UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

MARIA CAROLINA CAPELLINI

**Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes
Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na
Composição do Óleo**

Pirassununga

2013

MARIA CAROLINA CAPELLINI

**Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes
Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na
Composição do Óleo**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à
Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências da
Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Ciências da
Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Christianne
Elisabete da Costa Rodrigues

Pirassununga

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
da Universidade de São Paulo

C238e

Capellini, Maria Carolina

Extração de óleo de farelo de arroz utilizando
solventes alcoólicos: avaliação de alterações na fração
proteica e na composição do óleo / Maria Carolina
Capellini. -- Pirassununga, 2013.
134 f.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de
Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Christianne E. C. Rodrigues.

1. Etanol 2. Isopropanol 3. Farelo de arroz
4. Proteínas 5. Extração sólido-líquido I. Título.

“O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem.”

João Guimarães Rosa

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria e Ary, e minha irmã, Maria

Eduarda.

À eles todo o meu amor!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiro, a Deus pela vida, pela minha família, amigos e pela força para superar qualquer obstáculo.

Agradeço aos meus pais, Ary e Maria, minha irmã, Maria Eduarda, minhas avós, Tereza e Marina, meus avôs, Antônio (in memorian) e Benedito (in memorian), tios, tias, primo e primas, por todo amor e apoio incondicionais.

Agradeço à minha orientadora Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pela confiança depositada em meu trabalho, pela paciência, pela oportunidade de aprendizado, pela ajuda em todos os momentos e pela amizade, nestes 4 anos de parceria. E que venha o doutorado!

À todos do Laboratório de Engenharia de Separações, em especial à Keila e Vanessa pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos e especialistas responsáveis pelos laboratórios, em especial à Ana Monica Bittante, do LTA, e Nilson Ferreira, do LTAPPN, por toda ajuda com os experimentos.

Ao Laboratório ExTrAE, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, em especial à Patrícia, Bruna, Telma e Rodrigo por disponibilizarem parte de seu tempo auxiliando-me nas análises.

À Mirian por estar sempre disposta a ajudar, inicialmente, com os experimentos, equipamentos, planilhas e, claro, pela amizade e momentos de descontração.

Agradeço aos amigos Cristina, Daniel e Diane por toda amizade, incentivo, risadas, ombros para chorar, companhia, reuniões, conselhos. Vocês me trazem muita alegria.

Agradeço às amigas Aline, Jaqueline, Patrícia e Isabela, ao amigo Gustavo por estarem sempre dispostos a escutar e apoiar nos momentos mais difíceis de toda esta jornada e por todo amor que recebo de vocês.

Obrigada a todos os amigos de Americana, Pirassununga, Piracicaba, da pós-graduação, da graduação...em especial Bruno, Diego, Mateus, Felipe, Henrique, Maria, Mariana, Adja, Taíse, Graziela, Camila, Débora, Vitor, Keliani, Volnei, Paula, Talita, Carla, Mariana, Letícia, Dayane, Andressa, Marília, Marcel...todos vocês contribuíram de maneira fundamental com apoio, incentivo, paciência, carinho, momentos de alegria e descontração, para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço à toda comunidade da FZEA/USP, professores, funcionários e alunos que, de alguma forma, auxiliaram na realização deste trabalho.

Agradeço a participação dos membros componentes da banca examinadora pelas importantes contribuições.

Agradeço à Irgovel/Nutracea pela doação de farelo de arroz e óleo de farelo de arroz bruto e degomado.

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado (2010/13285-5) e fomento a pesquisa (Auxílio a Pesquisa 2009/17855-3 e Projeto Temático 2008/56258-8).

RESUMO

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo.** 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

Um dos principais setores do sistema agroindustrial brasileiro é composto pelo processamento de oleaginosas. Sua importância não se deve apenas ao seu produto principal, o óleo, mas também à fração desengordurada, composta por proteínas. Tradicionalmente, hexano é o solvente empregado na extração de óleos vegetais e, por esta razão, os objetivos principais deste trabalho foram estudar a viabilidade de substituição deste solvente por solventes alcoólicos na extração do óleo de farelo de arroz e, neste sentido, avaliar o impacto desta mudança nas características do óleo e da fração proteica. Foram realizados experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio com a finalidade de avaliar a influência das variáveis de processo, tipo de solvente (etanol ou isopropanol), teor de água no solvente (0, 6 ou 12%) e temperatura (50 a 80 °C), na extração do óleo de farelo de arroz. Através dos experimentos de extração foi possível caracterizar os extratos obtidos e o farelo desengordurado em termos de rendimento de extração de compostos lipídicos, proteicos e minoritários, além da caracterização da fração proteica presente no refinado, em termos de solubilidade e análise térmica. De maneira geral, os resultados mostraram influência da água no solvente no sentido da supressão da extração de óleo e, por outro lado, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu o processo de extração lipídica. No caso do conteúdo proteico presente no extrato, observou-se que a hidratação do solvente e a temperatura favoreceram a extração de proteínas. A elevação da temperatura de processo favoreceu também, a extração de γ -orizanol, porém o aumento da água no solvente diminuiu a extração deste composto minoritário. A água também exerceu forte influência na quantidade de acilgliceróis e ácidos graxos livres transferidos para o extrato, porém, para o teor de fosfolípidos, essa influência foi menor. As condições de processo não afetaram significativamente a composição do óleo, que se mostrou típica de óleo de farelo de arroz. Com relação à fração proteica, a solubilidade e propriedades térmicas, que definem o grau de desnaturação proteica, sofreram forte influência do grau de hidratação do solvente e da temperatura de processo, uma vez que à medida que a quantidade de água no solvente e a temperatura foram aumentados, notou-se uma diminuição no índice de solubilidade de nitrogênio. A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que a extração de óleo de farelo de arroz com solventes alternativos, etanol e isopropanol, é possível, porém, as condições de processo devem ser muito bem avaliadas de maneira que este seja viável e os produtos oriundos, tanto o óleo de farelo de arroz quanto a fração proteica, possuam qualidade adequada para serem destinados à fins alimentícios.

Palavras-chave: extração sólido-líquido; etanol; isopropanol; γ -orizanol; proteínas.

ABSTRACT

CAPELLINI, M. C. **Rice Bran Oil Extraction using Alcoholic Solvents: Evaluation of Changes in Protein Fraction and Oil Composition.** 2013. 134 p. M. Sc. Dissertation – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2013.

One of the main areas of the Brazilian agroindustrial system is composed by the processing of oilseeds. Its importance is not only due to its main product, the oil, but also to the defatted fraction, composed of proteins. The hexane is the solvent traditionally used in vegetable oils extraction and, for that matter, the main objectives of this paper were to study the feasibility of substitution of this solvent for alcoholic solvents on the rice bran oil extraction and also evaluate the impact of this change on the oil characteristics and the protein fraction. Some solid-liquid extraction experiments on balance condition were made to evaluate the variables on the process, such as the solvent type (ethanol or isopropanol), solvent water content (0, 6 or 12%) and temperature (50 to 80 °C) in the rice bran oil extraction. This way, the results show water influence on the solvent suppressing the oil extraction, and, on the other hand, the temperature increase benefits the process. Through extraction experiments, it was possible to characterize the obtained extracts and the defatted bran in terms of lipid, protein and minorities compound extraction, besides the characterization of the protein fraction present on the raffinated in terms of solubility and thermal analysis. In general, the results showed the water solvent influence in order to suppress the oil extraction and, on the other hand, it has been observed that the temperature increase benefited the lipid extraction process. Related to the protein content present in the extract, it was observed that the solvent hydration and temperature benefited the protein extraction. The temperature increase on the process also benefited the the γ -oryzanol extraction, however, the water solvent increase decreased the extraction of this minority compound. The water also has a strong influence on the amount of acylglycerol and free fatty acid transferred to the extract, however, for the phospholipids content, there is a decreasing influence. The process conditions did not have a significant affection on the oil composition, which is typical on rice bran oil. Regarding the protein fraction, solubility and thermal properties, which define the protein denaturing degree, there was a strong influence of the solvent hydration degree and the processing temperature, once the amount of water in the solvent and temperature are increased, it was noticed the decrease on the nitrogen solubility index. Based on the results it is possible to infer that the rice bran oil extraction with alternative solvents, ethanol and isopropanol, is possible, however, the process conditions must be well evaluated in order to be viable and the originated products, as well the rice bran oil as the protein fraction, have the proper quality for food purposes.

Keywords: solid-liquid extraction, ethanol, isopropanol, γ -oryzanol, protein.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Partes componentes do grão de arroz (Fonte: UFRGS, 2013).	23
Figura 3.2. Processamento do arroz em casca a óleo de farelo de arroz e farelo desengordurado (adaptação de ANDERSON, 2005).	30
Figura 4.1. Esquema do extrator utilizado para obtenção dos dados de extração sólido-líquido.	48
Figura 4.2. (a) Extrator confeccionado em aço inox. (b) Cesto utilizado para acondicionamento do farelo.	49
Figura 4.3. Esquema de extração sólido-líquido em configuração corrente cruzada.	50
Figura 5.1. Farelo de arroz gentilmente cedido pela Irgovel/Nutracea: (a) integral; (b) pelletizado.	60
Figura 5.2. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	65
Figura 5.3. Teor de água na fase extrato em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	69
Figura 5.4. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	71
Figura 5.5. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz (%) em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	73
Figura 5.6. Rendimento de extração de proteína na fase extrato em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	75

Figura 5.7. Rendimento de extração de proteína (%) em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	77
Figura 5.8. Teor de proteína da fase refinado comparada ao teor de proteína do farelo inicial ($15,73 \pm 0,12\%$, em base seca), em função da temperatura de processo.	78
Figura 5.9. Índice de solubilidade de nitrogênio em função do pH para o farelo de arroz pelletizado.	80
Figura 5.10. Índice de solubilidade de nitrogênio em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.	82
Figura 5.11. Teor de água nas fases extrato em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	87
Figura 5.12. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	89
Figura 5.13. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	93
Figura 5.14. Rendimento da extração de proteína na fase extrato em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos	

correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	96
Figura 5.15. Teor de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz extraído em função da temperatura de processo: ($\square$ / $\blacksquare$) etanol com 0% de água, em massa; ($\circ$ / $\bullet$) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / $\blacktriangle$) isopropanol com 0% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	98
Figura 5.16. Composição em acilgliceróis e ácidos graxos livres do óleo de farelo de arroz extraído em diferentes condições: (a) triacilgliceróis; (b) diacilgliceróis. ($\square$ / $\blacksquare$) etanol com 0% de água, em massa; ($\circ$ / $\bullet$) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / $\blacktriangle$) isopropanol com 0% de água, em massa; ($\diamond$ / $\blacklozenge$) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	103
Figura 5.16. (continuação) Composição em acilgliceróis e ácidos graxos livres do óleo de farelo de arroz extraído em diferentes condições: (c) monoacilgliceróis; (d) ácidos graxos livres. ($\square$ / $\blacksquare$) etanol com 0% de água, em massa; ($\circ$ / $\bullet$) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / $\blacktriangle$) isopropanol com 0% de água, em massa; ($\diamond$ / $\blacklozenge$) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condições para realização dos experimentos e caracterização da matéria-prima e fases extrato e refinado.....	43
Tabela 5.1. Composição química do farelo de arroz em <i>pellets</i>	61
Tabela 5.2. Composição em ácidos graxos do óleo contido no farelo de arroz em <i>pellets</i>	62
Tabela 5.3. Desvios obtidos para os experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio.	63
Tabela 5.4. Condições empregadas nos experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio.	64
Tabela 5.5. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração.....	66
Tabela 5.6. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração.	70
Tabela 5.7. Rendimento médio de óleo (g óleo / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração.....	72
Tabela 5.8. Rendimento médio de proteína na fase extrato (g proteína / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração.....	76
Tabela 5.9. Teor de proteína na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração.....	79
Tabela 5.10. Índice de Solubilidade de Nitrogênio (ISN) na fase refinado para diferentes condições de processo no pH 9,0.....	84
Tabela 5.11. Condições experimentais estudadas nos experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio em configuração corrente cruzada.	85
Tabela 5.12. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	88
Tabela 5.13. Rendimento médio de óleo (g óleo / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	90
Tabela 5.14. Teor de óleo residual nos refinados provenientes da segunda extração.....	91

Tabela 5.15. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	94
Tabela 5.16. Rendimento médio de proteína na fase extrato (g proteína / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	97
Tabela 5.17. Teor de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	100
Tabela 5.18. Teor de γ -orizanol extraído (em mg γ -orizanol / kg farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	101
Tabela 5.19. Quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres no óleo de farelo de arroz em função das diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	105
Tabela 5.20. Quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres nos óleos de farelo de arroz provenientes do processo de extração industrial com hexano.	107
Tabela 5.21. Quantificação de fósforo no óleo de farelo de arroz em função das diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.	109
Tabela 5.22. Quantificação de fósforo no óleo de farelo de arroz proveniente do processo de extração industrial.	110
Tabela 5.23. Composição em ácidos graxos dos óleos de farelo de arroz obtidos em diferentes condições experimentais, na temperatura de 60 °C....	112
Tabela 5.24. Composição em ácidos graxos dos óleos de farelo de arroz obtidos em diferentes condições experimentais, na temperatura de 80 °C....	113
Tabela 5.26. Índice de solubilidade de nitrogênio para as fases refinado provenientes das extrações em configuração corrente cruzada para diferentes condições de processo, no pH 9,0.	117
Tabela 5.27. Teor de proteína e índice de solubilidade de nitrogênio (pH 9,0) das amostras provenientes do processo de extração industrial.	118
Tabela 5.28. Temperaturas e entalpias de desnaturação da fração proteica presente nas fases refinado provenientes das extrações em diferentes condições de processo.	120

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL	Ácidos graxos livres
C	Concentração de nitrogênio
calc	Calculado
CG	Cromatografia gasosa
HPSEC	Cromatografia líquida de alta eficiência de exclusão molecular
DRM	Desvio relativo médio
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Extrato
E1	Extrato oriundo da primeira extração
E2	Extrato oriundo da segunda extração
exp	Experimental
F	Alimentação
ISN	Índice de solubilidade de nitrogênio
KF	Karl Fischer
M	Massa
MM	Massa molar
N	Normalidade
nd	Não detectado
OFA	Óleo de farelo de arroz
R	Rafinado
R1	Rafinado oriundo da primeira extração
R2	Rafinado oriundo da segunda extração
R ²	Coeficiente de determinação
S	Solvente
T	Temperatura
Td	Temperatura de desnaturação
Vol	Volume gasto na titulação
w	Fração mássica
x	Número de carbonos
y	Número de duplas ligações
$(\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1}$	Matriz inversa de $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})$

B	Matriz transformação (composta pelos valores de w_i^{FE} e w_i^{FR})
B^T	Matriz transposta de B
M	Matriz formada pelos valores de w_i^{PM}
P	Matriz formada pela massa de cada fase (M^{FR} e M^{FE})
δ	Desvio relativo
ΔH	Entalpia

Sobrescritos

<i>FE</i>	Fase extrato
<i>PM</i>	Ponto de mistura
<i>FR</i>	Fase refinado

Subescrito

a	Amostra
f	Filtrado
i	Componente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	ÓLEO DE FARELO DE ARROZ.....	22
3.2	PROCESSAMENTO DO FARELO DE ARROZ PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO	29
3.3	EXTRAÇÃO COM SOLVENTE	32
3.4	PARTICULARIDADES DA FRAÇÃO PROTEICA DO FARELO DE ARROZ	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAIS.....	40
4.1.1	<i>Reagentes</i>	<i>40</i>
4.1.2	<i>Equipamentos.....</i>	<i>41</i>
4.1.3	<i>Diversos</i>	<i>42</i>
4.2	MÉTODOS.....	42
4.2.1	<i>Caracterização da matéria-prima, farelo de arroz em pellets</i>	<i>44</i>
4.2.2	<i>Determinação experimental de dados de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio utilizando solventes alcoólicos</i>	<i>47</i>
4.2.3	<i>Experimentos de extração de óleo de farelo de arroz em configuração corrente cruzada.....</i>	<i>49</i>
4.2.4	<i>Análises da fase extrato</i>	<i>50</i>
4.2.5	<i>Análises da fase refinado</i>	<i>55</i>
4.2.6	<i>Cálculos de balanço de massa para estimativa da composição</i>	<i>57</i>
4.2.7	<i>Análise estatística.....</i>	<i>59</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	60
5.2	AValiação DA QUALIDADE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	62
5.3	ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO NA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO	63
5.3.1	<i>Índice de retenção</i>	<i>64</i>
5.3.2	<i>Composição das fases extrato e refinado</i>	<i>68</i>

5.3.3	<i>Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) na fase refinado</i>	80
5.4	EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ EM CONFIGURAÇÃO CORRENTE CRUZADA	85
5.4.1	<i>Análises da fase extrato</i>	86
5.4.2	<i>Análises da fase refinado</i>	114
6	CONCLUSÕES	123
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1 INTRODUÇÃO

O arroz é produzido em mais de 100 países como alimento de primeira necessidade e contribui com cerca de 25% da produção mundial de cereais em grãos (ADEBIYI et al., 2009; NAGENDRA PRASAD et al., 2011). O farelo de arroz, proveniente do beneficiamento do arroz em casca, constitui aproximadamente 8% do grão (ORTHOEFER, 2005; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

O farelo de arroz contém um sistema enzimático muito ativo. A lipase, principalmente, é a enzima que mais afeta a manutenção da qualidade do farelo, promovendo a reação de hidrólise lipídica que resulta em glicerol e elevada quantidade de ácidos graxos livres (5 a 25%). Por esta razão, até recentemente, o farelo de arroz foi utilizado como fonte de proteínas na alimentação animal ou ainda como fertilizante ou combustível (NAGENDRA PRASAD et al., 2011; RAJAM et al., 2005). No entanto, métodos de estabilização do farelo de arroz têm sido estudados e quando este é devidamente estabilizado pode ser armazenado por até um ano sob refrigeração (até 22 °C) (ORTHOEFER, 2005; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Constituído de mais proteína (em torno de 15%) do que qualquer outra parte do grão de arroz, o farelo poderia ser mais bem utilizado como fonte de proteína e gordura para alimentação humana. Este material é perfeitamente adequado para ser utilizado em produtos de panificação, cereais matinais e outros, no sentido de aumentar seu valor nutricional. O farelo de arroz também é considerado como fonte hipoalergênica de proteínas e fibra dietária (YADAV et al., 2010).

De fato, a qualidade nutricional de um ingrediente proteico, apenas, não dá garantias de sua aceitação e melhor meio de utilização. Por esta razão, o conhecimento de suas propriedades funcionais é extremamente necessário para a aplicação deste ingrediente em alimentos. Dentre as propriedades funcionais, a solubilidade proteica é importante devido a sua influência sobre as

demais funcionalidades das proteínas como emulsificação, gelificação e formação de espuma, e, assim, tornando-se um bom indicador da potencial aplicação do ingrediente proteico (TANG et al., 2003; KINSELLA, 1976; VOJDANI, 1996).

Cerca de 20% de lipídeos estão presentes no farelo de arroz, sendo que a composição típica de seu óleo é dada por 83 a 86% de triacilgliceróis, 3 a 4% de diacilgliceróis, 6 a 7% de monoacilgliceróis, 2 a 4% de ácidos graxos livres, 6 a 7% de ceras, 6 a 7% de glicolipídeos, 4 a 5% de fosfolipídeos e até mais de 4% de matéria insaponificável. Majoritariamente, estão presentes os ácidos graxos palmítico, oleico e linoleico (ORTHOEFER, 2005; FIRESTONE, 2006).

Segundo Berger et al. (2005) e Rajam et al. (2005), dentre os óleos vegetais, o óleo de farelo de arroz é um dos mais nutritivos e saudáveis. Considerado rico em componentes minoritários, torna-se atrativo pelas suas características nutracêuticas e, também, pela composição equilibrada em ácidos graxos. Os constituintes nutricionalmente mais importantes são o γ -orizanol (cerca de 2%) e tocoferóis e tocotrienóis (cerca de 0,2%). Estes componentes tem apresentado notável atividade antioxidante, tem apresentado capacidade de diminuição do colesterol sérico e, também, propriedades anticancerígenas (JULIANO et al., 2005; ORTHOEFER, 2005; GUNSTONE, 2005; BERGER et al, 2005; RAJAM et al., 2005; ADEBIYI et al., 2009; LERMA-GARCIA et al., 2009; FARHOOSH et al., 2011; NAGENDRA PRASAD et al, 2011).

O solvente comumente utilizado na extração de óleos vegetais é a hexana, um destilado de petróleo que consiste em uma mistura de isômeros do hexano. A hexana apresenta a vantagem de ser estável, não corrosiva e de possibilitar a obtenção de farelo com baixo teor de óleo residual e boas características sensoriais. Porém, este solvente não provém de fonte renovável e apresenta alta inflamabilidade, toxicidade, devido ser considerado uma neurotoxina, além de ser perigoso à poluição do ar (JOHNSON e LUSAS, 1983; TIR et al., 2012; HAMMOND et al., 2005; ANDERSON, 2005).

Em função de seu risco potencial para a saúde, grandes esforços têm sido despendidos na pesquisa de solventes alternativos para extração de óleos

vegetais. Entre os solventes alternativos citados, os álcoois de cadeia curta, especialmente etanol e isopropanol, tem sido propostos devido à sua maior segurança operacional, baixa toxicidade, serem produzidos por fontes biorenováveis, extraírem um óleo de boa qualidade, além de melhorarem as características sensoriais e funcionais do farelo desengordurado (TIR et al., 2012).

De acordo com os comentários supracitados, a presente dissertação de mestrado objetivou o estudo do emprego de solventes alcoólicos, etanol ou isopropanol, hidratados ou não, no processo de extração de óleo de farelo de arroz. A influência das variáveis de processo, tipo de solvente e temperatura, foi estudada quanto ao rendimento da extração de compostos lipídicos, proteicos e de compostos minoritários, além da avaliação da qualidade físico-química do óleo extraído e do farelo de arroz desengordurado.

2 OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado apresenta como objetivo principal o estudo da viabilidade técnica do emprego de solventes alcoólicos, etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, no processo de extração de óleo de farelo de arroz. A possível substituição do solvente comumente utilizado em processos industriais de extração de óleo de farelo de arroz, o hexano, foi avaliada em função do rendimento de óleo na extração, da qualidade físico-química do óleo extraído e em função da influência das condições de processo sobre a qualidade da fração proteica do farelo de arroz desengordurado.

Desta forma, visando atingir o objetivo principal, foram realizadas as seguintes atividades:

- Experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio, a partir dos quais foi possível caracterizar os extratos obtidos em função do rendimento de extração de compostos lipídicos e proteínas e da solubilidade da fração proteica presente no farelo desengordurado, relacionando-os com os diferentes solventes alcoólicos utilizados no processo, o teor de hidratação destes solventes e a temperatura de processo.
- Experimentos de extração sólido-líquido em configuração corrente cruzada, nos quais foi monitorada a extração de compostos minoritários e características físico-químicas do extrato e da fração proteica obtidos. Estes experimentos foram também avaliados em função dos solventes utilizados, graus de hidratação dos mesmos e temperatura de extração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleo de farelo de arroz

O arroz (*Oryza sativa*) é um importante cereal produzido em mais de 100 países como alimento de primeira necessidade e contribuindo com, aproximadamente, 25% de toda a produção de cereais em grãos, segundo Adebisi et al. (2009) e Nagendra Prasad et al. (2011). De acordo com Gunstone (2005), a produção anual está na faixa de 500 a 800 milhões de toneladas. O farelo de arroz, por sua vez, é um subproduto originário do beneficiamento do arroz em casca (ADEBIYI et al., 2009). Para a produção do arroz branco polido, a casca é removida e quando o grão passa pelo polimento, separa-se uma película, farelo, que constitui cerca de 8 a 10% do grão de arroz (ORTHOEFER, 2005; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Segundo Orthofer (2005), o farelo de arroz é rico em lipídeos, proteínas, minerais, vitaminas, fitina e lipase. Comparado ao farelo de outros cereais, o farelo de arroz é um pouco maior no conteúdo de lipídeos, mas comparável em proteína, fibras e cinzas. O alto teor de fósforo está entre os maiores dos cereais em grãos. O farelo de arroz também é rico em sílica, provavelmente por causa da presença de fragmentos de casca de arroz. O farelo é rico em vitamina B e tocoferol, mas este contém apenas pequenas quantidades de vitamina A e C.

De acordo com Nagendra Prasad et al. (2011), o farelo de arroz contém compostos em concentrações com potencial na prevenção de uma variedade de doenças crônicas. Acredita-se que o farelo possa ser utilizado como um alimento funcional que possui propriedades de abaixamento do colesterol, benefícios à saúde cardiovascular e atividade antitumoral.

