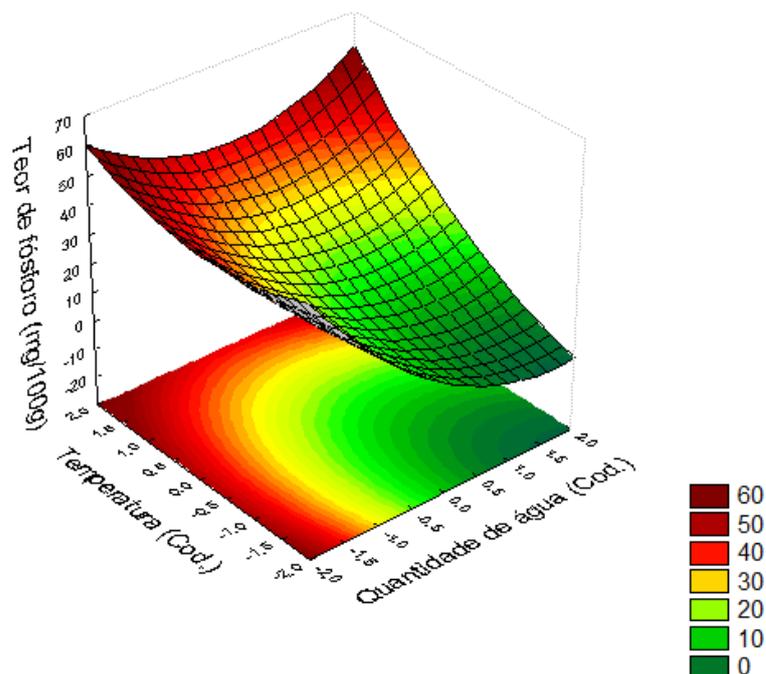
$$Y = 13,668 - 7,920X_1 + 5,402X_1^2 + 7,773X_2 + 2,729X_2^2 + 3,619X_1X_2 \quad (3)$$

1131

1132 Na Figura 23 é apresentada a superfície de resposta para a resposta teor de fósforo
 1133 obtida a partir do DCCR realizado. A superfície de resposta é uma ferramenta muito útil para
 1134 otimizar condições de processo onde tem-se a influência de vários fatores em uma variável
 1135 resposta. Desta forma, torna-se possível determinar a melhor região de trabalho para
 1136 determinado processo (COMPARINI et al., 2009).

1137

1138 Figura 23 - Superfície de resposta para o teor de fósforo do óleo degomado



1139
 1140
 1141

Fonte: Autor (2015)

1142 Os efeitos apresentados pelas variáveis de estudo são reafirmados através da superfície
1143 de resposta mostrada na Figura 23, onde pode ser observado que a medida que a temperatura
1144 (efeito positivo) foi aumentada, o teor de fósforo alcançou valores mais elevados, ou seja, a
1145 degomagem tornou-se menos eficaz. Este fato é explicado pelo fato do aumento da
1146 temperatura dificultar a hidratação das gomas, pois estas ficam mais solubilizadas no óleo.

1147 Em relação a variável de estudo quantidade de água pode ser observado o efeito
1148 contrário (efeito negativo), visto que o aumento da quantidade de água diminuiu o teor de
1149 fósforo, tornando a degomagem eficaz. Segundo Oliveira (2012) e Redmer (2008), a
1150 quantidade de água adicionada deve ser capaz de hidratar a maior parte dos fosfolipídeos
1151 presentes no óleo possível, sendo que quanto maior a quantidade de água adicionada, maior
1152 será a insolubilização destes no óleo.

1153 Outro ponto importante a ser observado, é que em condições de máxima temperatura e
1154 quantidade máxima de água adicionada obtêm-se teor de fósforo final muito semelhante a
1155 condição que faz uso de máxima temperatura, porém quantidade mínima de água. Este
1156 comportamento demonstra que em temperaturas elevadas a adição de mais ou menos água não
1157 auxilia na degomagem, visto que estas encontram-se solubilizadas no óleo pela ação da
1158 temperatura.

1159 Segundo Oliveira (2012) não basta apenas uma ou outra condição do processo ser a
1160 ideal e sim, todo o conjunto de parâmetros do processo deve estar ajustado de forma que este
1161 alcance sua a máxima eficiência. Desta forma, devem ser determinadas condições de
1162 quantidade de água adicionada e temperaturas que juntas, facilitem a redução do teor de
1163 fósforo.

1164 Com base no exposto, pode ser observado que a melhor região de trabalho (menor teor
1165 de fósforo) esta localizada na extremidade direita do gráfico (cor verde), nível +1 (5%) para a
1166 variável de estudo quantidade de água e nível -1,8 (58°C) para a variável de estudo
1167 temperatura.

1168 A região de trabalho determinada encontra-se de acordo com os dados dispostos na
1169 literatura, visto que Oliveira (2002) indicou que o percentual de água adicionada pode variar
1170 de 2-5%. A temperatura de degomagem, segundo Mandarino (2001) pode assumir valores de
1171 60 a 70°C.

1172 Na Figura 24 pode ser observado o óleo degomado na condição de 5% de água e 58°C,
1173 bem como as gomas precipitadas (fase escura) ao fundo após a centrifugação.

