

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

*gamma*  
**RECUPERAÇÃO DE  $\gamma$ -ORIZANOL DA  
BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÓLEO  
DE FARELO DE ARROZ**

**ELIETE MALFATTI SERRA SCAVARIELLO**  
ENGENHEIRA DE ALIMENTOS

**PROF. DR. DANIEL BARRERA ARELLANO**  
ORIENTADOR

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ELIETE M. S. SCAVARIELLO e aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de agosto de 1997.

Campinas, 04 de agosto de 1997.

  
Prof. Dr. DANIEL B. ARELLANO  
Presidente da Banca

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

CAMPINAS, 1997

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Unicamp
V.	Ex. 9/2
TOMBO BC/	31539
PRCC.	281197
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
N.º FIA	30102197
N.º CPD	

CN-00099804-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

Se91r

Scavariello, Eliete Malfatti Serra

Recuperação de  $\gamma$ -orizanol da borra de neutralização de óleo de farelo de arroz / Eliete Malfatti Serra Scavariello. --Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Daniel Barrera Arellano  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

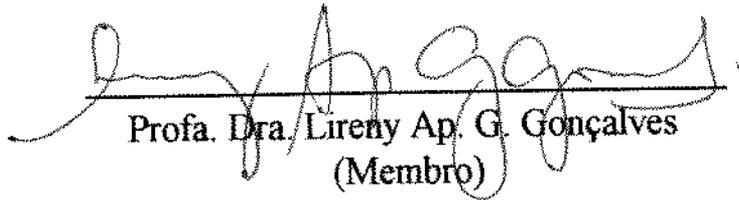
1.  $\gamma$ -orizanol 2. Óleo de farelo de arroz.  
3. Neutralização (Química). 4. Extração por solvente.  
I. Barrera Arellano, Daniel. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.  
III. Título.

## Banca examinadora



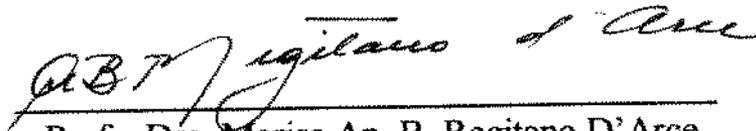
---

Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano  
(Orientador)



---

Profa. Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves  
(Membro)



---

Profa. Dra. Marisa Ap. B. Regitano D'Arce  
(Membro)

---

Dra. Rosemar Antoniassi  
(Membro)

Campinas, 1997

*Aos meus pais, Eurico e Isete, por tudo o que fazem e sempre fizeram por mim.*

*Aos meus filhos, Victor e Rafael, pelas experiências e alegria que me proporcionam.*

*Ao Eduardo, pelo apoio, força e incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano, pela sua valiosa orientação e ensinamentos científicos, incentivo e amizade.

À Prof. Dra. Lireny Ap. Guaraldo Gonçalves, pelos ensinamentos científicos e colaboração.

De maneira muito especial, à Renato Grimaldi, Roseli A. Ferrari e Rosana N. Cavaletti pelos ensinamentos, orientação, colaboração, apoio e amizade.

Aos alunos e funcionários do Laboratório de Óleos e Gorduras - FEA, pelo apoio e contribuição na realização deste trabalho.

À Irgovel Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda, na pessoa do Sr. Darlan Brito, pelo envio de amostras de óleo de farelo de arroz e informações técnicas recebidas.

À Tsuno Rice Fine Chemicals Co., Ltd., pelo envio de amostra de  $\gamma$ -oryzanol.

Aos membros da Banca examinadora, pelas correções e sugestões apresentadas, que permitiram o aprimoramento deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria de Pós-graduação e da biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp pela colaboração recebida.

Ao CNPQ pela bolsa de estudo concedida.

A todos, que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

# ÍNDICE GERAL

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE GERAL</b> .....	i
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Farelo de arroz .....	3
2.1.1 Obtenção / moagem.....	3
2.1.2 Composição.....	4
2.1.3 Características e utilização .....	5
2.2 Óleo de farelo de arroz .....	7
2.2.1 Potencial de produção .....	7
2.2.2 Extração do óleo .....	10
2.2.3 Composição .....	13
2.2.3.1 Lipídios saponificáveis .....	13
2.2.3.2 Lipídios insaponificáveis .....	15
2.2.4 Refino .....	17
2.2.4.1 Refino Químico.....	17
2.2.5 Características e usos do óleo de farelo de arroz .....	21
2.3 $\gamma$ -orizanol .....	22

2.3.1	Propriedades físico - químicas .....	22
2.3.2	$\gamma$ -orizanol em óleo de farelo de arroz .....	25
2.3.3	Atividade antioxidante .....	28
2.3.4	Atividade hipocolesterolêmica .....	30
2.3.5	Identificação e quantificação .....	31
2.3.6	Extração de $\gamma$ -orizanol .....	33
<b>3.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
3.1	Material .....	35
3.1.1	Matéria-prima .....	35
3.1.2	Reagentes .....	35
3.1.3	Insumos de processo .....	35
3.1.4	Equipamentos .....	35
3.2	Métodos .....	36
3.2.1	Métodos analíticos .....	36
3.2.1.1	Identificação e determinação do teor de $\gamma$ -orizanol .....	36
3.2.1.2	Outros métodos analíticos .....	38
3.2.2	Procedimento experimental .....	39
3.2.2.1	Caracterização da matéria-prima .....	39
3.2.2.2	Degomagem do óleo bruto .....	39
3.2.2.3	Efeito das condições de processo da etapa de neutralização no teor de $\gamma$ -orizanol .....	39
3.2.2.4	Caracterização da borra .....	43
3.2.2.5	Recuperação de $\gamma$ -orizanol a partir da borra .....	43
	I - Influência do tipo de solvente e tipo de borra .....	45
	II - Influência do tipo da relação solvente / borra .....	45
	III - Influência da temperatura de extração .....	46

	IV - Influência do tempo de extração.....	46
	V - Controle do processo .....	46
3.2.2.6	Caracterização do extrato.....	46
3.2.2.7	Redução do teor de sabões no extrato.....	47
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1	Caracterização da matéria-prima .....	49
4.2	Degomagem do óleo bruto .....	51
4.3	Efeito das condições de processo da etapa de neutralização no teor de $\gamma$ -orizanol .....	52
4.3.1	Influência do tempo de contato .....	53
4.3.2	Influência da temperatura de processo .....	54
4.3.3	Influência da concentração de NaOH .....	55
4.4	Caracterização da borra .....	57
4.5	Recuperação de $\gamma$ -orizanol a partir da borra .....	58
4.5.1	Avaliação de solventes de extração .....	58
4.5.2	Efeito da relação solvente / borra .....	60
4.5.3	Efeito da temperatura de extração .....	61
4.5.4	Efeito do tempo de extração .....	62
4.6	Caracterização do extrato .....	63
4.7	Redução do teor de sabões no extrato.....	64
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

		<b>Página</b>
Figura 1	Estrutura do grão de arroz .....	3
Figura 2	Distribuição mundial da produção de arroz .....	7
Figura 3	Extrator contínuo em contra-corrente de óleo de farelo de arroz	12
Figura 4	Fluxograma do processo de refino químico de óleo de farelo de arroz .....	18
Figura 5	Estrutura de cicloartenil ferulato, 24metileno cicloartanil ferulato, campesteril ferulato, cicloartanil ferulato e $\beta$ -sitosteril ferulato .....	23
Figura 6	Espectro de absorção em UV de 0,01 mg/mL de $\gamma$ -orizanol em n-heptano .....	25
Figura 7	Cromatograma dos componentes do $\gamma$ -orizanol .....	33
Figura 8	Fluxograma do processo de degomagem do óleo bruto de farelo de arroz .....	41
Figura 9	Fluxograma do processo da etapa de neutralização, com os diferentes parâmetros avaliados .....	42
Figura 10	Fluxograma do processo de extração de $\gamma$ -orizanol a partir da borra .....	44
Figura 11	Fluxograma de processo de redução de sabões do extrato .....	48
Figura 12	Cromatograma da composição de $\gamma$ -orizanol do padrão e de óleo bruto de farelo de arroz .....	50
Figura 13	Efeito do tempo de contato na concentração de $\gamma$ -orizanol na borra e no óleo neutro .....	53
Figura 14	Efeito da temperatura de processo na concentração de $\gamma$ -orizanol no óleo neutro e na borra .....	54
Figura 15	Efeito da temperatura de processo na neutralização do óleo de farelo de arroz .....	54

Figura 16	Efeito da concentração de NaOH, no teor de $\gamma$ -orizanol da borra e do óleo neutro .....	56
Figura 17	Efeito da concentração de NaOH na neutralização do óleo de farelo de arroz .....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Composição centesimal do arroz integral, arroz branco e farelo de arroz .....	5
Tabela 2	Estimativa do potencial de produção mundial de óleo de farelo de arroz e principais países produtores .....	8
Tabela 3	Produção brasileira e mundial de óleos vegetais comerciais .....	10
Tabela 4	Composição de ácidos graxos (%) do óleo de farelo de arroz .....	15
Tabela 5	Conteúdo de matéria insaponificável de óleos vegetais e das frações de insaponificáveis .....	16
Tabela 6	Solubilidade do $\gamma$ -orizanol em diversos solventes.....	24
Tabela 7	Efeito das etapas de refino químico, na concentração de $\gamma$ -orizanol do óleo de farelo de arroz.....	27
Tabela 8	Efeito sinergista antioxidante de $\alpha$ -tocoferol e $\gamma$ -orizanol em gorduras .....	29
Tabela 9	Adsorventes e respectivas concentrações ( sobre o teor estimado de extrato ) utilizadas no experimento de redução de sabões do extrato .....	47
Tabela 10	Características e composição do óleo bruto de farelo de arroz .....	49
Tabela 11	Caracterização do óleo de farelo de arroz degomado .....	52
Tabela 12	Caracterização da borra obtida na neutralização de óleo de farelo de arroz .....	57
Tabela 13	Extração de $\gamma$ -orizanol de borra normal e saponificada utilizando acetona e MEC .....	59
Tabela 14	Influência da relação acetona/borra no processo de extração de $\gamma$ -orizanol .....	61
Tabela 15	Efeito da temperatura na extração do $\gamma$ -orizanol .....	61

Tabela 16	Influência do tempo de contato na extração do $\gamma$ -orizanol .....	62
Tabela 17	Resultados da caracterização do extrato e do óleo de farelo de arroz neutro .....	64
Tabela 18	Comportamento de diferentes adsorventes, na remoção de sabões do extrato .....	65

## RESUMO

O interesse pelo consumo de óleo de farelo de arroz tem-se intensificado nos últimos anos devido a uma série de estudos que revelam alguns benefícios nutricionais relacionados com a presença de  $\gamma$ -orizanol, uma mistura de ésteres de ácido ferúlico com esteróis e álcoois triterpênicos, componente este com propriedade antioxidante e hipocolesterolêmica.