A Figura 3.1 ilustra as partes componentes do grão do arroz. Entre a casca e o grão pode-se observar o farelo e este, embora não apresente uma produção expressiva no Brasil, apresenta-se como uma importante fonte de ácidos graxos oleico e linoleico, em quantidades que variam de 38 a 48% e de 16 a 36%, respectivamente (OETTERER et al., 2005).

Figura 3.1. Partes componentes do grão de arroz (Fonte: UFRGS, 2013).

O processamento de sementes oleaginosas é considerado um dos principais setores do sistema agroindustrial brasileiro. Este fato se deve à importância da utilização destas sementes nas indústrias química e de alimentos, tanto de seu produto principal, o óleo, como de sua fração restante do processo de extração, a fração proteica. No ano de 2011, a produção mundial de oleaginosas ultrapassou 450 milhões de toneladas. Destas, consumiu-se mais de 150 milhões de toneladas de óleo, segundo dados do Soy Stats (2012).

De acordo com Rodrigues (2004), nutricionalmente, os óleos vegetais apresentam-se como fonte de energia, vitaminas e antioxidantes lipossolúveis como, por exemplo, a vitamina E, na forma de tocoferóis e tocotrienóis. Adicionalmente, são fontes de ácidos graxos essenciais, linoleico e linolênico, os quais exercem inúmeras funções no organismo, tais como a veiculação das vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), a proteção mecânica na forma de gordura cavitária, o isolamento térmico do organismo e provimento de energia para as funções orgânicas.

O óleo de farelo de arroz é extensivamente utilizado em países asiáticos como Japão, Coreia, China, Taiwan, Tailândia e Paquistão. No Japão, este óleo é preferido por seu sabor e odor sutis. Nos Estados Unidos, o interesse por esse óleo iniciou-se após a II Guerra Mundial e recentemente, aumentou juntamente com a identificação de “óleo saudável” (ORTHOEFER, 2005).

De acordo com Orthoefer (2005) e Gunstone (2005), o potencial de produção de óleo de farelo de arroz é de 3 a 5 milhões de toneladas por ano, porém a produção é estimada em 0,7 milhões de toneladas, e nem todo óleo

produzido é de grau alimentício. Índia, China e Japão são os maiores produtores com cerca de 0,5, 0,12 e 0,08 milhões de toneladas de óleo de farelo de arroz extraído anualmente, respectivamente.

O farelo de arroz contém cerca de 20% de lipídeos. A composição lipídica típica do óleo de farelo de arroz é de 83 a 86% de triacilgliceróis, 3 a 4% de diacilgliceróis, 6 a 7% de monoacilgliceróis, 2 a 4% de ácidos graxos livres, 6 a 7% de ceras, 6 a 7% de glicolipídeos, 4 a 5% de fosfolipídeos e até mais de 4% de matéria insaponificável (ORTHOEFER, 2005). Em relação à composição em ácidos graxos tem-se, majoritariamente, ácido palmítico (16 a 28%), ácido oleico (38 a 48%) e ácido linoleico (16 a 36%), de acordo com Firestone (2006). Esta variação na composição é, de fato, comum uma vez que o cultivo de arroz está sujeito à diferentes tipos de solos e variabilidades climáticas, por exemplo.

O farelo de arroz contém um sistema enzimático muito ativo. A lipase, principalmente, que é endogenamente presente no farelo ou produzida como resultado da atividade microbiana e ativada durante o processo de moagem, mas também a lipoxigenase e peroxidase, são possivelmente as enzimas que mais afetam a manutenção da qualidade do farelo. Por esta razão, o farelo de arroz, até recentemente, foi subutilizado (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). A lipase promove a hidrólise lipídica resultando em glicerol e elevada quantidade de ácidos graxos livres (5 a 25%), segundo Rajam et al. (2005). Reportou-se a formação, em média, de 6% de ácidos graxos livres em um dia e mais de 70% para apenas um mês de armazenamento do farelo, segundo Orthoefer (2005). Ainda de acordo com este autor, é desejável na produção de óleo de farelo de arroz que o farelo contenha menos do que 5% de ácidos graxos livres para que sejam evitadas grandes perdas durante o refino.

A rancidez hidrolítica, resultante da atividade da lipase, não causa grandes modificações no sabor do óleo. Porém, quando a atividade da enzima lipoxigenase é aumentada na presença de ácidos graxos livres, resulta em rancidez oxidativa e, neste caso, causa deterioração responsável pelo sabor e odor rançoso (ORTHOEFER, 2005). Em condições normais, quando o farelo não é submetido a nenhum processo de estabilização da enzima, este irá

degradar em aproximadamente seis horas, tornando-se inadequado para alimentação humana (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Em função deste problema, o farelo de arroz é mais utilizado como fonte de proteínas na alimentação animal ou ainda como fertilizante ou combustível, de acordo com Nagendra Prasad et al. (2011). Uma vez que as alterações oxidativas afetam adversamente a qualidade do óleo e manifestam-se rapidamente, a estabilização do farelo torna-se essencial. Este processo visa a destruição ou inibição da lipase de modo a reduzir as perdas de óleo que são diretamente proporcionais ao teor de ácidos graxos livres presentes no mesmo (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Como visto em Orthoefer (2005), métodos de estabilização do farelo de arroz têm sido estudados. Estes incluem aquecimento seco, aquecimento úmido e extrusão. O melhor método, entre estes, tem sido a extrusão ou expansão. Este é o método utilizado para transformação do farelo de arroz em *pellets*, que é a matéria-prima utilizada nos experimentos do presente trabalho e será discutido em seguida.

Segundo Nagendra Prasad et al. (2011), quando o farelo de arroz é devidamente estabilizado utilizando-se o método da extrusão, este pode ser armazenado por até um ano a temperaturas de até 22 °C, ou menor, e em embalagens permeáveis à gases.

Quando não estabilizado, e sendo esterificado, o óleo de farelo de arroz tem contribuído em diversos estudos como fonte alternativa na produção de biocombustíveis (EINLOFT et al., 2008; SILVA, 2008; WAHLEN et al., 2008; SALVI e PANWAR, 2012; VIEITEZ et al., 2012).

O óleo de farelo de arroz refinado e que apresenta maior qualidade é muito utilizado no Japão, por exemplo, como óleo de fritura, uma vez que seu sabor sutil é bastante apreciado. Para frituras de imersão, a estabilidade do óleo de farelo de arroz é equivalente à do óleo de amendoim e à do óleo de algodão, de acordo com Orthoefer (2005), o qual relatou que batatas fritas em óleo de farelo de arroz mostraram estabilidade no sabor e odor em elevadas temperaturas. A alta estabilidade oxidativa é dada pelo elevado nível de tocoferóis e pela presença de γ -orizanol, compostos minoritários que

apresentam importante função nutracêutica e estão presentes na fração insaponificável do óleo de farelo de arroz (GUNSTONE, 2005).

Se hidrogenado, este óleo é também utilizado em molhos de salada, maionese e margarinas (ORTHOEFER, 2005).

Adicionalmente, para fins não alimentícios, o óleo de farelo de arroz é utilizado em formulação de rações, sabões e glicerina. O mercado de cosméticos para cuidados pessoais vem aumentando a utilização de óleo de farelo de arroz como ingrediente de alto valor nutricional. As ceras extraídas do farelo juntamente com o óleo, podem ser utilizadas em confeitaria, cosméticos e produtos para polimento (ORTHOEFER, 2005).

Segundo Berger et al. (2005) e Rajam et al. (2005), dentre os óleos vegetais, o óleo de farelo de arroz é um dos mais nutritivos e saudáveis. Considerado rico em componentes minoritários, torna-se atrativo pelas suas características nutracêuticas e também pela composição equilibrada em ácidos graxos. Na matéria insaponificável presente neste óleo, os constituintes mais importantes nutricionalmente são o γ -orizanol, tocoferóis e tocotrienóis (tocóis), sendo os dois últimos os que compõem a vitamina E.

O óleo de farelo de arroz bruto contém níveis relativamente elevados de tocóis (até 0,2%), dos quais cerca 70% são tocotrienóis. Entre os óleos comestíveis, esta condição é rara. No entanto, o conteúdo destes compostos é, muitas vezes, reduzido em função da falta de cuidados no armazenamento e processamento (RAJAM et al., 2005). Tocoferóis e tocotrienóis, considerando-se 100 gramas de óleo, estão presentes em quantidades de 19 a 46 mg de α -tocoferol, 1 a 3 mg de β -tocoferol, 1 a 10 mg de γ -tocoferol e 0,4 a 0,9 mg de δ -tocoferol, de 14 a 33 mg de α -tocotrienol e de 9 a 69 mg de γ -tocotrienol. O método de estabilização e o armazenamento do farelo de arroz, bem como o método de extração do óleo utilizado, afetam a concentração de tocóis no óleo. Entre eles, o γ -tocotrienol é o tocol mais estável e o que resiste ao maior tempo de estocagem. A variedade do arroz e o processo de moagem ao qual ele é submetido para retirada das cascas e farelo são fatores que também influenciam no conteúdo de tocóis, neste caso, variedades de grãos longos possuem maiores níveis de tocotrienóis do que a variedade de grãos médios

(ORTHOEFER, 2005). Os tocoferóis e tocotrienóis, segundo Chen e Bergman (2005) e Nagendra Prasad et al. (2011), possuem ação antioxidante, isto é, combatem os radicais livres no organismo e sugerem, também, que as variações gama e delta dos tocotrienóis inibem o crescimento de células cancerígenas.

O γ -orizanol representa cerca de 2% do óleo, dependendo da variedade do arroz, e é constituído por uma mistura complexa de ésteres de ácido ferúlico com fitosteróis e álcoois triterpênicos. Este componente mostrou-se um poderoso agente antioxidante, podendo, assim, aumentar a estabilidade oxidativa dos alimentos, além de apresentar atividade hipocolesterolêmica (JULIANO et al., 2005; ORTHOEFER, 2005; GUNSTONE, 2005; BERGER et al., 2005; RAJAM et al., 2005; ADEBIYI et al., 2009; LERMA-GARCIA et al., 2009; FARHOOSH et al., 2011; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Os primeiros estudos sobre as propriedades farmacológicas do óleo de farelo de arroz e de seus componentes ativos, principalmente o γ -orizanol, ocorreram na década de 1960 (NAKAMURA, 1966).

Há um aumento na procura por antioxidantes naturais em função da insegurança na utilização de antioxidantes sintéticos. Além disso, processos oxidativos causados pela reação com o oxigênio são a principal causa de deterioração de diversos produtos. Nos alimentos, a oxidação está associada à perda de qualidade do produto, sendo que mudanças significativas podem ocorrer no sabor, cor e textura e, finalmente alcançar a perda de valor nutritivo ou completa perda do produto (ADEBIYI et al., 2009).

A atividade antioxidante do γ -orizanol foi estudada por diversos autores em experimentos de estabilização de óleo para fritura e produtos fritos, de exposição do óleo contendo γ -orizanol como aditivo em comparação com antioxidantes sintéticos, na mistura de óleo de farelo de arroz com outros óleos vegetais na avaliação da estabilidade oxidativa e, também, em estudos que verificam seu efeito sinérgico com fosfolipídeos e tocoferóis (JULIANO et al., 2005; GERTZ et al., 2000; ABIDI e RENNICK, 2003; NASIRULLAH e RANGASWAMY, 2005; NYSTROM et al., 2007; SUH et al., 2007;

CHOTIMARKORN e SILALAI, 2008a; CHOTIMARKORN e SILALAI, 2008b; CHOTIMARKORN et al., 2008).

A estabilidade oxidativa do óleo de farelo de arroz, enriquecido ou não com γ -orizanol, também foi avaliada em uma variedade de produtos alimentares como, por exemplo, leite em pó (NANUA et al., 2000) e produtos cárneos (KIM et al., 2003; HUANG et al., 2005).

O potencial hipocolesterolêmico do γ -orizanol no organismo é observado em função do decréscimo de colesterol no plasma, decréscimo na biossíntese de colesterol hepático e redução da absorção de colesterol (WILSON et al., 2000; CÍCERO e GADDI, 2001; TSUJI et al., 2003; WANG et al., 2003; WILSON et al., 2007; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Adicionalmente, de acordo com Nagendra Prasad et al. (2011), o γ -orizanol pode ser utilizado em cosméticos e produtos de cuidado pessoal anti-envelhecimento. Este composto atua como um agente de proteção contra a luz ultravioleta e, portanto, pode ser utilizado como um potente filtro solar. O ácido ferúlico e seus ésteres, presentes no γ -orizanol, podem estimular o crescimento do cabelo e prevenir o envelhecimento da pele. No caso dos tocotrienóis, quando aplicados na pele, são absorvidos rapidamente e podem agir como a primeira linha de defesa em função de sua propriedade antioxidante.

Desta forma, por apresentar características tão interessantes, tanto tecnologicamente quanto nutricionalmente, a popularidade do farelo de arroz e seu óleo vêm aumentando e deverá encorajar cada vez mais os consumidores conscientes com a saúde. No entanto, são necessários maiores incentivos para a indústria do arroz, de maneira que se possa aumentar a disponibilidade de farelo de arroz estabilizado, de maior qualidade, para sua incorporação em alimentos de maior valor agregado para o consumo humano (KAHLON, 2009).

Neste sentido, torna-se extremamente importante avaliar cuidadosamente como as variáveis utilizadas no processo de extração impactam no rendimento e composição química, de maneira que se preserve a composição do óleo e do farelo desengordurado obtidos.

3.2 Processamento do farelo de arroz para extração de óleo

Como visto em Terigar et al. (2011), de maneira geral, dois processos principais de extração de óleo de produtos vegetais estão comercialmente disponíveis, dependendo das características da matéria-prima oleaginosa: a extração por prensagem e a extração utilizando-se solventes. Do ponto de vista econômico, a prensagem é um método mais vantajoso quando o teor de óleo é relativamente alto, maior do que 25% em peso e, neste caso, resulta num teor de óleo residual na torta de cerca de 4 a 5%, em peso. Neste caso, se a matéria-prima for de boa qualidade e tratada adequadamente, o óleo produzido é prontamente comestível (OETTERER et al., 2005). Por outro lado, a extração utilizando-se solventes orgânicos é mais adequada para matérias-primas vegetais com baixo teor de óleo, cerca de 15 a 20%, como é o caso do farelo de arroz e da soja (TERIGAR et al., 2011) e, neste caso, o teor de óleo residual na matriz sólida é de aproximadamente 0,5%, segundo Kemper (2005).

De acordo com Wakelyn e Wan (2006), independente do método de extração utilizado, em primeiro lugar, busca-se obter um óleo de boa qualidade e isento de impurezas com alta produtividade e, por consequência, deseja-se que o resíduo oriundo deste processo de extração também seja de alta qualidade para que possa ser incluído na alimentação humana ou animal.

Diversos esforços têm sido realizados nos últimos 50 anos no sentido de avaliar as melhores condições para extração do óleo de farelo de arroz. Inicialmente, o uso do óleo para alimentação era prioridade, porém, recentemente, os estudos têm dado ênfase aos benefícios nutricionais deste óleo (ORTHOEFER, 2005).

Normalmente, de acordo com Orthofer (2005), óleo de farelo de arroz com baixo teor de ácidos graxos livres é extraído utilizando-se hexano como solvente, do farelo de arroz em *pellets* com 6 a 8 mm de diâmetro, ou seja, do farelo estabilizado pelo processo de extrusão. O pré-processamento do farelo através de um extrusor, além de aumentar a estabilidade da matéria-prima, ainda resulta num aumento do fluxo de solvente por esta durante o procedimento de extração.

Na Figura 3.2 é apresentado um fluxograma que ilustra as etapas do

processamento do farelo de arroz até a extração do óleo e o farelo desengordurado resultante.

Figura 3.2. Processamento do arroz em casca a óleo de farelo de arroz e farelo desengordurado (adaptação de ANDERSON, 2005).

O processo de extração do óleo de farelo de arroz inicia-se com a recepção da matéria-prima. Nesta etapa, as operações típicas associadas ao armazenamento incluem o recebimento e amostragem do farelo de arroz, antes do processamento. Em geral, o farelo é seco até cerca de 13% de umidade. Esta padronização é realizada uma vez que alta umidade no processo de extração resulta, tipicamente, em quantidade reduzida de óleo e diminuição do conteúdo proteico. A umidade também é reduzida com a finalidade de minimizar a degradação no armazenamento (ANDERSON, 2005).

Em seguida, o farelo de arroz é submetido a um pré-tratamento que inclui limpeza e tratamento térmico. Na etapa de limpeza, materiais que podem contaminar o produto ou que não possuem grande quantidade de óleo, tais como grãos de arroz, cascas, grãos de arroz quebrados, entre outros, são removidos por meio de peneiras e aspiração. Enquanto alguns contaminantes removidos são tratados como resíduos, outros podem ser utilizados como ingredientes em rações animais (ANDERSON, 2005).

O tratamento térmico, de acordo com Anderson (2005), é utilizado para liberar os lipídeos de outros componentes e facilitar a extração do óleo, tornando-o mais acessível ao contato com o solvente uma vez que este encontra-se fortemente ligado no interior das células. Em adição, o tratamento térmico, na etapa de estabilização, tem a função de promover a inativação das enzimas lipolíticas, as quais causam redução do rendimento de óleo durante o refino. Na sequência, o farelo é seco, novamente, com ar quente e submetido à extrusão para formação dos *pellets* (ORTHOEFER, 2005).

Por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, as células que contêm o óleo serão rompidas, facilitando, principalmente, o acesso ao solvente dentro do equipamento de extração (ANDERSON, 2005).

Após o pré-tratamento, os *pellets* são acondicionados no extrator e o solvente é bombeado para dentro deste, sendo permitido que este percole através do leito de farelo para extração do óleo. Normalmente, é utilizada a extração em contra corrente e duas correntes são resultantes: uma denominada refinado, que é a mistura formada pelo farelo de arroz, solvente, água e óleo residual; e outra corrente, denominada extrato ou miscela, composta por óleo de farelo de arroz e solvente. O solvente precisa, em seguida, ser recuperado para posterior reutilização no processo e para tornar o óleo e o farelo desengordurado próprios para o consumo, etapa conhecida como dessolventização (ORTHOEFER, 2005).

Segundo Hammond et al. (2005), o óleo de farelo de arroz bruto obtido após o processo de dessolventização do extrato passa por uma série de etapas de refino, que visam à remoção de substâncias indesejáveis. No processo de refino químico são realizadas as operações de degomagem, neutralização,

branqueamento e desodorização, sendo necessária a remoção dos ácidos graxos livres e fosfolipídeos, pois estes afetam a estabilidade do produto. Este processo não afeta a composição do óleo em termos de ácidos graxos e acilgliceróis, mas remove pigmentos e pode reduzir o conteúdo de nutrientes que estão em menor quantidade no óleo, tais como os tocoferóis, tocotrienóis, esteróis e o γ -orizanol.

Krishna et al. (2001) estudaram os efeitos das diferentes etapas do processamento de óleo de farelo de arroz para obtenção do óleo refinado quimicamente. Estes autores reportaram redução do conteúdo de γ -orizanol nas etapas de degomagem e deceragem e, principalmente, na etapa de neutralização com álcali. Já as etapas de branqueamento e desodorização não afetaram sensivelmente o conteúdo de γ -orizanol.

Van Hoed et al. (2006) examinaram os efeitos de cada etapa do refino químico do óleo de farelo de arroz e observaram grandes perdas de γ -orizanol e mudanças na composição do fitosterol na etapa de neutralização dos ácidos graxos livres com álcali. Devido à volatilidade elevada de fitoesteróis e tocotrienóis, esses ficaram concentrados no destilado oriundo da desodorização, porém a concentração de γ -orizanol não apresentou diferenças significativas na etapa de desodorização do óleo.

3.3 Extração com solvente

Em 1855, Deiss de Marselha, na França, foi o primeiro a empregar solventes na extração de óleo. O solvente utilizado foi dissulfureto de carbono com a finalidade de dissolver o azeite ainda retido na torta de azeitona. No início dos anos 1920, com a disponibilidade de solventes derivados de petróleo, o alemão Hildebrandt criou a imersão contínua da matéria-prima em extrator contra corrente e o alemão Bollman inventou a percolação em extrator contínuo de dois estágios. As primeiras plantas de extração com solvente em escala contínua foram instaladas na Alemanha no final de 1920 (KEMPER, 2005).

Tendo-se como objetivo a separação do óleo bruto das proteínas e carboidratos que compõem o material oleaginoso, reduzindo-se o teor de óleo

ao valor mais baixo possível, a extração com solvente é uma operação de transferência de massa que envolve as operações de lavagem, difusão e osmose. Basicamente, neste processo, as duas fases, sólida e líquida, que possuem um gradiente de concentração, se enriquecem e empobrecem, continuamente, com os componentes denominados solúveis e extraíveis até que um estado de equilíbrio seja atingido (WILLIAMS, 2005).

Para matérias-primas com conteúdo de óleo em torno de 20%, como é o caso do farelo de arroz, a extração é eficiente quando o teor residual de óleo na matriz sólida, ao deixar o extrator, é de até 0,5%, segundo Kemper (2005).

Os principais constituintes dos óleos vegetais são os triacilgliceróis. Estes ésteres são derivados de glicerol e ácidos graxos alifáticos saturados ou insaturados. Uma vez que a hexana, como é conhecida industrialmente, é uma mistura de isômeros de hexano, derivados do petróleo, que possuem estrutura alifática, este é o solvente mais utilizado para extração de óleos de sementes oleaginosas. Este solvente apresenta vantagens como, por exemplo, ser mais estável, menos corrosivo, extrair maior quantidade de óleo da matriz sólida e melhorar o odor do farelo desengordurado. Porém, nos Estados Unidos, o composto n-hexano é considerado como uma neurotoxina, sendo que este composto está presente na composição da hexana na faixa de 45 a 70%. Além deste fato, a hexana é altamente inflamável, é de origem fóssil e possui alta toxicidade quando inalada, ingerida ou em contato com olhos e pele (JOHNSON e LUSAS, 1983; TIR et al., 2012; HAMMOND et al., 2005; ANDERSON, 2005).

Em função de seu risco potencial para a saúde, grandes esforços tem sido despendidos na pesquisa de solventes alternativos seguros, menos tóxicos e que possam produzir óleo e farelo desengordurado de boa qualidade (TIR et al., 2012).

As propriedades desejáveis em um solvente para extração de óleo de matrizes oleaginosas são inúmeras. Embora alguns autores estabeleçam que o solvente ideal provavelmente não existe, a indústria continua procurando por melhores solventes. Os solventes biorenováveis mais promissores para extração de óleo são solventes polares, os quais são capazes de abrir a parede

das células e, assim, permitir a extração mais completa de seu conteúdo (TIR et al., 2012).

Em linhas gerais, segundo Johnson e Lusas (1983), os solventes devem apresentar alta seletividade a triacilgliceróis deixando no farelo desengordurado fosfolipídeos, ceras e ácidos graxos livres, que diminuem a estabilidade do óleo, facilitando, assim, o processo posterior de refino; possuir baixa inflamabilidade; devem possuir alta estabilidade; é desejável que sejam inertes ao contato com equipamentos; devem apresentar alta pureza para uniformizar as características operacionais; apresentar grande oferta a baixos preços; e, por fim, devem apresentar alta solubilidade à elevada temperatura e baixa solubilidade a temperatura ambiente, possibilitando a separação das fases oleosa e solvente sem a necessidade de aplicar a operação de evaporação ou destilação.

Álcoois de cadeia curta possuem a característica de miscibilidade parcial com óleos à temperatura ambiente, o que possibilitaria uma recuperação parcial do solvente somente com o abaixamento da temperatura da solução solvente-óleo, de acordo com Johnson e Lusas (1983). Etanol e isopropanol, especialmente, têm sido propostos como solventes alternativos de extração devido, também, à sua maior segurança, segundo Tir et al. (2012).

De acordo com Nagendra Prasad et al. (2011), os solventes alcoólicos, em função de sua maior polaridade, são capazes de extrair maiores quantidades de compostos que não são acilgliceróis, ou seja, geralmente, o óleo extraído com esses solventes apresenta maior quantidade de fosfolipídeos e material insaponificável em sua composição.

Estudos empregando etanol como solvente na extração de óleos vegetais são consideravelmente antigos. É reportado que, na década de 30, foram realizadas extrações de óleo de soja em escala industrial utilizando-se etanol (SATO e ITO, 1932). Em função do alto custo do etanol em comparação ao hexano, esta produção foi descontinuada. A partir da década de 50 surgiram mais estudos com emprego do etanol (MAGNE e SKAU, 1953; RAO et al., 1955; RAO e ARNOLD, 1956a; RAO e ARNOLD, 1956b; RAO e ARNOLD,

1958; HRON e KOLTUN, 1984; REGITANO-D'ARCE, 1985; REGITANO-D'ARCE, 1991; SILVA e TURATTI, 1991; ABRAHAM et al., 1993).

