FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

ENSAIOS SOBRE A EXTRAÇÃO COM SOLVENTES E DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEO DE ARROZ

Maria Inês Jacques dos Reis
Engenheiro-Químico

Orientador:
Prof. Dr. Leopold Hartman

Tese apresentada à Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Mestre em Ciências em Tecnologia de Alimentos.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

-1974-

A autora
dedica este trabalho a
seus pais, noivo e sobrinhos Tavinho e Marianna.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Leopold Hartman, exigente mas estimulante orientador deste trabalho.

Ao Diretor de Faculdade de Tecnologia de Alimentos Dr. André Tosello e à Organização dos Estados Americanos, pelas facilidades proporcionadas.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas, pela bolsa concedida.

À Srta. Hilcéa Valim e aos demais que, de algum modo, contribuiram na execução deste trabalho.

ÍNDICE

página

RESUMO..... 1

SUMMARY..... 3

1. INTRODUÇÃO..... 5

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 7

3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS..... 18

4. PROCESSAMENTO, RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 22

5. BIBLIOGRAFIA..... 50

...oooOooo...

RESUMO

Devido a lipólise enzimática há um rápido aumento de acidez no óleo contido no farelo de arroz. Esta acidez e outros fatores ainda desconhecidos são responsáveis pelas extremamente altas perdas durante a desacidificação de óleo de farelo de arroz por álcalis.

Experiências feitas no início do trabalho atual, com a finalidade de extrair o óleo do arroz integral (pardo) sem prévio beneficiamento, para diminuir a lipólise, demonstraram que apenas 10-20% do óleo total pode ser recuperado e portanto o beneficiamento é essencial para obtenção do óleo.

Em vista disso 50 kg de arroz bruto variedade IAC 1246 foram beneficiados na planta piloto da Faculdade de Tecnologia de Alimentos e quantidades de 100-500 g do farelo foram extraidas periodicamente obtendo-se amostras de óleos com diferentes conteudos de ácidos graxos livres. Em todas essas amostras como também em diversas amostras de óleos comerciais brutos, apreciáveis quantidades de monoglicerídeos e outros compostos hidroxilados foram identificados por cromatografia de camada delgada e análises químicas.

O efeito de compostos hidroxilados sobre as perdas de neutralização de óleos foi investigado reduzindo o índice de hidroxila dos óleos por: 1. reesterificação na presença de vários catalizadores, 2. partição dos lipídeos polares e não polares entre etanol aquoso e hexana, 3. aquecimento com 1-5% de anidrido acético, e comparando as perdas de neutralização dos óleos antes e depois do

tratamento. Os dois primeiros tratamentos foram pouco eficazes, enquanto o terceiro resultou em uma notável redução das perdas de neutralização, confirmando assim a suposição de que os compostos hidroxilados são juntamente com a acidez, responsáveis por estas perdas.

SUMMARY

Owing to the action of lipolytic enzymes there occurs a rapid increase of acidity in the oil contained in the rice bran. This acidity and some other factors not clearly understood are responsible for the inordinately high losses during the neutralization of the rice bran oil with alkalis.

Preliminary experiments aimed at extracting the oil from brown rice without polishing, in order to diminish the lipolysis, have shown that only 10-20% of the total oil can thus be recovered and consequently the polishing step can not be dispensed with.

In view of that 50 kg of paddy rice variety IAC 1246 was subjected to the polishing process in the pilot plant of the Faculty of Food Technology and 100-500 g samples of the bran obtained were periodically extracted in order to obtain oils with different free fatty acid contents. In all these oils as well as in samples of commercial crude rice bran oils apreciable quantities of monoglycerides and other hydroxy-compounds have been detected by thin layer chromatography and chemical analyses.

The effect of hydroxy-compounds on neutralization losses has been investigated reducing the hydroxyl values of the oils by 1. reesterification in the presence of various catalysts, 2. partition of polar and non-polar lipids between aqueous ethanol and hexane, 3. heating with 1-5% of acetic anhydride, - and comparing the neutralization losses of the treated and untreated oils. The two first mentioned treatments produced little effect, whereas the

last one resulted in a marked decrease of the neutralization losses. This seems to support the view that the hydroxy-compounds are jointly with the acidity responsible for the high neutralization losses of the rice bran oil.

1. INTRODUÇÃO

Devido a atual escassez de óleo comestível no Brasil, e, sendo este País o maior produtor de arroz das Américas, há necessidade de se dar maior ênfase aos processos de extração e refinação do óleo do farelo de arroz.

O óleo de arroz, pelas suas características químicas é, perfeitamente, equiparável aos de soja, milho ou algodão; o seu baixo conteúdo de ácido linolênico aliado ao alto teor de tocoferol e orizanol, (26) asseguram-lhe estabilidade quanto à oxidação, reduzindo rancidez e sabores estranhos.

Logo após o beneficiamento do arroz, o óleo contido no farelo sofre hidrólise com formação de ácidos graxos livres, devido a ação lipolítica de enzimas que dificulta a refinação do óleo para fins comestíveis. A inativação térmica impede o aumento da lipólise mas, mesmo uma acidez de, aproximadamente, 5% de ácidos graxos deprecia, consideravelmente, a qualidade do óleo. Vários estudos foram feitos na tentativa de diminuir as perdas de refinação, porém, estas ainda são maiores no óleo de arroz do que em outros óleos vegetais.

Os estudos, acima mencionados, realizados principalmente nos Estados Unidos e no Japão tiveram, em geral, caráter empírico, sem tentativas de esclarecer as razões das altas perdas de refinação ou, propriamente dito, de neutralização do óleo de arroz. Assim, de acordo com uma das mais recentes monografias sobre arroz (22), não é conhecida a razão para estas perdas extremamente altas.

A lipólise do óleo de arroz pode ser reduzida ao mínimo por

extração do farelo, imediatamente depois do beneficiamento; ou por beneficiamento e extração simultâneos, de acordo com um processo recentemente desenvolvido nos Estados Unidos (24). Todavia, estes dois processos são dificilmente aplicáveis no Brasil, onde o beneficiamento é realizado por uma quantidade de pequenas fábricas beneficiadoras. Por esta razão, o trabalho atual começou com tentativas de extrair o óleo de arroz integral, sem prévia remoção do farelo. Como isto se mostrasse impraticável, tentou-se, em seguida, definir os fatores responsáveis pelas altas perdas de neutralização do óleo do farelo de arroz. Acredita-se que tal esclarecimento possa facilitar a elaboração de processos, a fim de superar as dificuldades encontradas nesta neutralização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Arroz

O arroz, um dos mais importantes cereais, é o produto básico alimentar de uma grande parte da população mundial.

Originário, provavelmente do Sudeste da Ásia, este cereal vem sendo cultivado por muitos séculos. Os primeiros dados da produção de arroz, na China, datam de 2800 A.C. e, na Índia, de 1000 A.C. No começo da Era Cristã o arroz cultivado, espalhou-se da Índia para o Egito e, mais tarde, para Europa, África e Américas (5).

O arroz cultivado Oryza sativa pertence à família das gramíneas, tribo Oryzeae. O verdadeiro número de espécies do gênero Oryza não é conhecido; um grande número tem sido descrito mas, a maioria das autoridades concorda que há, somente, 30 ou menos espécies autênticas (1).

A produção de arroz é largamente distribuida no mundo, sendo a maior concentração no Sudeste da Ásia (5). A produção mundial, em 1972, ultrapassou 295 milhões de toneladas. No Brasil, que é o maior produtor de arroz das Américas, a produção alcançou 7,6 milhões de toneladas em 1972 (13).

2.2. Beneficiamento do Arroz

O arroz em casca é submetido a um processo de beneficiamento que consiste na limpeza e brunimento dos grãos. Como resultado deste processo obtém-se: (46)

casca	-	16-21 %	do arroz em casca
farelo	-	7,5-13,5%	" " " "
arroz brunido	-	60-70 %	" " " "
quirera	-	8-11 %	" " " "

Estes valores podem variar de acordo com a idade, teor de umidade, tipo de beneficiamento e variedade do arroz (17).

2.3. Características do Farelo

O farelo de arroz, um subproduto do beneficiamento do arroz, compõe-se do germe ou embrião, pericarpo, camada aleurônica e pequenas porções do endosperma (27, 47).

Como o farelo é constituído por uma mistura de diversas frações com propriedades diferentes, sua composição depende da variedade do arroz e do processo de beneficiamento (46).

O farelo, que constitui mais ou menos 10% do total do arroz, possui um potencial nutritivo elevado; contém proteínas, gorduras, vitaminas e elementos minerais. Devido ao seu conteúdo protéico, o farelo é usado como alimento para gado, porcos e aves domésticas (22, 52). Em adição ao seu valor como matéria prima para ração, o farelo de arroz constitui uma boa fonte de óleo. O farelo contém 14-18% de óleo com propriedades semelhantes ao óleo de algodão. Além disso, a remoção do óleo não prejudica seu valor para rações, porque o conteúdo de vitaminas, carbohidratos e proteínas é, assim, aumentado (18, 32).

O farelo desengordurado, se obtido em boas condições de processamento, pode ser usado até na alimentação humana, como aditivo

na fabricação de pão e na alimentação infantil. Utiliza-se, também, o farelo em indústrias farmacêuticas para preparação de concentrados de vitamina B (22).

2.4. Inativação do Farelo

A lipase, uma enzima extremamente ativa, começa a atuar quando o farelo é removido do arroz, provocando a hidrólise dos triglicerídeos e liberando os ácidos graxos livres. Inicialmente, o conteúdo de ácidos livres do óleo é cerca de 3%; entretanto, este conteúdo, nas primeiras horas, aumenta aproximadamente 1% por hora(50). Em seguida, a velocidade de hidrólise diminui mas, mesmo assim, a acidez do óleo depois de um mês, pode alcançar 60% de ácidos graxos livres (17). Além disso, o farelo contém a lipoxidase que oxida os ácidos graxos livres, formando compostos instáveis - peróxidos. Estes, por sua vez, se degradam em aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos de baixo peso molecular, que são responsáveis por odores e sabores estranhos.

Têm-se proposto diversos métodos para reduzir esta ação enzimática e, entre eles, o mais usado é o tratamento térmico.