No presente trabalho, avaliou-se o efeito das condições do processo de neutralização no conteúdo de  $\gamma$ -orizanol e a recuperação deste composto a partir da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz através de extração com solvente. Avaliou-se o efeito da temperatura (50, 70 e 90°C), concentração de NaOH (14, 18 e 24°Bé) e tempo de processo (10, 15 e 20 min), no conteúdo de  $\gamma$ -orizanol, no óleo neutro e na borra obtida. Quando utilizou-se temperatura de 50°C, ocorreu uma maior degradação do  $\gamma$ -orizanol, e com concentração de NaOH de 24°Bé, houve uma redução menor de  $\gamma$ -orizanol no óleo neutro e uma maior concentração na borra, enquanto que o tempo de processo, sob as condições do teste, não interferiram nos resultados. Na extração do  $\gamma$ -orizanol foram avaliados diferentes solventes, o tipo de borra, a relação solvente/borra, o tempo e temperatura do processo. A extração de  $\gamma$ -orizanol de borra normal, utilizando como solvente a acetona, em uma relação 7:1, temperatura de 10°C, por 60 minutos, foi considerada entre as condições testadas, a mais adequada, obtendo-se um extrato com 6,25% de  $\gamma$ -orizanol e uma recuperação de 90,5%.

**Palavras - chave:**  $\gamma$ -orizanol, óleo de farelo de arroz, neutralização, borra, extração com solvente

## ABSTRACT

The interest for rice bran oil has been intensified due to a series of studies which reveal some nutritional benefits related to the presence of  $\gamma$ -oryzanol, which is a mixture of ferulic acid esters of sterols and triterpene alcohols, known for its antioxidant and hypocholesterolemic properties.

In this research work, the recovery of  $\gamma$ -oryzanol from the rice bran oil soap stock by extraction with solvent and the effects of different alkali refining in  $\gamma$ -oryzanol level were studied. The effects of temperature (50, 70, 90°C), concentration of NaOH (14, 18, 24°Bé) and process time (10, 15, 20 min.) have been evaluated on the  $\gamma$ -oryzanol content on both refined oil and soap stock. For a temperature above 50°C, a higher degradation of  $\gamma$ -oryzanol occurred, while for a concentration of NaOH of 24°Bé, there was a smaller reduction of  $\gamma$ -oryzanol in the refined oil and a higher concentration in the soap stock. The process time however, did not interfere with the results obtained, considering the conditions of the test. For the extraction of  $\gamma$ -oryzanol, several solvents were evaluated, as well as the type of soap stock, the relationship between solvent and soap stock, and the time and temperature of the process. The extraction of the  $\gamma$ -oryzanol from soap stock, using acetone as the solvent, at a 7 to 1 ratio, at 10°C and an extraction time of 60 minutes, was considered the most appropriate among the other conditions which have been tested, and yielded an extract with 6.25% of  $\gamma$ -oryzanol and a recovery rate of 90.5%.

**Key-words:**  $\gamma$ -oryzanol, rice bran oil, refining, soap stock, extraction with solvents

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo de farelo de arroz é produzido atualmente em níveis bem inferiores ao seu potencial, devido a uma série de dificuldades encontradas no processamento, ocasionadas principalmente pela presença de lipases que aumentam o teor de ácidos graxos livres após a extração do farelo (SALUNKHE et al., 1991).

Recentemente, o interesse por este óleo tem sido intensificado devido a uma série de resultados nutricionais positivos, que estão associados principalmente à fração insaponificável do óleo (ORTHOEFER, 1996).

O principal componente da matéria insaponificável do óleo de farelo de arroz é o  $\gamma$ -orizanol, relatado como substância com atividade antioxidante e hipocolesterolêmica (SETHARAMAIAH & CHANDRASEKHARA, 1993; HEGSTED & KOUSIK, 1994; TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

O  $\gamma$ -orizanol não é um componente simples, mas uma mistura de ésteres de ácido ferúlico e esteróis ou álcoois triterpênicos, consistindo principalmente de cicloartenil ferulato, 24 metileno-cicloartanil ferulato, campesteril ferulato,  $\beta$ -sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato (ROGERS et al., 1993).

O óleo de farelo de arroz bruto contém entre 1 a 2% de  $\gamma$ -orizanol (TANAKA et al., 1976; YOON & KIM, 1994; NORTON, 1995), porém, parte deste é eliminado durante o refino, sendo que o teor residual no óleo refinado depende do tipo de refino utilizado.

O refino químico remove a maior parte do  $\gamma$ -orizanol presente no óleo e a etapa de neutralização é a fase mais crítica quanto à perda deste componente, devido à adição de álcali ao óleo, resultando na remoção do  $\gamma$ -orizanol com a borra formada e não com o óleo neutralizado (ORTHOEFER, 1996). O teor de  $\gamma$ -orizanol na borra obtida por refino alcalino oscila entre 1,3 a 3,1% (SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR, 1986).

O presente trabalho teve como objetivo a recuperação do  $\gamma$ -orizanol a partir da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz através de extração com solvente e a avaliação do efeito das condições do processo de neutralização no teor de  $\gamma$ -orizanol, visando menores perdas e um melhor aproveitamento deste componente.

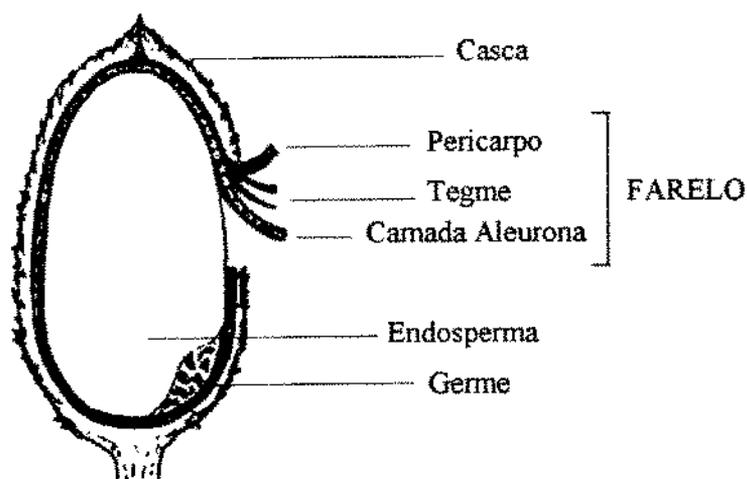
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Farelo de arroz

#### 2.1.1 Obtenção / moagem

O beneficiamento do arroz consiste de várias etapas, como a secagem, descascamento, moagem e polimento. Durante estas operações, várias partes do grão são removidas e, entre elas, o farelo (WANG & LUH, 1991).

A casca, farelo, endosperma e germe são os principais componentes do grão de arroz, cuja estrutura pode ser vista na Figura 1. O farelo é composto pelo pericarpo, camada de aleurona e tegme (ORTHOEFER, 1996).



**Figura 1:** Estrutura do grão de arroz  
Fonte: ORTHOEFER, 1996

A proporção entre os componentes do grão é de aproximadamente 20% de casca, 70% de endosperma e 10% de farelo e germe. Nas camadas do farelo e no germe estão concentrados a maior parte dos lipídios do grão de arroz. Todavia, o termo farelo é normalmente utilizado para se referir a estas duas partes (ORTHOEFER, 1996).

Os métodos de moagem ou beneficiamento do arroz variam de sistemas simples onde a casca e o farelo são misturados e não podem ser utilizados para extração de óleo, a sistemas de operação altamente eficientes e mecanizados. Modernas plantas de beneficiamento estão em operação principalmente no Japão, Alemanha e Estados Unidos e também têm sido introduzidas na Índia (SALUNKHE et al., 1991).

Após a remoção da casca, o arroz é denominado arroz pardo ou integral. Esta terminologia não se refere necessariamente à cor do grão, mas sim que o farelo não foi ainda retirado. A remoção do farelo ocorre em etapa posterior, onde é obtido o arroz branco (WADSWORTH, 1991).

### **2.1.2 Composição**

A composição do farelo depende de uma variedade de fatores associados ao grão de arroz e ao processo de moagem. Os principais fatores associados ao grão são a variedade, composição química média, distribuição dos constituintes químicos, tamanho e forma do grão e resistência à quebra e abrasão. Os fatores associados ao processo de moagem são os métodos e máquinas de processamento e grau de moagem utilizados (LUH et al., 1991).