Os estudos de extração sólido-líquido realizados com etanol apresentam, de maneira geral, uma maior extração de açúcares, fosfolipídeos, pigmentos e ceras além da obtenção de um farelo de melhor qualidade organoléptica e nutricional em relação ao obtido com hexano (BECKEL et al., 1948; FONSECA e REGITANO-D'ARCE, 1993; REGITANO-D'ARCE et al., 1994; JOHNSON e LUSAS, 1983; SILVA e TURATTI, 1991).

Regitano-d'Arce (1985, 1991) realizou extenso estudo acerca da viabilidade da aplicação do etanol para a extração do óleo de semente de girassol. A autora avaliou a influência da hidratação do solvente e da granulometria da matéria-prima na velocidade de extração do óleo. Abordou-se, também, aspectos como a extração de ácido clorogênico e matéria insaponificável. Observou-se que a capacidade de extração do ácido clorogênico aumentou com o aumento da hidratação do solvente enquanto a fase rica em solvente, resultante do abaixamento da temperatura, foi enriquecida em tocoferóis.

O emprego do etanol torna-se interessante, também, uma vez que este solvente apresenta grande disponibilidade a baixo custo no Brasil. Na década de 80, quando o Brasil aumentou substancialmente sua produção de etanol para fins automotivos, o uso do álcool etílico, em substituição ao hexano, para extração do óleo de soja foi cogitado. Apesar do panorama atrativo a extração alcoólica de óleos vegetais não se tornou uma realidade no Brasil (RITTNER, 1992). Rittner (1992) realizou um estudo minucioso dos problemas operacionais acerca da substituição do hexano pelo etanol para extração de óleos vegetais. De maneira geral, o autor concluiu que a substituição é perfeitamente possível, devendo ser ou não adotada com base na análise econômica do processo.

Com relação ao isopropanol, estudos mostram testes comparativos entre hexano e isopropanol na extração do óleo de farelo de arroz (PROCTOR e BOWEN, 1996; HU et al., 1996). Em linhas gerais, os solventes mostraram capacidade similar de extração de óleo e de γ -orizanol comparando-se os

resultados obtidos para hexano e isopropanol, e uma maior capacidade de extração de vitamina E para este último tipo de solvente (HU et al., 1996). A maior capacidade de extração de vitaminas apresentada pelo isopropanol pode ser responsável pelo maior estabilidade oxidativa do óleo obtido por esta via (PROCTOR e BOWEN, 1996).

Chen e Bergman (2005) monitoraram a extração de componentes minoritários do óleo de farelo de arroz, tocoferóis, tocotrienóis e γ -orizanol, utilizando hexano como solvente e, também, uma mistura de isopropanol:hexano (1:1, em volume). Os autores observaram um expressivo aumento do nível de compostos minoritários no óleo bruto extraído quando se utilizava o álcool.

Numerosos estudos têm sido realizados utilizando etanol e isopropanol (WAN e WAKELYN, 1997; SAXENA et al., 2011; RUSSIN et al., 2011). Alguns autores sugerem que o isopropanol é melhor solvente do que o etanol, em razão do óleo extraído ser significativamente mais estável à oxidação induzida pela temperatura.

O calor de vaporização do etanol (em calorias por grama) é duas vezes e meia maior do que o do hexano e, aproximadamente, 20% maior do que o calor de vaporização do isopropanol (WAN e WAKELYN, 1997; RUSSIN et al., 2011; SETH et al., 2010). O calor de vaporização impactará na etapa de recuperação do solvente, ou seja, maior quantidade de energia terá que ser cedida para separar etanol do óleo do que para separar o solvente hexano do óleo. De acordo com Rao et al. (1955) e Rao e Arnold (1957) o etanol e o isopropanol, respectivamente, apresentam miscibilidade parcial com óleos vegetais enquanto o hexano apresenta miscibilidade total, em temperatura ambiente. Desta forma, uma vez que os álcoois de cadeia curta possuem a característica de serem pouco solúveis no óleo à temperatura ambiente, característica que leva a formação de duas fases líquidas parcialmente miscíveis, parte do solvente presente na mistura óleo + álcool pode ser recuperada através de um processo de diminuição de temperatura e, na etapa de dessolventização, menor quantidade de solvente deverá ser separada

termicamente do extrato, diminuindo, assim, o gasto energético (OLIVEIRA et al., 2012a).

3.4 Particularidades da fração proteica do farelo de arroz

Proteínas vegetais são consideradas, econômica e nutricionalmente, ingredientes de boa qualidade para atender a exigência cada vez maior da população mundial. Segundo a FAO (2008), as proteínas oriundas de fontes animais estão ficando muito além do alcance econômico da população de baixa renda. Essa situação exige a máxima utilização de cereais e seus subprodutos como ingredientes de boa qualidade, especialmente as proteínas (KHAN et al., 2011).

O cultivo e beneficiamento do arroz em larga escala geram, conseqüentemente, a produção de uma grande quantidade de farelo de arroz. O farelo é constituído de mais proteína do que qualquer outra parte do grão de arroz e poderia ser mais bem utilizado como fonte de proteína e gordura para alimentação humana (YADAV et al., 2010). Segundo Prakash (1996), o farelo de arroz pode conter em média, 15% de proteína, 12% de cinzas e 8% de fibras, em base seca, sendo este material perfeitamente adequado para ser utilizado em produtos de panificação, cereais matinais e outros, no sentido de aumentar seu valor nutricional. O farelo de arroz é também considerado, de acordo com Yadav et al. (2010), como fonte hipoalergênica de proteínas e fibra dietária. Por ser uma fonte de proteína hipoalergênica, o farelo de arroz pode ser utilizado adequadamente como ingrediente em formulações de alimentos infantis, acrescentando, assim, variedade em dietas restritas de crianças que possuem alergia à alguns alimentos (WANG et al., 1999; TANG et al., 2003).

De acordo com Tang et al. (2003), a fração proteica do farelo de arroz está ganhando interesse na indústria de alimentos em razão de seu valor nutricional único e propriedades nutracêuticas. Segundo Wang et al. (1999), a proteína do farelo de arroz é constituída de quantidade de lisina maior do que o endosperma do arroz ou qualquer outro cereal proteico e sua digestibilidade é

maior do que 90%. Em adição, segundo Tang et al. (2003) e Xia et al. (2012), a proteína do farelo de arroz é reportada por possuir propriedades anticâncer.

De fato, a aceitação e correta utilização de um ingrediente proteico não se deve apenas às suas qualidades nutricionais, o conhecimento de suas propriedades funcionais é necessário para a aplicação deste ingrediente em alimentos (TANG et al., 2003).

As propriedades funcionais das proteínas são determinadas por diversas propriedades estruturais e físico-químicas que afetam diretamente o comportamento destas, influenciando significativamente os atributos sensoriais e, assim, a qualidade dos produtos finais (KINSELLA, 1976; HUI, 2006). Condições do meio de processamento como pH e presença de sais, e as operações de aquecimento e mistura durante o processamento, por exemplo, afetam as propriedades funcionais das proteínas, de acordo com Hui (2006).

O tratamento térmico realizado durante a extração do óleo pode ocasionar a desnaturação da proteína do farelo de arroz, o que pode levar ao aumento da hidrofobicidade e afetar as propriedades funcionais. Informações sobre tamanho molecular, hidrofobicidade, solubilidade de nitrogênio, e propriedades térmicas e funcionais do farelo de arroz desengordurado e estabilizado termicamente não estão facilmente disponíveis na literatura (TANG et al., 2003).

A necessidade por proteínas com propriedades funcionais específicas é devida a crescente demanda na sua utilização como ingrediente em formulações. Dentre as propriedades funcionais, a solubilidade proteica é um importante pré-requisito na avaliação destas devido a sua influência sobre as demais funcionalidades das proteínas como emulsificação, gelificação e formação de espuma, e, assim, tornando-se um bom indicador da potencial aplicação destas proteínas (KINSELLA, 1976; VOJDANI, 1996, TANG et al., 2003).

Segundo Damodaran (1996), a diminuição do valor da solubilidade é causada por ligações entre proteínas, através de interações hidrofóbicas, enquanto que o aumento da solubilidade proteica é dado por ligações entre a proteína e a água presente no solvente, através de ligações iônicas. A

presença de solventes orgânicos na solução pode, também, afetar o comportamento das proteínas à medida que, em função de sua polaridade, aumentam a solubilidade proteica com a diminuição da força de atração entre as moléculas (VOJDANI, 1996).

Embora o potencial nutricional e farmacêutico do farelo de arroz tenha sido reconhecido, concentrados e isolados proteicos de farelo de arroz não são comercialmente disponíveis. Esta falta de disponibilidade pode ser devida à vários fatores. Primeiramente, as proteínas do farelo de arroz possuem uma natureza complexa, contendo 37% de albumina, 36% de globulina, 22% de glutelina e 5% de prolamina, segundo Betschart et al. (1977) e Xia et al. (2012). A solubilidade da fração proteica do farelo de arroz é baixa em função de forte agregação e/ou ligações dissulfeto entre as proteínas (HAMADA, 1997; XIA et al. 2012). Ainda, o farelo de arroz contém grande quantidade de fitatos (1,7%) e fibras (12%), componentes que podem se ligar com as proteínas, fazendo com que seja muito difícil a separação destas de outros componentes (JULIANO, 1985).

Adicionalmente, a estabilização do farelo com o uso do calor, geralmente leva à desnaturação proteica e aumenta interações entre proteínas e carboidratos ou outros componentes, fazendo com que a proteína fique menos disponível e, assim, dificultando ainda mais a extração desta, acompanhado por uma diminuição na pureza devido à precipitação de componentes não proteicos juntamente com as proteínas (XIA et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

- Farelo de arroz em *pellets* (Irgovel/Nutracea),
- Farelo de arroz integral, antes da *pelletização* (Irgovel/Nutracea),
- Farelo de arroz em *pellets*, desengordurado, antes da dessolventização (Irgovel/Nutracea),
- Farelo de arroz em *pellets*, desengordurado, após a dessolventização (Irgovel/Nutracea),
- Óleo de farelo de arroz bruto e degomado (Irgovel/Nutracea),
- Etanol absoluto (Merck, min. 99,8%),
- Etanol hidratado (Ecibra, min. 95%),
- 2-Propanol absoluto (Merck, min. 99,5%),
- n-Hexano (Merck),
- Hidróxido de Sódio (Merck),
- Solução Karl Fischer isenta de piridina (Sigma-Aldrich),
- Clorofórmio (Synth),
- Metanol (Merck),
- Éter etílico (Synth),
- Ácido Clorídrico (Qhemis),
- Hexanol (Merck),
- Cloreto de Sódio (Qhemis),
- n-Heptano (Tedia),
- γ -Orizanol (Tsuno Rice Fine Chemicals),
- EDTA (Leco),
- Com aid (Leco),
- Sulfato de sódio (Synth),
- Reagente de esterificação BF_3 (Merck),
- Mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco),

- Padrão interno metiltridecanoato (Sigma-Aldrich),
- Tetrahidrofurano (Merck),
- Fósforo padrão para ICP-OES (TraceCert Ultra, Sigma-Aldrich).

4.1.2 Equipamentos

- Células de equilíbrio em vidro pyrex (FGG),
- Extrator em aço inoxidável (Marconi, modelo MA-483/EC2),
- Banho termo estático digital (Marconi, modelo MA184),
- Estufa de vácuo (Tecnal, modelo TE395),
- Estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, modelo N035/3),
- Bomba de vácuo (Tecnal, modelo TE058),
- Balança analítica eletrônica (0,0001 g) (Adam, modelo PW254),
- Balança semi-analítica (Adam, modelo PGW1502i),
- Agitador magnético (IKA, modelo RH basic 2),
- Cromatógrafo Gasoso com injetor automático (Shimadzu, modelo GC2010),
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Shimadzu, modelo LC-20A)
- Rotaevaporador (Tecnal, modelo TE211),
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino),
- Titulador potenciométrico automático (Metrohm, modelo 848 Titrino Plus),
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 775),
- Centrífuga de bancada com sistema de refrigeração (ThermoElectron, modelo CR3i *multifunction*),
- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco, modelo FP-528),
- Espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, modelo UV 1650PC, Japão),
- Deionizador de água (Millipore, modelo Direct-Q 3),
- pHmetro (Digimed, modelo DME-CV2),
- Tacômetro digital (Icel, modelo TC-5010),

- Sistema de extração de gordura a alta temperatura (Ankom, modelo XT10),
- Calorímetro diferencial de varredura (TA Instruments, modelo DSC TA 2010),
- Digestor por microondas (CEM, modelo MARS 5),
- Espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, modelo OPTIMA 5300 DV).

4.1.3 Diversos

- Vidros de amostra,
- Gases especiais para cromatografia gasosa (ar sintético, hélio, hidrogênio) e para determinação de nitrogênio pelo método de combustão (ar comprimido, hélio, oxigênio) (Linde),
- *Vials* para cromatografia gasosa e líquida,
- Vidrarias em geral (béqueres, erlenmeyers, placas de Petri, balões volumétricos calibrados, tubos de polipropileno para centrifugação, etc.),
- Termômetros calibrados,
- Seringas com agulhas para amostragem,
- Papel filtro nº 1 (Whatman),
- Papel filtro XT4 (Ankom),
- Folhas e cápsulas de estanho (Leco),
- Cápsulas de alumínio para análise térmica (Waters),
- Filtros para HPSEC (Millex), etc.

4.2 Métodos

A Tabela 4.1 apresenta, de forma geral, as atividades experimentais realizadas durante a execução do projeto de mestrado em termos de caracterização da matéria-prima, condições para realização dos experimentos de extração e caracterização das fases extrato e refinado.

Tabela 4.1. Condições para realização dos experimentos e caracterização da matéria-prima e fases extrato e refinado.

Matéria-Prima:	Extração de óleo de farelo de arroz		Caracterização:
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			Água Solvente Proteína Óleo
Caracterização: Umidade Óleo Proteína Solubilidade proteica Fibras Cinzas Carboidratos Ácidos graxos livres γ-Orizanol Composição em ácidos graxos	Extração sólido-líquido na condição de equilíbrio (etanol ou isopropanol em grau absoluto ou azeotrópico como solventes, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C)	Fase Extrato	
		Fase Refinado	Solvente Proteína Solubilidade proteica
			Água Solvente Proteína Óleo
			Ácidos graxos livres γ-Orizanol Composição em ácidos graxos Composição em acilgliceróis Fósforo
	Extração em corrente cruzada em 2 estágios (etanol ou isopropanol em grau absoluto ou azeotrópico como solventes, nas temperaturas de 60 e 80 °C)	Fase Extrato (E1 e E2)	
		Fase Refinado (R1 e R2)	Solvente Proteína Solubilidade proteica Óleo residual DSC

4.2.1 Caracterização da matéria-prima, farelo de arroz em *pellets*

A matéria-prima foi caracterizada em termos de umidade (Ac 2-41, AOCS, 1998), teor de lipídeos por Soxhlet (Am 2-93, AOCS, 1998), teor de nitrogênio total (Ba 4f-00, AOCS, 1998), cinzas (AOAC, 2007), fibras (VAN SOEST et al., 1991) e índice de solubilidade de nitrogênio (MORR et al., 1985). Para conversão do teor de nitrogênio total em proteína, este foi multiplicado pelo fator 6,25 (AOAC, 2007).

O óleo de farelo de arroz, extraído da matéria-prima a frio pelo método sugerido por Bligh e Dyer (1959) e, em seguida, submetido à hidrólise e esterificação, foi analisado em termos da composição em ácidos graxos. O óleo foi, também, submetido à análise de concentração de ácidos graxos livres e concentração de γ -orizanol, segundo as metodologias descritas a seguir.

4.2.1.1 Composição em ácidos graxos

A análise do perfil de ácidos graxos presentes no óleo de farelo de arroz foi realizada através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com os métodos oficiais Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando-se como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBON et al., 2008).

Um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2010 AF (Japão), com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão) e detector de ionização de chama foi utilizado nas seguintes condições experimentais: coluna capilar altamente polar de bis-cianopropil polisiloxano 0,20 μ m, 100 m x 0,25 mm i.d. (SP – 2560, Supelco, EUA), hélio como gás de arraste (com velocidade linear de 19,5 cm/seg); temperatura do injetor de 250 °C, temperatura da coluna de 140 °C (durante 5 minutos), de 140 a 240 °C (a uma taxa de 4 °C/min), 240 °C (durante 15 minutos); temperatura do detector de 260 °C e volume de injeção de 1,0 μ L; *split* 100:1. Os ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos adquiridos da Supelco (EUA). A quantificação foi realizada com base nas relações de área de cada ácido graxo com a área do

padrão interno, utilizando os fatores de correção de resposta do detector de ionização de chama e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.2.1.2 Determinação da concentração de ácidos graxos livres no óleo de farelo de arroz

A acidez livre foi determinada utilizando-se a massa molar média dos ácidos graxos livres, calculada com base na análise cromatográfica (vide item 4.2.1.1). A titulação foi realizada com hidróxido de sódio (NaOH) pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979) modificado, utilizando um titulador potenciométrico automático.

Em um béquer de 100 mL pesou-se uma massa em torno de 2 g de óleo, obtido dos *pellets* de arroz através da metodologia sugerida por Bligh e Dyer (1959). Dissolveu-se a amostra em aproximadamente 60 mL de solvente (1:1 em volume de álcool etílico 95% e éter etílico). A amostra foi titulada potenciometricamente com solução padronizada de NaOH (de valor nominal 0,01 N), sendo anotado o volume gasto de titulante.

A porcentagem de acidez livre das amostras foi calculada conforme a Equação 4.1.

$$AGL (\%) = (MM \times N_{NaOH} \times V) / (M \times 10) \quad (4.1)$$

Na qual MM é a massa molar média dos ácidos graxos livres (g/mol); N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH (eq-g/L); V é o volume de NaOH gasto na titulação (mL); e M é a massa de amostra (g).

4.2.1.3 Quantificação de γ -orizanol

O γ -orizanol no óleo de farelo de arroz foi quantificado por espectroscopia na região do ultravioleta como sugerido por Seetharamaiah e

Prabhakar (1986), utilizando γ -orizanol (Tsuno Rice Fine Chemicals) como padrão e n-heptano para espectrofotometria como solvente.

Primeiramente realizou-se uma varredura da solução de γ -orizanol em heptano em toda a faixa do espectro UV-Visível para se conhecer o comprimento de onda característico no qual ocorre a máxima absorção. No caso específico do solvente n-heptano, este comprimento de onda é $314,6 \pm 2$ nm, como citado por Tsuno Rice Fine Chemicals (1995). Uma curva de calibração (do tipo $y=a*x$, em que y é a absorbância, x é a concentração em $\mu\text{g/mL}$ e a é o coeficiente angular da reta) foi construída com soluções de concentrações exatamente conhecidas de γ -orizanol em heptano no comprimento de onda de máxima absorção.

A determinação de γ -orizanol nas amostras foi realizada pesando-se aproximadamente 0,01g desta em balões volumétricos de 10 mL e diluindo-se com n-heptano até atingir o menisco. Posteriormente, a solução foi transferida para cubetas de 1 cm de caminho ótico, sendo a leitura da absorbância realizada a $314,6 \pm 2$ nm contra o branco.

A concentração de γ -orizanol expressa em % é dada pela Equação 4.2.

$$\gamma - \text{Orizanol (\%)} = \text{Abs}/10000 \times V/(a \times M) \quad (4.2)$$

Na qual M é a massa da amostra (g); Abs é a absorbância da amostra; V é o volume do balão volumétrico (mL); e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

4.2.1.4 Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)

O índice de solubilidade de nitrogênio foi determinado de acordo com Morr et al. (1985) e correspondeu a relação entre o conteúdo de nitrogênio dissolvido e o seu conteúdo na amostra inicial. Cerca de 1,0 g de farelo de arroz em *pellets*, previamente seco a 60 °C durante 24 horas e triturado, foi disperso em 50 g de NaCl 0,1 M. As dispersões foram ajustadas aos pHs 2,0;

4,0; 4,5; 5,0; 7,0 e 9,0 para o caso do farelo de arroz em *pellets* e sem passar pela extração, com HCl 0,1 N e/ou NaOH 0,1 N, e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador magnético, por 2 horas. Nestes experimentos foram utilizadas células de equilíbrio de vidro pyrex que possibilitam o controle da temperatura, mantida a $25,0 \pm 0,1$ °C ao longo de todo o período de agitação.

Em seguida, as dispersões foram transferidas para tubos de centrífuga com controle de temperatura e centrifugadas a 5.000 g por 30 minutos, a temperatura de 4 °C. Após este procedimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo nº 1 (Whatman). Alíquotas do material filtrado foram tomadas para determinação do teor de nitrogênio pelo método de combustão (Ba 4f-00, AOCS, 1998). O índice de solubilidade de nitrogênio foi calculado de acordo com a Equação 4.3.

$$ISN (\%) = ((C_f \times M_{NaCl})) / ((M_a \times C_a)) \times 100 \quad (4.3)$$

Na qual C_f é a porcentagem mássica de nitrogênio no filtrado (%); M_{NaCl} é a massa de NaCl 0,1 M (g); M_a é a massa de amostra (g); e C_a é a porcentagem mássica de nitrogênio na amostra (%).

4.2.2 Determinação experimental de dados de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio utilizando solventes alcoólicos

Para a execução dos experimentos de extração de óleo de farelo de arroz foi utilizado um extrator construído em aço inoxidável. Esquema deste extrator, bem como foto do equipamento existente no Laboratório de Engenharia de Separações, estão apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2a. O tampo do equipamento é dotado de manômetro, válvula de escape (sistema de segurança) e rotor. O extrator é vedado hermeticamente, evitando perdas de massa por evaporação. Os controles da temperatura e da velocidade de agitação são realizados por controladores próprios do equipamento. Os sistemas sólido-líquido foram obtidos adicionando-se massa conhecida de farelo de arroz em *pellets*, acondicionada em cesto de aço inox, resistente ao

ataque pelo solvente orgânico e temperatura, e permeável ao solvente e ao extrato (Figura 4.2b), contactando-a com massa conhecida de solvente alcoólico, etanol ou isopropanol em grau absoluto ou azeotrópico, mantendo a proporção farelo:solvente em 1:3. As quantidades pré-estipuladas de farelo de arroz e solvente foram pesadas no suporte de aço inox e em béquer, respectivamente, por diferença, e transferidas para o extrator. O extrator foi submetido à agitação constante de 175 rpm até a temperatura atingir o valor desejado (50, 60, 70 e 80 °C) e mantido sob esta velocidade constante de agitação por mais uma hora.

Após este tratamento, amostras da fase extrato foram retiradas pela válvula localizada na parte inferior do vaso e submetidas às análises de teor de água (vide item 4.2.4.1), concentração de solvente (vide item 4.2.4.2) e teor de proteínas (vide item 4.2.4.3). A fase refinado foi submetida à pesagem, em balança semi-analítica para determinação do teor de solução aderida às fibras (índice de retenção) e, também, submetida às análises de concentração de solvente (vide item 4.2.4.2), teor de nitrogênio (vide item 4.2.5.1) para o cálculo da quantidade de proteínas e índice de solubilidade de nitrogênio (vide item 4.2.1.4).

Figura 4.1. Esquema do extrator utilizado para obtenção dos dados de extração sólido-líquido.

(a)

(b)

Figura 4.2. (a) Extrator confeccionado em aço inox. (b) Cesto utilizado para acondicionamento do farelo.

4.2.3 Experimentos de extração de óleo de farelo de arroz em configuração corrente cruzada

O procedimento descrito neste item foi realizado para as temperaturas de processo de 60 e 80 °C, utilizando os solventes etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico. Foram realizadas duas extrações consecutivas, sob as mesmas condições de temperatura, razão farelo:solvente e agitação, a partir de um mesmo farelo, conforme o esquema apresentado na Figura 4.3. Cada etapa de extração do processo sequencial foi realizada conforme descrito no item 4.2.2.

A fase extrato proveniente do primeiro experimento foi submetida às análises de teor de solvente, água, acidez, γ -orizanol, proteínas, composição em ácidos graxos, determinação de fósforo e composição em acilgliceróis. Já a fase refinado foi pesada e mantida em descanso a temperatura ambiente até o

total resfriamento do equipamento. Parte deste refinado, proveniente da extração 1, foi retirado e analisado quanto à concentração de solvente, nitrogênio, índice de solubilidade de nitrogênio e calorimetria diferencial de varredura.