1174

1175

1176 Figura 24 – Foto do óleo degomado obtido na condição de 5% de água e 58°C



1177
1178 Fonte: Autor (2015)
1179

1180 Na Figura 25 podem ser observadas as gomas separadas do óleo degomado de arroz
1181 após a etapa de centrifugação.

1182

1183 Figura 25 – Foto das gomas separadas do óleo degomado na condição de 5% de água e 58°C



1184
1185 Fonte: Autor, 2015
1186

1187 Através dos experimentos realizados pôde-se determinar que 15% da massa de óleo
1188 bruto utilizado na etapa de degomagem precipita após a etapa de centrifugação. Segundo
1189 Redmer (2008), o precipitado obtido a partir da etapa de degomagem é composto por
1190 fosfolipídeos, água e impurezas.

1191

1192 **4.2.2 Caracterização do óleo degomado**

1193 Na Tabela 21 é apresentada a caracterização do óleo degomado de arroz obtido através
1194 das condições estabelecidas a partir da análise da superfície de resposta, ou seja, 5% de água e
1195 58°C.

1196

1197

1198

1199

1200 Tabela 21 - Caracterização físico-química do óleo degomado de arroz na condição de 5% de
1201 água e 58°C

Análise	Resultado antes da degomagem	Resultado após a degomagem	Requisitos específicos RDC 482/1999
Densidade Relativa	0,92 ± 0,01 (25°C)	0,92 ± 0,01(25°C)	-
Índice de Refração	1,47 n _D ⁴⁰ ± 0,00	1,47 ± 0,01 n _D ⁴⁰	-
Índice de Saponificação	189,15 ± 0,45	184,21 ± 1,80	-
Índice de Peróxido	Ausente	5,97 ± 0,01 meq/Kg	-
Índice de Iodo	111,08 ± 1,60	114,81 ± 2,9	-
Acidez em ácido oleico	5,98 ± 0,15 %	5,39 ± 0,03 %	Máximo 15
Teor de Fósforo	40,40 ± 2,36 mg/100g	4,10 ± 0,42 mg/100g	20 mg/100g*
Teor de γ -orizanol	1,53 ± 0,02 %	1,51 ± 0,03 %	-

1202 *Requisito especificado para óleo degomado e decerado

1203 Fonte: Autor (2015)

1204

1205 A partir da Tabela 21 pode ser observado que a região de processo determinada através
1206 do DCCR realizado comprovou que a condição de 5% de água e 58°C são ideais para o
1207 processo de degomagem, visto que o óleo degomado apresentou teor de fósforo abaixo do
1208 nível exigido pela ANVISA para óleo degomado e decerado (20 mg/100 g). Este resultado
1209 encontra-se de acordo com estudos realizados por Redmer (2008), a qual determinou que a
1210 degomagem com água apresenta uma remoção de 92% dos fosfolipídios presentes do óleo de
1211 farelo de arroz. Com base no teor de fósforo inicial (óleo bruto) e no teor de fósforo final
1212 (óleo degomado) foi possível determinar a eficiência do processo de degomagem, a qual
1213 apresentou valor de 90%.

1214 Em relação à densidade relativa, e aos índices de refração, de saponificação, de iodo e
1215 acidez em ácido oleico, pode ser observado que os valores encontrados eram semelhantes aos
1216 resultados apresentados pelo óleo bruto, o que já era esperado visto que este não é o objetivo
1217 da degomagem.

1218 Em relação ao índice de peróxido, pode ser observado que o óleo degomado apresentou
1219 um aumento deste índice, quando comparado ao óleo bruto. Este fato pode ser explicado pelo
1220 fato de que determinados alimentos, como óleos e gorduras, quando aquecidos podem ser
1221 oxidados produzindo compostos de oxidação primária como peróxidos (YOUSSEF, 2011).
1222 Entretanto, verifica-se que o valor determinado para este índice encontra-se de acordo com os
1223 padrões requeridos para a qualidade e aceitabilidade de óleos destinados ao consumo humano,
1224 o qual é de 8 meq/Kg. (BORAN et al., 2006).

1225 O teor de γ -orizanol permaneceu inalterado, visto que a ação da degomagem é sobre a
 1226 fração saponificável do óleo, onde se encontram os fosfolipídeos, e não na fração
 1227 insaponificável do óleo, onde localiza-se este antioxidante (GUNSTONE, 2002).

1228

1229 **4.3 Neutralização química**

1230

1231 **4.3.1 Planejamento experimental fatorial**

1232 Na Tabela 22 podem ser observados os resultados obtidos a partir do planejamento
 1233 experimental fatorial realizado.

1234

1235 Tabela 22 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Experimental Fatorial realizado para
 1236 etapa de neutralização do óleo degomado de arroz

Experimento	Quantidade de excesso de NaOH (Cod.)	Temperatura (Cod.)	Acidez livre (% ácido oleico)	Teor de γ -orizanol (%)
1	-1	-1	$0,42 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,03$
1'	-1	-1	$0,41 \pm 0,01$	$1,11 \pm 0,02$
2	1	-1	$0,27 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,01$
2	1	-1	$0,26 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,03$
3	-1	1	$0,55 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,02$
3'	-1	1	$0,54 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,05$
4	1	1	$0,41 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$
4'	1	1	$0,42 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$