Segundo alguns autores pode-se reduzir a atividade enzimática com um tratamento térmico a temperaturas entre 90 e 105°C em um tempo curto (50).

LOEB e colaboradores (32) reportaram que a secagem do farelo entre temperaturas de 100-110°C por 3 horas, efetivamente inibe a formação de ácidos graxos livres no óleo, pela remoção da umidade requerida para hidrólise. Portanto, a velocidade de lipólise varia com o conteúdo de umidade no farelo.

HOUSTON e colaboradores (23) concluiram que tratamento a vácuo, por um minuto à temperatura de 100°C, destrói a maioria das enzimas lipolíticas.

HUNTER e colaboradores (25) sugeriram reduzir para 3,8% a umidade do farelo ou armazená-lo à baixa temperatura, ou ambos, para diminuir a atividade enzimática.

Segundo MARTINENGHI (38) o emprego de aditivos químicos é desaconselhável, sendo que estes conduzem ao escurecimento, além de poderem produzir efeitos tóxicos.

WILLIAMS e BAER (55) utilizaram um processo de expansão e extração do farelo que, após um ano e meio de estocagem, produziu óleo com aumento de apenas 1% de ácidos graxos livres na base da acidez inicial.

ROHR (51) descreveu a estabilização do farelo a 80°C em ambiente úmido por 15-20 minutos, seguido de secagem durante 30 minutos a 100-110°C.

KOPEIKOVSKII e colaboradores (28) constataram que, para a inativação das enzimas e estocagem do farelo de arroz sem aumentar o conteúdo de ácidos graxos, era necessário uma adição de 19-21% de água seguido de aquecimento e secagem a 105-108°C. Temperaturas de 115°C e acima, conduzem a modificações profundas nos protídeos e glucosídeos do farelo.

2.5. O Óleo de Arroz

2.5.1. Países Produtores

Os maiores produtores mundiais de óleo de arroz são: China,

Japão, Indonésia e Vietnam do Norte (9). A produção de óleo de arroz no Brasil, no ano de 1971, foi de 3035 toneladas (7).

2.5.2. Características

O óleo de arroz, do ponto de vista nutricional, possui elevada importância, como pode ser visto, por sua composição de ácidos graxos (47):

Ácidos graxos saturados	14-28%
Ácido Oléico (18:1)	39-50%
Ácido Linoléico (18:2)	26-42%

O óleo de arroz é mais resistente à rancidez e à oxidação que a maioria dos outros óleos comestíveis (30), devendo-se isto ao elevado conteúdo de tocoferol presente (35). Suas propriedades dependem da procedência, da variedade e do tipo de processamento do arroz. Os limites de variação das propriedades do óleo de arroz são mostradas no Quadro 1. Além de sua importância como óleo de cozinha, pode ser usado em saladas, misturado com óleo de oliva (14, 31, 35), na manufatura de produtos hidrogenados, maioneses, margarinas (33), em saboaria, cosméticos e xampus (20). É importante em indústrias farmacêuticas, como veículo de inseticidas e como óleo sulfonado em indústrias têxteis e de couro (18). Serve, também como, agente anticorrosivo e inibidor da ferrugem; é utilizado em "spray" para preservação das vitaminas naturais da alfafa (30).

QUADRO 1

LIMITES DE VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓLEO DE ARROZ

	A.O.C.S. (44h)	RAMOS (47)
Peso específico a 15°C	0,920 - 0,928	0,912 - 0,928
Peso específico a 25/25°C	0,916 - 0,921	
Índice de refração a 40°C	1,465 - 1,468	1,4658 - 1,4670
Índice de refração a 25°C	1,470 - 1,473	
Índice de saponificação	183 - 194	183 - 194
Índice de iodo	99 - 108	93 - 109
Índice de acetila	5 - 14	8,3
Índice de tiocianogênio	68 - 70	68 - 76
Índice de Hehner		94 - 95
Índice de Reichert-Meissl	0,5 - 1,7	0,1 - 1,7
Índice de Polenske	<0,5	
Matéria insaponificável	2 - 5	1 - 5
Título °C	24 - 28	
Ácidos graxos saturados %	15 - 24	
Ácidos graxos insaturados %	76 - 82	
Características especiais	contém esqualeno	

2.5.3. Extração do Óleo

Primeiramente empregou-se prensagem mecânica para extração do óleo mas, por este procedimento, só se obtém parte do óleo que, além disso, possui um teor de ácidos graxos livres mais elevado.

RAO e colaboradores (49) estudaram a extração por prensagem hidráulica do farelo de arroz e obtiveram 7-10% de óleo.

REDDI e colaboradores (50) utilizaram diferentes solventes e suas combinações: hexana, benzeno, benzeno-álcool, (2:1) e etanol de 95% para extração do óleo. Na extração com benzeno o produto obtido foi mais escuro que o extraído com hexana. Com álcool a 95% extrai-se além do óleo, açúcares e outras substâncias solúveis em água, sendo que o óleo tende a coloração verde-escura. A velocidade de extração menor foi com hexana.

Com álcool isopropílico de 91% extrai-se quase todo óleo, açúcares e considerável porção de vitaminas do complexo B. Entretanto, este óleo, mesmo após a refinação, é mais verde do que aquele extraido com hexana (42). Uma objeção ao uso de hexana, como solvente, é a sua fácil inflamabilidade e, por esta razão, outros, tais como o álcool etílico e tricloro etileno foram experimentados, sendo que o segundo produz um farelo tóxico para o gado.

OZAI-DURRANI (45) descreveu um processo segundo o qual do arroz integral com ou sem casca, foi extraído o óleo com hexana seguido pelo beneficiamento dos grãos desengordurados. A vantagem deste processo consiste na obtenção de arroz resistente à deterioração oxidativa e infestação por bactérias e insetos. O rendimento de óleo não foi exatamente indicado mas, parece que o tratamento removeu quase todo o óleo contido na superfície do arroz.

KOYAMA, citado por RAMOS (47), empregou metanol com várias adições de água, dependendo da acidez do óleo.

SHETH e RAO (53) estudaram quatro solventes: hexana, éter de petróleo, tetracloreto de carbono e isopropanol. Concluiram que não há grande diferença na quantidade de óleo extraído por estes solventes depois de uma prolongada extração. Hexana foi o solvente preferido devido a razões econômicas e, também, por fornecer um óleo de cor mais clara.

Os processos de extração descontínua, semi-contínua e contínua do óleo do farelo de arroz foram descritos por vários autores (18, 30, 31, 51).

Além destes três processos, são usados também o PROCESSO DE FILTRAÇÃO E EXTRAÇÃO (16) e o PROCESSO DE EXPANSÃO E EXTRAÇÃO DO FARELO (55) que possuem a vantagem de reduzir ou eliminar os "finos" que tendem a suspender na miscela. No recente processo "EXTRAÇÃO E POLIMENTO SIMULTANEO (X-M), a extração do óleo se efetua ao mesmo tempo que se obtém o farelo. Há redução de porcentagem de grãos quebrados, e o farelo desengordurado possui cor e odor mais brandos que o farelo de arroz convencional. A lipase é inativada durante a extração, não tendo tempo de atuar e, como consequencia, obtém-se um óleo bruto com acidez mais baixa, diminuindo assim, as perdas de refinação (2, 24, 33, 34).

2.5.4. Refinação

A refinação do óleo de arroz bruto consiste, basicamente, em:

Neutralização dos ácidos graxos livres;

Branqueamento ou clarificação;

Desodorização.

Antes da neutralização, comumente, submete-se o óleo a desgomagem que consiste na eliminação das mucilagens, gomas e fosfatídeos com água quente, ácido fosfórico ou ácido cítrico (9).

REDDI e colaboradores (50) empregaram soda cáustica 16°Bé para neutralização de óleo de arroz dissolvido em hexana. Os melhores resultados foram obtidos quando neutralizaram o óleo com carbonato de sódio. Utilizaram, também, a adição de 1,5% de solução de 50% de silicato de sódio antes da neutralização com soda cáustica, seguindo o método anteriormente sugerido por DRESSLER (11).

COUSINS e colaboradores (10) recomendam a adição de etanolaminas, vários glicóis e álcoois, sacarose e melaço, antes da neutralização com solução de hidróxido de sódio. Sacarose e melaço mostraram os melhores resultados.

Segundo NAKAJIMA, citado por MARTINENGHI (38), a desacidificação com alcoois metílico ou etílico retira a maioria dos ácidos graxos livres e cor do óleo, porém, grande quantidade de óleo neutro é arrastada com ácidos graxos.

MARTINENGHI (38) obteve bons resultados com óleo de 43,15% de ácidos graxos livres, empregando o seguinte processo: filtração do óleo a 60°C, lavagem a 90-100°C com ácido sulfúrico a 10%, secagem e branqueamento com 3% de Terra de Fuller a 80-110°C, filtração, precipitação a 8°C da cera com 2 volumes de acetona e destilação sob vácuo. Com este tratamento obteve um óleo com não mais de

1,5% de ácidos graxos livres, que foi neutralizado com solução de soda cáustica de 1°Bé.

RAMOS (48) empregou hidróxido e carbonato de sódio e, concluiu que a adição de 2,5% em excesso de solução de carbonato de sódio de 15% apresentou os melhores resultados.

EL-KHALAFY (12) estudou métodos para diminuir a acidez de óleos altamente ácidos e empregou com resultados satisfatórios hidróxido de sódio de 75% (p/v). Utilizou, também, colunas de alumina-carbonato de sódio para desacidificação de óleos dissolvidos em éter dietílico. Na refinação de óleos de baixa acidez empregou hexana como solvente e adicionou quantidade teórica de solução aquosa de hidróxido de sódio de 7,4% (p/p), obtendo 10% de perdas.

ARUTYUNYAN e colaboradores (3) estudaram a neutralização, com álcalis, de óleo do farelo de arroz de 12,5-14% de ácidos graxos livres. Para a obtenção da máxima estabilidade, o óleo bruto foi, previamente, tratado com 2-3% de água a 55-60°C. A hidratação permitiu a eliminação de 71-92% de fosfatídeos do óleo.