Após o extrator atingir a temperatura ambiente, a fase refinado, proveniente da extração 1, foi pesada e recolocada no mesmo. Procedeu-se uma nova extração repetindo-se o procedimento descrito no item 4.2.2. As fases refinado e extrato resultantes da segunda extração foram submetidas às mesmas análises supramencionadas, as quais estão descritas a seguir.

Figura 4.3. Esquema de extração sólido-líquido em configuração corrente cruzada.

4.2.4 Análises da fase extrato

4.2.4.1 Determinação da concentração de água

A concentração de água nos solventes alcoólicos e nos extratos obtidos dos experimentos foi determinada pelo método oficial de titulação Karl Fischer Ca 2e-84 (AOCS, 1998). Amostras de 0,01 a 1,0 g foram tituladas com solução de Karl Fischer (KF) utilizando-se como solvente metanol/clorofórmio na proporção 4:1, em volume. O título do reagente KF utilizado foi determinado no início de cada titulação e a porcentagem mássica de água nas amostras, fornecida automaticamente pelo aparelho, foi calculada através da Equação 4.4.

$$\text{Água (\%)} = (V_{KF} \times \text{Título}_{KF}) / M \times 100 \quad (4.4)$$

Na qual V_{KF} é o volume de solução de KF gasto na titulação (mL); e M é a massa de amostra (g).

4.2.4.2 Determinação da concentração de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)

A concentração de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) foi determinada por evaporação. Cerca de 1,0 g da fase extrato foi pesada em placa de Petri, em quintuplicata, e levada à estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C durante 24 horas. Este período foi pré-determinado através de pesagens consecutivas até obtenção de peso constante. A porcentagem de solvente na fase extrato é dada pela expressão 4.5, mostrada a seguir.

$$\text{Solvente (\%)} = \frac{(\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}) \times 100}{\text{Massa Inicial}} \quad (4.5)$$

4.2.4.3 Determinação do teor de proteína

Esta determinação foi realizada a partir da quantificação do teor de nitrogênio presente nas amostras de acordo com o método oficial AOCS Ba 4f-00 (1998), utilizando-se o determinador de proteína Leco (modelo FP-528), calibrado com 150 mg de padrão EDTA (Leco).

Amostras da fase extrato foram pesadas em placas de Petri e levadas para secagem em estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C durante 24 horas. Este período foi previamente determinado para que o solvente fosse totalmente evaporado, o que foi garantido através de pesagens consecutivas até obtenção de peso constante.

Com auxílio de uma espátula, a camada sólida de óleo de farelo de arroz extraído que ficou aderido à placa de Petri após a secagem foi raspada e homogeneizada. Cerca de 150 mg de amostra foram pesadas em folhas de estanho próprias para análise. Em seguida, adicionou-se um reagente sólido inerte (*Com aid*, Leco) cuja função é absorver a fase líquida, evitando que o óleo escorresse pela parede da folha.

Procedeu-se a análise das amostras no equipamento, em quintuplicata, e obteve-se o teor de nitrogênio presente. A quantidade de proteína foi determinada multiplicando-se o teor de nitrogênio pelo fator 6,25 (AOAC, 2007).

4.2.4.4 Determinação da concentração de óleo

Tendo sido determinadas as concentrações de solvente (item 4.2.4.2) e proteína (item 4.2.4.3) na fase extrato, determinou-se a concentração de óleo por diferença, de acordo com a Equação 4.6.

$$\text{Óleo (\%)} = 100 - [\text{Solvente (\%)} + \text{Proteína (\%)}] \quad (4.6)$$

4.2.4.5 Determinação da concentração de γ -orizanol

A quantificação de γ -orizanol foi realizada apenas para as amostras provenientes do processo de extração em conformação de corrente cruzada (item 4.2.3). Esta determinação foi realizada conforme previamente descrito no item 4.2.1.3.

4.2.4.6 Determinação de acilgliceróis e ácidos graxos livres por cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho

Análises cromatográficas, em cromatógrafo líquido de alta eficiência pelo método de exclusão de tamanho (HPSEC), foram realizadas no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio da FEA-UNICAMP para a quantificação de tri, di, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres (AGL) nas amostras oriundas do processo de extração em configuração de corrente cruzada e, também, em amostras de óleo de farelo de arroz bruto e degomado. Os óleos bruto e degomado foram doados pela Irgovel/Nutracea, sendo obtidos industrialmente por extração com hexana.

Para esta determinação utilizou-se a metodologia proposta por Schoenfelder (2003) e modificada por Telma P. V. B. Dias, no desenvolvimento de sua tese de doutorado desenvolvida no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio da FEA-UNICAMP, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles. Foram utilizadas três colunas Phenogel (Phenomenex, EUA) 5 µm, de 50 Å, 100 Å e 500 Å, de 300 x 7,8 mm. O detector utilizado foi o de índice de refração e a fase móvel, tetrahidrofurano (THF) com um fluxo de 1 mL/min a 40° C. O preparo de amostras consistiu em diluir 25 mg desta em THF, utilizando balões volumétricos de 5 mL. A amostra diluída foi filtrada em *vials* de 1,5 mL.

As concentrações mássicas de cada componente nas amostras foram obtidas dividindo-se as áreas de cada pico do cromatograma pela soma total das áreas dos picos de todos os componentes.

4.2.4.7 Determinação da concentração de fósforo

A análise da concentração de fósforo foi realizada por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) de acordo com o método Ca 20-99 (AOCS, 1998) no Laboratório Exata (Jataí, Goiás). Esta análise foi realizada para as amostras da fase extrato oriundas do processo de

extração em configuração de corrente cruzada e para as amostras de óleo de farelo de arroz bruto e degomado obtidas de extração industrial com hexano.

Primeiramente, foi construída uma curva de calibração utilizando-se o padrão de fósforo TraceCert 10000 mg/L.

Para as amostras, previamente homogeneizadas, foram pesadas, aproximadamente, 250 mg destas diretamente em tubo de digestão por microondas de 55 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado em cada tubo e procedeu-se a digestão conforme o protocolo da CEM (EUA) para óleos. O tempo de digestão foi de 10 minutos a uma potência de 800 W.

Após o processo de digestão, o material digerido foi quantitativamente transferido para um balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água deionizada. As condições de operação do espectrômetro foram: potência do plasma de 1400 W, vazão do plasma de 15 L/min, vazão do gás auxiliar de 0,2 L/min, vazão do nebulizador de 0,7 L/min, vista axial e ítrio como padrão interno.

De acordo com o método oficial Ca 12-55 (AOCS, 1998), a quantidade de fósforo medida foi transformada em equivalentes de fosfolípidos multiplicando-se o resultado em fósforo pelo fator de conversão 30.

4.2.4.8 Composição em ácidos graxos

Os óleos de farelo de arroz resultantes da primeira extração dos experimentos em configuração corrente cruzada foram submetidos a análise de composição em ácidos graxos. Esta análise foi conduzida através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos de acordo com os métodos oficiais Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando-se como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBO et al., 2008), conforme procedimento descrito no item 4.2.1.1.

Para concentração do óleo, os extratos foram submetidos a evaporação do solvente em um rotaevaporador, sob vácuo de 600 mmHg, na temperatura

de 50 °C. Foram realizadas pesagens consecutivas até obtenção de peso constante.

4.2.4.9 Cálculo de índice de iodo via cromatografia gasosa

O cálculo do índice de iodo foi realizado através do método oficial Cd 1c-85(97) da AOCS (1998).

4.2.5 Análises da fase refinado

4.2.5.1 Determinação do conteúdo de proteína

O conteúdo de proteína foi determinado por meio da quantificação do teor de nitrogênio presente nas amostras através do método oficial AOCS Ba 4f-00 (1998), utilizando-se o determinador de proteína Leco (modelo FP-528), calibrado com com 150 mg de padrão EDTA (Leco).

Amostras da fase refinado foram pesadas em placas de Petri e levadas para secagem em estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C durante 24 horas. Este período foi previamente determinado para que o solvente fosse totalmente evaporado, o que foi garantido através de pesagens consecutivas até obtenção de peso constante.

A fase refinado seca foi triturada utilizando-se um liquidificador profissional (Skymesen, Modelo LI-Cocktail) para obtenção de um pó fino. Após este procedimento foram realizadas pesagens de aproximadamente 150 mg deste pó em folhas de estanho próprias para análise.

A quantidade de proteína foi determinada multiplicando-se o teor de nitrogênio pelo fator 6,25 (AOAC, 2007). A análise foi realizada em quintuplicata.

4.2.5.2 Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)

As fases refinado obtidas dos experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio e na configuração corrente cruzada, após a secagem, foram trituradas e caracterizadas em relação à solubilidade de nitrogênio pelo método de Morr et al. (1985) com modificações, conforme procedimento descrito no item 4.2.1.4, porém utilizando-se somente o pH igual a 9,0.

4.2.5.3 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) da fase refinado

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada para amostras das fases refinado obtidas dos experimentos de extração na configuração de corrente cruzada e para a amostra de farelo de arroz pelletizado.

As análises de propriedades térmicas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA/USP. Pesaram-se, aproximadamente, 9 mg de água e 3 mg do refinado previamente seco (60 °C por 24 horas) e triturado, em balança de precisão (Scientech, SA210) nas cápsulas de alumínio. As cápsulas foram seladas hermeticamente e mantidas durante 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 ± 2 °C. Seguido ao período de condicionamento, procedeu-se a análise das amostras no equipamento DSC TA2010 (TA Instruments). Aqueceu-se de 0 a 100 °C com rampa de temperatura de 10 °C/min. Uma cápsula vazia foi usada como referência e índio (TA Instruments) utilizado como padrão para calibrar o equipamento. A entalpia de desnaturação (ΔH) e a temperatura de desnaturação (T_d) foram calculadas utilizando-se o software Universal Analyse V.3.9A (TA Instruments). Após as determinações, as cápsulas foram perfuradas e colocadas em estufa a 105 °C por 24 horas (AOAC, 2007), para completa secagem e determinação da umidade.

4.2.5.4 Determinação da concentração de óleo residual

O teor de óleo de farelo de arroz residual nos refinados resultantes da segunda extração em configuração corrente cruzada foi determinado utilizando-se um sistema de extração com solvente à alta temperatura (método Am 5-04, AOCS, 1998). Pesaram-se cerca de 1,5 g de amostra em papel de filtro próprio para extração e selou-se de modo a acondicionar a amostra. Estas foram secas em secador próprio durante 3 horas e, após, acondicionadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Em seguida, estas cápsulas foram pesadas novamente e colocadas dentro do extrator. Utilizou-se hexano como solvente de extração e temperatura de 90 °C durante uma hora.

Após a extração, as amostras foram secas durante 30 minutos, acomodadas no dessecador e novamente pesadas.

A concentração de óleo residual nas amostras foi calculada a partir da Equação 4.7.

$$\text{Óleo Residual (\%)} = \frac{(\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}) \times 100}{\text{Massa Inicial}} \quad (4.7)$$

4.2.6 Cálculos de balanço de massa para estimativa da composição

As estimativas das composições das fases refinado e massas das fases extrato foram realizadas conforme sugerido por Marcilla et al. (1995) e testado para sistemas de extração sólido-líquido por Rodrigues e Oliveira (2010), Rodrigues et al. (2010) e Sawada (2012).

No processo de extração sólido-líquido, o farelo de arroz, sólido que contém os sólidos solúveis, foi colocado em contato com o solvente (etanol ou isopropanol, com ou sem hidratação) e, após o período de extração, este contato resultou em duas fases distintas: uma denominada extrato e outra refinado.

O extrato caracteriza-se pela fase líquida, rica em solvente que está enriquecida dos compostos de interesse, e o refinado possui todos os sólidos

que são insolúveis no solvente alcoólico, mas, ainda assim, agregado de uma fração do extrato que fica retida na matéria sólida.

Para os experimentos de extração na condição de equilíbrio, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema (MARCILLA et al., 1995):

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FR} w_i^{FR} + M^{FE} w_i^{FE} \quad (4.8)$$

na qual, M^{PM} é a massa da mistura inicial ou ponto de mistura, M^{FE} e M^{FR} são as massas das fases extrato e refinado, respectivamente; w_i^{PM} é a fração mássica do componente i na mistura inicial e w_i^{FE} e w_i^{FR} são as frações mássicas do componente i nas fases extrato e refinado, respectivamente.

Através destas i equações, torna-se possível calcular os valores de w_i^{FR} com base nos valores experimentais de w_i^{FE} e M^{FR} , pelo método dos mínimos quadrados.

Se $\mathbf{M}$ é a matriz formada pelos valores de w_i^{PM} , $\mathbf{B}$ é a matriz transformação (composta pelos valores de w_i^{FE} e w_i^{FR}) e $\mathbf{P}$ é a matriz formada pela massa de cada fase (M^{FR} e M^{FE}), o sistema pode ser escrito como:

$$\mathbf{M} = \mathbf{B} \mathbf{x} \mathbf{P} \quad (4.9)$$

Cálculos matemáticos levam à seguinte expressão:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{M} \quad (4.10)$$

na qual $\mathbf{B}^T$ é a matriz transposta de $\mathbf{B}$ e $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1}$ é a matriz inversa de $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})$. Desta forma, os valores de M^{FE} e w_i^{FR} que minimizam os erros do sistema podem ser calculados.

Vale ressaltar que M^{FR} foi avaliada para cada sistema e pelo balanço de massa global:

$$M^{PM} = M^{FR} + M^{FE} \quad (4.11)$$

O desvio relativo global, δ , entre a soma ($M^{FE} + M^{FR}$) e M^{PM} , pode ser calculado de acordo com a Equação 4.12.

$$\delta = (|(M^{FR} + M^{FE}) - M^{PM}|/M^{PM}) \times 100 \quad (4.12)$$

O desvio relativo para cada componente i do sistema, δ_i , pode ser calculado através da Equação 4.13.

$$\delta_i = (|(M^{FR} w_i^{FR} + M^{FE} w_i^{FE}) - M^{PM} w_i^{PM}|/M^{PM} w_i^{PM}) \times 100 \quad (4.13)$$

4.2.7 Análise estatística

Os valores médios dos resultados provenientes dos experimentos de extração foram comparados por análise de variância utilizando o teste de Duncan ao nível de significância de 5%, com o auxílio do programa SAS® (Versão 9.2, SAS Institute Inc., EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da matéria-prima

A Figura 5.1 apresenta a matéria-prima, farelo de arroz, em sua forma integral, antes de ser submetida ao processo de pelletização, e após este processo. Nesta etapa obtém-se o farelo de arroz em *pellets*, o qual foi utilizado nas atividades descritas nesta dissertação.

Figura 5.1. Farelo de arroz gentilmente cedido pela Irgovel/Nutracea: (a) integral; (b) pelletizado.

A composição química do farelo de arroz em *pellets* e a caracterização em termos de composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz, obtido do farelo em *pellet* através do método de Bligh e Dyer (1959), são apresentadas nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. O *pellet* apresenta, aproximadamente, 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura e densidade aparente média de $603 \pm 20 \text{ kg/m}^3$, de acordo com Oliveira et al. (2012b).

De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 5.1 estão de acordo com dados observados na literatura. De acordo com Lilitchan et al. (2008), o farelo de arroz contém 18 a 22% de lipídeos e segundo Khan et al. (2011a), o teor de proteína está situado na faixa de 12 a 18%.

O teor de γ -orizanol presente no óleo de farelo de arroz, obtido por extração através do método de Bligh e Dyer (1959), foi de 1,61%, sendo este montante de acordo com a faixa de valores observados por Lerma-García et al. (2009), de 0,9 a 2,9% de γ -orizanol.

Com relação ao teor de ácidos graxos livres observa-se que o óleo contido no *pellet* apresenta um elevado percentual de acidez livre, cerca de 21%, o que indica uma elevada atividade enzimática no farelo (NAGENDRA PRASAD et al., 2011; RAJAM et al., 2005).

Tabela 5.1. Composição química do farelo de arroz em *pellets*.

Componente	Média $\pm$ desvio padrão (%)
Umidade	7,77 $\pm$ 0,16
Proteínas ^{a,b}	15,73 $\pm$ 0,12
Lipídeos ^a	20,39 $\pm$ 0,69
Fibras ^a	22,01 $\pm$ 0,69
Cinzas ^a	10,02 $\pm$ 0,35
Carboidrato não fibroso ^{a, c}	27,9 $\pm$ 1,69
γ -Orizanol ^a	0,33 $\pm$ 0,00
Ácidos graxos livres ^a	4,37 $\pm$ 0,01

^a em base seca.

^b N x 6,25.

^c calculado por diferença.

Pode-se verificar através dos dados apresentados na Tabela 5.2, que a composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz extraído pelo método de Bligh e Dyer (1959) apresentou-se de acordo com Firestone (2006). Segundo estes dados, os ácidos graxos saturados presentes majoritariamente no óleo de farelo de arroz são os ácidos palmítico e esteárico e os principais ácidos graxos insaturados são os ácidos oleico, linoleico e linolênico.

Os valores de massa molar média, índice de iodo e a razão entre ácidos graxos insaturados e saturados apresentam uma pequena diferença em relação aos calculados utilizando-se os valores disponíveis na literatura.

Variações na composição química do farelo de arroz e em relação ao perfil de ácidos graxos do óleo são comuns e podem ser decorrentes de

variações climáticas ou tipos de solo em que o arroz é cultivado, entre outros (ORTHOEFER, 2005).

Tabela 5.2. Composição em ácidos graxos do óleo contido no farelo de arroz em *pellets*.

Símbolo	Acido graxo	Cx:y ^a	MM ^b (g·mol ⁻¹)	Mol (%)	Massa (%) ^c	Massa (%) ^d
M	Mirístico	C14:0	228,38	0,34	0,28 ± 0,00	0,50 - 0,70
P	Palmitico	C16:0	256,43	22,01	20,36 ± 0,03	16,00 - 28,00
Po	Palmitoleico	C16:1	254,41	0,17	0,16 ± 0,00	0,50
S	Estearico	C18:0	284,49	1,67	1,71 ± 0,01	2,00 - 4,00
O	Oleico	C18:1	282,47	38,79	39,54 ± 0,04	38,00 - 48,00
L	Linoleico	C18:2	280,45	33,82	34,22 ± 0,02	16,00 - 36,00
A	Araquídico	C20:0	312,54	0,49	0,55 ± 0,01	0,50 - 0,80
Ln	Linolênico	C18:3	278,44	0,49	0,49 ± 0,00	0,20 - 2,20
	Heneicosanóico	C21:0	326,56	1,63	1,91 ± 0,01	<i>nd</i>
Be	Behênico	C22:0	340,60	0,23	0,28 ± 0,00	0,10 - 0,50
Lg	Lignocérico	C24:0	368,65	0,37	0,49 ± 0,00	0,00 - 0,50
Massa molar média (g·mol ⁻¹)					277,2 ± 0,0	274,9 ± 0,9
Índice de iodo					93,4 ± 0,0	86,8 ± 3,5
Razão Insaturados/Saturados					2,7 ± 0,0	3,3 ± 0,0

^a Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

^b Massa molar.

^c Óleo extraído do farelo de arroz pela metodologia de Bligh e Dyer (1959).

^d Firestone (2006).

5.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais

A qualidade dos dados experimentais pode ser avaliada através do cálculo dos desvios pelo método proposto por Marcilla et al. (1995). Os desvios para cada sistema estudado, calculados de acordo com a Equação 4.12 são mostrados na Tabela 5.3.

Nesta tabela é apresentado, ainda, o número de repetições realizadas para cada condição experimental estudada. Esta quantidade não foi padronizada, mas foram realizadas no mínimo duas repetições de cada condição experimental.

Tabela 5.3. Desvios obtidos para os experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio.

T (°C)	Solvente		δ (desvio relativo) médio (%)	Repetições
50	Etanol	0% de água	2,25	4
		6% de água	1,64	5
	Isopropanol	0% de água	2,18	3
		12% de água	1,91	3
60	Etanol	0% de água	2,63	4
		6% de água	1,86	2
	Isopropanol	0% de água	2,46	3
		12% de água	2,27	3
70	Etanol	0% de água	2,75	3
		6% de água	2,29	3
	Isopropanol	0% de água	2,63	4
		12% de água	2,62	3
80	Etanol	0% de água	2,84	3
		6% de água	2,53	4
	Isopropanol	0% de água	2,76	4
		12% de água	2,82	3

Como pode ser observado na Tabela 5.3, os valores de desvio relativo (δ) médio variaram de 1,60 a 2,90%, com uma maior concentração em torno de 2,5%. Estes desvios são referentes ao cálculo do balanço de massa, ou seja, à comparação entre as massas da mistura inicial e massas das duas fases obtidas, extrato e refinado. Os baixos valores de desvio calculados, menores do que 10% indicam que os experimentos foram realizados com precisão e apresentaram dados com boa repetibilidade e qualidade.

5.3 Estudo do processo de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio

Foram realizados 54 experimentos de extração para obtenção de dados de equilíbrio, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Condições empregadas nos experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio.

T (°C)	Teor de água no solvente alcoólico (% , em massa)	
50,0 ± 0,1	Etanol	0,11 ± 0,02
		5,97 ± 0,43
	Isopropanol	0,22 ± 0,04
		12,67 ± 0,00
60,0 ± 0,1	Etanol	0,11 ± 0,02
		6,31 ± 0,57
	Isopropanol	0,21 ± 0,03
		12,01 ± 0,00
70,0 ± 0,1	Etanol	0,09 ± 0,04
		5,98 ± 0,19
	Isopropanol	0,18 ± 0,06
		12,08 ± 0,00
80,0 ± 0,1	Etanol	0,10 ± 0,04
		5,85 ± 0,12
	Isopropanol	0,20 ± 0,07
		11,22 ± 0,18

Para cada experimento foram realizadas análises das fases extrato e refinado. Na fase extrato monitorou-se o teor de água, rendimento da extração de compostos lipídicos e proteínas, conforme os itens 4.2.4.1, 4.2.4.2, 4.2.4.3 e 4.2.4.4. Para a fase refinado, a quantificação de proteínas e sua solubilidade foram realizadas de acordo com a descrição nos itens 4.2.5.1 e 4.2.5.2, respectivamente.

5.3.1 Índice de retenção

Nesta dissertação de mestrado, com relação à fase refinado, também foi realizada a determinação do teor de solução extrato aderida à massa de sólidos inertes, chamado de índice de retenção e expresso em kg de solução aderida / kg de sólidos inertes.

O índice de retenção é uma variável que exerce grande influência no número de estágios de contato necessários para a extração de óleos vegetais, fato que impacta no volume do extrator e, também, influencia a etapa posterior à extração, a dessolventização do farelo desengordurado (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010).

A Figura 5.2 apresenta o índice de retenção para cada condição experimental estudada. Na Tabela 5.5, os valores médios de índice de retenção são comparados através do Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Figura 5.2. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Tabela 5.5. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)			
	Etanol		Isopropanol	
	0	6	0	12
50	0,48 ± 0,01 Aa	0,57 ± 0,01 Ab	0,42 ± 0,01 Ac	0,67 ± 0,00 Ad
60	0,47 ± 0,01 ABa	0,55 ± 0,01 Ab	0,40 ± 0,01 Bc	0,69 ± 0,01 Ad
70	0,45 ± 0,01 ABa	0,56 ± 0,02 Ab	0,36 ± 0,01 Cc	0,67 ± 0,01 Ad
80	0,44 ± 0,02 Ba	0,56 ± 0,01 Ab	0,36 ± 0,02 Cc	0,68 ± 0,01 Ad

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.5, nota-se que em relação à temperatura de processo, esta variável parece não exercer influência sobre os valores de índice de retenção nas fases refinado oriundas da extração com etanol e isopropanol contendo 6 e 12% de água, respectivamente. No entanto, para os solventes etanol e isopropanol, grau absoluto, observa-se uma diminuição estatisticamente significativa dos valores de índice de retenção com o aumento da temperatura. Ainda, para uma mesma temperatura de processo, quando aumenta-se a hidratação do solvente etanol ou isopropanol observa-se um aumento estatisticamente significativo nos valores de índice de retenção.

De acordo com Kocatas e Cornell (1954), o índice retenção pode ser relacionado com as propriedades físicas, densidade e viscosidade, da solução extrato. Extratos mais viscosos ocasionarão maiores índices de retenção, menores taxas de extração e, conseqüentemente, um maior número de estágios teóricos será necessário para exaurir completamente a matriz oleaginosa (WISNIAK et al., 1987).

No caso dos resultados referentes a esta dissertação de mestrado, pode-se inferir que a diminuição do índice de retenção em sistemas no quais se utilizou os solventes absolutos pode estar associada à diminuição da viscosidade da fase extrato com o aumento da temperatura de extração.