A Tabela 1 indica a composição centesimal de amostras de farelo, arroz branco e arroz integral. O arroz tem baixo conteúdo de lipídios quando comparado a outros cereais e sementes, porém a maior parte está concentrada no farelo, que contém 15 - 20% de óleo. O arroz polido tem menos de 1% de óleo, sendo por este motivo a extração do óleo realizada a partir do farelo e chamado de óleo de farelo de arroz.

**Tabela 1:** Composição centesimal do arroz integral, arroz branco e farelo de arroz.

<b>Constituinte</b>	<b>Arroz branco (a)</b>	<b>Arroz Integral (a)</b>	<b>Farelo (b)</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
Umidade	13,9	13,3	14,0
Lipídios	0,7	2,2	15,0 - 19,7
Proteína	7,7	8,8	12,0 - 15,6
Fibras	0,2	1,0	7,0 - 11,4
Cinzas	0,6	1,3	6,6 - 9,9
Carboidratos	76,8	73,4	34,1 - 52,3

Fonte: (a) YOKOCHI, 1974

(b) LUH et al., 1991

O farelo de arroz contém vários sistemas enzimáticos, dentre os quais se observa a presença de enzimas  $\alpha$ -amilase,  $\beta$ -amilase e catalase. Porém, as enzimas mais importantes relatadas são as lipase, lipoxigenase e peroxidase devido a sua interferência na estabilidade do farelo (LUH et al., 1991).

O fósforo é o constituinte mineral mais abundante, ocorrendo também presença significativa de potássio, magnésio e selênio. Entre as vitaminas, as mais abundantes são as do grupo B e os tocoferóis, sendo pobre em vitaminas A e C (LUH et al., 1991).

### **2.1.3 Características e utilização**

Após a moagem, o farelo de arroz deteriora rapidamente através do desenvolvimento da rancidez hidrolítica e oxidativa. A rancidez hidrolítica, ocorre devido à presença de enzimas lipases no farelo, que são mantidas fisicamente isoladas do óleo, enquanto o farelo permanece intacto no grão. Porém, quando a estrutura do

farelo é rompida durante a moagem, as lipases e o óleo entram em contato, propiciando a produção de ácidos graxos livres, que apresentam gosto de sabão. A rancidez oxidativa resulta de processos enzimático e químico em que os lipídios são degradados em compostos químicos de cadeias mais curtas produzindo sabor similar ao óleo rancificado (GODBER et al., 1993).

O farelo é normalmente incorporado em produtos de ração animal e fertilizantes, porém se a degradação for controlada através de procedimentos adequados, é indicado o seu uso para consumo humano ou para produção de óleo comestível. (GODBER et al., 1993).

O óleo obtido do farelo apresenta teor de ácidos graxos livres proporcional à deterioração provocada pelas enzimas lipolíticas, podendo representar 50 - 70% do peso do óleo (GUPTA, 1989). Muitos métodos têm sido desenvolvidos visando a inativação das lipases no farelo, aumentando assim a vida de prateleira da matéria-prima. Estes métodos incluem o uso de secagem do farelo, utilizando vapor, ar quente ou cozimento por extrusão e tratamento com irradiação gama e reagentes químicos (SALUNKHE et al., 1991).

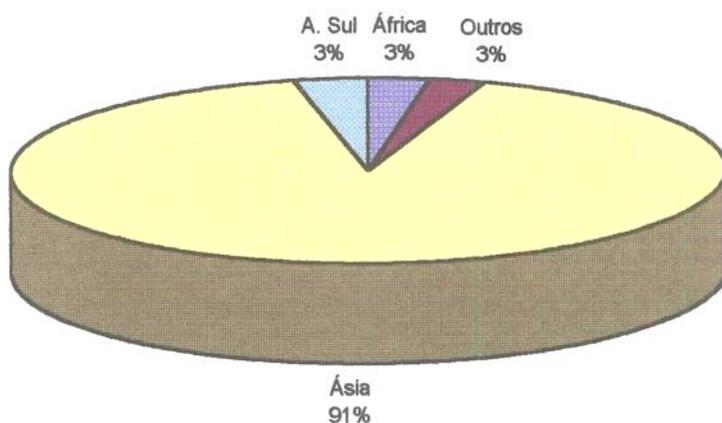
A solução mais adequada seria a extração do óleo imediatamente após a moagem ou a estabilização do farelo, na mesma fábrica. Infelizmente, na maioria das vezes isto não é possível, devido principalmente à capacidade reduzida dos moinhos e à grande descentralização dos mesmos (GUPTA, 1989).

No Brasil ainda não são utilizados os métodos de estabilização do farelo, sendo que apenas uma pequena parte do farelo disponível sofre um tratamento térmico durante a parboilização do arroz.

## 2.2 Óleo de farelo de arroz

### 2.2.1 Potencial de produção

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, depois do trigo, sendo o principal alimento de grande parte da população mundial. A maioria da produção do arroz está concentrada na Ásia, conforme mostrado na Figura 2, que indica a distribuição da produção pelos continentes (FAO, 1996).



**Figura 2:** Distribuição mundial da produção de arroz  
Fonte: FAO, 1996

Segundo dados da FAO, entre 1980 e 1995 a produção mundial de arroz em casca aumentou a uma taxa anual de 1,8%, passando de 396 milhões de toneladas para 554 milhões de toneladas (FAO, 1996). Em alguns países em desenvolvimento houve redução da produção em decorrência do decréscimo de subsídios ao consumo. Por outro lado, em alguns países desenvolvidos ocorreu aumento de consumo, principalmente nos Estados Unidos (RUCATTI, 1994). Projeção da FAO para o ano 2000 é que a produção anual de arroz em casca atinja 600 milhões de toneladas. Este crescimento está projetado em função de aumento de rendimento obtido pela adoção de novas tecnologias de produção agrícola e industrial (RUCATTI, 1994).

A produção de arroz, assim como a quantidade de farelo obtida (calculada sobre 10% do grão), a produção de óleo de farelo de arroz atual e o potencial de produção nos principais países produtores e em nível mundial estão apresentados na Tabela 2. O potencial de produção foi calculado baseado em um rendimento de óleo de 15%, considerando apenas 50% do farelo produzido, pois parte da produção de arroz está dispersa em pequenas propriedades, dificultando e inviabilizando a extração.

**Tabela 2:** Estimativa do potencial de produção mundial de óleo de farelo de arroz e principais países produtores.

Países	Arroz (a) (mil tons)	Farelo (b) (mil tons)	Óleo de farelo de arroz (mil tons)	
			Atual (c)	Potencial (d)
China	191.966	19.197	75	1.440
Índia	122.372	12.237	392	918
Indonésia	49.860	4.986	17	374
Myanma	20.109	2.011	86	151
Japão	12.625	1.223	78	92
Brasil	11.228	1.123	14	84
Rep. da Coréia	7.351	735	14	55
Total mundial	554.003	55.400	724	4.155

(a) e (c) Fonte: FAO, 1996

(b) calculado sobre 10% do arroz produzido

(d) calculado considerando rendimento de 15% , sobre 50% do farelo produzido

A grande diferença entre o potencial e a produção atual de óleo ocorre basicamente por duas razões: a grande distribuição geográfica das plantações de arroz e dificuldades na extração e refino devido principalmente à rápida deterioração do óleo ainda no farelo, provocada pelas enzimas lipolíticas, ativadas na etapa de polimento do grão. No Japão, Índia e Myanma, o óleo de farelo de arroz já participa significativamente do consumo comercial, alavancado por investimentos e desenvolvimento de sistemas eficientes para separação e estabilização rápida do farelo e extração do óleo (SALUNKHE et al., 1991).

O potencial de produção de óleo de farelo de arroz é significativo, conforme pode ser avaliado através da Tabela 3, onde estão identificados os volumes produzidos dos principais óleos comerciais.

O Brasil é um grande produtor de arroz, e portanto apresenta um bom potencial de produção de óleo de farelo de arroz a ser explorado. Os principais Estados produtores são o Rio Grande do Sul, com 49% da produção total, Minas Gerais com 7%, Maranhão e Santa Catarina com 6% cada um. Portanto nota-se a grande concentração da produção no Rio Grande do Sul, justificando a produção atual do óleo concentrar-se totalmente neste Estado (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL, 1994).

Nos Estados Unidos, a produção de óleo de farelo de arroz foi iniciada nos anos 50 e descontinuada nos anos 80. Atualmente, o interesse pelo óleo foi restabelecido devido às oportunidades de exportação, principalmente para o Japão, e resultados nutricionais positivos de estudos efetuados com o farelo estabilizado e o óleo obtido. A Riceland Foods Inc. formou um sistema de cooperação com duas empresas japonesas para obter assistência técnica baseado nas experiências destas empresas na produção deste óleo. O potencial de produção estimado é de 41 mil toneladas ano (RICELAND..., 1993; ORTHOEFER, 1996).

**Tabela 3:** Produção brasileira e mundial de óleos vegetais comerciais.

Óleo comercial	Produção 1995 (mil tons)	
	Mundial	Brasil
Soja	19.318	3.833
Palma	15.609	71
Colza / Canola	9.645	3,6
Girassol	8.809	11
Amendoim	4.364	21
Algodão	3.574	160
Babaçú	3.308	1,7
Milho	1.807	72
Farelo de arroz (potencial) (a)	4.155	84

Fonte: FAO, 1996

(a) calculado de acordo com a Tabela 2

### 2.2.2 Extração do óleo

O processo geral de extração do óleo a partir do farelo de arroz consiste de um pré-tratamento do farelo que inclui etapas de limpeza, tratamento térmico e extração por solvente.

Na etapa inicial de limpeza são removidos por meio de peneiras e aspiração, materiais estranhos como grãos de arroz, casca, arroz quebrado, etc., que possuem baixo conteúdo de óleo ou podem contaminar o produto (KAO & LUH, 1991).