Na clarificação do óleo de arroz neutralizado empregam-se normalmente terras naturais ou ativadas com ou sem adição de carvão ativo. Estas terras removem as corantes do óleo, como clorofila e caroteno, por adsorção. Adicionam-se ao óleo seco aquecido até 90-100°C sob agitação a vácuo, os agentes clarificadores; após 15-30 minutos de agitação o óleo passa por um filtro prensa que retém o agente clarificador e os pigmentos (39, 43).

A finalidade da desodorização é a remoção de compostos indesejáveis do ponto de vista de odor e sabor. Estes compostos são,

principalmente aldeidos e cetonas de baixo e médio peso molecular. A eliminação destes compostos é feita, por arraste, com vapor a vácuo. Este vácuo e as altas temperaturas 200-220°C, durante 3-4 horas permitem obter-se desodorização satisfatória. Após este tempo o óleo é resfriado a vácuo (39, 40).

A revisão de literatura não revelou referências específicas para os processos de branqueamento e desodorização com relação ao óleo do farelo de arroz. Além disso, o tema desta tese não inclui a investigação dos ambos processos.

3. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

3.1. Materiais e Equipamentos

Foram utilizados: a variedade do arroz IAC 1246 obtida do Instituto Agronômico de Campinas e três amostras de óleo comercial bruto do farelo de arroz, designadas como óleos C.1, C.2 e C.3.

Uma amostra de 50 kg da variedade de arroz IAC 1246 foi beneficiada na planta piloto da Faculdade de Tecnologia de Alimentos; o arroz com casca, arroz integral e o farelo de arroz desta variedade foram utilizados como matéria-prima para obtenção de óleo. As amostras de óleos obtidas foram designadas como óleos L.1, L.2 e assim por diante.

Durante a execução deste trabalho, além do material de uso normal em laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

Limpadora e Classificadora de Arroz - Tipo Compacta Junior 2;
Extrator de Goldfisch - Labconco;
Extrator de Soxhlet de aço inoxidável (Fig. 1);
Cromatógrafo a gás - Perkin Elmer F-11.

3.2. Métodos

3.2.1. Beneficiamento do arroz

O processo de beneficiamento do arroz em casca foi feito na Limpadora e Classificadora de arroz da Faculdade de Tecnologia de Alimentos.

3.2.2. Estabilização do farelo de arroz

Imediatamente após o beneficiamento do arroz, o farelo foi tratado com 10% de água, triturado em almofariz e colocado em banho-maria por 15 minutos a 80°C. A secagem foi feita à temperatura de 110°C durante 30 minutos (51).

3.2.3. Características do óleo extraído

Porcentagem de ácidos graxos livres: A determinação foi feita de acordo com o método da A.O.C.S. (44a). Todos os resultados foram calculados como ácido oléico.

Determinação de matéria insaponificável. A matéria insaponificável foi determinada de acordo com British Standard 684: 1958, Methods of Analysis of Oils and Fats.

Índice de Peróxido: O índice de peróxido foi determinado no óleo extraído do farelo de arroz seguindo, em princípio, o método descrito por MEHLENBACHER (41). Foram usados dois lotes de farelo de arroz; um armazenado em saco de papel e outro exposto ao ar e luz em bandeja de alumínio, em camada de 10 mm de espessura. Periodicamente, amostras de 20 g de farelo foram agitadas por 2 minutos com 100 ml de clorofórmio e filtradas no escuro. Os peróxidos foram determinados em 25 ml do filtrado, seguindo o método da A.O.C.S. (44e). Outros 25 ml do filtrado foram evaporados e o peso do óleo obtido foi usado para o cálculo do índice de peróxido.

Índice de Iodo: Utilizou-se o método de WIJS de acordo com a A.O.C.S. (44c).

Índice de Saponificação: Determinou-se, de acordo com o método da A.O.C.S. (44d).

Índice de Hidroxila: Foi determinado, de acordo com o método da A.O.C.S. (44g).

Determinação de 1-monoglicerídeos e monoglicerídeos totais: A determinação de 1-monoglicerídeos foi feita, seguindo o método da A.O.C.S. (44f) exceto que, em vez de ácido periódico, usou-se solução de periodato de sódio dissolvido em ácido acético de 85%, como reagente. Determinou-se o conteúdo de monoglicerídeos totais, empregando-se uma modificação do método de Brokaw et al. (8).

Composição de ácidos graxos: A composição de ácidos graxos do óleo de arroz foi determinada por cromatografia a gás de ésteres metílicos. Utilizou-se o cromatógrafo a gás Perkin-Elmer F-11 com um detector de ionização de chama; coluna de 2 metros de comprimento empacotada com 20% de etileno glicol succinato adsorvido em DMCS chromosorb W 800 mesh; temperatura da coluna de 210°C; gás de arraste nitrogênio. A composição dos ácidos graxos foi calculada pelo método da aproximação triangular. Os ésteres metílicos foram obtidos por esterificação de ácidos graxos, recuperados depois da determinação da matéria insaponificável. A esterificação foi efetuada por aquecimento durante 5 minutos, de 1 g de ácidos graxos dissolvido em 20 ml de metanol contendo 5% de ácido sulfúrico. Depois da diluição com água, os ésteres formados foram extraídos com éter de petróleo.

Composição de glicerídeos: A cromatografia em camada delgada

foi utilizada para investigar a presença de mono e diglicerídeos . Foram preparadas placas de Sílica Gel G e as cromatoplacas foram desenvolvidas em éter etílico-hexana 30:70 (v/v). Ácido sulfúrico 50% foi vaporizado para localizar as manchas (36).

3.2.4. Determinação de glucosídeos

O teste para os glucosídeos foi efetuado aquecendo-se, sob refluxo, 40 g de óleo com 40 ml de ácido clorídrico 2N, com agitação, durante 1 hora. Na camada aquosa, a presença de açúcares foi verificada pelo teste de MOLISCH e o seu conteúdo determinado pelo método de FEHLING (54).

3.2.5. Perdas de neutralização

Para neutralização do óleo bruto adicionou-se solução aquosa de hidróxido de sódio de 17% (p/p),usando-se um excesso de 20% da quantidade teórica. Esta adição fez-se à temperatura ambiente, com agitação; em seguida, a mistura foi aquecida até a temperatura de 65°C, também com agitação. A separação de "borra" foi feita na DAMON/IEC U V centrífuga a 3000 rpm, por 5 minutos. O óleo neutralizado foi decantado à 65°C e pesado.

3.2.6. Conteúdo de Óleo

O conteúdo de óleo no farelo e no arroz integral foi determinado por extração em aparelho de Goldfisch Labconco durante 1 hora, com amostras de cerca de 5 g e éter de petróleo, como solvente.

4. PROCESSAMENTO, RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração de Óleo do Arroz Integral com Hexana

Como foi mencionado na introdução, o farelo obtido durante o beneficiamento do arroz, contém enzimas que promovem a lipólise dos triglicerídeos. Esta lipólise pode ser inibida por tratamento térmico do farelo, mas a existência de muitas pequenas fábricas beneficiadoras, às vezes, distantes das indústrias de óleos, dificulta, sobremaneira, a obtenção de óleos com baixa acidez. Por esta razão, no começo do trabalho atual, tentativas foram feitas para extrair o óleo de arroz integral sem remoção do farelo. Isto foi baseado na informação obtida da patente de OZAI-DURRANI (45), segundo a qual parecia possivel a remoção de quase todo o oleo contido no pericarpo. A extração foi efetuada, durante 1 hora, no extrator de SOXHLET de aço inoxidável (Fig. 1), usando-se 500 g de arroz integral e 200 ml de hexana. Como a quantidade de óleo obtida foi pequena, as experiências foram repetidas tratando o arroz, antes da extração, com agentes amolecedores, tais como: óleo de arroz refinado, solução aquosa de ácido cítrico e solução de soda cáustica. Os resultados estão apresentados no Quadro 2 e demonstram que, sob as condições mencionadas se obtém no máximo 0,5% de óleo ou seja cerca de 1/5 do óleo total do arroz integral. Assim, parece que a extração do óleo sem remoção do farelo é impraticável. Todavia, a experiência demonstrou que os lipídeos na superfície do grão contêm muito mais ácidos graxos livres do que o óleo total do arroz, 14,60% contra 3,20%, além de uma alta proporção de matéria insaponificável, como é discutido posteriormente.