Estes comentários estão de acordo com resultados publicados por Wisniak et al. (1987) e Zhang et al. (2002). Estes autores estudaram a

eficiência do álcool isopropílico na extração do óleo de algodão e observaram que a retenção tende a aumentar quando há diminuição do conteúdo de óleo residual na matriz sólida, ou seja, o índice de retenção aumenta quando a viscosidade da fase extrato aumenta (ZHANG et al., 2002).

Ainda em relação à temperatura de extração, observa-se que há diferença significativa nos valores de índice de retenção, ou seja, numa mesma temperatura foram obtidos valores significativamente diferentes de índice de retenção para cada tipo de solvente, respeitando-se o aumento do valor do índice conforme se aumenta o grau de hidratação do solvente.

De fato, os solventes etanol e isopropanol em grau azeotrópico, ou seja, contendo 6 e 12% de água, respectivamente, apresentaram valores estatisticamente superiores quando comparados aos solventes etanol e isopropanol em grau absoluto.

Em trabalho sobre extração de óleo de farelo de arroz utilizando etanol com diferentes teores de água, na faixa de temperatura de 40 a 60 °C, Rodrigues e Oliveira (2010) observaram que o índice de retenção mostrou-se dependente da quantidade de água presente no solvente etanólico, ou seja, observou-se um aumento da quantidade de solução aderida conforme o grau de hidratação do solvente foi aumentado. Estes autores sugeriram que solventes contendo grandes quantidades de água apresentam maior polaridade, o que resulta em maior interação com a porção hidrofílica dos sólidos inertes, as proteínas e os carboidratos.

Em seus trabalhos, Rittner (1992) e Wisniak et al. (1987), compararam os índices de retenção para os solventes etanol e isopropanol, respectivamente, em relação ao hexano na extração de óleo de soja e de jojoba, respectivamente. Reportou-se que os valores de retenção obtidos para esses solventes são maiores do que os obtidos quando utiliza-se hexano. Neste caso, considerou-se grande atração entre o solvente alcoólico, polar, e a matriz sólida submetida a extração.

Em geral, os valores de índice de retenção obtidos neste estudo variaram de 0,44 a 0,57 kg de solução aderida / kg de sólidos inertes quando utilizou-se etanol, absoluto ou azeotrópico, e 0,36 a 0,69 kg de solução aderida

/ kg de sólidos inertes no caso da utilização do isopropanol. Nota-se que os valores referentes ao etanol são próximos daqueles reportados para a extração do óleo de soja em *pellets* utilizando hexano (0,39 kg de solução aderida / kg de sólidos inertes) e etanol em grau azeotrópico como solventes (0,43 kg solução aderida / kg de sólidos inertes) (RITTNER, 1992). Os resultados obtidos neste trabalho, com isopropanol, também estão de acordo com os dados reportados por Zhang et al. (2002) na extração de óleo de algodão em *pellets* e lâminas com álcool isopropílico contendo 5% de água como solvente (0,49 e 1,13 kg de solução aderida / kg de sólidos inertes, respectivamente).

Os resultados reportados no presente trabalho podem também ser comparados aos obtidos por Rodrigues e Oliveira (2010). Os autores obtiveram índices de retenção variando de 0,77 a 1,12 kg de solução aderida / kg de sólidos inertes em sistemas contendo farelo de arroz e etanol, com 0,04 a 20,01% de água, em massa, nas temperaturas de extração de 40 a 60 °C. Neste caso, os autores verificaram que os valores de índice de retenção dependem somente do grau de hidratação do solvente na faixa de temperatura estudada.

5.3.2 Composição das fases extrato e refinado

Na Figura 5.3 pode ser observada a quantidade de água presente em cada fase extrato oriunda de cada condição experimental.

Verifica-se que, na Figura 5.3, mesmo utilizando-se etanol e isopropanol em grau absoluto como solventes, há presença de água na fase extrato. Pode-se inferir que esta fração de água seja proveniente da matéria-prima, uma vez que esta não foi submetida a um processo de secagem anterior aos experimentos de extração. Para os solventes em grau azeotrópico, que contém 6% de água, em massa, no caso do etanol, e 12% de água, em massa, no caso do isopropanol, a quantidade de água presente na fase extrato é oriunda, basicamente, da água presente inicialmente no solvente.

Segundo Rodrigues e Oliveira (2010), há um balanço entre a umidade contida na matriz sólida e no solvente utilizado na extração. Por exemplo,

quando etanol em grau absoluto é utilizado como solvente, este extrai maior quantidade de água da matéria-prima do que um solvente mais hidratado. De fato, a transferência de água da matéria-prima para o extrato será menor quanto maior for a quantidade de água no solvente alcoólico.

Este fenômeno de transferência de água da matriz sólida para o solvente pode ser observado com clareza no estudo de Rodrigues e Oliveira (2010), bem como neste presente trabalho, uma vez que utilizou-se o farelo de arroz em *pellets* sem prévia secagem, ou seja, a matéria-prima utilizada no processo de extração continha umidade. Anteriormente, Abraham et al. (1993) e Franco et al. (2007) reportaram este mesmo fato em relação à utilização de algodão e Rosa rubiginosa como matérias-primas para extração alcoólica, respectivamente.

Figura 5.3. Teor de água na fase extrato em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Na Tabela 5.6 é apresentada a comparação estatística entre os valores médios de teor de água na fase extrato pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 mostram que o teor de água presente nas fases extrato provenientes das extrações com etanol em grau absoluto e azeotrópico não apresentaram diferença para as temperaturas empregadas no processo. No caso do solvente isopropanol absoluto, o teor de água presente no extrato foi superior para a temperatura de 80 °C e quando utiliza-se isopropanol azeotrópico, diferenças são observadas a partir da temperatura de 60 °C.

Tabela 5.6. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% , em massa)			
	Etanol		Isopropanol	
	0	6	0	12
50	1,19 ± 0,06 A	5,96 ± 0,08 A	0,89 ± 0,20 A	11,60 ± 0,34 A
60	1,55 ± 0,39 A	7,01 ± 0,94 A	1,18 ± 0,24 AB	10,84 ± 0,14 B
70	1,56 ± 0,06 A	6,53 ± 0,30 A	1,08 ± 0,06 A	10,60 ± 0,02 B
80	1,70 ± 0,14 A	6,27 ± 0,22 A	1,42 ± 0,11 B	10,69 ± 0,17 B

*médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Portanto, de acordo com Rodrigues e Oliveira (2010) e Rodrigues et al. (2010), trabalhos nos quais avaliou-se a transferência de água para a fase extrato no processo de extração de óleo de farelo de arroz em *pellets* e soja em lâminas, respectivamente, utilizando-se etanol como solvente, pode-se inferir que não há dependência entre a temperatura e a quantidade de água transferida para o extrato durante o processo de extração.

Os resultados de extração de compostos lipídicos e proteínas, obtidos em fração mássica destes nas fases extrato e refinado, foram expressos em termos de rendimento, ou seja, quantidade do composto de interesse extraído por 100 gramas de farelo de arroz seco.

O rendimento da extração de óleo de farelo de arroz, para cada condição experimental, é apresentado na Figura 5.4.

Figura 5.4. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Na Tabela 5.7 é apresentada a análise estatística entre os rendimentos médios de extração de óleo de farelo de arroz pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

A partir da análise estatística pode-se observar que a quantidade de água presente no solvente alcoólico utilizado na extração influenciou negativamente o rendimento do processo, diminuindo a extração de compostos lipídicos à medida em que se aumenta a hidratação de um mesmo tipo de álcool devido, possivelmente, à diminuição da solubilidade destes componentes. Desta forma, os solventes etanol e isopropanol em grau absoluto apresentaram, em média, maior capacidade de extração de óleo de farelo de arroz com valores de aproximadamente 16 g de óleo por 100g de farelo de arroz na temperatura de 80 °C.

De fato, em relação ao isopropanol azeotrópico, com 12% de água, nota-se que este solvente apresentou capacidade de extração de óleo similar aos solventes absolutos na temperatura de 80 °C. Desta forma, pode-se inferir que a presença de água afeta principalmente o desempenho do etanol.

Por outro lado, verifica-se que com o aumento da temperatura, independente do solvente e grau de hidratação, há o aumento do rendimento da extração de componentes lipídicos e, de maneira geral, diferenças significativas foram observadas a partir da temperatura de processo de 60 °C.

Tabela 5.7. Rendimento médio de óleo (g óleo / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)			
	Etanol		Isopropanol	
	0	6	0	12
50	12,17 ± 0,32 Aa	7,34 ± 0,07 Ab	12,31 ± 0,21 Aa	9,42 ± 0,07 Ac
60	12,90 ± 0,02 Aa	9,76 ± 0,83 Bb	14,29 ± 0,41 Bc	12,00 ± 0,67 Ba
70	16,17 ± 0,51 Ba	12,16 ± 0,90 Cb	15,47 ± 0,30 Cac	14,46 ± 0,47 Cc
80	16,36 ± 1,02 Ba	13,51 ± 0,15 Cb	16,17 ± 0,57 Da	15,56 ± 0,50 Ca

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Em seus trabalhos de extração de óleo de farelo de arroz utilizando etanol com diferentes graus de hidratação como solvente e temperaturas de processo nos intervalos de 40 a 60 °C e 60 a 90 °C, Rodrigues e Oliveira (2010) e Oliveira et al. (2012b), respectivamente, reportaram o mesmo comportamento observado nos presentes experimentos. Foi observado que a presença de água exerce forte influência, diminuindo o rendimento da extração de óleo quando em maior quantidade no solvente. No caso da variável temperatura, quando aumentada, apenas promove o aumento da extração de sólidos solúveis nas condições em que o solvente possui pequena quantidade de água.

Terigar et al. (2011), utilizando etanol como solvente na extração assistida por microondas de óleo de farelo de arroz, na proporção de farelo:solvente de 1:3 e em temperaturas de 50 a 73 °C, também observou

aumento do rendimento da extração de óleo quando a temperatura de processo é aumentada, obtendo-se, como máximo, o valor aproximado de 20 g óleo / 100 g de farelo seco. Porém, foi verificado pelos autores deste trabalho, que grandes quantidades de ceras são extraídas quando etanol é utilizado como solvente em altas temperaturas. Portanto, este valor de rendimento de extração de óleo pode estar alterado pela presença de ceras (TERIGAR et al., 2011).

Na Figura 5.5 é apresentado o rendimento da extração de óleo de farelo de arroz em relação à quantidade total de óleo contida no *pellet*. Novamente, observa-se que os solventes etanol e isopropanol em grau absoluto e azeotrópico apresentam maior capacidade de extração de componentes lipídicos, ultrapassando 80% de extração do óleo total contido na matéria-prima, à temperatura de 70 °C, quando comparados ao solvente etanol hidratado.

Figura 5.5. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz (%) em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Rao et al. (1955) determinaram valores para a solubilidade de óleo de amendoim, utilizado em comparação nesta dissertação por apresentar composição em ácidos graxos próxima à do óleo de farelo de arroz, em solventes etanólicos contendo 0, 2 e 4,6% de água. Nestes sistemas, as temperaturas críticas, nas quais a solubilidade do óleo no solvente é máxima, observadas foram 70, 80 e 95 °C. No caso do farelo de arroz, conforme dados apresentados na Figura 5.5, para o solvente etanol absoluto na faixa de temperatura entre 70 e 80 °C, verificou-se que aproximadamente 90% do óleo se transferiu para a fase extrato, e para o solvente etanol contendo 6% de água, nesta mesma faixa de temperatura, a solubilidade apresenta-se em torno de 70%.

Em outro trabalho, Rao e Arnold (1957) determinaram a solubilidade de 14 diferentes tipos de óleos vegetais em solvente isopropanol contendo 0; 2; 4,8 e 9,5% de água. Verificando-se os valores de temperatura crítica determinados para o óleo de amendoim, estes foram de 35, 45 e 70 °C, para os solventes contendo 2; 4,8 e 9,5% de água, respectivamente. Para o solvente isopropanol em grau absoluto, observou-se miscibilidade total em temperatura ambiente. Na Figura 5.5 pode-se observar que, na temperatura de 70 °C, cerca de 90% do óleo de farelo de arroz é transferido para a fase extrato, quando utiliza-se isopropanol absoluto como solvente. Na mesma temperatura, utilizando-se isopropanol contendo 12% de água como solvente, a quantidade de óleo transferida para a fase extrato é de aproximadamente 80%.

De fato, é importante mencionar que o mecanismo de extração do óleo da matriz sólida envolve uma sequência de etapas: a transferência do solvente sobre a superfície sólida, a penetração, por difusão, do solvente na matriz sólida, a dissolução do soluto (no caso, o óleo vegetal), a difusão da solução composta por soluto e solvente para a superfície do sólido e, finalmente, a transferência desta solução a partir da superfície para o seio da solução, através de convecção natural ou forçada (TAKEUCHI et al., 2009).

No entanto, os dados publicados por Rao et al. (1955) e Rao e Arnold (1957) versam exclusivamente sobre a dissolução do óleo, desta forma, as diferenças entre as temperaturas são esperadas.

Nos experimentos de extração de óleo de farelo de arroz com solventes alcoólicos, na condição de equilíbrio, além de monitorar a extração de componentes lipídicos, avaliou-se também a influência da temperatura e grau de hidratação do solvente na extração de compostos proteicos. Na Figura 5.6 é apresentado o rendimento da extração de proteína na fase extrato e na Tabela 5.8 faz-se a comparação estatística entre os teores médios de proteína na fase extrato pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Observa-se que, de maneira geral, quando é utilizado no processo um solvente em grau azeotrópico há aumento da afinidade das proteínas pela fase extrato, ou seja, a concentração de proteínas na fase extrato aumenta com o aumento da hidratação do etanol e do isopropanol. No entanto, o etanol azeotrópico, mesmo apresentando um percentual de água menor que o isopropanol azeotrópico, apresenta maior capacidade de extração de proteína. Este aumento de concentração proteica é verificado, também, quando há aumento da temperatura de processo, independente do solvente utilizado.

Figura 5.6. Rendimento de extração de proteína na fase extrato em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Tabela 5.8. Rendimento médio de proteína na fase extrato (g proteína / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)			
	Etanol		Isopropanol	
	0	6	0	12
50	1,28 ± 0,00 Aa	2,24 ± 0,12 Ab	0,83 ± 0,05 Ac	1,76 ± 0,02 ABd
60	1,60 ± 0,17 Aa	2,26 ± 0,11 Ab	0,98 ± 0,12 ABc	1,64 ± 0,02 Aa
70	1,44 ± 0,15 Aa	2,64 ± 0,16 Bb	1,10 ± 0,15 Bc	1,86 ± 0,09 Bd
80	2,71 ± 0,20 Ba	2,97 ± 0,15 Ba	1,35 ± 0,05 Cb	2,15 ± 0,09 Cc

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Sawada (2012) observou o mesmo comportamento de afinidade da fração proteica da soja expandida em se concentrar no extrato proveniente da extração com etanol azeotrópico. Porém, com relação ao aumento da temperatura, nos processos com solvente hidratado, foi observado uma diminuição da concentração proteica na fase extrato.

A matéria-prima utilizada por Sawada (2012), soja expandida, apresenta aproximadamente 42% de proteína, teor cerca de 2,5 vezes maior do que o apresentado pela matéria-prima farelo de arroz (vide Tabela 5.1). Apesar desta diferença, a autora (Sawada, 2012) determinou teores proteicos de (1,00 ± 0,19) a (1,64 ± 0,24) para etanol absoluto e (4,56 ± 0,77) a (2,30 ± 0,25) para o etanol azeotrópico, na faixa de temperatura de 50 a 80 °C, em gramas de proteína por 100 gramas de soja.

Os rendimentos de proteína na fase extrato (em g / 100 g soja) obtidos por Sawada (2012) são semelhantes aos obtidos nesta dissertação de mestrado, para os solventes etanol absoluto e azeotrópico. No entanto, se forem confrontados os resultados em termos de rendimento de extração de proteína (%) em relação à quantidade de proteína total contida no material de partida, os resultados para a soja variaram de 2,4 a 4,0% para o etanol absoluto e 5,5 a 11,0% para o azeotrópico, enquanto para o farelo de arroz foram obtidos 8,9 a 18,6% para etanol absoluto e 15,5 a 20,4% para etanol azeotrópico. Para os outros solventes utilizados na extração, isopropanol absoluto e azeotrópico, tem-se os seguintes valores de rendimento de extração

de proteína em relação à quantidade desta na matéria-prima 5,7 a 9,3% e 11,3 a 15,0%, respectivamente. Estes valores estão apresentados na Figura 5.7.

Figura 5.7. Rendimento de extração de proteína (%) em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

Como citado anteriormente, de acordo com Xia et al. (2012), o perfil proteico do farelo de arroz é complexo. Este perfil é formado por 37% de albumina e 36% de globulinas, como compostos majoritários. Já no caso da soja, as globulinas são as principais componentes, correspondendo a 87% das proteínas, de acordo com Kinsella (1979). Segundo Sgarbieri (1996), as albuminas são prontamente solúveis em água e as globulinas são insolúveis ou muito pouco solúveis em água e, por esta razão, pode-se inferir que a transferência de proteínas da soja pelos solventes aquosos foi menor em função desta matéria-prima ser quase totalmente composta por globulinas.

Na Figura 5.8 são apresentados os teores de proteína no farelo de arroz pelletizado antes de ser submetido ao processo de extração do óleo, chamado

aqui de farelo inicial, e do farelo de arroz desengordurado, fase refinado, ou seja, após o processo de extração do óleo, em cada condição experimental.

Na Tabela 5.9 os teores de proteína na fase refinado são estatisticamente comparados com o farelo inicial pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Figura 5.8. Teor de proteína da fase refinado comparada ao teor de proteína do farelo inicial ($15,73 \pm 0,12\%$, em base seca), em função da temperatura de processo.

Em vista dos resultados obtidos pode-se dizer que, de maneira geral, os teores de proteína na fase refinado são significativamente superiores ao teor de proteína presente no farelo inicial, independente da condição de processo adotada.

O teor superior de proteína presente na fase refinado está relacionado com a extração do óleo da matriz sólida, ou seja, quanto maior a quantidade de

óleo retirado, maior será a concentração de proteína na fase refinado oriunda do processo de extração.

Sawada (2012) observou comportamento semelhante para a proteína contida na fase refinado oriunda da extração de óleo de soja utilizando etanol hidratado ou não como solvente e temperaturas na faixa de 40 a 90 °C. Adicionalmente, a autora reportou que os teores de proteína que se transferiram para o extrato são proporcionais aos teores que se mantiveram na fase refinado, em cada condição de processo, ou seja, se em dada condição há maior migração de proteína para a fase extrato, a quantidade deste componente na fase refinado será menor.

Tabela 5.9. Teor de proteína na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% , em massa)				
		Etanol		Isopropanol	
		0	6	0	12
50	Farelo Inicial	15,73 ± 0,12	15,73 ± 0,12	15,73 ± 0,12	15,73 ± 0,12
		A	A	A	A
	15,73 ± 0,12	19,40 ± 0,19	19,03 ± 0,36	19,63 ± 0,13	19,52 ± 0,21
	a	Bbc	Bc	BCb	Bbc
60	15,73 ± 0,12	19,30 ± 0,47	19,62 ± 0,63	19,57 ± 0,23	19,31 ± 0,27
	a	Bb	Cb	Cb	Cc
70	15,73 ± 0,12	19,86 ± 0,37	19,56 ± 0,39	19,84 ± 0,36	19,34 ± 0,36
	a	Cb	Cb	BDb	Bc
80	15,73 ± 0,12	20,05 ± 0,22	19,63 ± 0,50	19,85 ± 0,07	19,50 ± 0,14
	a	Cb	Cc	Db	Bc

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

5.3.3 Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) na fase refinado

Nesta dissertação de mestrado, os experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio foram realizados com o objetivo de avaliar o impacto das condições de processo sobre a solubilidade da fração proteica presente na fase refinado.

Primeiramente, construiu-se uma curva de solubilidade de nitrogênio, em solução de NaCl 0,1 M na faixa de pH de 2,0 a 9,0, para o farelo de arroz pelletizado. Esta curva de índice de solubilidade de nitrogênio em função do pH é apresentada na Figura 5.9.

Figura 5.9. Índice de solubilidade de nitrogênio em função do pH para o farelo de arroz pelletizado.

Pode-se observar, a partir da curva apresentada na Figura 5.9, que o valor mínimo de solubilidade é encontrado no pH 2,0 e o máximo no pH 9,0. Na faixa de pH compreendida entre esses valores, verifica-se que até o pH 5,0

há aumento ténue no índice de solubilidade e, após este valor o aumento é acentuado.

As observações supramencionadas estão de acordo com o trabalho de Bera e Mukherjee (1989), o qual apresenta uma curva de índice de solubilidade de nitrogênio para concentrado proteico de farelo de arroz, contendo lipídeos e desengordurado, na faixa de pH de 2,0 a 10,5, utilizando como solvente NaCl 0,1 M. O autor verificou solubilidade mínima no pH 4,5 e máxima na faixa de pH de 9,0 a 10,5.

Em seu trabalho, Zhang et al. (2012) avaliou a solubilidade de concentrado proteico de farelo de arroz desengordurado e estabilizado termicamente. Os ensaios de solubilidade foram realizados na faixa de pH de 3,0 a 11,0, utilizando água como solvente. Os autores verificaram o valor de solubilidade mínima no pH 4,0, sendo que a solubilidade aumentou gradativamente do pH 4,0 a 6,0, em seguida, acima do pH 9,0, a solubilidade aumentou a uma taxa menor. Estas observações também estão de acordo com o presente trabalho.

De acordo com Bera e Mukherjee (1989), fitatos, que são compostos comumente encontrados no farelo de arroz, são solúveis em água e podem formar complexos com proteínas catiônicas que predominam na faixa de pH ácido levando a insolubilização das mesmas. Desta maneira, o índice de solubilidade de nitrogênio nesta faixa de pH acaba sendo menor.

Em adição, segundo Betschart et al. (1977), o farelo de arroz norte americano apresenta máxima extração de nitrogênio no pH 9,0.

Por estas razões, no presente trabalho apenas foi estudado o índice de solubilidade da fração proteica da fase refinado no pH 9,0, condição experimental que proporciona maior solubilização da proteína obtendo-se, assim, resultados com menores incertezas experimentais.

Na Figura 5.10 é apresentado o ISN no pH 9,0 para a fase refinado oriunda do processo de extração em todas as condições experimentais.

As médias destes valores são comparadas estatisticamente à média de solubilidade obtida para o farelo inicial na Tabela 5.10, utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95% de confiança.

Primeiramente, verifica-se que o processo de extração utilizado, independente do solvente, grau de hidratação e temperatura, afetou negativamente a solubilidade proteica dos refinados, ou seja, diferenças estatisticamente significativas são observadas entre a solubilidade do farelo inicial, farelo pelletizado, e da fase refinado.

Em relação aos solventes utilizados, de maneira geral, observa-se que aumentando-se a quantidade de água, tanto para o etanol como para o isopropanol, há diminuição significativa na solubilidade. Pode-se inferir que a água contida no solvente utilizado no processo exerce influência negativa sobre a solubilidade.

Entre os tipos de solvente utilizados no processo de extração do óleo, o isopropanol em grau absoluto foi o que apresentou maiores valores de solubilidade proteica para a fase refinado.

Figura 5.10. Índice de solubilidade de nitrogênio em função da temperatura de processo: (□) etanol com 0% de água, em massa; (○) etanol com 6% de água, em massa; (Δ) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇) isopropanol com 12% de água, em massa.

A temperatura de processo, assim como a água contida no solvente, também influencia negativamente a solubilidade proteica, ou seja, maiores temperaturas de extração de óleo acarretam menores índices de solubilidade proteica na fase refinado obtida. Quedas mais significativas na solubilidade, em decorrência do aumento da temperatura de processo, são observadas para as amostras de fase refinado oriundas da extração utilizando os solventes etanol e isopropanol com 6 e 12% de água, respectivamente.

Estas observações estão de acordo com o trabalho de Sessa et al. (1998), no qual foi avaliado o impacto da extração de óleo de soja com etanol, contendo 0 e 30% de água, na solubilidade proteica do refinado. Segundo os autores, os solventes alcoólicos hidratados apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas e, desta maneira, desestabilizam as proteínas pelo enfraquecimento das interações hidrofóbicas dos componentes não-polares e pela interação com a água presente em torno da molécula proteica.