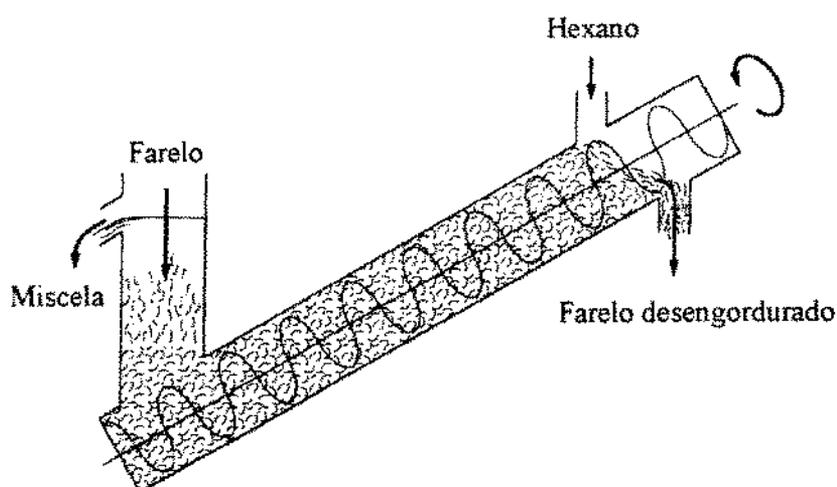
O tratamento térmico é usado para liberar os lipídios de outros componentes e facilitar a extração do óleo. Todavia a maior função do tratamento térmico no farelo é promover a inativação das enzimas lipolíticas presentes, que catalisam a hidrólise dos glicerídios em ácidos graxos e causam redução do rendimento de óleo durante o refino. Vários sistemas têm sido utilizados para aquecer o farelo, porém o cozimento por extrusão tem sido estudado extensivamente pela sua versatilidade e resultados adequados. Estudos mostraram que a taxa de percolação do solvente, na extração de farelo de arroz pré-tratado através de extrusão, foi significativamente melhor que em farelos pré-tratados com vapor e ar quente. Quando foi utilizado farelo extrusado, o tempo de extração para se obter um residual de óleo de 1% foi cerca de 90% menor (KIM et al., 1987; KAO & LUH, 1991).

A extração do óleo do farelo estabilizado ou cru é efetuada basicamente através do processo de extração por solvente, sendo que, em apenas algumas plantas de processo, é utilizada a extração por prensa hidráulica, apesar do método não ser muito eficiente para farelo de arroz pelo baixo teor de óleo (SALUNKHE et al., 1991; PANDOLFI, 1993).

Muitos solventes orgânicos são adequados para extração do óleo, porém o hexano é o mais utilizado nas plantas de extração mais modernas devido a sua eficiência e disponibilidade. Todavia, o hexano é inflamável e provoca risco ao meio ambiente, sendo assim, tem sido sugerido o uso de álcoois de cadeia curta, como alternativa de solvente de extração (JOHNSON & LUSAS, 1983). O isopropanol tem sido considerado uma opção promissora para substituir o hexano na extração do óleo de farelo de arroz estabilizado, pois apesar de apresentar menor eficiência de extração, o óleo extraído possui maior teor de vitamina E e quantidade similar de orizanol (HU et al., 1996).

Na extração por solvente são utilizados três tipos de extratores: batelada, semi-contínuo e contínuo. O de batelada utiliza um ou mais extratores, onde se coloca o farelo e em seguida o hexano, que é bombeado e mantido em um nível adequado para que ocorra a percolação deste farelo. A miscela é filtrada e bombeada para um

evaporador para que ocorra a separação do óleo e recuperação do solvente. O tipo semi-contínuo é um sistema de batelada em contra corrente, onde o solvente é aplicado em apenas um tanque e a miscela obtida é utilizada nos outros vasos extratores. O tipo contínuo é um sistema em contra corrente, onde ocorre de um lado a entrada do farelo rico em óleo e a saída da miscela, e do lado oposto, a saída do farelo desengordurado e a entrada do solvente, conforme Figura 3. O farelo desengordurado é dessolventizado, seco e resfriado. A miscela é bombeada para uma planta de destilação onde o óleo e o solvente são separados (KAO & LUH, 1991 ).



**Figura 3:** Extrator contínuo em contra corrente de óleo de farelo de arroz.

Fonte: KAO & LUH, 1991

A temperatura do hexano durante a extração afeta o conteúdo de ceras do óleo bruto. O óleo obtido à temperatura de extração de 20°C apresenta o dobro do teor de ceras do óleo extraído a 50°C. Quanto maior a temperatura de extração, maior o rendimento de óleo bruto, porém mais baixa é a qualidade do óleo e menor é o rendimento no refino (ORTHOEFER, 1996).

## **2.2.3 Composição**

### **2.2.3.1 Lipídios Saponificáveis**

Os lipídios saponificáveis representam 90-96% do óleo de farelo de arroz extraído com hexano (ORTHOEFER, 1996). Estes consistem de 88-89% de lipídios neutros, 6-7% de glicolipídios e 4-5% de fosfolipídios (HEMAVATHY & PRABHAKAR, 1987).

Os lipídios neutros são compostos principalmente de triglicerídios (80 - 85%), que podem ser hidrolisados em diglicerídios, monoglicerídios e ácidos graxos livres sob condições de calor e umidade e ceras (KAO & LUH, 1991; ORTHOEFER, 1996).

A composição em ácidos graxos do óleo de farelo de arroz, relatada por vários autores, está resumida na Tabela 4. Os ácidos graxos oléico, linoléico e palmítico são os principais ácidos graxos presentes no óleo, constituindo mais de 90% da porção dos glicerídios. Outros constituintes como ácido esteárico, mirístico, araquídico e linolênico estão presentes em menor quantidade. Assim sendo, o óleo de farelo de arroz é tipicamente um óleo oléico - linoléico (KAO & LUH, 1991; SALUNKHE et al., 1991).

O óleo de farelo de arroz contém níveis variáveis de ceras (2 - 5%), dependendo do método de extração e da origem do farelo e estas têm a tendência de decantar no tanque de estocagem (KAO & LUH, 1991). As ceras podem ser separadas em cera dura e cera mole e o ponto de fusão destas variam de acordo com o procedimento de extração. YOON & RHEE (1982) encontraram resultados onde as ceras dura e mole apresentaram ponto de fusão de 79,5°C e 74°C respectivamente. A comparação de dados antes e depois da hidrólise alcalina, mostra que a cera contém só 33% de ésteres monoméricos, e o restante pode tratar-se de ésteres poliméricos, exibindo assim, propriedades similares às da cera de carnaúba (BELAVADI & BHOWMICK, 1988).

Os fosfolipídios são os principais componentes das lecitinas comerciais e seu teor pode ser diminuído através do processo de degomagem. Os compostos predominantes são fosfatidil colina (35,0-38,0%), fosfatidil etanolamina (27,2-33,2%), fosfatidil inositol (10,9-23,3%) e ácido fosfatídico (3,6-9,2%) (ADHIKIRA & ADHIKIRA, 1986; HEMAVATHY & PRABHAKAR, 1987).

Entre os glicolipídios, os principais componentes são esteril-glicosido-acetilado (51%) e digalactosil-diacil-glicerol (43%), enquanto que o monogalactosil-monoacil-glicerol está presente em menor quantidade. Os principais ácidos graxos dos glicolipídios são palmítico, oléico e linoléico (HEMAVATHY & PRABHAKAR, 1987).

**Tabela 4:** Composição em ácidos graxos (%) do óleo de farelo de arroz .

Ácido graxo	Hemavathy & Prabhakar(1987)	Taira (1989)	Orthofer (1996)
Mirístico 14:0	0,4 - 0,6	0,2 - 0,4	0,6
Palmitico 16:0	21,2 - 25,5	15,4 - 20,6	21,5
Palmitoléico 16:1	0,2 - 0,3	0,2	--
Estearico 18:0	2,0 - 3,0	1,6 - 2,2	2,9
Oléico 18:1	37,4 - 41,9	41,1 - 46,7	38,4
Linoléico 18:2	31,1 - 32,9	29,6 - 34,9	34,4
Linolênico 18:3	1,1 - 2,7	1,0 - 1,5	2,2
Araquídico 20:0	0,4 - 0,6	0,7 - 0,8	--
Gadoléico 20:1	--	0,5 - 0,8	--
Behênico 22:0	--	0,3 - 0,4	--
Lignocérico 24:0	--	0,6 - 0,9	--

### 2.2.3.2 Lipídios Insaponificáveis

O óleo de farelo de arroz contém maior concentração de insaponificáveis, quando comparado com outros óleos vegetais, conforme mostra a Tabela 5. Nesta tabela, também estão identificados a porcentagem das quatro frações do material insaponificável: compostos menos polares (fração 1), álcoois triterpênicos (fração 2), metilesteróis (fração 3) e esteróis (fração 4) (ITOH et al., 1973).

**Tabela 5:** Conteúdo de material insaponificável de óleos vegetais e das frações de insaponificáveis.

Óleo Bruto	Material insaponificável ( % do óleo)	Fração (a) ( % do insaponificável )			
		1	2	3	4
Farelo de arroz	4,2	19	28	10	43
Palma	0,4	19	8	9	64
Palmiste	0,4	48	18	1	33
Soja	0,6	15	14	11	60
Algodão	0,6	14	8	7	71
Colza	0,9	23	6	3	68

(a) Fração1: Compostos menos polares (hidrocarbonetos, álcoois alifáticos, etc.); 2: álcoois triterpênicos; 3: metilesteróis; 4: esteróis obtidos pela técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

Fonte: ITOH et al., 1973

O teor de matéria insaponificável do óleo de farelo de arroz varia entre 3 - 8% e contém predominantemente esteróis (43%) e álcoois triterpênicos (28%). A fração de esteróis contém oito diferentes esteróis, sendo os mais abundantes, o  $\beta$ -sitosterol (49%) e o campesterol (28%) apresentando apenas traços de colesterol (ITOH, 1973; CHAKRABARTY, 1990; ORTHOEFER, 1996).