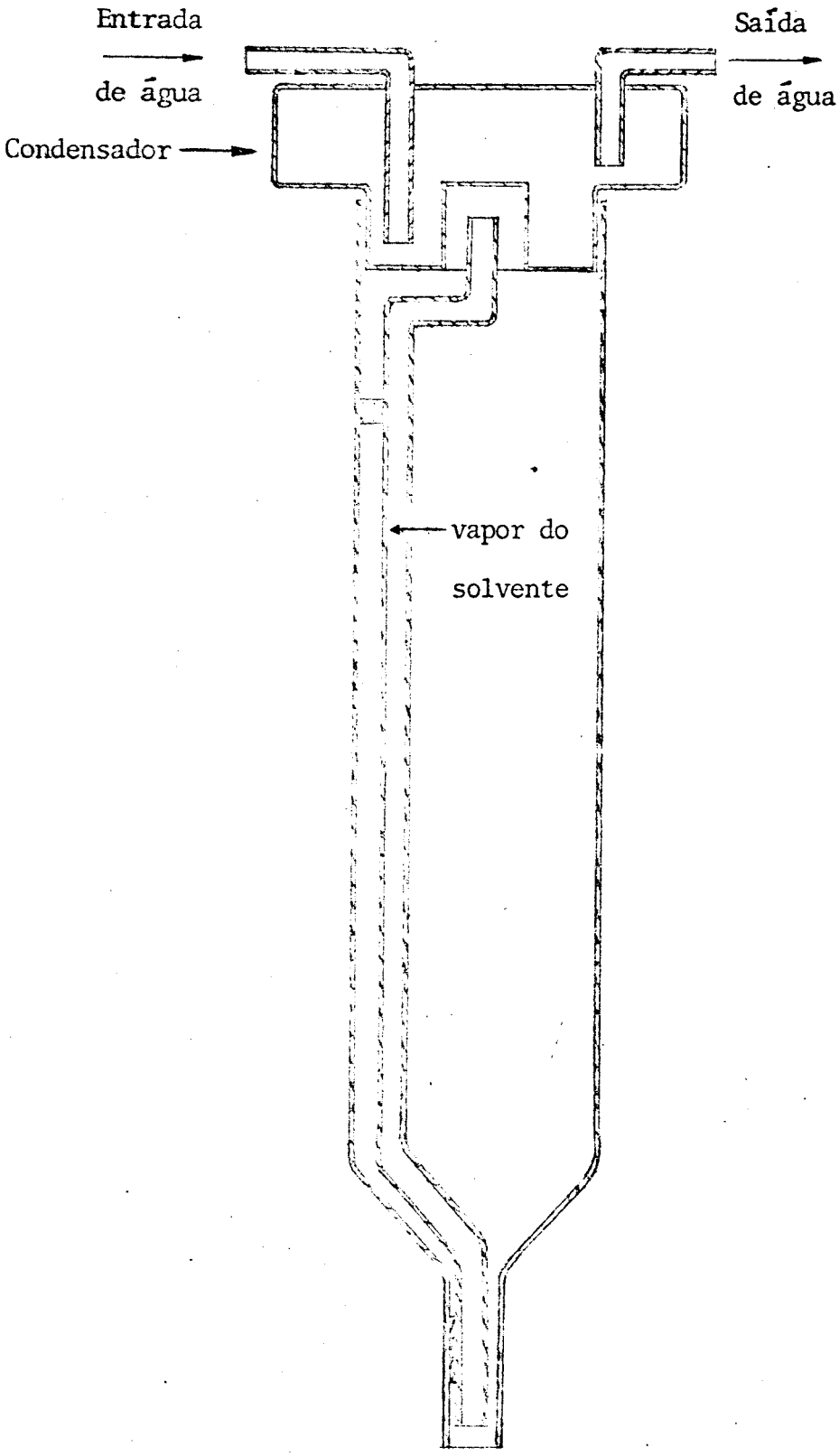

Fig. 1 Extrator de Soxhlet de aço inoxidável. Gentileza da Indústria e Comércio de Máquinas Agrícolas de Campinas.

QUADRO 2

EXTRAÇÃO DE ARROZ INTEGRAL SEM TRATAMENTO E TRATADO COM AGENTES AMOLECEDORES

Arroz Integral	% de Óleo
Sem pré-tratamento	0,15*
Amolecimento com NaOH ,0,1N	0,42
Amolecimento com 0,5% de óleo de arroz refinado	0,21
Amolecimento com solução aquosa de ácido cítrico de 1%	0,48
Sem pré-tratamento e triturado	2,34**

* % de ácidos graxos livres 14,60
** % de ácidos graxos livres 3,20

4.2. Ensaios sobre Pré-Tratamento e Armazenagem do Farelo

Em vista da impraticabilidade de extrair o óleo sem prévio beneficiamento do arroz, estudaram-se as condições para obtenção do óleo do farelo com um baixo conteúdo de ácidos graxos livres. Para verificação do conteúdo mínimo possível de ácidos graxos livres deste óleo, o farelo obtido na planta piloto da Faculdade de Tecnologia de Alimentos foi imediatamente imerso em hexana e a acidez do óleo determinada. Três outras amostras do farelo fresco foram inativadas por processo térmico como foi descrito na seção 3.2.2., uma sem pré-tratamento e duas depois da adição de 1% e 2% de hidróxido de cálcio. Os resultados aparecem no Quadro 3.

QUADRO 3

TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DO ÓLEO DO FARELO DE ARROZ COM DIFERENTES TRATAMENTOS

Farelo	% A.G.L. do óleo
Imediata extração c/hexana	2,10
Inativação térmica	4,54
Inativação com pré-tratamento com 1% de Ca $(OH)_2$ (Óleo L.1)	3,51
Inativação com pré-tratamento com 2% de Ca $(OH)_2$	0,98

Os resultados neste quadro confirmam os dados da literatura (33, 50) segundo os quais é difícil a obtenção de um óleo com acidez de 2%. A inativação térmica resultou em aumento de acidez acima de 4% que, de acordo com a literatura, já produz consideráveis perdas durante a neutralização. O pré-tratamento do farelo com hidróxido de cálcio possibilita a redução de acidez até, aproximadamente 1%, mas, como será demonstrado, posteriormente, não reduz as perdas de neutralização.

Os óleos comerciais obtidos no Brasil contêm, via de regra , acidez acima de 5% e, assim, pareceu de interesse fazer-se um estudo de armazenagem do farelo para obtenção de óleos com vários teores de acidez e determinar suas características. Ao mesmo tempo,isso permitiria a determinação de índices de peróxido do farelo armazenado e, assim, obter-se informação sobre o desenvolvimento de rancidez no farelo, informação esta não encontrada na literatura.

O farelo fresco, obtido na planta piloto da Faculdade de Tecnologia de Alimentos, foi dividido em 3 partes; uma amostra de 2000 g armazenada em saco de papel, a outra de 500 g em bandeja,como foi descrito na seção 3.2.3. e o restante foi inativado. Periodicamente, foram determinados os ácidos graxos livres e o índice de peróxido nas duas primeiras amostras. Os resultados destas determinações estão apresentados nas figuras 2 e 3. De acordo com os dados da literatura, a acidez do óleo do farelo armazenado aumentou rapidamente durante as primeiras horas, e subsequentemente,com velocidade diminuída, para atingir, depois de 3 meses, o teor de cerca de 76% na amostra ensacada. A acidez da amostra na prateleira apresentou porcentagens um pouco inferiores. Assim, parece que a mais baixa acidez observada no farelo da prateleira deveu-se à parcial inativação da lipase, pelos produtos da oxidação dos lipídeos, o que está de acordo com a literatura (4). Por outro lado, os índices de peróxido aumentaram apreciavelmente na amostra da prateleira, enquanto este aumento foi insignificante na amostra ensacada. Entretanto, o índice de peróxido na amostra da prateleira depois de atingir um valor de cerca de 20 meq/1000 g de óleo, per

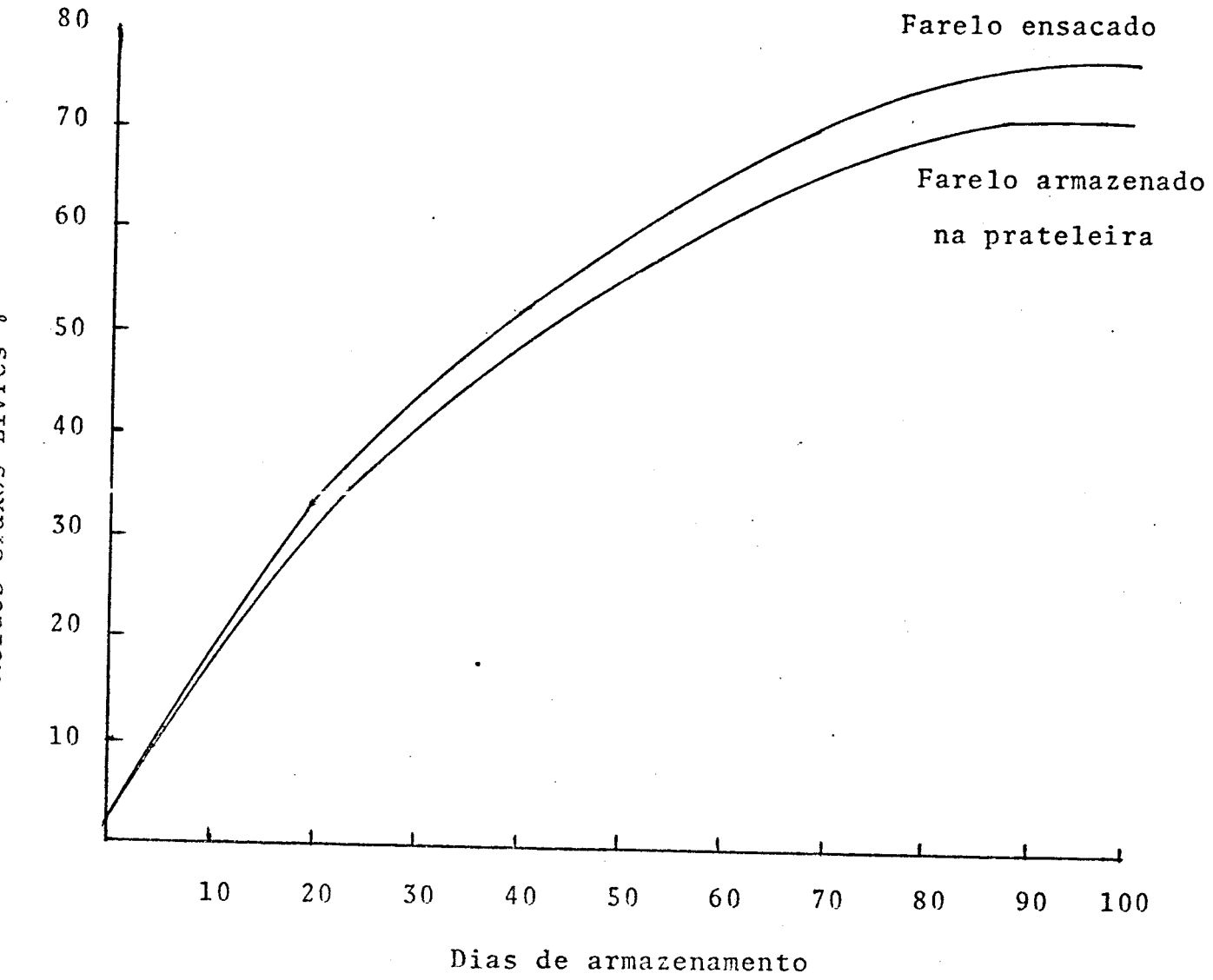

Fig. 2 Conteúdo de ácidos graxos livres do óleo do farelo ensacado e do óleo do farelo armazenado na prateleira.