1237 Fonte: Autor (2015)

1238

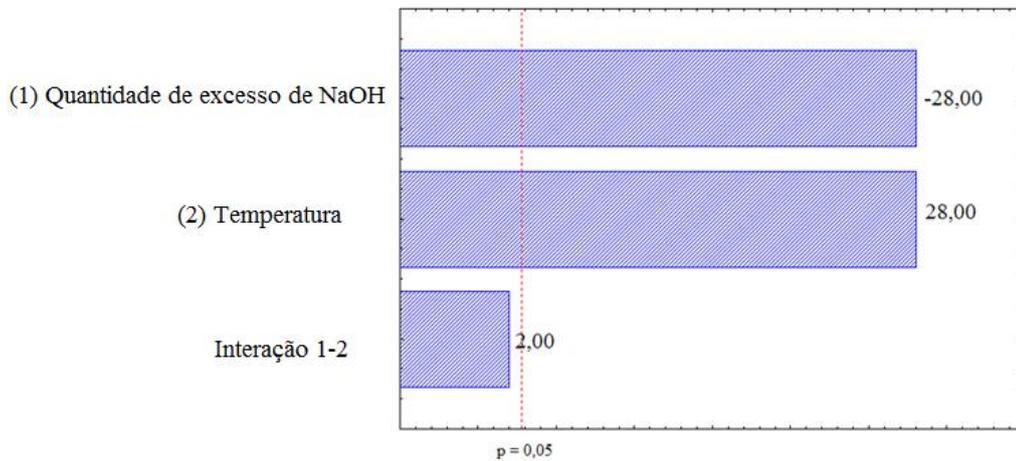
1239 A partir da Tabela 22 pode ser observado que todos os experimentos realizados foram
 1240 eficientes no que tange a redução da acidez ao nível exigido pela legislação (0,8% em ácido
 1241 oléico). Em relação ao teor de γ -orizanol, pode-se observar que as maiores perdas deste
 1242 composto ocorreram em condições de máxima adição de excesso de soda.

1243 Pode ser observado também, que nas condições de 40% de excesso e temperatura de
 1244 60°C (Experimento 2) obteve-se maior redução da acidez livre do óleo, tendo-se como
 1245 resultado $0,26 \pm 0,01$. Em relação ao teor de γ -orizanol, pode-se observar que a melhor
 1246 condição é a de 20% de excesso e 60°C (Experimento 1), no qual obteve menor redução,
 1247 obtendo-se como resposta ($1,11 \pm 0,02$ %).

1248 A fim de avaliar a significância das respostas obtidas, estas foram tratadas com o auxílio
 1249 de um software estatístico. Na Figura 26 é apresentado o Gráfico de Pareto dos efeitos das
 1250 variáveis de estudo sobre a acidez.

1251

1252 Figura 26 - Gráfico de Pareto do efeito da quantidade de excesso de solução de NaOH
 1253 adicionada e temperatura sobre a acidez



1254
 1255
 1256

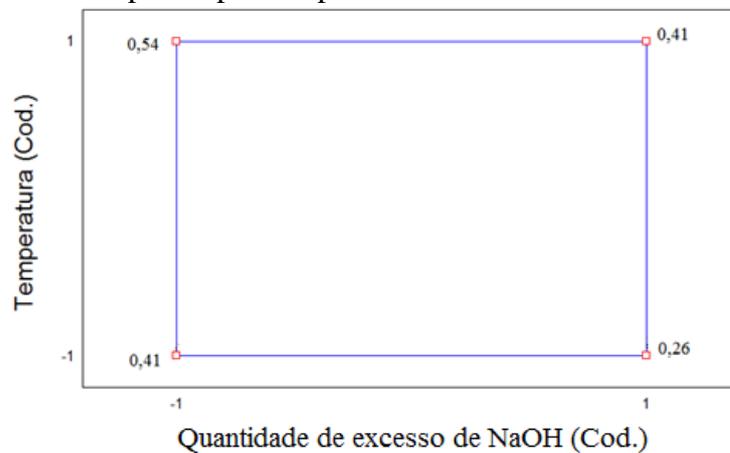
Fonte: Autor (2015)

1257 A partir da Figura 26 pode-se dizer que para a variável resposta excesso de NaOH e os
 1258 efeitos principais dos fatores estudados foram significativos ao nível de 95% ($p < 0,05$) e a
 1259 interação da quantidade de excesso versus temperatura não foi significativa ao nível de 95%
 1260 ($p > 0,05$).

1261 A Figura 27 ilustra o quadrado de resposta para a acidez, onde é possível verificar a
 1262 faixa de trabalho indicada para a etapa de neutralização.

1263

1264 Figura 27 – Quadrado de respostas para resposta acidez



1265
 1266

Fonte: Autor (2015)

1267 No quadrado de resposta (Figura 27) cada um dos vértices do quadrado representam as
1268 médias para a resposta acidez encontradas nos experimentos conforme os níveis especificados
1269 (-1, +1).

1270 Através da Figura 27, se pode observar que as condições de maior quantidade de NaOH
1271 geraram maior redução da acidez, comprovando o efeito negativo da variável de estudo
1272 conforme representado na Figura 26. Este resultado já era esperado visto que o excesso é
1273 adicionado com o intuito de garantir que a acidez do óleo de arroz seja reduzida (REDMER,
1274 2008).

1275 Ao observar o efeito positivo apresentado pela variável temperatura (Figura 26) e
1276 compará-lo as médias apresentadas no quadrado de resposta, pode-se perceber que tal efeito
1277 condiz com a realidade, uma vez que para condições de mesmo percentual de excesso, porém,
1278 com temperaturas de 60 e 80°C a redução da acidez foi menor para a segunda, indicando que
1279 temperaturas mais altas diminuem a eficiência da neutralização do óleo.