O óleo de farelo de arroz contém cerca de 40 mg/100g de tocoferol, representando 1% dos insaponificáveis, sendo o mais significativo o  $\alpha$ -tocoferol (YUKI & ISHIKAWA, 1976; ORTHOEFER, 1996).

Entretanto, o componente mais valioso do material insaponificável, é o  $\gamma$ -orizanol, definido como uma mistura de ésteres de ácido ferúlico de esterol (campesterol,  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol) e triterpeno álcool (cicloartanol, cicloartenol e 24-metilenocicloartanol) (THE MERK INDEX, 1996) e que esta presente entre 1 - 2% no óleo de farelo de arroz (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

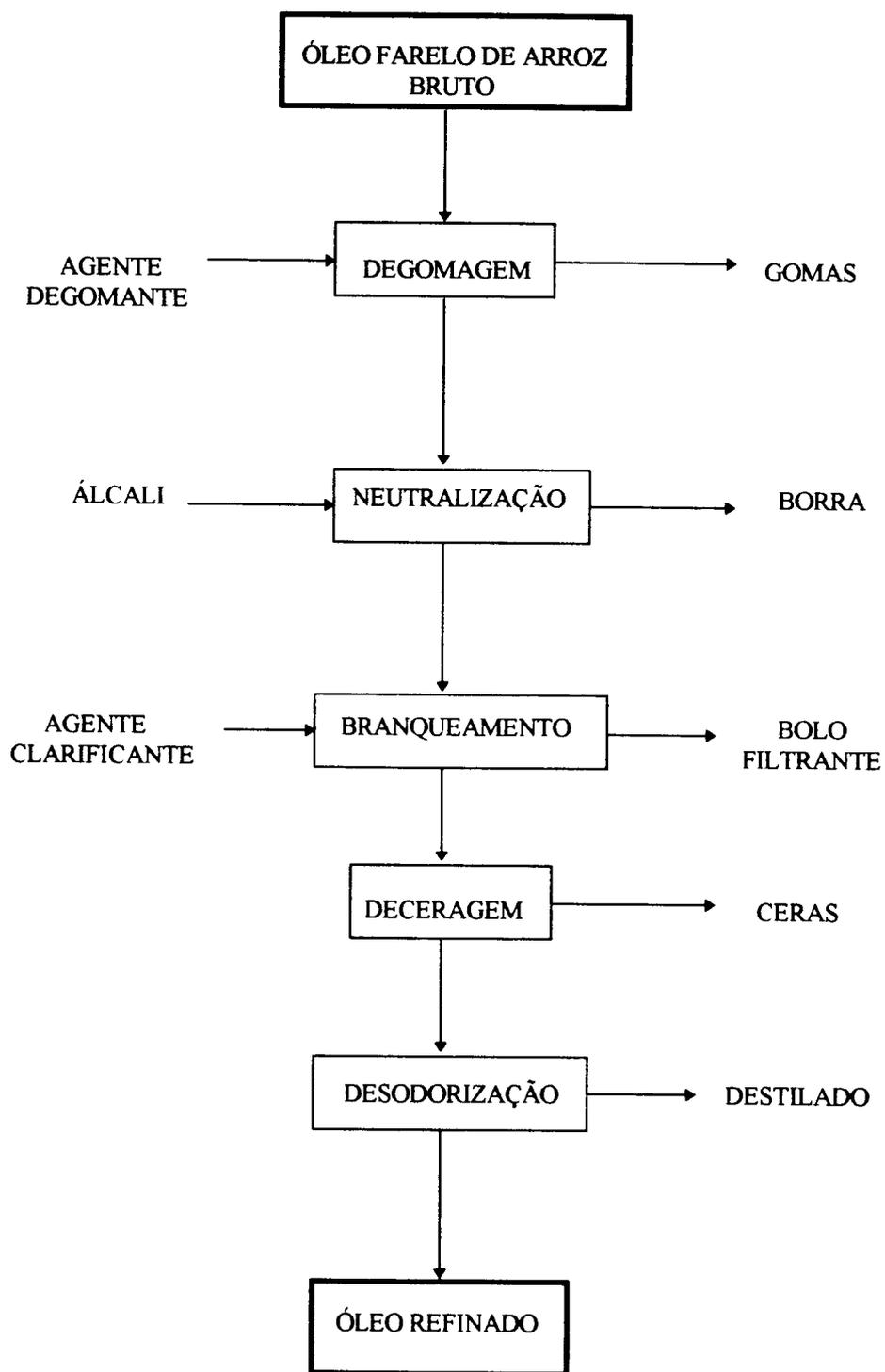
#### **2.2.4 Refino**

O refino do óleo de farelo de arroz, objetivando a produção de óleo comestível de boa qualidade, é considerado bastante difícil. Vários processos têm sido desenvolvidos e comercialmente adaptados como o refino em miscela (BHATTACHARYYA et al., 1986) e o refino em mistura de solventes (GOENKA, 1983 citado por BHATTACHARYYA et al., 1987). Entretanto, usualmente são utilizados o refino químico (desacidificação com álcali) e o refino físico (desacidificação por destilação).

As perdas de refino do óleo bruto são de 18 a 22% (ORTHOEFER, 1994 citado por ORTHOEFER, 1996). Quanto maior o teor de ácidos graxos livres, maior a perda de refino. A seleção do método a ser utilizado depende da qualidade do óleo bruto. Para óleos com altos teores de ácidos graxos livres (>10%) é recomendado o uso do refino alcalino, ocasionando uma alta perda de lipídios neutros na borra. Enquanto que para óleos com menor teor de ácidos graxos livres é recomendado o uso do refino físico, maximizando o rendimento do óleo neutro (ORTHOEFER, 1996).

##### **2.2.4.1 Refino Químico**

No refino químico, as etapas de processo usualmente utilizadas são: degomagem, neutralização, branqueamento, deceragem e desodorização, conforme ilustrado na Figura 4.



**Figura 4:** Fluxograma do processo de refino químico de óleo de farelo de arroz.

Fonte: BRITO, 1995; ORTHOEFER, 1996

## **I- Degomagem**

As gomas no óleo de farelo de arroz bruto são principalmente lipídios polares, com propriedades surfactantes, e devem ser removidas antes da neutralização para minimizar as perdas de refino (KAO & LUH, 1991).

A degomagem do óleo é feita utilizando vários agentes degomantes, como água, ácido fosfórico, ácido oxálico e ácido cítrico ou uma combinação destes agentes, dependendo da qualidade do óleo bruto. O método mais comum envolve a hidratação das gomas a 60 - 80°C, com pequena quantidade de agente degomante (0,5 - 1,5%) (MUNSHI et al., 1990; KAO & LUH, 1991). Testes efetuados com óleo de farelo de arroz produzido no Brasil mostraram que a degomagem efetuada a uma temperatura de 30°C e utilizando água como agente degomante favoreceram a redução do conteúdo de fósforos (ESTEVES et al., 1995).

## **II- Neutralização**

O método mais usual é a neutralização dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio, convertendo-os em sais de sódio (sabão), os quais devem ser separados por centrifugação. Devido ao alto teor de ácidos graxos livres no óleo de farelo de arroz, esta é a etapa de maior dificuldade. Altas perdas de refino, atingindo até dez vezes o conteúdo de ácidos graxos livres, têm sido encontradas como resultado da separação da borra do óleo. As causas destas perdas não foram esclarecidas completamente, todavia, a concentração de álcali, o tempo de mistura, e a temperatura podem afetar as características da borra formada (CORNELIUS, 1980). O conteúdo das ceras e gomas no óleo bruto também afetam o rendimento e as perdas do refino (JULIANO, 1985).

## **III- Branqueamento**

O óleo de farelo de arroz apresenta coloração marrom escuro, verde escuro ou amarelo esverdeado (JULIANO, 1985). Contém clorofila (0 - 20 ppm), assim como pigmentos normalmente presentes em óleos vegetais, que podem ser removidos sem dificuldades em processos normais de branqueamento (CORNELIUS, 1980).

Porém esta cor escura pode se fixar ao óleo durante o processamento, dificultando sua remoção, devido à oxidação dos monoglicéridios presentes no óleo bruto durante a etapa de degomagem e não devido às ceras e aos ésteres de ácido ferúlico ( $\gamma$ -orizanol) como foi inicialmente sugerido (GOPALA KRISHNA, 1993). A eliminação deste material escuro pode ser feita através de um método de percolação do óleo branqueado em coluna de sílica gel (GOPALA KRISHNA, 1992).

#### **IV- Deceragem**

O óleo de farelo de arroz contém teor de ceras superior ao encontrado em outros óleos vegetais. As ceras apresentam alto ponto de fusão e devem ser removidas para que o óleo seja adequado para consumo humano. O método de remoção é o resfriamento do óleo no tanque. As ceras cristalizam, precipitam e podem ser removidas por filtração ou centrifugação (KAO & LUH, 1991).

A deceragem do óleo de farelo de arroz é normalmente recomendada como uma etapa efetuada anteriormente à neutralização, evitando-se perdas de refino (CORNELIUS, 1980; KAO & LUH, 1991). Porém, para pequenas instalações (PANDOLFI, 1993) e no caso do Brasil, onde o óleo apresenta alto teor de ácidos graxos livres é normalmente efetuada após o branqueamento.