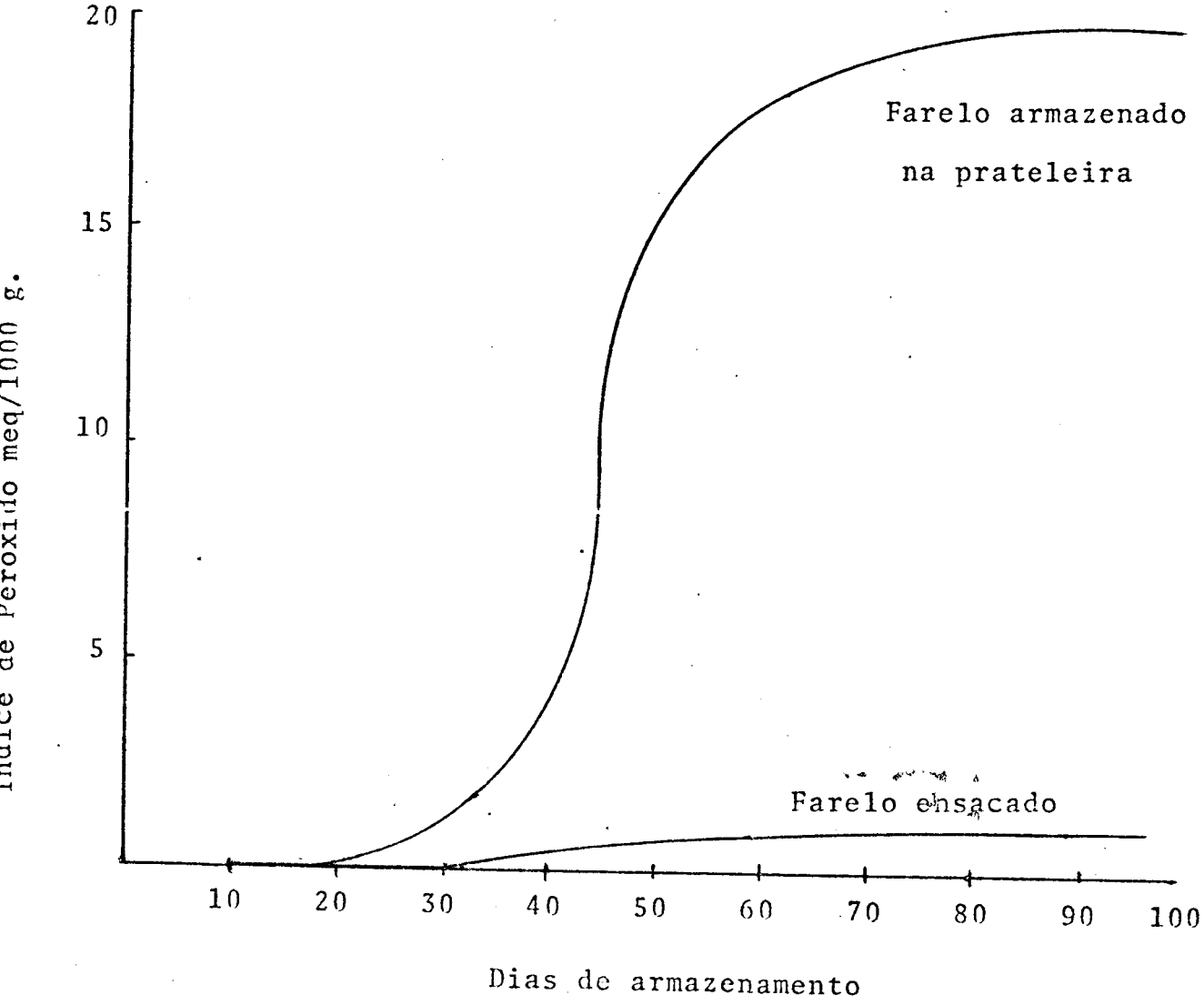

Fig. 3 Índice de Peróxido do óleo do farelo ensacado e do óleo do farelo armazenado na prateleira.

maneceu estacionário; isto poderia ser devido a decomposição de peróxidos por ácidos graxos livres (21). O baixo índice de peróxido do farelo ensacado confirma a presença de grande quantidade de antioxidantes naturais no pericarpo do arroz, relacionada na literatura (26). Parece que, ainda a parcial exclusão do ar e luz no caso do farelo ensacado foi suficiente para protegê-lo contra oxidação.

4.3. Características de Óleos Obtidos da Superfície do Grão, do Arroz Integral e do Farelo.

As características de óleos extraídos da superfície do grão de arroz, do arroz integral moído e do farelo são mostradas no Quadro 4. Em vista de consideráveis diferenças observadas entre o primeiro produto e os dois últimos pareceu de interesse determinar sua composição de ácidos graxos. Isto foi feito por cromatografia a gás dos ésteres metílicos correspondentes e os resultados obtidos estão tabelados no Quadro 5. O cromatograma de ésteres metílicos, provenientes do óleo extraído da superfície dos grãos de arroz encontra-se na Fig. 4 e foi incluido porque evidencia a presença de apreciáveis quantidades de ácidos behênico e lignocérico não reportada na literatura consultada. Pode-se ver que os lipídeos da superfície do arroz, de acordo com seu mais baixo índice de iodo, mostram menores proporções de ácidos insaturados oleico e linoleico que os outros dois produtos e, em adição, apreciáveis quantidades de ácidos saturados behênico e lignocérico; isto, juntamente com o alto teor de matéria insaponificável, indica que os lipídeos da superfí

cie do arroz têm grande proporção de ceras. A porcentagem de ácidos graxos livres destes lipídeos é, também, consideravelmente maior do que a dos outros dois produtos. Assim, uma extração preliminar do arroz integral com solvente antes do brunimento, melhoraria a qualidade do óleo obtido, fosse o processo viável do ponto de vista econômico; isto não se ajusta às condições da indústria brasileira, mas seria aplicável e benéfico no processo X-M.

QUADRO 4

CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO DA VARIEDADE DE ARROZ IAC-1246

Propriedades	Óleo de		
	Superfície do Arroz L.2	Arroz Integral L.3	Farelo de Arroz L.4
Ácidos graxos livres como oleico (%)	14,61	3,25	3,22
Matéria insaponificável (%)	21,87	6,11	6,04
Índice de Iodo (g/100 g)	68,35	95,97	99,31
Índice de saponificação (mg KOH/g)	153,47	175,47	182,34

QUADRO 5

COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DA VARIEDADE DE ARROZ IAC-1246

Ácido graxo %		Óleo de Superfície do Arroz L.2	Arroz Integral L.3	Farelo de Arroz L.4
Láurico	12:0	0,63	0,24	0,20
Mirístico	14:0	0,75	0,31	0,38
Palmítico	16:0	17,32	18,43	16,31
Esteárico	18:0	1,98	2,03	1,70
Araquídico	20:0	1,76	0,78	0,63
Behênico	22:0	3,95	tr	tr
Lignocérico	24:0	8,47	0,33	0,44
Miristoleico	14:1	0,31	tr	tr
Oleico	18:1	39,83	46,31	47,89
Linoleico	18:2	23,68	29,38	31,06
Linolênico	18:3	1,32	2,10	1,46

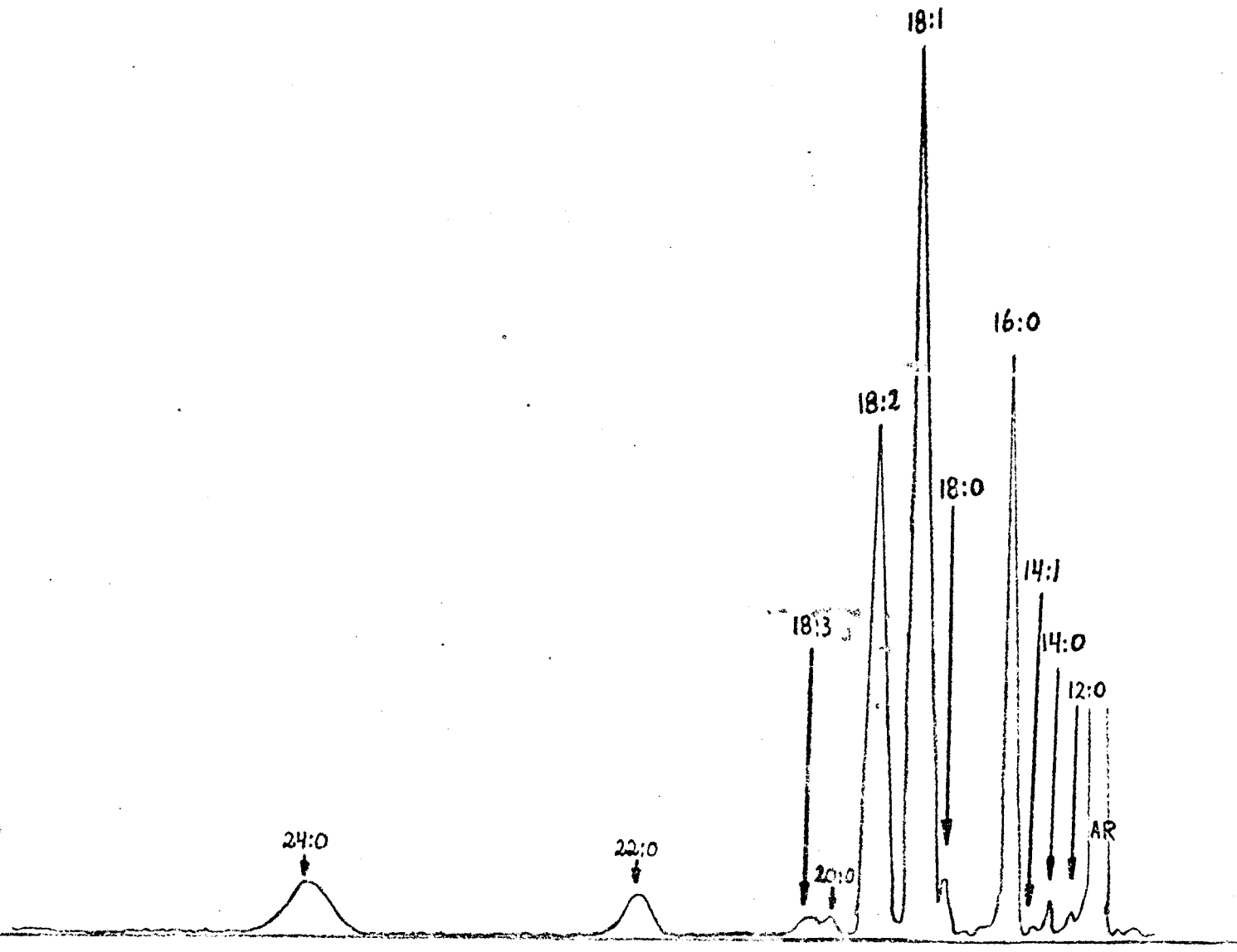

Fig. 4 Cromatograma de ésteres metílicos provenientes do óleo da superfície de arroz. Cromatógrafo a gás - Perkin Elmer F-11, detector de ionização de chama.