A partir dos resultados obtidos para rendimento de extração de óleo, na Figura 5.4, observa-se que o solvente etanol em grau azeotrópico apresentou menor capacidade de extração do óleo, em um estágio de contato entre a matéria-prima e o solvente, em todo o intervalo de temperatura estudado. Pode-se inferir que a maior quantidade de óleo residual presente na fase refinado proveniente destes experimentos de extração poderia ser responsável pela diminuição da solubilidade proteica para este solvente. De fato, Vojdani (1996) cita que compostos lipídicos, através de suas cadeias apolares alifáticas, podem interagir com regiões hidrofóbicas das proteínas diminuindo sua solubilidade.

Desta forma, com o objetivo de averiguar a real influência das variáveis temperatura de extração, teor de água no solvente e teor de óleo residual na fase refinado sobre a solubilidade da proteína presente na fase sólida, foi proposta a execução de experimentos de extração em configuração corrente cruzada, com dois estágios (vide item 4.2.3). Este tipo de experimento possibilitou associar o índice de solubilidade de nitrogênio ao tipo de solvente (com ou sem hidratação, resultando em menor ou maior teor de óleo residual) e a temperatura de processo.

Tabela 5.10. Índice de Solubilidade de Nitrogênio (ISN) na fase refinado para diferentes condições de processo no pH 9,0.

Temperatura (°C)		Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)			
		Etanol		Isopropanol	
		0	6	0	12
	Farelo Inicial¹	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A
50	38,76 ± 0,71 a	27,94 ± 1,31 Bb	24,93 ± 1,20 Bc	31,54 ± 1,12 Bd	29,12 ± 0,79 Bb
60	38,76 ± 0,71 a	24,90 ± 0,50 Cb	22,52 ± 1,82 Bb	31,31 ± 2,39 Bc	22,27 ± 0,49 Cb
70	38,76 ± 0,71 a	24,61 ± 0,93 Cb	16,19 ± 0,94 Cc	27,52 ± 1,61 Cd	17,89 ± 1,17 Dc
80	38,76 ± 0,71 a	20,16 ± 0,93 Db	17,11 ± 1,12 Cc	23,14 ± 1,76 Dd	14,63 ± 0,32 Ee

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. ¹Amostras das fases refinado foram comparadas com a amostra de farelo pelletizado seco (60 °C, 24 horas) e não submetido ao processo de extração.

5.4 Extração de óleo de farelo de arroz em configuração corrente cruzada

Neste trabalho foram realizados 16 experimentos de extração em configuração corrente cruzada, conforme esquematizado na Figura 4.3. Os experimentos foram realizados com a finalidade de monitorar a extração de diferentes classes de lipídeos, compostos minoritários como o γ -orizanol e fósforo, além da proteína. Com relação ao índice de solubilidade de nitrogênio da fase refinado, os experimentos em configuração corrente cruzada objetivaram relacionar o ISN com o teor de óleo residual no farelo, temperatura de extração e tipo de solvente utilizado.

Nestes experimentos, duas extrações consecutivas foram realizadas a partir de um mesmo farelo e sob as mesmas condições experimentais. Utilizou-se como solvente etanol ou isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, nas temperaturas de 60 e 80 °C.

As condições experimentais utilizadas nos experimentos de extração sequencial são apresentadas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Condições experimentais estudadas nos experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio em configuração corrente cruzada.

T (°C)	Teor de água no Solvente (% em massa)	
60,0 ± 0,1	Etanol	0,16 ± 0,01
		5,95 ± 0,04
	Isopropanol	0,21 ± 0,01
		12,41 ± 0,07
80,0 ± 0,1	Etanol	0,12 ± 0,01
		5,89 ± 0,05
	Isopropanol	0,13 ± 0,07
		12,22 ± 0,28

Cada experimento resultou em duas fases extrato (extrato 1, oriundo da primeira extração, e extrato 2 oriundo da segunda extração). Estes extratos

foram caracterizados em termos de quantidade de água, extração de compostos lipídicos, proteicos e minoritários (γ -orizanol), quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres, quantificação de fósforo e composição em ácidos graxos. Foram, também, obtidas duas fases refinado (refinado 1, oriundo da primeira extração, e refinado 2, oriundo da segunda extração) sendo estas fases caracterizadas em termos de índice de retenção, quantidade de proteínas, índice de solubilidade de nitrogênio, teor de óleo residual e calorimetria diferencial de varredura.

5.4.1 Análises da fase extrato

Na Figura 5.11 são apresentados os teores de água presentes na fase extrato para as diferentes condições de processo. Na Tabela 5.12, os valores médios referentes a quantidade de água presente no extrato foram analisados estatisticamente pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Analisando-se os dados compilados na Tabela 5.12, observam-se diferenças estatisticamente significativas no teor de água presente na fase extrato oriunda da primeira extração entre as temperaturas de 60 e 80 °C, para etanol absoluto. Ainda, para este mesmo solvente, independente da temperatura, não são observadas diferenças para a quantidade de água presente na fase extrato oriunda da segunda extração.

Quando o solvente etanol com 6% de água foi utilizado, não foram observadas diferenças entre as duas extrações, independente da temperatura de processo.

No caso do isopropanol absoluto, verificou-se que o teor de água presente na fase extrato oriunda da primeira extração é igual, independente da temperatura de processo. O mesmo acontece para os extratos oriundos da extração 2. Ou seja, a fase extrato proveniente da extração 1 a 60 °C possui estatisticamente a mesma quantidade de água do extrato proveniente da extração 1 a 80 °C, e assim, também, para a extração 2. Os teores de água presentes nos extratos 1 e 2 são iguais quando o processo é conduzido à

temperatura de 60 °C e estatisticamente diferentes quando a temperatura de 80 °C é utilizada.

Figura 5.11. Teor de água nas fases extrato em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (△ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Já para o isopropanol com 12% de água, o teor de água no extrato para as primeiras extrações é estatisticamente igual, assim como esse teor para as fases extrato oriundas da segunda extração, nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Verificou-se, também, que tanto para o etanol quanto para o isopropanol em grau absoluto, a maior parte da água contida no farelo de arroz é extraída na primeira extração. No caso do isopropanol com 12% de água, essa situação se inverte e mais água é extraída na segunda extração, porém a diferença entre as duas extrações é bem sutil.

Tabela 5.12. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	1,26 ± 0,01 a	0,63 ± 0,02 c	1,57 ± 0,03 b	0,63 ± 0,01 c
	6	6,14 ± 0,21 a	5,94 ± 0,11 a	6,29 ± 0,06 a	6,16 ± 0,14 a
Isopropanol	0	1,04 ± 0,02 ab	0,81 ± 0,14 bc	1,30 ± 0,12 a	0,64 ± 0,08 c
	12	10,85 ± 0,21 a	11,81 ± 0,04 b	10,80 ± 0,26 a	11,53 ± 0,27 b

Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Na Figura 5.12 e Tabela 5.13 são apresentados os dados de rendimento de extração de óleo de farelo de arroz, em duas extrações consecutivas, para diferentes condições de processo.

De maneira geral, observa-se que maior quantidade de óleo foi extraída durante a primeira extração, independente do solvente utilizado e da temperatura de processo.

Na temperatura de 60 °C não são observadas diferenças na primeira e na segunda extração, independentemente, quando utiliza-se etanol e isopropanol absolutos. O mesmo acontece para a primeira extração à 80 °C, com os solventes contendo 0% de água.

O teor de óleo proveniente da extração 2, quando utiliza-se temperatura de 80 °C, também não apresenta diferenças para os solventes etanol azeotrópico e isopropanol absoluto e azeotrópico.

Figura 5.12. Rendimento da extração de óleo de farelo de arroz em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (△ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Tabela 5.13. Rendimento médio de óleo (g óleo / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	13,14 ± 0,17 ACa	3,82 ± 0,24 Ac	15,80 ± 0,13 Ab	1,21*
	6	8,56 ± 0,46 Ba	2,89 ± 0,92 ABc	13,38 ± 0,63 Bb	2,45 ± 0,48 Ac
Isopropanol	0	13,56 ± 0,22 Aa	3,57 ± 0,12 Ac	16,57 ± 0,90 Ab	2,07 ± 0,34 Ad
	12	12,33 ± 0,46 Ca	2,03 ± 0,43 Bc	14,87 ± 1,13 ABb	1,89 ± 1,00 Ac

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. *Dados que não possuem duplicata.

Na Tabela 5.14 são apresentados os teores de óleo residual das fases refinado provenientes da segunda extração (refinado 2), em todas as condições de processo, determinados a partir de extração com hexano utilizando extrator automático de gordura a alta temperatura.

Tabela 5.14. Teor de óleo residual nos refinados provenientes da segunda extração.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (%, em massa)	Óleo residual no R2 (%)
60	Etanol	0 2,44 ± 0,10 A
		6 5,31 ± 0,00 B
	Isopropanol	0 1,73 ± 0,09 C
		12 3,20 ± 0,23 D
80	Etanol	0 0,89 ± 0,16 E
		6 2,80 ± 0,17 F
	Isopropanol	0 0,75 ± 0,10 E
		12 1,53 ± 0,21 C

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Os resultados obtidos para teor de óleo residual estão de acordo com os dados de rendimento de extração de óleo de farelo de arroz, conforme mostrado na Figura 5.3. Segundo esses dados, o solvente com menor poder de extração é o etanol com 6% de água e o refinado correspondente à essa condição experimental, após duas extrações sucessivas, apresenta, em média, 5,3% de óleo residual na condição de temperatura de 60 °C, o maior teor dentre todas as condições de processo.

Analisando-se os dados da Tabela 5.14 pode-se observar que a quantidade de óleo residual presente no refinado oriundo da extração com isopropanol absoluto a 60 °C é semelhante ao refinado oriundo do processo com isopropanol azeotrópico como solvente na temperatura de 80 °C.

Adicionalmente, na extração a 60 °C, independente do solvente utilizado, são observadas diferenças estatisticamente significativas entre todos os teores

de óleo residual no refinado. Para a temperatura de 80 °C, os refinados provenientes da extração com etanol e isopropanol absoluto, apresentam a mesma quantidade de óleo residual no refinado, e dentre todas as condições estes são os menores valores (0,89 e 0,75%, respectivamente). Portanto, pode-se dizer que estes solventes apresentaram maior poder de extração do óleo de farelo de arroz.

Segundo Kemper (2005), como citado anteriormente, o processo de extração com solvente é dito eficiente se o refinado apresentar um teor menor do que 0,5% de óleo após deixar o extrator. Por esta razão, pode-se inferir que é necessária a utilização de um extrator com maior número de estágios para que todo o óleo seja exaurido do farelo de arroz, uma vez que duas extrações sucessivas não foram suficientes para atingir o nível de óleo residual estabelecido pela literatura.

Oliveira et al. (2012a) determinaram, através de estudo computacional, a dependência do número de estágios teóricos de um extrator sólido-líquido configurado em contracorrente, em relação ao tipo de solvente (hexano e etanol com diferentes graus de hidratação) e temperatura de extração (50 e 80 °C). Os autores observaram que o número de estágios necessários para a extração de 97% do óleo de farelo de arroz contido na matriz sólida utilizando-se etanol é maior do que o número requerido quando utiliza-se hexano. Em adição, o número de estágios aumenta à medida que a hidratação do solvente etanólico aumenta e, por outro lado, o aumento da temperatura de extração resulta em uma diminuição do número de estágios teóricos.

As observações realizadas por Oliveira et al. (2012a) aliadas aos resultados apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14 permitem inferir que, a 60 e 80 °C, o número de estágios teóricos necessários para a extração aumentará com o aumento da hidratação quando considera-se um mesmo tipo de álcool. No entanto, a operação de extração com etanol com 6% de água, necessitará de um extrator de maior volume, independentemente da temperatura de extração. Na comparação entre os solventes absolutos percebe-se que seus desempenhos se igualam na temperatura de 80 °C, levando, provavelmente, a um mesmo volume de extrator.

Oliveira et al. (2012a) ainda comentam que os efeitos de hidratação do solvente etanólico e temperatura de processo estão relacionados não somente com a extensão da solubilidade do óleo no solvente, mas também com a influência destas variáveis sobre o índice de retenção. Como comentado anteriormente, este índice é uma variável de engenharia que afeta fortemente o número de estágios requeridos para realizar a extração. A Figura 5.13 e a Tabela 5.15 apresentam os valores médios de índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) nas fases refinado para as diferentes condições experimentais avaliadas nos experimentos de extração sequencial.

Figura 5.13. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (△ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Tabela 5.15. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	0,48 ± 0,01 Aa	0,50 ± 0,02 Aa	0,48 ± 0,00 Aa	0,48 ± 0,02 Aa
	6	0,58 ± 0,01 Ba	0,63 ± 0,00 Bb	0,58 ± 0,02 Ba	0,61 ± 0,01 Bab
Isopropanol	0	0,41 ± 0,00 Ca	0,42 ± 0,03 Ca	0,37 ± 0,01 Ca	0,40 ± 0,01 Ca
	12	0,69 ± 0,03 Da	0,76 ± 0,04 Da	0,70 ± 0,00 Da	0,71 ± 0,02 Da

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. *Dados que não possuem duplicata.

Pode-se observar que os dados apresentados na Tabela 5.15 estão, de maneira geral, de acordo com os dados apresentados na Tabela 5.5. Pode-se inferir, ainda, que a quantidade de solução aderida aos sólidos inertes não muda de um estágio para o outro.

Na Tabela 5.15 é possível observar, como previamente comentado em relação à Tabela 5.5, que a utilização do isopropanol azeotrópico resulta nos maiores valores de índice de retenção e o isopropanol absoluto, nos menores.

Desta forma, embora o isopropanol azeotrópico resulte em maiores índices de retenção, este solvente apresenta boa capacidade de dissolução de óleo, o que lhe confere um melhor desempenho em relação ao etanol azeotrópico. Pode-se sugerir que os maiores valores de índice de retenção resultarão, neste caso, na utilização de maiores volumes de solvente em relação à massa de sólidos e maior gasto energético para dessolventização da fase refinado.

A Figura 5.14 apresenta os resultados referentes ao rendimento de proteína na fase extrato (g proteína / 100 g de farelo seco) como função da temperatura de extração para os experimentos de extração em configuração corrente cruzada. Na Tabela 5.16 é apresentada a análise estatística referente ao rendimento de proteína.

Com base nos dados apresentados na Figura 5.14 e Tabela 5.16, é possível inferir que, de maneira geral, independentemente do solvente e temperatura, a extração da proteína aumenta no segundo estágio da extração. Este fato provavelmente ocorreu porque, uma vez que grande parte do óleo foi retirado na primeira extração, a proteína se torna mais disponível para migrar para a fase extrato no segundo contato.

Como comentado anteriormente, a presença de lipídeos pode levar a uma diminuição da solubilidade proteica devido a uma possível interação das cadeias apolares alifáticas lipídicas com as regiões hidrofóbicas das proteínas (VOJDANI, 1996). Desta forma, pode-se inferir que a diminuição do teor de óleo na matriz sólida pode ter favorecido a solubilidade proteica.

Em adição, é possível observar que os dados da Figura 5.14 e Tabela 5.16 estão de acordo com os dados da Tabela 5.8, sendo visível o aumento da solubilidade proteica com a elevação da temperatura e com a presença da água para um mesmo tipo de álcool.

Figura 5.14. Rendimento da extração de proteína na fase extrato em função da temperatura de processo: (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Tabela 5.16. Rendimento médio de proteína na fase extrato (g proteína / 100 g de farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	1,50 ± 0,50 Aa	1,96 ± 0,01 ABa	3,34 ± 0,20 Ab	5,55 ± 0,46 Ac
	6	2,71 ± 0,25 Ba	3,17 ± 0,68 Bab	3,24 ± 0,30 Aab	4,33 ± 0,58 ABb
Isopropanol	0	1,18 ± 0,18 Aa	1,49 ± 0,03 ACa	2,08 ± 0,06 Aa	3,41 ± 0,85 Bb
	12	1,52 ± 0,08 Aa	3,71 ± 0,67 Cbc	2,70 ± 0,86 Aab	5,31 ± 0,70 Ac

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

A Figura 5.15 apresenta o teor de γ -orizanol, em porcentagem, presente no óleo de farelo de arroz oriundo do processo de extração sequencial, e na Tabela 5.17 as médias destes teores foram analisadas estatisticamente pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Calculou-se, também, o conteúdo de γ -orizanol extraído em mg de γ -orizanol por kg de farelo de arroz, considerando-se as duas extrações consecutivas como apenas uma extração em dois estágios. Estes dados estão mostrados na Tabela 5.18. Vale ressaltar que para o solvente isopropanol azeotrópico os dados referentes ao γ -orizanol não estão disponíveis.

Figura 5.15. Teor de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz extraído em função da temperatura de processo: ($\square$ / $\blacksquare$) etanol com 0% de água, em massa; ($\circ$ / $\bullet$) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / $\blacktriangle$) isopropanol com 0% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Através dos dados apresentados na Figura 5.15 e Tabela 5.17 pode-se observar que dentre os solventes estudados o etanol absoluto possibilitou a obtenção de óleo com maior percentual de composto nutracêutico. Vale

ressaltar, no entanto, que em relação ao etanol hidratado, o etanol absoluto se destacou apenas na temperatura de 80 °C.

Observa-se, ainda, para todos os solventes e temperaturas, um enriquecimento em γ -orizanol dos óleos obtidos no estágio 2.

De maneira geral, o isopropanol absoluto apresentou o pior desempenho da extração do composto funcional.

Rodrigues e Oliveira (2010) e Oliveira et al. (2012b) estudaram a extração de γ -orizanol de óleo de farelo de arroz com solventes etanólicos, nas faixas de temperaturas de 40 a 60 °C e 60 a 90 °C, respectivamente. Pode-se inferir que os resultados obtidos nesta dissertação (Tabelas 5.16 e 5.17) estão de acordo com os resultados obtidos pelos autores supracitados, em relação à quantidade de γ -orizanol extraída em mg por kg de farelo de arroz. É reportado nestes trabalhos que o efeito da temperatura na extração de γ -orizanol é minimizado conforme aumenta-se o grau de hidratação do solvente. Em casos em que o solvente possui níveis elevados de água, um aglomerado molecular é formado, proveniente de várias ligações de hidrogênio formadas entre o etanol e a água, resultando num efeito moderado da temperatura sobre o rendimento do processo.

Tabela 5.17. Teor de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	2,45 $\pm$ 0,08 Aa	3,73 $\pm$ 0,29 ABc	3,03 $\pm$ 0,04 Ab	20,67*
	6	2,66 $\pm$ 0,10 Aa	6,59 $\pm$ 2,24 Ab	2,68 $\pm$ 0,15 Ba	10,35 $\pm$ 1,74 Ab
Isopropanol	0	1,74 $\pm$ 0,02 Ba	2,38 $\pm$ 0,01 Ba	1,84 $\pm$ 0,04 Ca	4,87 $\pm$ 0,97 Bb
	12	nd	nd	nd	nd

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. *Dados que não possuem duplicata. nd: não determinado.

Tabela 5.18. Teor de γ -orizanol extraído (em mg γ -orizanol / kg farelo de arroz seco) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)	
		60	80
Etanol	0	3926,78 $\pm$ 35,84 Aa	5590,26 $\pm$ 128,79 Ab
	6	3347,26 $\pm$ 26,91 Ba	4995,36 $\pm$ 311,73 Ab
Isopropanol	0	2707,92 $\pm$ 32,00 Ca	3415,36 $\pm$ 71,98 Bb
	12	nd	nd

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. *Dados que não possuem duplicata. *nd*: não determinado.

Xu e Godberg (2000) estudaram a extração de γ -orizanol utilizando uma mistura contendo os solventes hexano e isopropanol. Estes autores observaram que, em razão da presença do grupo álcool na porção ferulato da molécula de γ -orizanol, estes componentes apresentam polaridade alta e, por isso, podem ser mais solúveis em solventes polares, isopropanol, do que em solventes apolares, no caso do trabalho citado, o hexano. Com relação ao aumento da extração de γ -orizanol com o aumento da temperatura do processo, os autores reportaram que as propriedades físicas da matriz sólida à altas temperaturas influenciam na mobilidade do solvente, aumentando-a. Neste sentido, a matriz sólida ficaria mais penetrável ao solvente e liberaria, com mais facilidade, o γ -orizanol.

As quantidades de acilgliceróis (tri, di e monoacilgliceróis) e ácidos graxos livres foram determinadas nas amostras provenientes da extração do óleo de farelo de arroz em configuração corrente cruzada. Os resultados obtidos, para cada componente, e a comparação entre os teores médios de cada um deles em função das diferentes condições de processo estão apresentados na Figura 5.16 e na Tabela 5.19, respectivamente.

Analisando-se os resultados obtidos e apresentados na Figura 5.16 e Tabela 5.19 pode-se dizer que, de maneira geral, há influência significativa da temperatura do processo de extração nas quantidades determinadas de tri, di, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres.

Figura 5.16. Composição em acilgliceróis e ácidos graxos livres do óleo de farelo de arroz extraído em diferentes condições: (a) triacilgliceróis; (b) diacilgliceróis. (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (△ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Figura 5.16. (continuação) Composição em acilgliceróis e ácidos graxos livres do óleo de farelo de arroz extraído em diferentes condições: (c) monoacilgliceróis; (d) ácidos graxos livres. (□ / ■) etanol com 0% de água, em massa; (○ / ●) etanol com 6% de água, em massa; (Δ / ▲) isopropanol com 0% de água, em massa; (◇ / ◆) isopropanol com 12% de água, em massa. Símbolos abertos correspondem à extração 1 e símbolos fechados correspondem à extração 2.

Tabela 5.19. Quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres no óleo de farelo de arroz em função das diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)		TRI	DI	MONO	AGL	
60	Etanol	0	Extração 1	54,01 ± 0,01 A	16,60 ± 0,07 A	4,45 ± 0,09 AB	24,94 ± 0,14 A
			Extração 2	58,01 ± 0,08 B	16,20 ± 0,15 AB	4,15 ± 0,13 BC	21,63 ± 0,06 BC
		6	Extração 1	45,45 ± 0,15 C	18,47 ± 0,15 C	5,34 ± 0,21 D	30,74 ± 0,09 D
			Extração 2	54,41*	17,81*	5,07*	22,71*
	Isopropanol	0	Extração 1	57,73 ± 0,75 B	15,90 ± 0,01 B	3,94 ± 0,35 C	22,44 ± 0,41 B
			Extração 2	57,71 ± 0,15 B	16,21 ± 0,01 AB	3,92 ± 0,11 C	22,17 ± 0,05 B
		12	Extração 1	56,41 ± 0,77 D	17,16 ± 0,04 EF	4,30 ± 0,21 BC	22,15 ± 0,59 B
			Extração 2	54,84 ± 0,44 E	17,74 ± 0,18 D	5,00 ± 0,04 EF	22,43 ± 0,58 B
80	Etanol	0	Extração 1	57,91 ± 0,04 B	15,86 ± 0,17 B	4,01 ± 0,00 C	22,22 ± 0,13 B
			Extração 2	50,75*	16,95*	5,08*	27,23*
		6	Extração 1	48,42 ± 0,17 F	18,31 ± 0,51 G	5,97 ± 0,23 G	27,30 ± 0,91 E
			Extração 2	56,64*	17,42*	4,80*	21,16*
	Isopropanol	0	Extração 1	59,07 ± 0,14 G	15,80 ± 0,06 B	3,90 ± 0,20 BC	21,24 ± 0,11 DF
			Extração 2	60,10*	15,96*	3,85*	20,10*
		12	Extração 1	56,35 ± 0,09 D	17,04 ± 0,03 F	4,69 ± 0,14 AF	21,93 ± 0,26 BC
			Extração 2	56,52 ± 0,06 D	17,45 ± 0,08 DE	5,32 ± 0,05 D	20,71 ± 0,07 F

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. *Análises que não puderam ser realizadas em duplicata por falta de amostra.

Avaliando-se a influência da água no solvente alcoólico, para uma mesma temperatura, observa-se que o teor de triacilgliceróis é afetado quando utiliza-se etanol ou isopropanol contendo 0 ou 6% ou 0 ou 12% de água, respectivamente. O mesmo comportamento pode ser observado para os di, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres. A única situação em que a água não exerceu influência foi na quantidade de ácidos graxos livres quando utiliza-se no processo de extração o solvente isopropanol contendo 0 ou 12% de água, a temperatura de 60 °C.

Quando o solvente isopropanol absoluto é utilizado na extração, observa-se a maior quantidade de triacilgliceróis no material lipídico extraído, cerca de 60%, independente da temperatura de processo. Já no caso do etanol azeotrópico, nas duas temperaturas de processo, verifica-se maior extração de ácidos graxos livres, com quantidades próximas a 30%, na primeira extração.