#### **V- Desodorização**

A desodorização do óleo de farelo de arroz é efetuada através do aquecimento do óleo a temperaturas de 200 - 250°C sob alto vácuo (3 - 5 mmHg). Componentes voláteis e que alteram sabor e odor, como aldeídos, cetonas, peróxidos e ácidos graxos livres produzidos durante a etapa de branqueamento são volatilizados e removidos durante o processo. Parte do tocoferol e do  $\gamma$ -orizanol, substâncias desejáveis ao óleo, também são removidas, porém, devido ao alto teor inicial, o óleo ainda retém quantidade suficiente para manter alta estabilidade (CORNELIUS, 1980; KAO & LUH, 1991, ORTHOEFER, 1996).

### 2.2.5 Características e usos do óleo de farelo de arroz

O óleo de farelo de arroz contém aproximadamente 40% de ácidos graxos polinsaturados, 40% de monoinsaturados e 20% de saturados. Assim como todos os óleos, apresenta um “flavor” característico, e este, acentua “flavors” de produtos fritos, particularmente, peixes e “snacks” (ORTHOEFER, 1996).

Os principais usos de óleo de farelo de arroz refinado são “shortenings” e óleo para cozinha e salada. São excelentes para maionese, molhos para salada, outros produtos emulsificados e para uso em fritura submersa (SALUNKHE et al., 1991).

A maior parte deste óleo é extraído do farelo não estabilizado e utilizado como óleo industrial em sabões, agentes anti-corrosivos e anti-ferrugem (LUH et al., 1991). O óleo bruto com alto teor de ácidos graxos livres pode ser hidrogenado e usado como substituto da banha em formulações de sabões.

Os sub-produtos do refino como ácidos graxos, ceras e lecitina têm uma série de aplicações. Os ácidos graxos são utilizados em sabões e as lecitinas comerciais podem ser utilizadas como agente emulsificante em uma variedade de alimentos processados. A composição da cera de arroz propicia múltiplas aplicações e tem sido aceita comercialmente, sendo usada em produtos alimentícios como ingredientes de agentes de cobertura de confeitos, gomas e vegetais. As ceras também podem ser usadas em cosméticos, produtos farmacêuticos e agentes de polimento (ADHIKARI & ADHIKARI, 1986; CHAKRABARTY, 1990).

Atualmente o interesse pelo óleo de farelo de arroz foi renovado, devido à presença do  $\gamma$ -orizanol, que tem sido relatado como agente redutor do nível de colesterol no sangue. Métodos de processamento do farelo e recuperação do óleo visando um maior rendimento no refino e aproveitamento do  $\gamma$ -orizanol têm sido melhorados e aperfeiçoados (ORTHOEFER, 1996).

## 2.3 $\gamma$ -orizanol

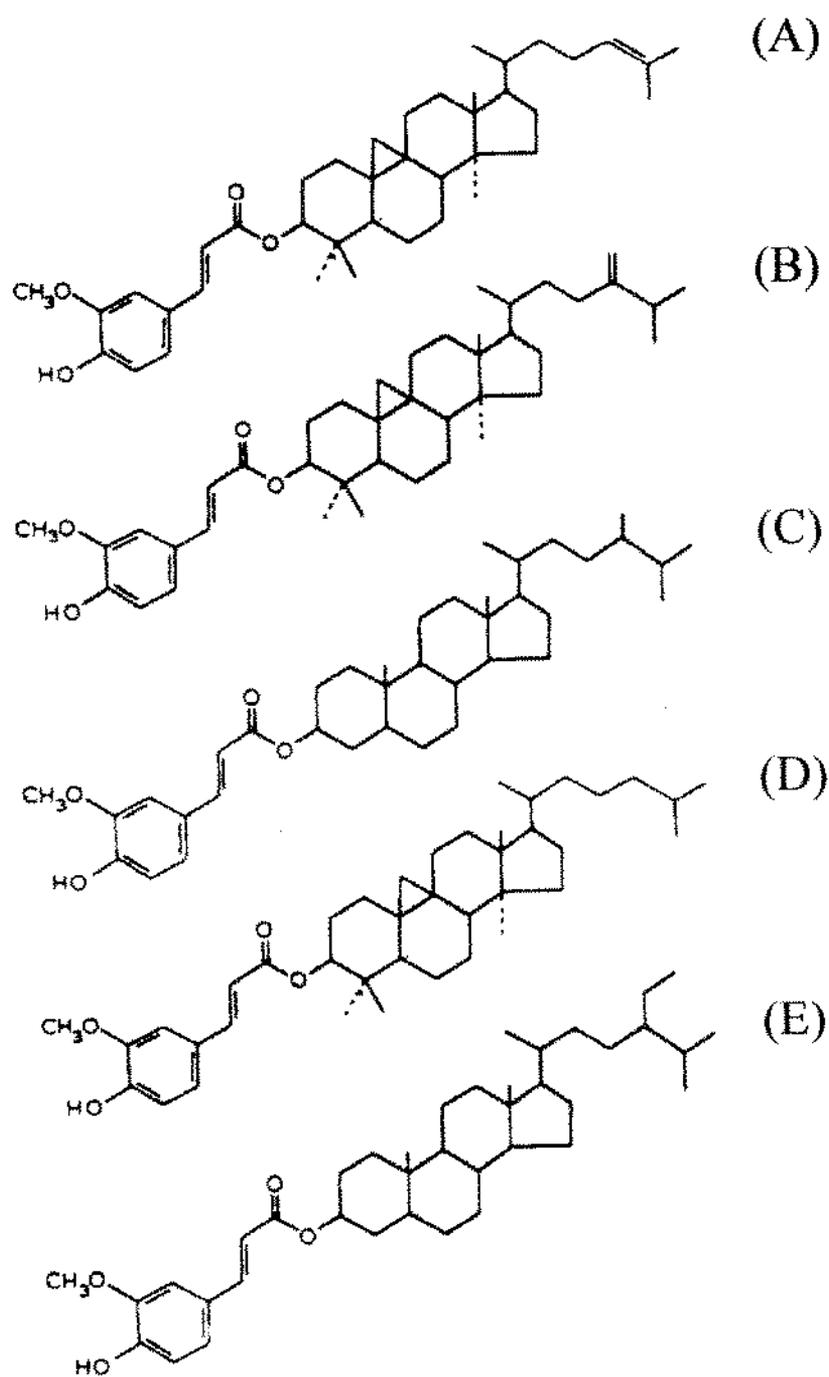
### 2.3.1 Propriedades físico- químicas

O  $\gamma$ -orizanol é caracterizado como um pó branco ou levemente amarelo, cristalino, insípido, com pouco ou nenhum odor. Definido como uma mistura de ésteres do ácido ferúlico com esterol ou álcoois triterpênicos com ponto de fusão na faixa de 135°-137°C, dependendo da composição exata dos seus álcoois (THE MERCK INDEX, 1996).

O  $\gamma$ -orizanol consiste principalmente de cicloartenil ferulato, 24 metileno-cicloartanil ferulato, campesteril ferulato,  $\beta$ -sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato, cujas estruturas estão representada na Figura 5, mas inclui também outros componentes menores como estigmastanil ferulato (EVERSHED et al., 1988).

A solubilidade do  $\gamma$ -orizanol em metil etil cetona é aproximadamente 20% e é praticamente insolúvel em água. A Tabela 6 apresenta a solubilidade em diferentes solventes (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

A Figura 6 mostra a alta absorção do  $\gamma$ -orizanol na faixa UV, com máxima absorção ocorrendo a 291 e 315 nm. Esta característica acarreta uma atividade fotoprotetora e este efeito é aumentado com a ação dos raios UV devido à formação de radicais fenoxi (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).



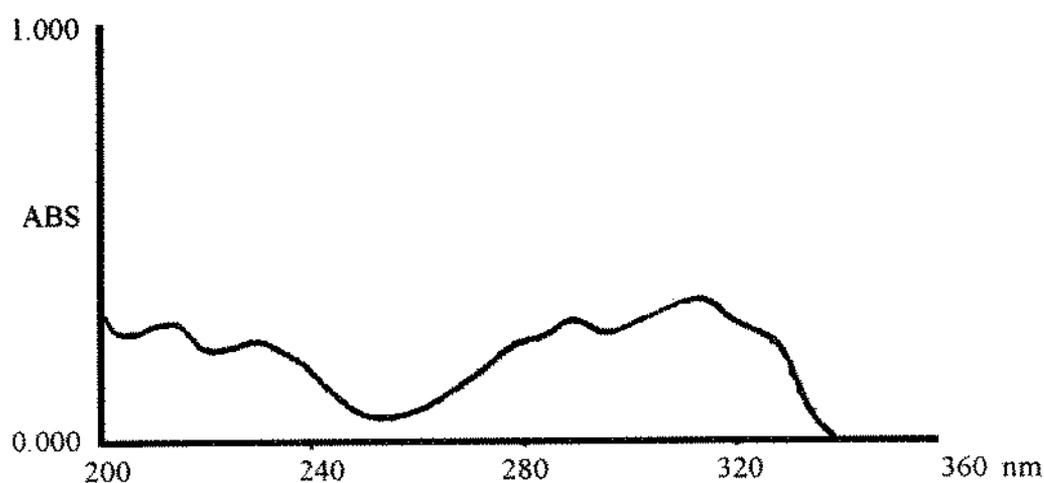
**Figura 5** - Estrutura de cicloartenil ferulato (A), 24 metileno cicloartanil ferulato (B), campesteril ferulato (C), cicloartanil ferulato (D) e  $\beta$ -sitosteril ferulato (E).