4.4. Investigação dos Fatores Responsáveis pelas Perdas de Neutralização.

4.4.1. 1-Monoglicerídeos

Sendo impraticável a extração do óleo de arroz sem prévio brunimento como foi demonstrado na seção 4.1., uma série de experiências foi feita com a finalidade de esclarecer as altas perdas de refinação do óleo obtido pela extração do farelo de arroz. Estas perdas que ultrapassam àquelas encontradas em outros óleos, ocorrem principalmente, durante o processo de neutralização e, esperou-se que sua explicação pudesse ajudar na melhoria do rendimento do óleo neutralizado. Em vista da lipólise que sofre o óleo de farelo de arroz, pareceu provável que o aumento fosse acompanhado pela formação de glicerídeos parciais, tais como mono- e di-glicerídeos. O poder emulsificante dos monoglicerídeos é bastante conhecido e, proporções relativamente pequenas destes compostos poderiam contribuir para perdas consideráveis durante a neutralização com álcalis. A presença de glicerídeos parciais nas amostras de óleos comerciais e óleo obtido no laboratório no decorrer deste trabalho, foi comprovada por cromatografia de camada delgada. A Fig. 5 mostra um típico cromatograma, no qual a posição dos componentes foi confirmada por cromatografia dos compostos padrões, tais como: ácido palmítico e seus mono, di e tri-glicerídeos. A determinação quantitativa dos glicerídeos parciais não pôde ser efetuada por falta de um Densitômetro e, por esta razão, os mono e di-glicerídeos foram estimados empregando-se oxidação com ácido periódico (44f) e determinação de índice de hidroxila (44g). Em

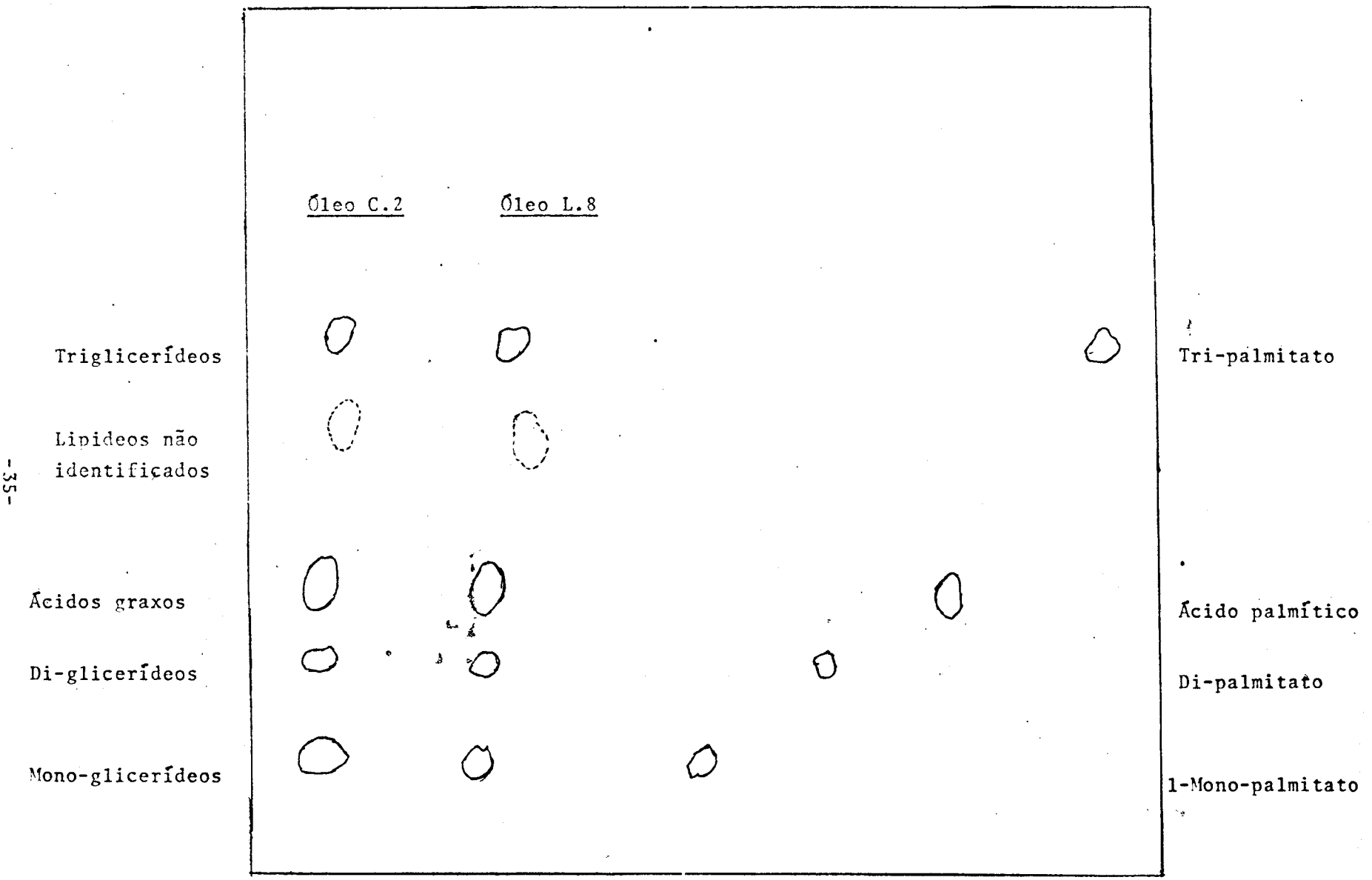

Fig. 5 Cromatograma de camada delgada de óleos de arroz e de ácido palmítico e seus glicerídeos.

adição, estimou-se o conteúdo de monoglicerídeos totais, seguindo o método de BROKAW et al. (8) modificado. Todavia, os resultados pareceram incertos porque a quantidade de 2-monoglicerídeos foi quase igual àquela de 1-monoglicerídeos. Isso contrariou o princípio estabelecido por MARTIN (37), segundo o qual, no equilíbrio entre os dois isômeros mencionados, a quantidade de 2-monoglicerídeos foi apenas de cerca de 10% de monoglicerídeos totais. Uma busca de literatura revelou que, no caso de pequenas quantidades de monoglicerídeos, a oxidação com ácido periódico conduz, às vezes, a resultados exagerados (6, 29) o que deveria, ainda mais, aplicar-se à estimativa de monoglicerídeos totais. O método da A.O.C.S. (44f) foi, portanto, modificado, substituindo-se o ácido periódico por periodato de sódio o que reduziu o erro até certo ponto (6) e a estimativa dos monoglicerídeos totais foi dispensada. Os resultados obtidos com alguns óleos agrupados segundo o teor de ácidos graxos livres aparecem no Quadro 6 e demonstram a presença de 1-monoglicerídeos em quantidades que poderiam influenciar no rendimento da neutralização. Já a primeira amostra indicada no Quadro 6 com 1,73% de ácidos graxos livres, cuja obtenção exigiu meticulosas precauções, tem um teor apreciável de 1-monoglicerídeos. Também de acordo com este Quadro, o conteúdo de 1-monoglicerídeos e os índices de hidroxila crescem com o aumento de acidez, mas, somente, até certo ponto e, depois, diminuem. Assim, o óleo com 76% de ácidos graxos livres mostrou a porcentagem de 1-monoglicerídeos e o índice de hidroxila mais baixos do que o óleo com 35% de ácidos graxos livres. Apesar disso, nenhum glicerol livre pôde ser identificado no farelo armazenado, devido, provavelmente, a sua intensa

atividade enzimática. É interessante que nenhuma referência à presença de 1-monoglicerídeos tenha sido encontrada nas numerosas publicações norte-americanas consultadas; sendo esta mencionada, apenas, em uma publicação brasileira (9), sem dados experimentais ou citação bibliográfica.

QUADRO 6

ACIDEZ, TEOR DE 1-MONOGLICERÍDEOS E ÍNDICES DE HIDROXILA DE VÁRIAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE ARROZ

ÓLEOS	A.G.L. como oléico %	1-monoglicerídeos %	Ind. de Hidroxila mgKOH/g
L.5 (arroz integral moído)	1,73	1,17	8,44
L.6 (farelo fresco)	3,65	1,66	12,32
L.7 (arroz integral moído)	5,64	1,20	9,17
L.8 (farelo extraído 2 dias após o beneficiamento)	7,89	1,94	16,40
C.2 (comercial)	18,16	2,23	27,15
L.9 (farelo extraído 22 dias após o beneficiamento)	35,36	2,35	22,73
L.10 (farelo extraído 90 dias após o beneficiamento)	76,35	1,61	15,92

4.4.2. Glucosídeos

RAMOS (47) atribuiu as altas perdas de neutralização do óleo do farelo de arroz à presença de saponinas, mas, sem citar quaisquer dados experimentais. Para verificar sua afirmação, a presença de açúcares redutores em três amostras comerciais de óleo de arroz foi investigada e confirmada por teste de MOLISCH positivo. As quantidades de açúcares determinadas por método de Fehling e calculadas como glicose aparecem no Quadro 7. Isso indica a presença de glucosídeos, possivelmente saponinas, que poderiam contribuir nas perdas de neutralização, embora esta contribuição seja, provavelmente, inferior àquela dos monoglicerídeos.

Os índices de hidroxila mostrados no Quadro 6 indicam, além da presença de monoglicerídeos e açúcares, a de diglicerídeos e outros compostos hidroxilados, cuja identificação não foi efetuada, mas que, também, poderiam contribuir para perdas de neutralização.

BIBLIOTECA CENTRAL

QUADRO 7

CONTEÚDO DE AÇÚCARES REDUTORES CALCULADO COMO GLICOSE EM ÓLEOS COMERCIAIS

Amostras	Quantidade de Óleo g	Cu_2O mg	açúcar %
Óleo C.1	40	24,0	0,029
Óleo C.2	40	10,8	0,015
Óleo C.3	40	12,4	0,016

Em seguida, serão descritos ensaios para verificar o efeito de monoglicerídeos e outros compostos hidroxilados sobre as perdas de neutralização do óleo de arroz.