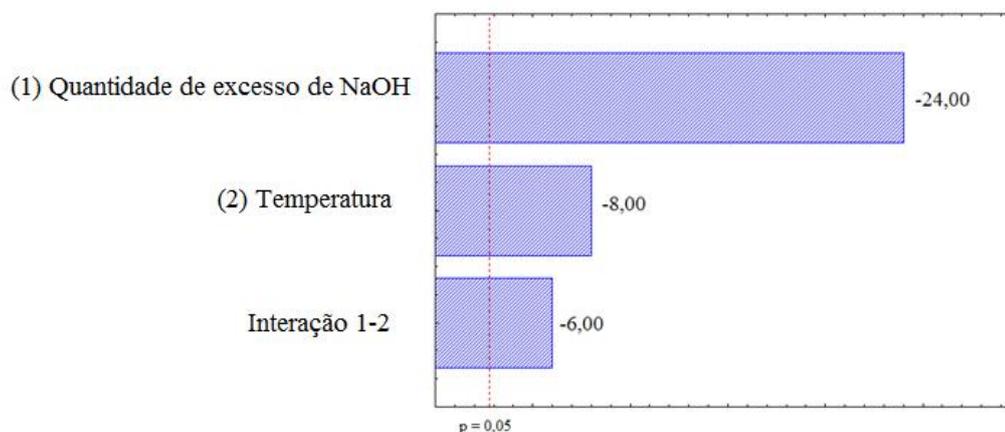
1280 Este comportamento pode ser explicado pelo fato que em temperatura altas ocorre a
1281 formação de espuma durante o processo, dificultando a agitação e conseqüentemente a
1282 mistura da soda ao óleo e a reação de neutralização dos ácidos graxos pela solução de NaOH.
1283 Além disso, o aumento de temperatura pode proporcionar a hidrólise dos ácidos graxos
1284 esterificados ao triacilglicerol (MORAIS et al., 2001).

1285

1286 Na Figura 28 pode ser observado o Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis de estudo
1287 sobre o teor de γ -orizanol.

1288

1289 Figura 28 - Gráfico de Pareto do efeito da quantidade de excesso de solução de NaOH
1290 adicionada e temperatura sobre o teor de γ -orizanol



1291
1292
1293

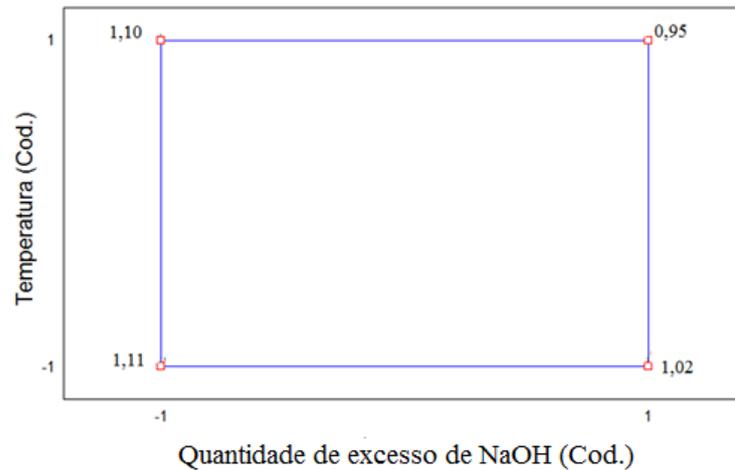
Fonte: Autor (2015)

1294 A partir da Figura 28 pode-se dizer que para a variável resposta teor de γ -orizanol os
 1295 efeitos principais dos fatores estudados e a interação da quantidade de excesso versus temperatura
 1296 foram significativos ao nível de 95% ($p < 0,05$).

1297 A Figura 29 ilustra o quadrado de resposta para o teor de γ -orizanol, onde é possível
 1298 verificar a faixa de trabalho indicada a etapa de neutralização.

1299

1300 Figura 29 - Quadrado de resposta para o teor de γ -orizanol



Fonte: Autor (2015)

1301

1302

1303

1304 No quadrado de resposta verifica-se em maiores quantidade de NaOH tem-se a redução
 1305 do teor de γ -orizanol. Isto é comprovado pelo efeito negativo da variável quantidade de
 1306 excesso de NaOH (Figura 28). Tal efeito foi descrito por dados presentes na literatura, os
 1307 quais demonstram que quanto maior o volume de NaOH empregado maior o arraste de γ -
 1308 orizanol pela borra de neutralização (CALHEIROS, 2007).

1309

1310 Em relação à temperatura, pode ser observado no quadrado de resposta que o aumento
 1311 desta contribuiu para a redução do teor de γ -orizanol, comprovando o efeito negativo
 1312 apresentado por esta no Gráfico de Pareto (Figura 28). Contudo, pode ser observado que o
 1313 efeito apresentado pela temperatura possui valor menor quando comparado com a variável
 1314 quantidade de excesso, o que indica que a segunda apresenta uma contribuição mais
 expressiva do que a primeira no que tange a redução do teor de γ -orizanol.