Fonte : EVERSLED et al. (1988)

**Tabela 6 - Solubilidade do  $\gamma$ -orizanol em diversos solventes.**

<b>Solvente</b>	<b>Solubilidade a 20°C (g/L)</b>
Água	0,1
Etanol	1,3
Metanol	1,4
n-Hexano	2,8
n-Heptano	4,0
Cloreto de etileno	20,0
Benzeno	40,0
Acetona	67,0
Clorofórmio	100,0
Metil etil cetona	200,0

Fonte: TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO. (1995)



**Figura 6** - Espectro de absorção em UV de 0.01 mg/mL de  $\gamma$ -orizanol em n-heptano.

Fonte: TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995

O  $\gamma$ -orizanol pode assumir duas estereoisômeros distintas. O produto isolado de óleo de farelo de arroz frequentemente ocorre na forma de isômeros trans de esteril ferulatos. Ambos estereoisômeros exibem o mesmo grau de atividade antioxidante e fotoprotetora (FENTON et al., 1978).

A presença de água sob condições alcalinas pode promover a hidrólise do  $\gamma$ -orizanol afetando seu desempenho como antioxidante (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

### 2.3.2 $\gamma$ -orizanol em óleo de farelo de arroz

O óleo de farelo de arroz contém altos níveis de tocoferóis, tocotrienóis e fitosteróis. Estes componentes conferem resistência à oxidação e deterioração. Porém, enquanto muitos outros óleos contém níveis variáveis destes antioxidantes, o óleo de farelo de arroz tem sua estabilidade aumentada, devido à presença de um antioxidante ausente em outros óleos, o  $\gamma$ -orizanol.

O  $\gamma$ -orizanol foi inicialmente encontrado no óleo de farelo de arroz em 1954 (KANEKO & TSUCHIYA, 1954 citado por SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR, 1986). Como foi isolado do óleo obtido a partir do arroz (*Oryza sativa*) e continha um grupo hidroxila, foi convenientemente chamado de orizanol. Estudos subsequentes revelaram que orizanol não é um componente simples, mas compreende uma variedade de esteril ferulatos chamados  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -orizanol (TSUCHIYA et al., 1956 citado por SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR, 1986). Destes,  $\gamma$ -orizanol tem sido principalmente caracterizado devido a sua importância comercial no Japão.

Alguns trabalhos têm determinado o teor de  $\gamma$ -orizanol no óleo de farelo de arroz bruto e refinado. SEETHARAMAIAH & PRABAKAR (1986) determinaram que o conteúdo de  $\gamma$ -orizanol no óleo de farelo de arroz bruto comercial está na faixa de 1,3-1,9%. Em experimentos efetuados em laboratório, encontrou-se  $\gamma$ -orizanol na faixa de 1,1-1,4% no óleo, quando este foi extraído com hexano. E com a extração utilizando clorofórmio-metanol(2:1), o óleo apresentou alto teor de  $\gamma$ -orizanol (2,55-2,61%). Outros trabalhos encontraram um teor de  $\gamma$ -orizanol de 1,0-2,0% no óleo de farelo de arroz bruto (TANAKA et al, 1976; YOON & KIM, 1994; NORTON, 1995).

YOON & KIM (1994) determinaram o conteúdo de antioxidantes naturais e a estabilidade oxidativa do óleo de farelo de arroz em diferentes etapas de refino e concluíram que o teor de  $\gamma$ -orizanol mantinha-se constante no óleo bruto e degomado, mas decrescia no óleo neutralizado, branqueado e desodorizado. Os processos de neutralização, branqueamento e desodorização removeram até 51% do conteúdo original de  $\gamma$ -orizanol, como mostra a Tabela 7. Além disso, durante a estocagem do óleo desodorizado por 7 semanas, mais 19% do  $\gamma$ -orizanol foi perdido.

ROGERS et al. (1993) determinaram o teor de  $\gamma$ -orizanol em amostras de óleo de farelo de arroz refinado de diferentes processadores, obtendo resultados que variaram de 0,0144 a 0,0787 %.

**Tabela 7** - Efeito das etapas de refino químico, na concentração de  $\gamma$ -orizanol do óleo de farelo de arroz.

<b>Óleo de farelo de arroz</b>	<b><math>\gamma</math>-orizanol no óleo (%)</b>
Bruto	1,61
Degomado	1,64
Neutralizado	0,77
Branqueado	0,87
Desodorizado	0,88

Fonte: YOON & KIM (1994)

O conteúdo de  $\gamma$ -orizanol no óleo de farelo de arroz depende do método de refino utilizado. ORTHOEFER (1996) verificou que o refino químico diminui o teor de  $\gamma$ -orizanol de 2,0 % para 0,1 % e o refino físico para 1,0 -1,5%. A adição de álcali ao óleo para formação da borra resulta na remoção de  $\gamma$ -orizanol com a borra e não com o óleo neutralizado. Os benefícios nutricionais, particularmente a diminuição de colesterol, está relacionada com o conteúdo de  $\gamma$ -orizanol no óleo, portanto, o óleo obtido através de refino físico mantém estas propriedades praticamente inalteradas.

No processo de refino químico, a etapa de neutralização é a que acarreta maior perda de  $\gamma$ -orizanol no óleo, ocorrendo uma transferência de parte deste para a borra. O teor de  $\gamma$ -orizanol na borra obtida por refino alcalino oscila de 1,3 a 3,1% (SEETHARAMAIAH & PRABAKAR, 1986).

A grande variabilidade da concentração de  $\gamma$ -orizanol no óleo é evidente. Causas potenciais para estas variações incluem diferenças na variedade e processamento do grão de arroz, assim como, perdas durante as etapas de refino do óleo, sendo essas variáveis de acordo com o tipo de refino e os parâmetros do processo empregado (ROGERS et al., 1993).

### 2.3.3 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do  $\gamma$ -orizanol pode ser atribuída principalmente ao ácido ferúlico. Desde que este ácido foi descoberto em 1866, tem sido encontrado na maioria das sementes vegetais e em muitas outras plantas (GRAF, 1992 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

Muitos dos ácidos ferúlicos naturais ocorrem como ésteres de polissacarídeos, glicoproteínas, lignina e outros biopolímeros de carboidratos insolúveis das paredes celulares. E também tem sido identificado como um componente de muitos lipídios, como os alquil e esteril ferulatos (GRAF, 1992 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

O ácido ferúlico esterificado com esteróis de plantas, como é o caso do  $\gamma$ -orizanol, aumenta o potencial antioxidante provendo acesso molecular a componentes hidrofóbicos que são mais susceptíveis à destruição celular oxidativa (GRAF, 1992 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995), pois o potencial antioxidante aumenta com a extensão da hidroxilação dos anéis aromáticos (SHARMA, 1976 citado por TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995)

Vários estudos têm sido efetuados para determinar a atividade antioxidante do  $\gamma$ -orizanol. KANNO et al. (1985) adicionaram  $\gamma$ -orizanol ao óleo de soja refinado isento de outros aditivos e aqueceram-no por 2,75 horas a 190°C na presença de ar e vapor. Os resultados das análises determinaram que o  $\gamma$ -orizanol retarda a degradação térmica quando utilizado em uma concentração de 0.5-1.0%. Testes com os componentes da mistura indicaram que o material ativo é o ácido ferúlico.

O potencial antioxidante de  $\gamma$ -orizanol é aumentado na presença de vários sinergistas, como fosfolípidios, aminoácidos, ácido fosfórico, ácido tartárico e  $\alpha$ -tocoferol. A Tabela 8 demonstra o forte efeito protetor da mistura de  $\alpha$ -tocoferol e  $\gamma$ -orizanol na estabilidade oxidativa de banha e óleo de algodão (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

**Tabela 8** - Efeito sinergista antioxidante de  $\alpha$ -tocoferol e  $\gamma$ -orizanol em gorduras.

Aditivo	Estabilidade a 40°C (hs)	
	Banha	Óleo de algodão
Nenhum	24	16
0.5% $\gamma$ -orizanol	100	93
0.1% $\alpha$ -tocoferol	95	81
0.2% $\gamma$ -orizanol/ $\alpha$ -tocoferol (2:1)	360	192

Fonte: TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995

Uma mistura de 0,25% de  $\gamma$ -orizanol/ $\alpha$ -tocoferol (2:1) tem um potencial antioxidante similar a 0,04% de uma mistura de BHA e BHT (1:1), sendo recomendada em algumas aplicações por ser um sistema de antioxidante natural (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

A atividade antioxidante de  $\gamma$ -orizanol torna-se especialmente pronunciada sob exposição de raios UV, sendo recomendado seu uso em alimentos e bebidas expostos a esta radiação. A impregnação de filmes de embalagens com  $\gamma$ -orizanol aumenta a

vida de prateleira de cereais, amêndoas e “snacks” (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

Uma patente japonesa comenta que alimentos podem ser preservados de ataque de fungos pela incorporação de uma solução de  $\gamma$ -orizanol e ácido ferúlico (KYOKUTO SHIBOSAN CO., 1977).

#### **2.3.4 Atividade hipocolesterolêmica**

Investigações recentes têm demonstrado que a ingestão de óleo de farelo de arroz causa um efeito benéfico de diminuição do colesterol e redução de gorduras nas artérias (NICOLOSI et al., 1991 citado por ROGERS et al., 1993). Também tem sido determinado que a diminuição do colesterol, ocorre não só devido à composição de ácidos graxos do óleo, mas também pela presença de outros componentes. Dois componentes encontrados na fração insaponificável têm sido investigados como possíveis responsáveis por este efeito, tocotrienol e  $\gamma$ -orizanol.