4.5. Reesterificação de Ácidos Graxos Livres do Óleo de Arroz.

Em vista da presença de mono- e diglicerídeos em óleo de arroz comprovada por cromatografia de camada delgada e por outros ensaios, esperou-se que o aquecimento do óleo com apropriados catalizadores resultasse na esterificação dos ácidos graxos livres com

os glicerídeos parciais do óleo. As amostras de óleos comerciais foram aquecidas na presença de catalizadores, tais como: estanho metálico, cloreto de estanho e alumina ativada, à temperatura de 180-230°C a vácuo, por 2-4 horas. Resultados de algumas destas experiências demonstram que a acidez foi apreciavelmente reduzida (Quadro 8).

Com a finalidade de comparar as perdas de neutralização de óleos antes e depois da reesterificação, empregou-se o processo descrito na seção 3.2.3., no qual, as condições, tais como: a concentração de hidróxido de sódio, a temperatura e o método de separação da borra foram escolhidos, arbitrariamente. A reprodutibilidade dos resultados foi de ± 1%, e, assim, inferior àquela exigida no teste da A.O.C.S. - "Cup refining loss" - (44b), por outro lado, o processo requereu apenas 30g de óleo em vez de 500g, segundo o método da A.O.C.S., e a separação foi feita na centrífuga, o que o aproximou mais à prática industrial. As perdas de neutralização foram muito inferiores àquelas obtidas com o método da A.O.C.S. (44b) e, provavelmente, inferiores às perdas industriais mas, permitiram tirar conclusões sobre os efeitos dos tratamentos utilizados. Todavia, as perdas obtidas com óleos reesterificados foram, apenas, pouco inferiores ou, ainda, superiores àquelas observadas nos óleos sem tratamento; (Quadro 8) assim sendo, a reesterificação não pareceu oferecer vantagens pelo menos sob as condições das experiências.

É possível que as altas perdas após a reesterificação sejam devidas à parcial polimerização dos óleos brutos aquecidos a altas temperaturas, o que, além disso, produziu notável escurecimento. Em qualquer caso, apesar da apreciável redução de acidez, a reeste

rificação dos óleos não produziu resultados satisfatórios. O mesmo se aplicou ao pré-tratamento do farelo com hidróxido de cálcio mencionado na seção 4.2., que também reduziu, notavelmente, a acidez do óleo sem, entretanto, melhorar o rendimento do óleo neutralizado. Assim, o óleo L.1 com 3,51% de ácidos graxos livres obtido do farelo tratado com 1% do hidróxido de cálcio (Quadro 3), apresentou uma perda de neutralização de 21,7% devido a presença de sabões de cálcio dissolvidos no óleo.

QUADRO 8

REESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS COM VÁRIOS CATALIZADORES

Amostras	Catalizador	Temperatura °C	Pressão mmHg	Tempo hs	A.G.L. %		Perdas de Neutralização	
					Inicial	Final	Óleo Original	Óleo Reesterificado
Óleo C.1	estanho metálico	220-230	30	4	11,02	5,44	23,64	29,00
Óleo C.1	alumina ativada	210	30	3	11,02	7,37	23,64	22,50
Óleo C.2	cloreto de estanho	180-190	15	4	18,16	11,71	39,50	35,70

4.6. Separação de Lipídeos Polares e Não Polares

Uma outra série de experiências foi efetuada tratando várias amostras do farelo e de óleos comerciais com uma mistura de solventes (hexana-etanol) segundo o método de GALANOS e KAPOULAS (15) simplificado. Este tratamento permitiu separar parcialmente, os fosfolipídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres, dos triglicerídeos. Empregou-se duas amostras de farelo, armazenadas por 5 e 10 dias (% A.G.L. do óleo 12,95 e 21,50 respectivamente) e amostras de óleos nºs C.1 e C.2. Os farelos foram extraídos com uma mistura 1:1 de hexana e etanol de 90%; o conteúdo de óleo na fase hexana foi aproximadamente de 25%. O óleo C.1 foi dissolvido em 3 volumes de hexana e aquecido com 3 volumes de etanol de 90%, enquanto o óleo C.2 foi dissolvido em 4 volumes de hexana e tratado duas vezes com 2 volumes de etanol de 90%, seguido por separação das fases. Nas frações assim obtidas foram determinados os conteúdos de ácidos graxos livres e monoglicerídeos e, na fase de hexana, também, as perdas de neutralização. Os resultados são apresentados no Quadro 9. Pode-se ver que houve uma concentração de monoglicerídeos e ácidos graxos livres na fase etanólica e, que as perdas de neutralização dos óleos obtidos depois da evaporação da fase hexana foram menores do que nos óleos sem tratamento. Porém, as diferenças no rendimento de óleo neutralizado não pareceram suficientes para justificar o tratamento empregado.

QUADRO 9

TRATAMENTO DO FARELO DE ARROZ E ÓLEOS COMERCIAIS DE ARROZ COM UMA MISTURA DE HEXANA-ETANOL 90%

Amostras	FASE HEXANA				FASE ETANÓLICA		
	Quant.Óleo	A.G.L.	1-monoglicerídeos	Perdas de neutralização	Quant.Óleo	A.G.L.	1-monoglicerídeos
	g	%	%	%	g	%	%
1. Farelo extraído com hexana-etanol	56,6	16,30	1,76	42,7	9,2	43,76	5,93
1a. Farelo extraído com hexana	52,2	21,50	3,05	51,0	--	--	--
2. Farelo extraído com hexana-etanol	55,4	9,73	1,68	22,6	3,6	55,61	7,20
2a. Farelo extraído com hexana	61,5	12,95	2,28	28,6	--	--	--
Óleo C.1.*	55,0	7,54	1,42	19,0	4,5	41,31	6,84
Óleo C.2.**	45,9	13,40	1,01	34,3	3,3	65,19	12,50

* Óleo C.1 % A.G.L. = 11,02% Perdas de Neutralização = 23,6 %

** Óleo C.2 % A.G.L. = 18,16% Perdas de Neutralização = 39,5 %

4.7. Tratamento com Anidrido Acético

Tendo em vista que os resultados, na seção anterior, não provaram de maneira suficiente, o efeito dos compostos hidroxilados sobre as perdas de neutralização, resolveu-se reduzir o índice de hidroxila de algumas amostras selecionadas por tratamento com anidrido acético. O tratamento consistiu em aquecer o óleo com várias quantidades de anidrido acético à temperatura de 120-125°C sob refluxo, com agitação, durante 1 hora. O aquecimento foi continuado, a vácuo, por mais 1 hora, a fim de remover o excesso de anidrido acético e o ácido acético formado. Os óleos originais e acetilados foram neutralizados, como descrito anteriormente e, as perdas de neutralização e as outras características dos óleos foram determinadas. Os resultados obtidos com óleo C.1., com uma amostra do mesmo óleo purificado por 2 extrações com etanol de 95% (óleo L:11) e óleo L.6 aparecem no Quadro 10. Os resultados mostram que a redução do índice de hidroxila foi acompanhada, de maneira consistente, pela redução considerável das perdas de neutralização. O tratamento com anidrido acético resultou em todas as experiências na diminuição da acidez. Esta diminuição pode ser explicada pela formação de certa quantidade de anidrido de ácidos graxos durante o tratamento, que, por conseguinte, reagem com os mono e di-glicerídeos presentes no óleo. Porém, como pode ser visto no exemplo dos óleos L.11 e L.6, não foi a diminuição de acidez, mas, principalmente a redução do índice de hidroxila, que contribuiu para as reduzidas perdas de neutralização; o que parece confirmar a suposição expressa na seção 4.4.2. que os compostos hidroxilados são responsáveis pelas exorbitantes perdas encontradas no óleo do farelo do arroz.

QUADRO 10

PERDAS DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÓLEOS TRATADOS COM VÁRIAS PORCENTAGENS DE ANIDRIDO ACÉTICO

Amostra	Adição de anidrido acetico %	A.G.L. %	1-monoglicerídecs %	Índice de Hidroxila mgKOH/g	Perdas de neutralização %	A.G.L. do Óleo Neutralizado %
C-1	0	11,02	2,41	23,27	23,6	0,21
C-1	1	9,12	2,02	22,82	22,0	0,20
C-1	2	8,90	1,84	17,63	18,0	0,21
C-1	3	7,50	0,87	10,16	16,3	0,23
C-1	4	7,12	0,68	7,25	14,8	0,22
C-1	5	6,75	0,44	2,99	12,3	0,25
L-11	0	4,69	0,84	9,38	12,0	0,17
L-11	2	3,67	0,17	2,21	6,8	0,17
L-6	0	3,65	1,66	12,32	16,8	0,33
L-6	2	3,36	0,19	1,77	8,2	0,20

4.8. Aplicações Industriais

Ainda que a finalidade deste trabalho não seja a elaboração de processos tecnológicos, parece útil discutir, brevemente, alguns aspectos industriais, na base dos resultados obtidos.

Em vista da comprovada presença de monoglicerídeos e diglicerídeos no óleo do farelo de arroz, a reesterificação destes compostos com ácidos graxos livres no óleo, seria um processo mais indicado para reduzir as perdas de neutralização. Embora os resultados obtidos não tenham sido satisfatórios é possível que uma reesterificação, conduzida sob condições industriais, como o emprego de vapor direto a alto vácuo, pudesse melhorar o rendimento do óleo neutralizado.

A extração do farelo com uma mistura de hexana e etanol não deu os resultados esperados e, duvida-se, que tal processo seja econômico, na prática industrial.

Por outro lado, o tratamento com anidrido acético se mostrou eficiente na redução de perdas de neutralização, mas, sua utilidade é limitada, por causa do preço deste reagente. O processo parece aplicável no caso de óleos com um baixo índice de hidroxila, isto é, com uma baixa acidez, o que reduziria a quantidade de anidrido acético necessário, a 1-2%. A propósito, o uso de anidrido acético não é desconhecido na indústria de óleos comestíveis; foi usado com sucesso, para desgomagem de óleo de soja (19).