De acordo com Orthoefer (2005), o óleo de farelo de arroz, em sua condição bruta, apresenta em sua composição 83 a 86% de triacilgliceróis, 3 a 4% de diacilgliceróis, 6 a 7% de monoacilgliceróis e 2 a 4% de ácidos graxos livres e, segundo Ghosh (2007), as frações de mono e diacilgliceróis e os ácidos graxos livres estão associados à hidrólise enzimática.

É possível notar nos dados apresentados na Tabela 5.19 e Figura 5.16, que o óleo de farelo de arroz obtido, independentemente da condição de extração, apresentou elevado teor de ácidos graxos livres e de diacilgliceróis e, conseqüentemente, menor teor de triacilgliceróis.

Pode-se inferir que os elevados teores dos produtos de hidrólise determinados nestes experimentos são devidos a instabilidade da matéria-prima, uma vez que o farelo de arroz possui um sistema enzimático muito ativo. Segundo Terigar et al. (2011), o alto valor de acidez do óleo de farelo de arroz pode ser atribuído a não estabilidade do farelo devido à alta atividade da lipase presente naturalmente nesta matéria-prima. Orthoefer (2005), como citado anteriormente, reportou a formação de 6% de ácidos graxos livres em até um dia e mais de 70%, em média, para o farelo de arroz armazenado durante um mês.

Para fins de comparação, amostras de óleo de farelo de arroz, bruto e degomado, gentilmente cedidas pela empresa Irgovel/Nutracea, foram analisadas em termos de sua composição em acilgliceróis e ácidos graxos livres. Vale ressaltar

que estes óleos foram extraídos na indústria utilizando hexano e o procedimento de extração por solvente foi realizado imediatamente após a estabilização térmica do farelo, a qual visa, principalmente, a inativação do sistema enzimático.

Na Tabela 5.20 são apresentados os resultados obtidos para as análises de quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres, por cromatografia líquida de exclusão molecular, presentes nas amostras de óleo de farelo de arroz bruto e degomado.

Tabela 5.20. Quantificação de acilgliceróis e ácidos graxos livres nos óleos de farelo de arroz provenientes do processo de extração industrial com hexano.

Amostra	Componentes (%)			
	TRI	DI	MONO	AGL
OFA Bruto	76,30 ± 0,42	11,27 ± 0,08	3,35 ± 0,05	9,08 ± 0,56
OFA Degomado	77,13 ± 0,55	11,31 ± 0,19	3,33 ± 0,32	8,22 ± 0,05

Comparando-se os resultados da Tabela 5.20 com os resultados apresentados na Tabela 5.19, pode-se confirmar que as amostras de óleo de farelo de arroz provenientes da extração com solventes alcoólicos estavam muito ácidas, em função da hidrólise de triacilgliceróis pela lipase. Apesar destas diferenças em termos de acidez, entre os óleos obtidos nesta dissertação e os óleos obtidos industrialmente, os experimentos e caracterizações realizados neste trabalho permitem inferir sobre a influência do tipo de solvente e temperatura de extração na composição lipídica do material extraído.

Adicionalmente, as amostras de óleo de farelo de arroz foram analisadas em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado para a determinação da concentração de fósforo. Como citado anteriormente, a quantidade obtida foi transformada em equivalentes de fosfolipídeos multiplicando-se o valor de fósforo pelo fator de conversão 30.

Fosfolipídeos são encontrados em todas as membranas biológicas e são importantes alvos na pesquisa farmacêutica e de nutrição. A remoção destes componentes do óleo bruto constitui uma etapa crítica para melhorar a estabilidade física do óleo e melhorar o processo de refino, uma vez que sua presença no óleo

pode levar ao escurecimento da cor e servir como precursor de *off-flavor* (TERIGAR et al., 2011).

A Tabela 5.21 apresenta o teor de fósforo determinado pela análise e a conversão em fosfolipídeos, bem como a comparação entre as amostras submetidas às diferentes condições experimentais pelo Teste de Duncan, ao nível de 95% de confiança.

Segundo Orthoefer (2005), o óleo de farelo de arroz bruto possui entre 4 e 5% de fosfolipídeos, dado que está de acordo com as quantidades determinadas no presente estudo.

A partir da análise estatística observa-se que, de maneira geral, quando aumenta-se a temperatura do processo de extração, há um aumento na extração de fosfolipídeos, independente do solvente utilizado.

No caso do solvente etanol, tanto à temperatura de 60 °C quanto à temperatura de 80 °C, pode-se observar um aumento na extração de fosfolipídeos quando se aumenta a quantidade de água do solvente. Este fato pode estar relacionado à interação entre a água contida no solvente e a fração hidrofílica do fosfolipídeo.

Tabela 5.21. Quantificação de fósforo no óleo de farelo de arroz em função das diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)		Fósforo (%)	Fosfolípideo (%)	
60	Etanol	0	Extração 1	0,16 ± 0,01	4,65 ± 0,21 AB
			Extração 2	0,14 ± 0,01	4,31 ± 0,16 CD
		6	Extração 1	0,21 ± 0,00	6,43 ± 0,05 E
			Extração 2	0,15*	4,40*
	Isopropanol	0	Extração 1	0,12 ± 0,00	3,52 ± 0,04 F
			Extração 2	0,15 ± 0,01	4,38 ± 0,16 BC
		12	Extração 1	0,14 ± 0,00	4,16 ± 0,01 CD
			Extração 2	0,12 ± 0,00	3,62 ± 0,10 F
80	Etanol	0	Extração 1	0,16 ± 0,00	4,83 ± 0,07 A
			Extração 2	0,12*	3,69*
		6	Extração 1	0,18 ± 0,01	5,53 ± 0,27 G
			Extração 2	0,19 ± 0,00	5,77 ± 0,11 G
	Isopropanol	0	Extração 1	0,16 ± 0,00	4,66 ± 0,02 AB
			Extração 2	0,12*	3,50*
		12	Extração 1	0,16 ± 0,01	4,83 ± 0,20 A
			Extração 2	0,13 ± 0,01	3,99 ± 0,14 D

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

*Análises que não puderam ser realizadas em duplicata por falta de amostra.

Já para o solvente isopropanol, quando este é hidratado, percebe-se apenas uma sutil diferença em relação à quantidade de fosfolípídeo extraída pelo mesmo solvente em grau absoluto, independente da temperatura de processo.

Amostras de óleo de farelo de arroz bruto e degomado, provenientes do processo de extração industrial, utilizando hexano como solvente, foram também analisadas quanto ao teor de fosfolípídeos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Quantificação de fósforo no óleo de farelo de arroz proveniente do processo de extração industrial.

Amostra	Fósforo (%)	Fosfolípídeo (%)
OFA Bruto	0,09 ± 0,00	2,75 ± 0,02
OFA Degomado	0,02 ± 0,00	0,46 ± 0,02

Comparando-se os valores obtidos para o óleo bruto proveniente do processo industrial (Tabela 5.22) com o óleo extraído através de solventes alcoólicos (Tabela 5.21), pode-se observar que a quantidade de fósforo na amostra industrial apresentou-se menor do que a quantidade presente nas amostras do estudo. Observa-se, adicionalmente, que o processo de degomagem industrial foi eficiente na retirada de fosfolípídeos do óleo vegetal.

A separação dos lipídeos de proteínas, carboidratos e água presente nos tecidos vegetais é possível através da insolubilidade destes em água, devido ao seu grande caráter hidrofóbico (SHAHIDI e WANASUNDARA, 1998). Lipídeos neutros, como é o caso dos triacilgliceróis, estão ligados covalentemente e podem ser extraídos por solventes apolares. No entanto, os lipídeos polares, como o fosfolípídeo que apresenta um grupo fosfato, polar, ligado ao lipídeo por forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, pode ser transferido para o óleo quando solventes polares capazes de quebrar tais ligações, e liberá-los, são utilizados (BRUM et al., 2009).

Vale ressaltar que, de acordo com Snyder (1978), o hexano, solvente comumente utilizado na extração industrial, é apolar, apresentando índice de polaridade de 0,1 e, por esta razão, não tem a mesma eficiência para extrair os fosfolípedos como os solventes etanol e isopropanol, de maior polaridade (BRUM et

al., 2009). Os solventes alcoólicos apresentam índices de polaridade da ordem de 4,3 para o etanol absoluto e 3,9 para o isopropanol, de acordo com Snyder (1978).

Nas Tabelas 5.23 e 5.24 são apresentados os resultados das análises de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos para os extratos provenientes da primeira extração em corrente cruzada, às temperaturas de 60 e 80 °C. Esta análise permitiu avaliar a influência das variáveis do processo de extração (temperatura, solventes e grau de hidratação destes solventes) sobre a qualidade do óleo de farelo de arroz obtido, medida em função da composição e concentração de ácidos graxos, índice de iodo e pela relação entre as quantidades de ácidos graxos insaturados e saturados.

A partir da análise estatística dos dados verifica-se que não há diferença estatisticamente significativa em relação aos ácidos graxos presentes nos óleos de farelo de arroz. É fato, porém, que o processo de extração à que esses óleos foram submetidos afeta sua composição. As diferenças ainda podem ser devidas à diferentes origens da matéria-prima, sob influência de variabilidade climática, tipos de solo, etc.

Observa-se que a composição obtida para os óleos extraídos nas condições estudadas estão de acordo com os dados apresentados em Firestone (2006), ou seja, apresentaram composição típica de óleo de farelo de arroz. Independente do solvente e da temperatura utilizada no processo de extração são notadas diferenças muito sutis na composição dos ácidos graxos.

Para o solvente etanol azeotrópico, independente da temperatura de processo, 60 ou 80 °C, a relação entre ácidos graxos insaturados e saturados diminuiu devido ao pequeno decréscimo na quantidade de ácido oleico e aumento um pouco mais acentuado no teor de ácido palmítico.

Adicionalmente, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os dados reportados por Oliveira et al. (2012b), obtidos da extração de óleo de farelo de arroz com solvente etanólico, nas temperaturas de 60 a 90 °C.

Tabela 5.23. Composição em ácidos graxos dos óleos de farelo de arroz obtidos em diferentes condições experimentais, na temperatura de 60 °C.

Teor de água nos solventes alcoólicos (% , em massa)		Etanol		Isopropanol		Bligh Dyer ^a	Literatura ^b % massa
		0	6	0	12		
Mirístico	C14:0	0,30 ± 0,00 ac	0,31 ± 0,00 a	0,27 ± 0,01 b	0,29 ± 0,00 c	0,28 ± 0,00 b	0,50 - 0,70
Palmítico	C16:0	20,57 ± 0,00 a	21,59 ± 0,17 b	20,61 ± 0,04 a	20,87 ± 0,02 c	20,36 ± 0,03 d	16,00 - 28,00
Palmitoleico	C16:1	0,16 ± 0,00 ab	0,16 ± 0,00 a	0,16 ± 0,00 ab	0,16 ± 0,00 b	0,16 ± 0,00 b	0,50
Estearico	C18:0	1,64 ± 0,01 a	1,57 ± 0,02 b	1,68 ± 0,01 c	1,66 ± 0,01 ac	1,71 ± 0,01 d	2,00 - 4,00
Oleico	C18:1	38,88 ± 0,04 a	38,05 ± 0,12 b	39,42 ± 0,03 c	39,09 ± 0,02 d	39,54 ± 0,04 c	38,00 - 48,00
Linoleico	C18:2	34,80 ± 0,12 a	34,81 ± 0,03 a	34,18 ± 0,00 b	34,29 ± 0,00 b	34,22 ± 0,02 b	16,00 - 36,00
Araquídico	C20:0	0,51 ± 0,01 a	0,46 ± 0,01 b	0,55 ± 0,00 c	0,52 ± 0,00 a	0,55 ± 0,01 c	0,50 - 0,80
Linolênico	C18:3	0,47 ± 0,02 a	0,44 ± 0,00 b	0,48 ± 0,00 a	0,48 ± 0,01 a	0,49 ± 0,00 a	0,20 - 2,20
Heneicosanóico	C21:0	2,01 ± 0,03 a	1,99 ± 0,00 a	1,91 ± 0,00 b	1,93 ± 0,02 b	1,91 ± 0,01 b	nd
Behenico	C22:0	0,26 ± 0,01 a	0,23 ± 0,00 b	0,28 ± 0,00 c	0,26 ± 0,00 a	0,28 ± 0,00 c	0,10 - 0,50
Ligonocérico	C24:0	0,41 ± 0,01 a	0,38 ± 0,01 b	0,46 ± 0,01 c	0,44 ± 0,00 c	0,49 ± 0,00 d	0,00 - 0,50
MM média (g·mol ⁻¹)		277,03 ± 0,02 a	276,70 ± 0,04 b	277,06 ± 0,02 a	276,96 ± 0,01 c	277,15 ± 0,01 d	274,9 ± 0,9
Índice de iodo		93,72 ± 0,10 a	92,85 ± 0,16 b	93,16 ± 0,03 cd	93,01 ± 0,01 bd	93,38 ± 0,01 c	86,75 ± 3,48
Insat/sat		2,72 ± 0,01 ab	2,60 ± 0,02 c	2,72 ± 0,01 b	2,68 ± 0,00 c	2,74 ± 0,00 a	3,30 ± 0,04

^a Bligh e Dyer (1959).

^b Firestone (2006).

Médias seguidas por letra minúscula diferentes na mesma linha diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Tabela 5.24. Composição em ácidos graxos dos óleos de farelo de arroz obtidos em diferentes condições experimentais, na temperatura de 80 °C.

Teor de água nos solventes alcoólicos (% , em massa)		Etanol		Isopropanol		Bligh Dyer ^a	Literatura ^b % massa
		0	6	0	12		
Mirístico	C14:0	0,29 ± 0,02 a	0,31 ± 0,01 a	0,32 ± 0,04 a	0,29 ± 0,01 a	0,28 ± 0,00 a	0,50 - 0,70
Palmítico	C16:0	20,53 ± 0,02 a	20,96 ± 0,05 b	20,57 ± 0,07 ac	20,68 ± 0,06 c	20,36 ± 0,03 d	16,00 - 28,00
Palmitoleico	C16:1	0,16 ± 0,00 a	0,17 ± 0,00 b	0,16 ± 0,00 ab	0,16 ± 0,00 ab	0,16 ± 0,00 a	0,50
Estearico	C18:0	1,65 ± 0,02 a	1,61 ± 0,02 b	1,67 ± 0,00 a	1,66 ± 0,00 a	1,71 ± 0,01 c	2,00 - 4,00
Oleico	C18:1	39,26 ± 0,11 a	38,59 ± 0,06 b	39,26 ± 0,01 a	39,14 ± 0,04 a	39,54 ± 0,04 c	38,00 - 48,00
Linoleico	C18:2	34,52 ± 0,12 a	34,80 ± 0,05 b	34,34 ± 0,02 ac	34,40 ± 0,09 ac	34,22 ± 0,02 c	16,00 - 36,00
Araquídico	C20:0	0,52 ± 0,01 a	0,48 ± 0,01 b	0,54 ± 0,00 bc	0,53 ± 0,01 bc	0,55 ± 0,01 c	0,50 - 0,80
Linolênico	C18:3	0,47 ± 0,00 a	0,46 ± 0,00 b	0,49 ± 0,00 c	0,47 ± 0,00 a	0,49 ± 0,00 c	0,20 - 2,20
Heneicosanóico	C21:0	1,94 ± 0,03 ab	1,98 ± 0,00 a	1,95 ± 0,01 ab	1,95 ± 0,01 ab	1,91 ± 0,01 b	nd
Behenico	C22:0	0,26 ± 0,00 ab	0,23 ± 0,01 b	0,27 ± 0,03 ab	0,27 ± 0,02 ab	0,28 ± 0,00 a	0,10 - 0,50
Ligonocérico	C24:0	0,40 ± 0,00 a	0,41 ± 0,02 ab	0,43 ± 0,01 b	0,44 ± 0,01 b	0,49 ± 0,00 c	0,00 - 0,50
MM média (g·mol ⁻¹)		277,03 ± 0,00 a	277,03 ± 0,02 b	276,90 ± 0,01 a	277,03 ± 0,03 a	277,15 ± 0,01 c	274,9 ± 0,9
Índice de iodo		93,57 ± 0,12 a	93,41 ± 0,13 ab	93,32 ± 0,03 ab	93,26 ± 0,13 b	93,38 ± 0,01 ab	86,75 ± 3,48
Insat/sat		2,74 ± 0,00 a	2,68 ± 0,01 b	2,72 ± 0,00 c	2,71 ± 0,01 c	2,74 ± 0,00 a	3,30 ± 0,04

^a Bligh e Dyer (1959).

^b Firestone (2006).

Médias seguidas por letra maiúscula diferentes na mesma linha diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

5.4.2 Análises da fase refinado

Na Tabela 5.25 são apresentados os teores médios de proteína, em base seca, para as fases refinado provenientes das extrações sequenciais. As médias foram analisadas estatisticamente de acordo com o Teste de Duncan, ao nível de 95% de significância.

Para as fases refinado observa-se o mesmo comportamento proteico da fase extrato. O refinado oriundo da segunda extração apresenta maior teor proteico em relação ao primeiro, independente do solvente e temperatura de processo. Com a remoção de grande parte do óleo pelo solvente na primeira extração, a proteína da fase refinado é determinada como se estivesse em base livre de compostos lipídicos e, por isso, seu valor é maior.

Tabela 5.25. Teor de proteína na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração em configuração corrente cruzada.

Teor de água no solvente (% , em massa)		Temperatura (°C)			
		60		80	
		Extração 1	Extração 2	Extração 1	Extração 2
Etanol	0	16,34 ± 0,02 Aa	17,61 ± 0,20 Ab	17,09 ± 0,45 Ab	18,38 ± 0,09 Ac
	6	16,02 ± 0,03 Aa	16,79 ± 0,02 Bc	16,52 ± 0,05 Ab	17,54 ± 0,14 Bd
Isopropanol	0	16,36 ± 0,17 Aa	17,07 ± 0,20 Ba	17,11 ± 0,46 Aa	18,28 ± 0,03 ABb
	12	16,26 ± 0,26 Aa	17,64 ± 0,20 Ab	17,38 ± 0,00 Ab	17,85 ± 0,53 ABb

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Realizaram-se análises de índice de solubilidade para os refinados provenientes da segunda extração, em configuração corrente cruzada, e estes dados foram comparados ao valor de solubilidade do farelo pelletizado sem passar pelo processo de extração e, também, ao valor de solubilidade dos refinados provenientes da primeira extração.

A partir da comparação estatística, apresentada na Tabela 5.26, observa-se que há diferença significativa entre a solubilidade do farelo inicial e dos refinados resultantes do processo de extração, independente do solvente e temperatura utilizada e, também, do número de extrações.

Quando há aumento da quantidade de água no solvente, nota-se uma diminuição do índice de solubilidade, tanto para o solvente etanol quanto para o isopropanol, de 0 a 6% e de 0 a 12% de água, respectivamente. Verifica-se que, para o solvente isopropanol, essa diminuição é mais acentuada do que para o etanol.

Com relação à temperatura de processo, quando esta é aumentada de 60 para 80 °C, observa-se um decréscimo na solubilidade. Maiores diferenças são visualizadas para os solventes isopropanol absoluto e azeotrópico.

Entre as extrações consecutivas, diferenças são observadas para o solvente etanol absoluto na temperatura de 80 °C e etanol azeotrópico e isopropanol, absoluto e azeotrópico, na temperatura de 60 °C.

Os resultados apresentados na Tabela 5.26, associados aos comentários prévios em relação à Tabela 5.5, permitem inferir que o índice de solubilidade de nitrogênio não é dependente da presença de óleo residual no farelo, uma vez que não há relação definida entre o valor de solubilidade e a quantidade de óleo extraída em uma condição específica. De fato, o que se observa é que o grau de hidratação do solvente e a temperatura de processo, mais fortemente, afetam a solubilidade proteica.

Desta forma, pode-se concluir que a utilização dos solventes alternativos isopropanol absoluto, seguido de etanol absoluto, etanol azeotrópico e isopropanol azeotrópico afeta de forma crescente a solubilidade da fração proteica presente na fase refinado.

Tabela 5.26. Índice de solubilidade de nitrogênio para as fases refinado provenientes das extrações em configuração corrente cruzada para diferentes condições de processo, no pH 9,0.

Temperatura (°C)		Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)			
		Etanol		Isopropanol	
		0	6	0	12
60	Farelo Inicial ¹	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A	38,76 ± 0,71 A
	Extração 1	38,76 ± 0,71 a	24,90 ± 0,50 Bb	22,52 ± 1,82 Bc	31,31 ± 2,39 Bd
	Extração 2	38,76 ± 0,71 a	24,55 ± 3,11 Bb	24,98 ± 0,22 Cb	26,73 ± 1,23 Cb
80	Extração 1	38,76 ± 0,71 a	20,16 ± 0,93 Cb	17,11 ± 1,12 Dc	23,14 ± 1,76 Dd
	Extração 2	38,76 ± 0,71 a	21,26 ± 1,60 BCb	17,23 ± 0,91 Dc	23,79 ± 0,71 Dd

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. ¹Amostras das fases refinado foram comparadas com a amostra de farelo pelletizado seco (60 °C, 24 horas) e não submetido ao processo de extração.

Amostras de farelo integral (antes da pelletização), farelo pelletizado e farelos desengordurados, antes e após a dessolventização, provenientes do processo industrial de extração de óleo de farelo de arroz, no qual utiliza-se hexano como solvente, gentilmente cedidas pela Irgovel/Nutracea, foram estudadas no sentido de verificar a influência das etapas de pelletização (extrusão), extração com hexano e dessolventização na qualidade da fração proteica da matéria-prima farelo de arroz.

Na Tabela 5.27 são apresentados os valores de proteína e índice de solubilidade para estas amostras.

Tabela 5.27. Teor de proteína e índice de solubilidade de nitrogênio (pH 9,0) das amostras provenientes do processo de extração industrial.

Amostra	Proteína (% em base seca)	ISN (%)
Farelo Integral	14,22 ± 0,18 A	55,45 ± 1,85 A
Farelo Pelletizado	14,58 ± 0,08 A	38,76 ± 0,71 B
Farelo Desengordurado antes da Dessolventização	18,36 ± 0,44 B	23,17 ± 2,01 C
Farelo Desengordurado após a Dessolventização	17,33 ± 0,19 C	14,96 ± 1,21 D

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

De acordo com a Tabela 5.27, em relação ao teor de proteína nas amostras, pode-se observar que, como esperado, quando há retirada de óleo da matriz sólida através da extração utilizando o hexano, o teor de proteína no material é aumentado.

Adicionalmente, verifica-se que as etapas de tratamento do farelo impactam diminuindo o valor da solubilidade conforme vão sendo realizadas. De fato, observa-se que o índice de solubilidade de nitrogênio diminui, em média, 35% nas etapas de extrusão, de extração e de dessolventização sendo que, de maneira global, o ISN diminui em 73% considerando do farelo integral ao farelo desengordurado e dessolventizado.

Relacionando-se os resultados obtidos para as amostras provenientes da extração com hexano (Tabela 5.27) e os resultados obtidos para os refinados provenientes da extração em corrente cruzada (Tabela 5.26), pode-se observar que os valores de índice de solubilidade para quase todos os refinados estão de acordo com os valores obtidos para o farelo desengordurado antes de passar pela retirada do solvente (etapa de dessolventização), à exceção daqueles extraídos com etanol contendo 6% de água e isopropanol contendo 12% de água, na temperatura de 80 °C.

Em adição, pode-se observar na Tabela 5.26 que o menor valor de índice de solubilidade é apresentado pelo refinado obtido via extração com o solvente isopropanol contendo 12% de água, na temperatura de 80 °C. Este valor está de acordo com o valor de solubilidade apresentado pelo farelo desengordurado com hexano e submetido à dessolventização (vide Tabela 5.27). Portanto, pode-se inferir que o processo de extração alcoólica na temperatura de 80 °C e utilizando-se isopropanol azeotrópico como solvente afeta a porção proteica do farelo de arroz de forma similar ao processo de dessolventização.

Análises térmicas, através da técnica de DSC foram realizadas para amostras da fase refinado provenientes da primeira extração em configuração corrente cruzada utilizando os solventes etanol e isopropanol em grau absoluto e azeotrópico, nas temperaturas de 60 e 80 °C, e para o farelo pelletizado antes de passar pelo processo de extração, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.28.

Esta análise foi inconclusiva, uma vez que apresentou grande dificuldade em sua execução devida, principalmente, à heterogeneidade da amostra e, por esta razão, alguns dados não puderam ser determinados em duplicata. A partir dos resultados obtidos é possível inferir qualitativamente a respeito de como as condições de processo influenciaram no comportamento térmico dos refinados.

Estudos mais aprofundados, utilizando outras técnicas de determinação, devem ser utilizados na confirmação dos resultados.