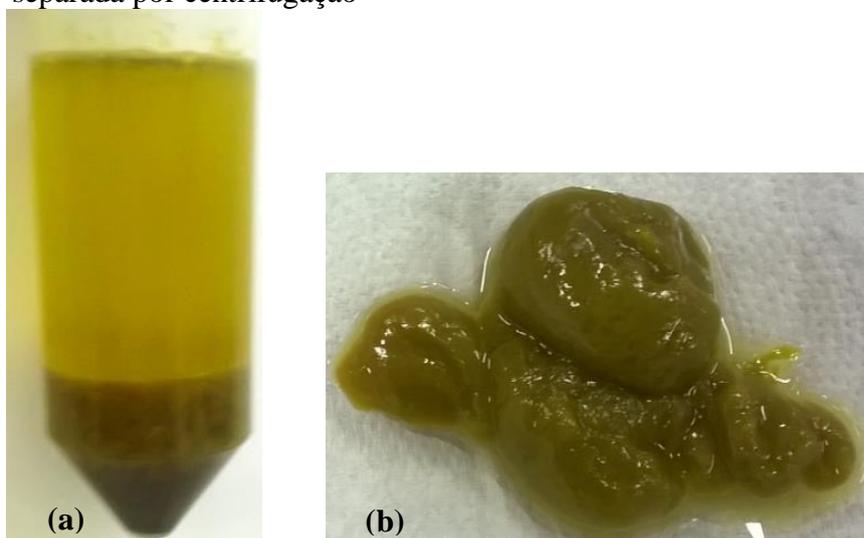
1315

1316 No que diz respeito à interação das variáveis de estudo, pode ser observado no quadrado
 1317 de resposta que a condição de máxima quantidade de NaOH e temperatura ocasionaram as
 1318 maiores perdas de γ -orizanol, já na condição de mínima quantidade de excesso e temperatura
 1319 a perda de γ -orizanol foi menor. Este fato condiz com o efeito negativo apresentado na Figura
 28, demonstrando que o aumento destas variáveis geram maiores perdas de γ -orizanol.

1320 Com base nos resultados, efeitos e quadrados de resposta acima apresentados
1321 verificou-se que a condição de 20% de excesso de NaOH e 60°C (Experimento 1) reduziu a
1322 acidez com valores próximos ao Experimento 4, com a vantagem de fazer uso de temperatura
1323 inferior à este, gerando menores gastos em termos de energia. Além disso, a condição do
1324 Experimento 1 gerou menores perdas do teor de γ -orizanol, sendo estas condições consideradas as
1325 de obtenção dos melhores resultados. Na Figura 30 (a) pode ser observado o óleo neutralizado
1326 em tais condições, bem como a borra de neutralização precipitada e na 28 (b) a borra de
1327 neutralização separada do óleo.

1328

1329 Figura 30 – (a) Óleo neutralizado contendo a borra de neutralização ao fundo e (b) borra de
1330 neutralização separada por centrifugação



Fonte: Autor (2015)

1331

1332

1333

1334 É possível observar na Figura 30 (b) o arraste de óleo neutro pela borra de
1335 neutralização. Na Figura 31 é apresentado o óleo neutralizado após as lavagens, sendo
1336 possível visualizar a água de lavagem no fundo do tubo.

1337

1338

1339

1340

1341

1342

1343

1344

1345

1346

1347

1348

1349

1350 Figura 31 - Óleo neutro após as etapas de lavagem



Fonte: Autor (2015)

1351
1352
1353

1354 Ao final da etapa de neutralização foi possível determinar que a borra de neutralização
1355 separada por centrifugação representou 24% da massa de óleo degomado empregado
1356 inicialmente nesta etapa. Pôde-se determinar também, que 14% da massa de óleo neutro foi
1357 perdida durante a etapa de lavagem do óleo.

1358 Segundo Redmer (2008), a borra de neutralização é composta por sabão, NaOH, água e
1359 fosfolipídios.

1360

1361 **4.3.2 Caracterização do óleo neutro**

1362 Na Tabela 23 pode ser observada a caracterização do óleo neutralizado utilizando 20%
1363 de excesso de NaOH e temperatura de 60°C.

1364

1365 Tabela 23 - Caracterização físico-química do óleo neutralizado

Análise	Óleo Bruto	Óleo Degomado	Óleo neutralizado
Densidade Relativa	0,92 ± 0,01 (25°C)	0,92 ± 0,01(25°C)	0,92 (25°C)
Índice de Refração	1,47 n _D ⁴⁰ ± 0,00	1,47 ± 0,01 n _D ⁴⁰	1,47 n _D ⁴⁰
Índice de Saponificação	189,15 ± 0,45	184,21 ± 1,80	185,04 ± 0,80
Índice de Peróxido	Ausente	5,97 ± 0,01 meq/kg	5,96 ± 0,01 meq/kg
Índice de Iodo	111,08 ± 1,60	114,81 ± 2,9	112,61 ± 2,40
Acidez em ácido oleico	5,98 ± 0,15 %	5,39 ± 0,03 %	0,41 ± 0,01 %
Teor de Fósforo	40,40 ± 2,36 mg/100g	4,10 ± 0,42 mg/100g	1,85 ± 0,01 mg/100g
Teor de γ-orizanol	1,53 ± 0,02 %	1,51 ± 0,03 %	1,10 ± 0,04 %

1366 Fonte: Autor (2015)

1367

1368 A partir da Tabela 23 pode ser observado que o óleo neutralizado apresentou uma
1369 acidez de acordo com os padrões exigidos pela ANVISA (máximo 0,8 %).