Há possibilidade de efetuar a desacidificação de óleo de arroz usando-se processos físicos tais como: destilação (38) ou adsorção (12) o que resultaria em considerável melhoria do rendimento

de óleo neutro; todavia, estes processos ainda não são empregados na indústria brasileira de óleos e a atual produção de óleo de arroz, neste país, não justifica o investimento em uma aparelhagem nova e despendiosa. Portanto, a desacidificação de óleos de arroz, por meios físicos, não foi investigada, neste trabalho. Isso não significa que, com o provável e desejável aumento da produção de óleo do farelo de arroz, os processos físicos de desacidificação não possam ser aplicados.

5. BIBLIOGRAFIA

1. ADAIR, C.R. - Production and utilization of rice. In: Rice Chemistry and Technology. St. Paul, Min., American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 1.

2. ANONIMO - The SEM rice milling process. Food Technol. 20 (10): 1287-1288, 1966.

3. ARUTYUNYAN, N.S.; KOPEIKOVSKII, V.M; ARISHEVA, E.A.; PHAN THI ANH & POPOVA, T.E. - Neutralization of highly acid rice oil in a soap - alkali medium. Maslo Zhir. Prom. 37 (5): 10-12,1971. In: Chem. Abst. 75 (17): 108671g, 1971.

4. BARBER, S. - Milled rice and changes during aging. In: Rice Chemistry and Technology. St. Paul, Min., American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 251.

5. BEACHELL, H.M. & MATZ, S.A. - Rice. In: Cereal Science. West port, Conn., AVI publishing, 1969. p. 172 - 219.

6. BRHARUCHA, K.E. & GUNSTONE, F.D. - Vegetable oils IV. A new method of determining the component acids of oils containing epoxy-and/or hydroxy-acids. J. Sc. Food. Agr. 6 (7): 373-380, 1955.

7. BRASIL. FUNDAÇÃO IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE ESTATÍSTICA. Anuario Estatístico 34: 246, 1973.

8. BROKAW, G.Y; PERRY, E.S. & LYMAN, W.C. - 2-Monoglycerides. J. Am. Oil Chem. Soc. 32 (4): 194-197; 1955.

9. COSTA, S.I. da - Óleo de Arroz. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos (13): 57-63, 1968.

10. COUSINS, E.R; PRACHANKADEE, R. & BRODHIPRASART,S. - Ethanolamines and other amino and hydroxyl - containing compounds in the refining of rice oil. J. Am. Oil. Chem. Soc. 32 (11): 561-564; 1955.

11. DRESSLER, R.G. - Special methods for refining oils. Oil & Soap 17: 124, 1940.

12. EL-KHALAFY, H. - Refining of Egyptian rice bran oil for edible purposes. Grasas y Aceites 22 (1): 12-19, 1971.

13. FAO - Production Yearbook, Roma 26: 57-59, 1972.

14. FEUGE, R.O. & REDDI, P.B.V. - Rice bran oil III. Utilization as an edible oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 26 (7): 349-353, 1949.

15. GALANOS, D.S. & KAPOULAS, V.M. - Isolation of polar lipids from triglyceride mixtures. Journal of Lipid Research 3 (1): 134-136, 1962.

16. GRACI JR, A.V.; REUTHER, C.G; EAVES, P.H.; MOLAISON, L. G. & SPADARO, J.J. - Pilot-plant application of filtration-extraction to rice bran. J. Am. Oil Chem. Soc. 30 (4): 139-143, 1953.

17. GRIST, D.H. - By-products of the rice industry. World Crops 13 (3): 99-101, 1961.

18. _____ - By-products of the rice industry. World Crops 13 (4): 154-155, 1961.

19. HAYES, L.P. & WOLFF, H. - Novel method of refining soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 33 (10): 440-442, 1956.

20. HERZOG, A. - Processamento industrial do arroz. Lavoura Arrozeira, R.G.S, 25 (267): 48-52, 1972. (Seminário Inter-Regional sobre Processamento Industrial do Arroz, Madras, Índia, out. 1971).

21. HOLMAN, R.T. - Autoxidation of fats and related substances. In: Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. vol 2. London, Pergamon Press, 1954. p. 51-98.

22. HOUSTON, D.F. - Rice bran and polish. In: Rice Chemistry and Technology. St. Paul, Min. American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 272-300.

23. HOUSTON, D.F.; HUNTER, I.R. & KESTER, E.B. - Effect of steaming fresh paddy rice on the development of free fatty acids during storage of brown rice. Cereal Chem. 28 (3): 394-399, 1951.

24. HUNNEL, J.W. & NOWLIN, J.F. - Solvent extractive rice milling. In: Rice Chemistry and Technology. St. Paul, Min., American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 201-214.

25. HUNTER, I.R.; HOUSTON, D.F. & KESTER, E.B. - Development of free fatty acids during storage of brown (husked) rice. Cereal Chem. 28 (3): 232-239, 1951.

26. JULIANO, B.O. - The rice caryopsis and its composition. In: Rice Chemistry and Technology. St. Paul, Min., American Association of Cereal Chemists, 1972. p. 52-53.

27. KESTER, E.B. & MATZ, S.A. - Rice processing. In: Cereal Technology. Westport, Conn, AVI publishing, 1970. p. 338-376.

28. KOPEIKOVSKII, V.M.; ARUTYUYAN, N.S. & PROSKURIN, V.L. - Effect of moisture-heat treatment conditions on the enzymic activity of rice bran. Pishch. Tekhnoh. (4): 50-2, 1971. In: Chem. Abst. 76 (1): 2615x, 1972.

29. KUMMEROW, F.A. & DAUBERT, B.F. - Limitations of the periodate oxidation method for the determination of monoglycerides

in fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc. 27 (3): 100-102, 1950.

30. LEE, J.A. - Rice bran oil - paying product. Food Eng. (12): 98-99, 1952.

31. _____ - Salad oil from rice bran. Chem. Eng. 57 (9): 123, 1950.

32. LOEB, J.R.; MORRIS, N. J. & DOLLEAR, F.G. - Rice bran oil IV Storage of the bran as it affects hydrolysis of the oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 26 (12): 738-743, 1949.

33. LYNN, L. & ANDERSON, R. M. - X-M Milling expands use of rice. Food Eng. 39 (1): 77-79, 1967.

34. LYNN, L. & LAWLER, F.K. - Revolutionizes rice milling. Food Eng. 38 (11): 68-73, 1966.

35. LYNN, L; STEEN, G.J. & ANDERSON, R.M. - New rice oils. Food Technol. 22 (10): 1250-1252, 1968.

36. MANGOLD, H.K. - Thin-layer chromatography of lipids. J. Am. Oil Chem. Soc. 38 (12): 708-727, 1961.

37. MARTIN, J.B. - The equilibrium between symmetrical and unsymmetrical monoglycerides and determination of total monoglycerides. J. Am. Chem. Soc. 75: 5483-5486, 1953.

38. MARTINENGHI, G.B. - Estudo para o aproveitamento do óleo de arroz ácido do comércio. Boletim nº 17 do Instituto de Óleos, Rio de Janeiro: 17-102, 1958.

39. _____ - Tecnologia Chimica Industriali degli Oli,Grassi e Derivati. 3rd ed. Milano, Ulrico Hoepli, 1963.

40. MATTIL, K. F. - Deodorization. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 3rd ed. New York, Interscience Publishers, 1964. p. 769-792.

41. MEHLENBACHER, V.C. The Analysis of Fats and Oils. Champaign, Illinois, Garrar Press, 1960. p. 226-228.

42. MEINKE, W.W; HOLLAN , B.R. & HARRIS, W.D. - Solvent extraction of rice bran. P duction of B-vitamin concentrate and oil by isopropanol xtraction. J. Am. Oil Chem. Soc. 26 (10): 532-534, 1949.

43. NORRIS, F.A. - R ining and bleaching. In: Bailey's Industrial Oil and Fat P ducts. 3rd ed. New York, Interscience Publishers, 1964. p. 769-792.

44. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. 3rd ed, Chicago, Illinois, 1966.

a Método Ca 5a-40

b " Ca 9a-52

c Método Cd 1-25

d " Cd 3-25

e " Cd 8-53

f " Cd 11-57

g " Cd 13-60

h Tabela I 1-46

45. OZAI-DURRANI, A.K. - Treatment of rice. U.S. Patent 2.829.055, 1958.

46. PRIMO, E; BARBER, S; TORTOSA, E; CAMACHO, J.; ULLDEMOLINS, J; JIMENEZ, A. & VEGA, R. - Composicion química del arroz V. Sub productos obtenidos en las diferentes etapas del diagrama de elaboracion. Rev. Agroquímica y Tecnol. Alimentos 10 (2): 244-257, 1970.

47. RAMOS, R. C. - El aceite de morret de arroz. Grasas y Aceites 20 (3): 139-145, 1969.

48. _____ - La refinacion y propriedades del aceite de morret de arroz. Rev. Agroquimica y Tecnol. Alimentos 9 (1): 106-115, 1969.

49. RAO, S.D.T.; RAO, D.M. & MURTI, K.S. - Indian rice bran and rice bran oil V. Hydraulic pressing of rice bran. Oils & Oilseeds J. 19 (2): 4-8, 1966. In: Chem. Abst. 66 (20): 94031y,1967.

50. REDDI, P.B.V.; MURTI, K.S. & FEUGE, R.O. - Rice bran oil I. Oil obtained by solvent extraction. J. Am. Oil Chem. Soc. 25 (6): 206-211, 1948.

51. ROHR, R. - Óleo de arroz e sua produção. In: Tecnologia de óleos vegetais e seus sub-produtos proteícos. Campinas, OEA, 1971. p. 46-52.

52. SHEARON JR., W.H. - Rice and the chemical laboratory. Chem. Eng. News 27 (45): 3278-3279, 1949.

53. SHETH, N. & RAO, C.S. - Extraction of rice bran oil. Indian Chem. J. 5 (11): 28-21, 1971. In: Chem. Abst. 75 (19): 117185b, 1971.

54. TRIEBOLD, H. O & AURAND, L.W. - Food Composition and Analysis. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1963.

55. WILLIAMS, M & BAER, S. - The expansion and extraction of rice bran. J. Am. Oil Chem. Soc. 42 (2): 151-155, 1965.