Tabela 5.28. Temperaturas e entalpias de desnaturação da fração proteica presente nas fases refinado provenientes das extrações em diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (% , em massa)		Td (°C)	ΔH (cal / g proteína)
60	Etanol	0	69,87 ± 0,37	0,46 ± 0,12
		6	67,91*	0,39*
	Isopropanol	0	70,49*	1,70*
		12	69,77 ± 0,44	0,69 ± 0,34
80	Etanol	0	69,16 ± 0,88	0,93 ± 0,03
		6	67,77 ± 0,93	0,79 ± 0,02
	Isopropanol	0	70,46*	1,26*
		12	69,05 ± 0,56	0,40 ± 0,09
Farelo Pelletizado			67,73*	2,05*

*Dados que não possuem duplicata.

Na Tabela 5.28 podem ser observados os valores de temperatura de desnaturação e entalpia de desnaturação referentes a fração proteica do farelo pelletizado e das fases refinado oriundas do estágio 1 da extração sequencial.

Em relação à temperatura de desnaturação foram determinados valores que variaram de 67 a 70,5 °C, sendo os menores valores de temperatura relacionados ao farelo pelletizado e aos refinados oriundos de extração com etanol azeotrópico e os maiores valores referentes às fases refinado provenientes de extração do óleo com isopropanol absoluto, independente da temperatura de extração.

Adebiyi et al. (2009) determinaram as temperaturas de desnaturação para as diferentes frações da proteína de farelo de arroz. Os autores sugerem temperatura ao redor de 46 °C para a fração albumina, 76 a 79 °C para a fração globulina, 74 a 75 °C para a fração glutelina e 79 °C para a fração prolamina.

Como os valores de temperatura de desnaturação observados neste trabalho diferem dos valores relacionados às frações puras e, em adição, dados referentes a farelo integral não foram encontrados na literatura, não se pode inferir sobre maior ou menor influência de determinado solvente sobre a

desnaturação proteica. No entanto, pode-se sugerir que os diferentes solventes, nas diferentes condições de temperatura de extração avaliadas, podem ser seletivos a um ou outro tipo de fração proteica sendo, portanto, as diferenças nas temperaturas de desnaturação decorrentes desta possível seletividade.

No que diz respeito aos valores de entalpia de desnaturação, os resultados apresentados na Tabela 5.28 permitem, apenas, uma análise qualitativa. Observa-se que o valor de entalpia de desnaturação referente ao farelo pelletizado é maior que os valores de entalpia determinados para as diferentes fases refinado. Segundo Biliaderis (1983), a diminuição no valor da entalpia de desnaturação pode indicar uma desnaturação proteica parcial decorrente das condições de processo.

Estes comentários estão de acordo com os dados de índice de solubilidade de nitrogênio apresentados na Tabela 5.26, onde é possível notar o decréscimo da solubilidade de nitrogênio para as fases refinado em relação ao farelo inicial (farelo pelletizado).

Ainda observando-se os dados da Tabela 5.28, nota-se que para cada tipo de álcool, em cada condição de temperatura, a hidratação leva a uma diminuição do valor da entalpia de desnaturação. Esta observação, a qual deve ser utilizada de forma qualitativa, também está de acordo com a diminuição do índice de solubilidade de nitrogênio com o aumento da hidratação, para cada tipo de álcool e cada temperatura, observada na Tabela 5.26. Novamente, de forma qualitativa, pode-se relacionar os maiores valores de entalpia de desnaturação das fases refinado, referentes ao solvente isopropanol absoluto, a 60 e 80 °C, com os maiores valores de solubilidade de nitrogênio.

Adebiyi et al. (2009) determinaram as entalpias de desnaturação para as diferentes frações da proteína de farelo de arroz: 0,34 cal/g para a fração albumina; 0,65 cal/g para a fração globulina; 1,26 cal/g para a fração glutelina e 0,73 cal/g para a fração prolamina.

Novamente, pode-se sugerir que os diferentes solventes, nas diferentes condições de temperatura de extração, podem apresentar seletividade a uma ou outra fração da proteína do farelo de arroz.

Esta possível “seletividade” do solvente de extração é reforçada pelos resultados apresentados por Tang et al. (2003). Neste trabalho, os autores avaliaram as propriedades térmicas de isolados proteicos de farelo de arroz preparados à partir de farelo de arroz estabilizado termicamente e desengordurado. Os autores determinaram a entalpia de desnaturação para um isolado seco por liofilização e um isolado seco em “*spray dryer*”, sendo os resultados obtidos 0,60 e 0,57 cal/g, respectivamente. Desta forma, não foi notada diferença expressiva nos valores de temperatura e entalpia de desnaturação decorrente da diferença entre os tratamentos térmicos.

Com base no citado, pode-se sugerir que a extensão da desnaturação proteica é decorrente do sinergismo entre as variáveis de processo tipo de solvente, com ou sem hidratação e temperatura do processo de extração.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para os experimentos de extração sólido-líquido de óleo de farelo de arroz, utilizando-se etanol e isopropanol como solventes, pode-se dizer que, de maneira geral, a hidratação do solvente exerce forte influência na supressão da transferência de compostos lipídicos. O aumento do teor de água nos solventes etanol e isopropanol, de 0 para 6% e de 0 para 12% de água, respectivamente, levou a uma diminuição no teor de óleo extraído. Por outro lado, o aumento da temperatura de processo favoreceu a extração. A condição que apresentou pior desempenho no rendimento de óleo, foi aquela na qual utilizou-se etanol contendo 6% de água como solvente, independente da temperatura.

Com relação à transferência de proteínas do farelo para o extrato, estes compostos sofreram influência tanto da água quanto da temperatura. A medida que aumentou-se a quantidade de água no solvente e a temperatura do processo, notou-se um aumento na extração de compostos proteicos. Na condição em que utilizou-se como solvente etanol azeotrópico observou-se os maiores rendimentos de extração de proteínas do farelo de arroz.

Independente da condição de processo estudada, a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos manteve-se típica para óleo de farelo de arroz.

O grau de hidratação do solvente de extração também exerceu forte influência na extração do γ -orizanol. Para este composto nutracêutico, o aumento do teor de água no solvente alcoólico acarretou na diminuição de sua transferência para o óleo, na temperatura de 60 °C. Na temperatura de 80 °C, etanol absoluto e azeotrópico apresentaram capacidade semelhante de extração do composto, sendo estes solventes mais habilidosos que o isopropanol absoluto, independente da temperatura de extração.

Extrações em configuração corrente cruzada foram realizadas com a finalidade de avaliar se o teor de óleo residual presente no farelo de arroz causava interferência no índice de solubilidade de nitrogênio, uma vez que, para os experimentos na condição de equilíbrio, a quantidade de água no solvente e a temperatura de extração impactaram negativamente neste valor. O

óleo foi extraído do farelo em quase sua totalidade e, da mesma maneira, a hidratação do solvente e a temperatura ocasionaram uma diminuição da solubilidade da fração proteica presente no farelo desengordurado. Estes resultados foram confirmados qualitativamente pela análise térmica na qual verificou-se a influência do tipo de álcool, da hidratação do solvente e temperatura de processo na desnaturação proteica.

De acordo com os resultados observados neste trabalho, a variável mais impactante foi o grau de hidratação do solvente. A maior quantidade de água presente no solvente de extração ocasiona uma diminuição no rendimento de extração de componentes lipídicos e γ -orizanol, aumenta a transferência de proteínas do farelo para o extrato, diminui a solubilidade proteica e provoca sua desnaturação.

Frente aos resultados obtidos pode-se concluir que há viabilidade técnica na substituição da hexana, comumente utilizada no processo de extração de óleos vegetais, pelos solventes etanol e isopropanol. No entanto, as condições sob as quais o processo de extração será realizado devem ser avaliadas cuidadosamente para que seja possível a obtenção de produtos, óleo e proteína, adequados às aplicações alimentícias.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Experimentos de cinética de extração de compostos minoritários, óleo e proteínas, utilizando-se etanol e isopropanol como solvente, devem ser conduzidos a fim de monitorar, em função do tempo, o teor destes componentes tanto no óleo quanto no farelo desengordurado.

Sugere-se, também, a produção de concentrados e/ou isolados proteicos de maneira que possam ser avaliadas outras propriedades funcionais, com a finalidade de avaliar o impacto das condições de extração nas proteínas presentes no farelo de arroz e, assim, destiná-las à aplicação mais adequada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.O.A.C **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington, D. C.: A.O.A.C., 2007. 1051 p.

A.O.C.S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Press, 3rd ed. Champaign, v.1-2, 1998.

ABIDI, S. L.; RENNICK, K. A. Determination of non-volatile components in polar fractions of RBOs. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, p.1057–1062.

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KUK, M. S.; WAN, P. J. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.70, n.2, p.207-210, 1993.

ADEBIYI, A. P.; ADEBIYI, A. O.; HASEGAWA, Y; OGAWA, T; MURAMOTO, K. Isolation and characterization of protein fractions from deoiled rice bran. **European Food Research and Technology**, v.228, n.3, p.391-401, 2009.

ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.5, Cap. 1, p.1-56.

BECKEL A. C.; BELTER P. A.; SMITH A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.25, n.1, p.7-9, 1948.

BERA, M. B.; MUKHERJEE, R. K. Solubility, Emulsifying and Foaming Properties of Rice Bran Protein Concentrates. **Journal of Food Science**, v.54, n.1, p.142-143, 1989.

BERGER, A.; REIN, D.; SCHAFER, A.; MONNARD, I.; GREAMUD, G. LAMBELET, P.; BERTOLI, C. Similar cholesterol-lowering properties of rice bran oil, with varied γ -orizanols in mildly hypercholesterolemic men. **European Journal of Nutrition**, v.44, p.163-173, 2005.

BETSCHART, A. A.; FONG, R. Y.; SAUNDERS, R. M. Rice byproducts: comparative extraction and precipitation of nitrogen from U.S. and Spanish bran and germ. **Journal of Food Science**, v.42, p.1088–1093, 1977.

BILIADERIS, C. G. Differential scanning calorimetry in food research: A review. **Food Chemistry**, v.10, p.239-265, 1983.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v.37, p.911-917, 1959.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**, v.32, p.849-854, 2009.

CHEN, M. H.; BERGMAN, C. J. A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ -oryzanol contents. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.18, p.139-151, 2005.

CHOTIMARKORN, C.; BENJAKUL, S.; SILALAI, N. Antioxidative effects of rice bran extracts on refined tuna oil during storage. **Food Research International**, v.41, p.616–622, 2008.

CHOTIMARKORN, C.; SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice our during storage. **Food Research International**, v.16, p.1-10, 2008a.

CHOTIMARKORN, C.; SILALAI, N. Oxidative stability of fried dough from rice flour containing rice bran powder during storage. **Food Science and Technology**, v.41, p.561-568, 2008b.

CICERO, A. F. G.; GADDI, A. Rice Bran Oil and γ -Oryzanol in the Treatment of Hyperlipoproteinaemias and Other Conditions. **Phytotherapy Research**, v.15, p.277-289, 2001.

DAMODARAN, S. Functional Properties. In: NAKAI, S.; MODLER, H. W. (Ed.) **Food Proteins properties and characterization**. New York: Marcel Dekker, 1996.

EINLOFT, S.; MAGALHÃES, T. O. DONATO, A.; DULLIUS, J.; LIGABUE, R. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. **Energy & Fuels**, v. 22, p.671-674, 2008.

FAO. **The State of Food and Agriculture in Asia and Pacific Region**. Bankok: FAO Regional Office Publication, 2008.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H.; SHARIF, A. Antioxidant activity of sesame, rice bran and bene hull oils and their unsaponifiable matters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.113, p.506-512, 2011.

FIRESTONE, D. (Ed.) **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. Washington, D.C: AOCS Press, 2006. 2nd ed.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.50, p.154-156, 1993.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; PINELO, M.; NUNEZ M. J. Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.79, n.1, p.150-157, 2007.

GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S. P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.102, p.543–551, 2000.

GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.84, p.315-324, 2007.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.1., Cap. 6, p.213-267.

HAMADA, J. S. Characterization of protein fractions of rice bran to devise effective methods of protein solubilization. **Cereal Chemistry**, v.74, p.662–668, 1997.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.2, Cap. 13, p.577-650.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.61, n.9, p.1457-1460, 1984.

HU, W.; WELLS, J. H.; SHIN, T.; GODBER, J. S. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and Oryzanols from stabilized rice bran. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.12, p.1653-1656, 1996.

HUANG, S. C.; SHIAU, C. Y.; LIU, T. E.; CHU, C. L.; HWANG, D. F. Effects of rice bran on sensory and physico-chemical properties of emulsified pork meatballs. **Meat Science**, v.70, p.613–619, 2005.

HUI, Y. H. (Ed.) **Handbook of food science, technology, and engineering**. v.01. Melbourne: CRC Press, 2006.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6th ed., part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergamon Press, 1979.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.60, n.2, p.229-242, 1983.

JULIANO, B. O. **Rice: Chemistry and technology**. St. Paul, Minn., USA: American Association of Cereal Chemists, 2nd ed., 774 p., 1985.

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

KAHLON, T. S. Rice Bran: production, composition, functionality and food applications, physiological benefits. In: CHO, S. S. & SAMUEL, P. (Ed.) **Fiber ingredients: food applications and health benefits**. Boca Raton: CRC Press, 2009. p.305-321.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.5., Cap. 2, p.57-98.

KHAN, S. H.; BUTT, M. S.; SHARIF, M. K. Biological quality and safety assessment of rice bran protein isolates. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.2366–2372, 2011a.

KHAN, S. H.; BUTT, M. S.; SHARIF, M. K.; SAMEEN, A.; MUMTAZ, S.; SULTAN, M. T. Functional properties of protein isolates extracted from stabilized rice bran by microwave, dry heat, and parboiling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p.2416–2420, 2011b.

KIM, J. S.; SUH, M. H.; YANG, C. B.; LEE, H. G. Effect of c-oryzanol on the flavor and oxidative stability of refrigerated cooked beef. **Journal of Food Science**, v.68, p.2423–2429, 2003.

KINSELLA, J. E. Functional properties of proteins in foods: a survey. **Critical reviews in food science and nutrition**, Boca Raton, v.7, n.3, p.219–280, 1976.

KOCATAS, B. M.; CORNELL, D. Holdup and residual saturation of hexane in gravity-drained soybean flake beds. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.46, p. 1219-1224, 1954.

KRISHNA, A. G. G.; KHATOON, S.; SHIELA, P. M.; SARMANDAL, C. V.; INDIRA, T. N.; MISHRA, A. Effect of refining of crude RBO on the retention of oryzanol in the refined oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.78, p.127–131, 2001.

LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; MENDONÇA, C. R. B.; RAMIS-RAMOS, G. Composition, industrial processing and applications of Rice bran γ -oryzanol. **Food Chemistry**, v.115, p.389-404, 2009.

LILITCHAN, S.; TANGPRAWAT, C.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, S.; CHOKMOH, S.; KRISNANGKURA, K. Partial method extraction for the rapid analysis of total lipids and γ - oryzanol contents in rice bran. **Food Chemistry**, v. 106, p.752-759, 2008.

MAGNE, F. C.; SKAU, E. L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.30, p.288-291, 1953.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v.112, p.273-289, 1995.

MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E.; REGENSTEINS, J. M.; VAN BUREN, J. M.; KILARA, A.; LEWIS, B. A.; MANGINO, M. E. A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, n.6, p.1715-1718, 1985.

NAGENDRA PRASAD, M. N.; SANJAY, K. R.; SHRAVYA KHATOKAR, M.; VISMAYA, M. N.; NANJUNDA SWAMY, S. Health Benefits of Rice Bran - A Review. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v.3, 2011.

NAKAMURA, H. Effect of gamma-oryzanol on hepatic cholesterol biosynthesis and fecal excretion of cholesterol metabolites. **Radioisotopes**, v.15, p.371-374, 1966.

NANUA, J. N.; MCGREGOR, J. U.; GODBER, J. S. Influence of high-oryzanol RBO on the oxidative stability of whole milk powder. **Journal of Dairy Science**, v.83, p.2426-2431, 2000.

NASIRULLAH; RANGASWAMY, B. L. Oxidative stability of healthful frying oil medium and uptake of inherent nutraceuticals during deep frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.753-757, 2005.

NYSTROM, L.; ACHRENIUS, T.; LAMPI, A. M.; MOREAU, R. A.; PIIRONEN, V. A comparison of the antioxidant properties of steryl ferulates with tocopherol at high temperatures. **Food Chemistry**, v.101, p.947-954, 2007.

OETTERER, M.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F.(Ed.) **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2005. 1ª ed.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.110, n.3, p.418-427, 2012a.

OLIVEIRA, R.; OLIVEIRA, V.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v.90, p.22-31, 2012b.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.2., Cap. 10, p.465-489.

PRAKASH, J. Rice Bran Proteins: Properties and Food Uses. **Critical Reviews and Food Science and Nutrition**, v. 36, n. 6, p. 537-552, 1996.

PROCTOR, A.; BOWEN, D. J. Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.6, p.811-813, 1996.

RAJAM, L.; SOBAN KUMAR, D. R., SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. A Novel Process for Physically Refining Rice Bran Oil Through Simultaneous Degumming and Dewaxing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.82, p.213-220, 2005.

RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.32, p.420-423, 1955.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.33, p.82-84, 1956a.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapessed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.33, p.389-391, 1956b.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. Part IV. Solubilities of Vegetable Oils in Aqueous 2-Propanol I. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.34, p.401-404, 1957.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.35, p.277-281, 1958.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ensaios de Extração de Óleo de Girassol (*Helianthus annus L.*) com Álcool Etílico**. 1985. 133 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luís de Queiróz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração de Óleo de Girassol com Etanol: Cinética, ácido clorogênico, Fração insaponificável**. 1991. 145 p. Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; ASSIS, R. P.; LIMA, U. A. Functional Properties of Sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v.44, p. 29-32, 1994.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oléagineux**, v. 47, n.1, p. 29, 1992.

RODRIGUES, C.E.C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido**. 2004. 220 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.45, p.2407–2414, 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.45, p.813–820, 2010.

RUSSIN, T. A.; BOYE, J. I.; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S. H. Alternative techniques for defatting soy: A practical review. **Food and Bioprocess Technology**, v.4, p.200–223, 2011.

SALVI, B. L.; PANWAR, N. L. Biodiesel resources and production technologies – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.3680-3689, 2012.

SATO, M.; ITO, C. **Method of Extracting Fatty Oil**. Patente americana 1892366, 1932.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Comparative extraction of cottonseed oil by n-hexane and etanol. **Journal of Engineering and Applied Sciences** v.6, p.84-89, 2011.

SCHOENFELDER, W. Determination of monoglycerides, diglycerides, triglycerides and glycerol in fats by means of gel permeation chromatography. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.105, p.45-48, 2003.

SEETHAMARAMAIAH, G. S.; PRABHAKAR, J. V. γ -Orizanol content of Indian rice bran oil and its extraction from soapstock. **Journal of Food Science and Technology**, v.23, p. 270-273, 1986.

SESSA, D. J.; NELSEN, T. C.; SNYDER, J. M. Effect of salts on soy storage proteins defatted with supercritical CO₂ and alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.75, p.911-916, 1998.

SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food and Bioprocess Technology**, v.3, p.121–127, 2010.

SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos proteicos: propriedades, degradações, modificações**. São Paulo: Livraria Varela, 1996.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, J. P. D. In: **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**; AKOH, C. C; MIN, D. B. (Eds.) Marcel Dekker: New York, 1998. Cap. 5.

SILVA, T. O. M. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea Ital**, Campinas, v.21, n.1, p.73-89, 1991.

SNYDER, L. R. Classification of the Solvent Properties of Common Liquids. **Journal of Chromatography**, v.92, p.223-234, 1978.

SOYSTATS. Disponível em: <<http://www.soystats.com/2012/Default-frames.htm>> Acesso em: 10 jan 2013.

SUH, M. H.; YOO, S. H.; LEE, H. G. Antioxidative activity and structural stability of microencapsulated γ -oryzanol in heat-treated lards. **Food Chemistry**, v.100, p.1065–1070, 2007.

TAKEUCHI, T. M.; PEREIRA, C. G.; BRAGA, M. E. M., MARÓSTICA. M. R.; LEAL, P. F.; MEIRELES, M. A. A. Low-pressure solvent extraction (Solid-liquid extraction, microwave assisted, and Ultrasound assisted) from Condimentary plants. In: MEIRELES, M. A. A. (Ed.) **Extracting Bioactive Compounds for Food Products**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

TANG, S.; HETTIARACHCHY, N. S.; HORAX, R.; ESWARANANDAM, S. Physicochemical Properties and Functionality of Rice Bran Protein Hydrolyzate Prepared from Heat-stabilized Defatted Rice Bran with the Aid of Enzymes. **Journal of Food Science**, v.68, p.152-157, 2003.

TERIGAR, B. G.; BALASUBRAMANIAN, S.; SABLIOV, C. M.; LIMA, M.; BOLDOR D. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, v.104, p. 208-217, 2011.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.114, p.1427–1438, 2012.

TSUJI, E.; TAKAHASHI, M.; KINOSHITA, S.; TANAKA, M.; TSUJI, K. Effects of different contents of α -oryzanol in rice bran oil on serum cholesterol levels. In **XIIIth International Symposium on Atherosclerosis, Atherosclerosis supplements**, v.4, p.278, 2003.

TSUNO RICE FINE CHEMICALS Co., **Gamma-oryzanol, a naturally derived food antioxidant**, Wakayama, Japan, 8p., 1995.

UFRGS. Partes componentes do grão de arroz. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/Alimentus/terradearroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em: 25 fev. 2013.

VAN HOED, V.; DEPAEMELAERE, G.; AYALA, J. V.; SANTIWATTANA, P.; VERHE, R.; De GREYT, W. Influence of chemical refining on the major and minor components of RBO. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, p.315–321, 2006.

VAN SOEST, P. J.; ROBERTSON, J. B.; LEWIS, B. A. Symposium: Carbohydrate methodology, metabolism, and nutritional implications in dairy cattle. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.74, p.3583-3597, 1991.

VIEITEZ, I.; IRIGARAY, B.; CASULLO, P.; PARDO, M. J.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins. **Energy & Fuels**, v.26, p.1946–1951, 2012.

VOJDANI, F. Solubility. In: HALL, G. M. (Ed.) **Methods of testing protein functionality**. London: Chapman & Hall, 1996. p.11-61.

WAHLEN, B. D.; BARNEY, B. M.; SEEFELDT, L. C. Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method. **Energy & Fuels**, v.22, p.4223-4228, 2008.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C. C. (Ed.) **Handbook of functional lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2006.

WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.

WANG, M.; HETTIARACHCHY, N. S.; QI, M.; BURKS, W.; SIEBENMORGEN, T. Preparation and functional properties of rice bran protein isolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.411-416, 1999.

WANG, Y. W.; JONES, P. J. H.; PISCHEL, I.; FAIROW, C. Effects of policosanols and phytosterols on lipid levels and cholesterol biosynthesis in hamsters. **Lipids**, v.38, p.165–170, 2003.

WILLIAMS, M. A. Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.5, Cap. 3, p.99-189.

WILSON, T. A.; AUSMAN, L. M.; LAWTON, C. W.; HEGSTED, D. M.; NICOLOSI, R. J. Comparative cholesterol lowering properties of vegetable oils: Beyond fatty acids. **Journal of the American College of Nutrition**, v.19, p.601–607, 2000.

WILSON, T. A.; NICOLOSI, R. J.; WOOLFREY, B.; KRITCHEVSKY, D. RBO and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol ester accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.18, p.105–112, 2007.

WISNIAK, J.; HILLET, J., KATZ O. Holdup and Extraction Characteristics of Jojoba Meal. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, p.1352-1354, 1987.

XIA, N.; WANG, J.; YANG, X.; YIN, S.; QI, J.; HU, L.; ZHOU, X. Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment. **Journal of Food Engineering**, v.110, p. 95–101, 2012.

XU, Z.; GODBER, J. S. Comparison of supercritical fluid and solvent extraction methods in extracting γ -oryzanol from rice bran. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, n.5 p.547-551, 2000.

YADAV, R. B.; YADAV, B. S.; CHAUDHARY, D. Extraction, characterization and utilization of rice bran protein concentrate for biscuit making. **British Food Journal**, v.113, p.1173-1182, 2010.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P.- Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, p.148-154. – 1ª Edição Digital.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, v.9, p.147-160, 2002.

ZHANG, H. J.; ZHANG, H.; WANG, L.; GUO, X. N. Preparation and functional properties of rice bran proteins from heat-stabilized defatted rice bran. **Food Research International**, v.47, p.359-363, 2012.