1370 Pode ser observado também, que o teor de γ -orizanol reduziu cerca de 30% quando
1371 comparado com o óleo bruto e degomado. Este resultado pode ser explicado pelo fato da
1372 borra de neutralização arrastar consigo γ -orizanol e óleo neutro (CALHEIROS, 2007).
1373 Porém, as perdas observadas neste trabalho foram inferiores as relatadas pela literatura, a qual
1374 aponta para uma perda de 90% deste composto (PAUCHAR-MENACHO et al., 2007).

1375 Segundo Calheiros (2007), a borra de neutralização apresenta um grande potencial para
1376 ser explorado, principalmente em relação ao γ -orizanol, visto que pequenas modificações no
1377 processo, como quantidade de NaOH e de água adicionada, tempo de centrifugação utilizados,
1378 e até mesmo a variação do farelo de arroz afetam diretamente a quantidade de γ -orizanol
1379 retido na borra.

1380 Com base no exposto, a menor redução do teor de γ -orizanol é explicada, visto que o
1381 óleo bruto utilizado apresentava baixa acidez (5,98 %), fazendo com que menor quantidade de
1382 NaOH (relação estequiométrica) fosse empregada, desta forma, o arraste de γ -orizanol tornou-
1383 se menor também.

1384 Segundo Redmer (2008), a borra de neutralização além de ser composta por sabão, água
1385 e NaOH, é composta por fosfolipídeos, desta forma, a redução do teor de fósforo do óleo
1386 neutro é explicada.

1387 Em relação à densidade relativa, índice de refração, índice de saponificação, índice de
1388 iodo e índice de peróxido pode ser observado que os valores ficaram próximos aos obtidos
1389 para o óleo degomado, o que já era esperado visto que o objetivo da neutralização é a redução
1390 da acidez livre e não alteração da molécula dos ácidos graxos.

1391

1392

1393

1394

1395

1396

1397

1398

1399 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1400 O óleo bruto foi caracterizado em relação à densidade relativa (0,92), índice de refração
1401 ($1,47 n_D^{40}$), índice de saponificação (189,15), índice de peróxido (ausente), índice de iodo
1402 (111,08), acidez em ácido oleico (5,98 %). Através destes resultados foi possível observar que
1403 a matéria-prima encontrava-se de acordo com os padrões exigidos pela legislação vigente para
1404 estes quesitos.

1405 Foi possível observar também que a legislação não especifica limites para a quantidade
1406 de fósforo permitida no óleo bruto, porém, para o óleo degomado e decerado foi observado
1407 um limite de 20 mg/100g de fósforo. O óleo bruto utilizado neste trabalho apresentou um teor
1408 de fósforo de 40,40 mg /100g, evidenciando a necessidade deste ser degomado.

1409 Além destas análises, o óleo bruto foi caracterizado em relação ao teor de γ -orizanol, o
1410 qual apresentou valor de $1,53 \pm 0,02\%$.

1411 No estudo da degomagem foi possível obter a superfície de resposta, a partir da qual foi
1412 determinada a condição de 5% de água e 58°C como sendo a melhor região de trabalho
1413 degomagem, ou seja, maior redução do teor de fósforo.

1414 O óleo degomado foi caracterizado em relação às análises físico-químicas, sendo estas,
1415 densidade relativa (0,92), índice de refração ($1,47 n_D^{40}$), índice de saponificação (184,21)
1416 índice de peróxido (5,97 meq/Kg), índice de iodo (114,81), acidez (5,39 %), teor de fósforo
1417 (4,10 mg/100g) e teor de γ -orizanol (1,51 %).

1418 Com base nos resultados obtidos a partir da caracterização do óleo degomado pode-se
1419 dizer que o objetivo de reduzir o teor de fósforo foi alcançado visto que o teor de fósforo do
1420 óleo degomado manteve-se bem abaixo do limite exigido pela legislação, que é de 20
1421 mg/100g.

1422 Para a etapa de neutralização do óleo de farelo de arroz a condição escolhida foi a de
1423 20% de excesso e 60°C (Experimento 1), visto que esta reduziu a acidez para 0,41 %, valor
1424 inferior ao exigido em legislação (0,8%) e também menores perdas de γ -orizanol.

1425 O óleo neutralizado foi caracterizado em relação às análises físico químicas de
1426 densidade relativa (0,92), índice de refração ($1,47 n_D^{40}$), índice de saponificação (185,04),
1427 índice de peróxido (5,96 meq/Kg), índice de iodo (112,61), acidez (0,41 %), teor de fósforo
1428 (1,85 mg/100g) e teor de γ -orizanol (1,01 %).

1429 Em relação à acidez e teor de γ -orizanol, pode-se dizer que o objetivo foi alcançado para
1430 ambos. Visto que a acidez manteve-se abaixo do nível exigido em legislação e a perda de γ -
1431 orizanol, cerca de 30%, foi inferior ao descrito na literatura que é de 90%.

1432 6 ESTUDOS FUTUROS

1433 Tendo em vista os resultados apresentados neste trabalho faz-se como projeção futura os
1434 seguintes estudos:

- 1435 • Caracterizar as gomas obtidas a partir da etapa de degomagem, bem como o processo
1436 de obtenção (secagem) da lecitina comercial;
- 1437 • Estudar a condição de agitação, bem como o tamanho do agitador utilizado no
1438 processo de degomagem e neutralização do óleo de arroz;
- 1439 • Estudar a influência do uso de chicanas no interior do reator utilizado nas etapas de
1440 degomagem e neutralização do óleo;
- 1441 • Estudar a etapa de neutralização através de um DCCR, a fim de otimizar a melhor
1442 região de trabalho (temperatura e quantidade de excesso), de forma a manter a acidez
1443 inferior ao exigido pela legislação, porém, com menores perdas de γ -orizanol;
- 1444 • Estudar a neutralização física do óleo de arroz e comparar os resultados com os da
1445 neutralização química;
- 1446 • Estudar o rendimento do processo de degomagem e neutralização;
- 1447 • Estudar as demais etapas do refino do óleo de arroz, sendo estas: branqueamento,
1448 deceramento e desodorização.

1449

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOISSA – Óleos vegetais. **Produto: Farelo de arroz.** Disponível em: <<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/438/farelo-de-arroz.html>>. Acesso em: 10 jan. de 2015.
- ADHIKARI, S.; ADHIKARI, J. Indian rice bran lecithin. **Ganesh Scientific Research Foundation.** v. 63. p. 1367-1369, 1986.
- Agência Embrapa de Informação Tecnológica-AGEITEC. **Arroz-beneficiamento.** Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5pu0flzl6.html>>. Acesso: 15 Jun. de 2014
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **RDC Nº 482, DE 23 DE SETEMBRO DE 1999.** Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais, 1999.
- ALMEIDA, J. K. P. **Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples.** Encontro Nacional de Engenharia de produção (ENEGEP). Belo Horizonte, 2011.
- ANVISA-Agencia Nacional de VigilanciaSanitaria. **Resolução RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005,** 2005.
- ANVISA – Agencia Nacional de VigilanciaSanitaria. **RDC ° 263. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos,** 2004.
- BASSINELLO, P.Z.; CASTRO, E.M.; Arroz como alimento. **Informe agropecuário - EMBRAPA.**v. 25, n. 222, p-101-108, 2004.
- BATISTA, E. A. C. **Desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido: equilíbrio de fases e simulação do processo.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- BENITES, C. I. **Destilado da desodorização do óleo de soja como suplemento de vitamina E.** Tese (Doutorado em Alimentos e nutrição). Universidade Estadual de Campinas, 2008.

BLOCK, J. M.; ARELLANO, D.B. **Temas selectos em aceites y grasas**. v.1, p. 496. São Paulo: Blucher, 2009.

BORAN, G.; KARACAM, H.; BORAN, M.. Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. **Food Chemistry**. v. 98, n. 4, p. 693-698, 2006.

BOX, G. E.P. et al. **Statistics for experimenters: Na introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley and Sons. p. 653, 1978.

BRUSCATTO, M.H.; BAUER, V. R.P.; RUTZ, J.K.; ZAMBIASI, R. C. Caracterización del aceite de salvado de arroz. **Revista Ciência e Tecnologia**. n. 18, p. 28-32, 2012.

BRUSCATTO, M.H.; **Estabilidade de biofenóis no óleo de arroz submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2008.

BUCCI et al. Comparation of three espectrophotometric methods for the determination of γ -orizanol in rice bran oil. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. v. 354, p. 1254-1259, 2003.

CALHEIROS, M. N. **Extração de γ -orizanol da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira 2012/2013-Nono levantamento**. Brasília, 2013.

CASTEJON, L. V. **Estudo da clarificação da lecitina de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

FREEMAN, D. W. **Use of By-Product and Nontraditional Feeds for Horses**. Oklahoma Cooperative Extension Service. v. 2, p. 3922-3926, 2006.

GONÇALVES, C.B. **Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado**. Tese (Doutorado em Engenharia de alimentos). Universidade Estadual de Campinas, 1999.

GUNSTONE, F.D. **Vegetable Oils in Food Technoloy: Composition, Properties and Uses**. United States: Offices. 2ª Ed. p. 644, 2002.

INDIRA, T. N. et al. Water degumming of Rice bran oil: a response surface approach. **Journal of Food Engineering**. v. 75.p. 83-90, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico químicos para análise de alimentos**. São Paulo. 4ª Ed. p. 1032, 2004.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ – IRGA. **Documento - Produtividades municipais: safra 2012/2013**. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/upload/20131018151801produtividade_municipios_safra_12_13_final.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2014.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ – IRGA. **Benefícios do arroz integral: mitos e verdades**. Seminário: Arroz por que faz bem? Porto Alegre, 2010.

JESUS, S. P.; **Recuperação de γ -orizanol a partir de resíduo da indústria de óleo de arroz utilizando extração supercrítica: avaliação de parâmetros de processo e caracterização dos extratos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

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

JUNIOR, M. A . S. **Análise das características físico-químicas, organolépticas e recicláveis dos óleos e gorduras residuais e seu gerenciamento no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Tecnologia e Ciências de Salvador, 2011.

KENNEDY, G. et al. Nutrient impact assessment of Rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**. v. 51, p. 33-42, 2002.

KOBLITZ, M.G.B.; **Matérias primas alimentícias: composição e controle de qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

KRISHNA, A. G. G.; KHATOON, S.; BABYLATHA, R. FRYING Performance of processed rice bran oils. **Department of Lipid Science & Traditional Foods**. v. 12, p. 1-11, 2004.

KRISHNA, A. G. G. et al. Effect of Refining of Crude Rice Bran Oil on the Retention of Oryzanol in the Refined Oil. **JAOCs**. v. 78, n. 2, p. 127-131, 2001.

LACERDA, D. B. C. L. **Estabilidade e qualidade do farelo de arroz sob diferentes tratamentos e aplicação do produto extrusado em biscoito.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos). Universidade Federal de Goiás, 2008.

MANDARINO, M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Documentos Embrapa Soja. p. 22. Londrina, 2001.

MAPA – Ministério da Agricultura. **Arroz.** Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acesso em: 5 Junho de 2014

MORAIS, M. M. et al. **Estudo do processo de refino do óleo de pescado.** Revista Instituto Adolfo Lutz. v. 60, n. 1, p. 23-33, 2001;

NARAYAN, A.V.; BARHATE, R.S.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. Extraction and Purification of Oryzanol from Rice Bran Oil and Rice Bran Oil Soapstock. **Journal of the American Oil Chemists' Society.**v.83, n. 8, p. 663–670, 2006.

NYSTRÖM et al. A comparison of the antioxidant properties of sterylferulates with tocopherol at high temperatures. **Food Chemistry.**v. 101, p. 947-954, 2006.

OETTERER, M.; REGINATO-d'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M.H.F.; **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos.** Manole: São Paulo. 1ª edição. p.612, 2006.

OLIVEIRA, S.A.T. **Estudo das unidades de desgomagem e neutralização.** Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa, 2012.

PATEL, J. D, KRISHNA, B. Effect of Different Degumming Processes and Some Nontraditional Neutralizing Agent on Refining of RBO. **Journal of Oleo Science.** v. 59, p. 121-125, 2010.

PAUCAR-MENACHO, L. M. et al. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.**v. 27. p. 45-53, 2007.

PESTANA, V.R. **Avaliação da qualidade do óleo de arroz e do conteúdo de tocoferóis e orizanois durante o processo de refino.**Dissertação (Mestrado em tecnologia agroindustrial). Universidade Federal de Pelotas, 2007.

RAJAM, L. A Novel Process for Physically Refining Rice Bran Oil Through Simultaneous Degumming and Dewaxing. **JAACS**. v. 82. n. 3, p. 213-220, 2005.

RAMALHO, H.F.; SUAREZ, P. A.Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**. v. 5, n. 1, p. 2-15, 2012.

REDMER, M.B.B.; **Processamento do óleo de arroz**. Relatório final de estágio realizado na empresa IRGOVEL. Universidade Federal de Pelotas, 2008.

RICE BRAN OIL. Disponível em: <<http://www.ricebranoil.info/why/index.html>>. Acesso em: 10.jul.2014.

RODRIGUES, C. E.C.; ONOYAMA, M.M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**. V. 73, n. 4, p. 370-378, 2006.

ROGERS, E.J.; RICE, S.M.; NICOLOSI, R.J.; CARPENTER, D.R.; McCLELLAND, C.A.; ROMANCZYK J.R., L.J. Identification and Quantitation of γ -Oryzanol Components and Simultaneous Assessment of Tocols in Rice Bran Oil. **JAACS**. v. 70, n. 3, p.301-307, 1993

ROMANCZYK J.R., L.J. Identification and Quantitation of γ -Oryzanol Components and Simultaneous Assessment of Tocols in Rice Bran Oil. **JAACS**. v. 70, n. 3, p.301-307, 1993.

SANTOS, A. B.; RABELO, R. R. Informações técnicas para a cultura do arroz irrigado no Estado do Tocantis. **Embrapa Arroz e Feijão**. p.13, 2008.

SCARAVIEELO, E. M. S. **Recuperação de γ -orizanol da borra de neutralização de óleo de farelo de arroz**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, 1997.

SCARAVARIELLO, E.M.S. **Modificação química e enzimática da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SEETHARAMAIAH, G.S.; CHANNDRASEKHARA, N.; Studies on hypocholesterolemic activity of rice bran oil. **Departament.of Food Chemistry**. v. 78, p.219-223. 1989.

SHARMA, M.K.; Aqueous two phase extraction – of Lipase from Rice Bran. **InstituteofBiotechnologyandAlliedSciences**.v. 2, n. 2, p. 264-271, 2011.

SILVA, M. C. F. O. **Desacidificação do OFA através do Processo de Extração Líquido-Líquido Descontínuo utilizando Alcoóis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SILVA, M.A.; SANCHES, C.; AMANTE, E. R.; Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran. **Journal of Food Engineering**. v. 75, p.487-491. 2005.

SOLOMONS, T.W.G. e FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. Tradução: R.M. Matos e D.S. Raslan v. 1, p. 679, 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2005

TRONI, K.L. Estudo sobre o uso do resíduo da etapa de deceragem de óleo de farelo de arroz para a produção de ácidos graxos e álcoois graxos, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, 2013.

VAN HOED, V. et al. Influence of chemical refining on the major and minor components of rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 83, n. 4, p. 315–321, 2006.

WALTER, M. et al. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**. v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

YOUSSEF, R. S. Avaliação da estabilidade de antioxidantes por análise térmica e seu efeito protetor em óleo vegetal aquecido. **Food Science and Technology**. V. 31, n. 2, p. 475-480, 2011.