Os efeitos fisiológicos que têm sido associados ao  $\gamma$ -orizanol são o decréscimo de colesterol no plasma, o decréscimo na biossíntese de colesterol hepático, a redução da absorção de colesterol e aumento da excreção fecal de ácidos biliares (SEETHARAMAIAH & CHANDRASEKHARA, 1990 citado por SEETHARAMAIAH & CHANDRASEKHARA 1993; NAKAYAMA et al., 1987 citado por ROGERS et al., 1993).

A estrutura química da maioria dos componentes do  $\gamma$ -orizanol, encontrados no óleo de farelo de arroz, é similar à do colesterol. Esta similaridade pode ser responsável pelo efeito de diminuição na absorção e síntese do colesterol (ROGERS et al., 1993).

A síntese de frações não triglicéridicas, como o  $\gamma$ -orizanol em plantas, tem etapas iniciais similares à síntese do colesterol no corpo humano. Como resultado, tem sido sugerido que estes componentes podem agir como um agente que altera a síntese de colesterol. Normalmente, a síntese de colesterol no corpo humano é regulada pelo

nível de colesterol no sangue, proveniente da dieta alimentar. O  $\gamma$ -orizanol deve agir no decréscimo de colesterol no sangue, inibindo a enzima HMG-CoA redutase, que regula a síntese de colesterol. Este processo é conhecido como inibição pelo produto final, em que o aumento da concentração do produto final diminui a atividade da enzima, isto é, o organismo reconhece a estrutura do  $\gamma$ -orizanol como sendo colesterol, inibindo a enzima e conseqüentemente reduzindo a síntese de colesterol (HEGSTED & KOUSIK, 1994).

SEETHARAMAIAH & CHANDRASEKHARA (1993) compararam a atividade hipocolesterolêmica de orizanol, curcumina e ácido ferúlico em ratos, usando doses comparativas de ácido ferúlico, isto é, 0,5% de  $\gamma$ -orizanol, 0,15% de curcumina e 0,075% de ácido ferúlico na dieta e concluíram que  $\gamma$ -orizanol é melhor agente hipocolesterolêmico que os outros compostos testados. Os resultados indicam também uma maior diminuição do colesterol ligado a lipoproteína de baixa densidade (LDL) e um aumento do colesterol ligado a lipoproteína de alta densidade (HDL), acarretando um decréscimo significativo na relação LDL /HDL.

TAMAGAWA et al. (1992) estudaram o potencial carcinogênico do  $\gamma$ -orizanol em ratos. Foram formados grupos que ingeriram dietas contendo 0 (controle), 200, 600 e 2000mg de  $\gamma$ -orizanol / kg peso corporal / dia por 78 semanas e determinaram que sob as condições do teste,  $\gamma$ -orizanol não é carcinogênico. A dose terapêutica usada no tratamento da hiperlipidemia, isto é, alto nível de triglicérides e colesterol no sangue é de 300mg / dia (isto é, 6mg / kg peso corporal / dia), portanto, as doses usadas no teste foram 33,3, 100 e 333 vezes as doses clínicas.

### **2.3.5 Identificação e quantificação**

Algumas técnicas têm sido descritas na literatura, para identificação e quantificação de  $\gamma$ -orizanol.

SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR (1986) estimaram o conteúdo de  $\gamma$ -orizanol no óleo, através da determinação de densidade óptica em éter de petróleo a

315nm e usando coeficiente de extinção específico ( E1%,1cm) igual a 358,9. O teor de  $\gamma$ -orizanol foi calculado utilizando a seguinte fórmula:

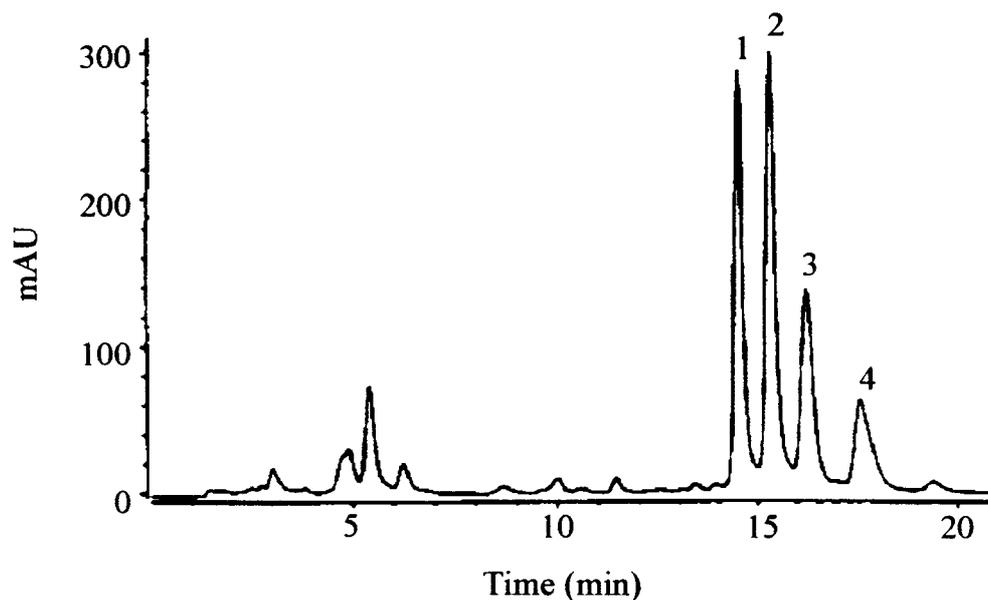
$$\text{ppm}(\gamma\text{-orizanol}) = \frac{\text{absorbância} \times \text{volume(ml)} \times 10000}{E(1\%, 1\text{cm}) \times \text{peso da amostra}}$$

Um método de cromatografia líquida de alta performance (CLAE) de fase reversa foi desenvolvido para separação simultânea e quantificação de tocoferol, tocotrienol e  $\gamma$ -orizanol presente no óleo de farelo de arroz. Tocoferol e tocotrienol foram quantificados por detecção fluorescente e os componentes do  $\gamma$ -orizanol foram detectados a 325nm com um detector de arranjo de diodo (ROGERS et al., 1993).

A separação dos componentes do  $\gamma$ -orizanol foi efetuada utilizando uma coluna analítica empacotada com 5  $\mu\text{m}$  ODS (C18) sílica Hipersil. A composição da fase móvel de melhor resolução para estes componentes, consistiu de uma mistura de acetonitrila / metanol / isopropanol na relação 50:45:5 (v/v/v).

Com este procedimento, ROGERS et al. (1993) obtiveram um cromatograma típico de CLAE, conforme Figura 7, cujos 4 picos foram identificados através de espectrometria de massa como sendo cicloartenil ferulato, 24-metileno cicloartanil ferulato e campesteril ferulato os picos 1, 2 e 3 respectivamente e o pico 4 uma mistura de  $\beta$ -sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato.

Uma técnica de separação e quantificação utilizando fase normal foi desenvolvida por DIACK & SASKA (1994), porém, não se obteve boa resolução dos componentes do  $\gamma$ -orizanol. Estes foram representados apenas como dois picos : isômero menos polar e isômero mais polar.



**Figura 7** - Cromatograma dos componentes do  $\gamma$ -orizanol. Picos: 1 = cicloartenil ferulato; 2 = 24-metileno cicloartanil ferulato; 3 = campesteril ferulato; 4 =  $\beta$ -sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato.

Fonte: ROGERS et al., 1993

### 2.3.6 Extração de $\gamma$ -orizanol

A extração de  $\gamma$ -orizanol é apresentada em alguns trabalhos e realizada basicamente a partir da borra obtida no refino químico.

KIM & KIM (1991) isolaram  $\gamma$ -orizanol a partir do óleo obtido com a acidificação da borra. Efetuaram processos de cristalização fracionada utilizando hexano e em seguida metanol. Os ácidos graxos foram removidos através de destilação à vácuo, obtendo-se um concentrado com 99% de  $\gamma$ -orizanol.

SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR (1986) utilizaram uma coluna de alumina neutra e um processo de recristalização usando metanol para purificar um

concentrado de  $\gamma$ -orizanol dissolvido em hexano. O concentrado foi obtido através da extração da borra com éter etílico e apresentou uma concentração de  $\gamma$ -orizanol variando de 3,7 - 36,6 %, dependendo do pH da borra. A % de recuperação foi inversamente proporcional ao teor de  $\gamma$ -orizanol no concentrado. O material recristalizado, obtido a partir do concentrado com 16,3% de  $\gamma$ -orizanol apresentou uma pureza de 98%.

Atualmente,  $\gamma$ -orizanol é extraído industrialmente com uma pureza ao redor de 99% (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995), propiciando além dos próprios benefícios inerentes as diversas aplicações do produto, um aumento do valor agregado do óleo de farelo de arroz.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 - Material**

##### **3.1.1 - Matéria-prima**

Foi utilizado óleo bruto de farelo de arroz, fornecido pela Irgovel - Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda sediada em Pelotas-RS.

##### **3.1.2 - Reagentes**

-  $\gamma$ -orizanol, utilizado como padrão, com pureza de 99,3%, gentilmente cedido por Tsuno Rice Fine Chemical Co., Ltd. ( Wakayama - Japão ).

- Acetonitrila, metanol e isopropanol utilizados como fase móvel na análise de CLAE, foram de grau HPLC da EM Science e Merck.

- Todos os reagentes químicos utilizados nas outras análises foram de grau p.a., de acordo com as especificações constantes dos métodos analíticos.

##### **3.1.3 - Insumos de processo**

- Hidróxido de sódio, grau p.a. da Merck.

- Acetona, metil etil cetona, clorofórmio e hexano utilizados para extração da borra, grau p.a. da Merck.

- Adsorventes utilizados no tratamento do extrato: Sorbamol 420 e Tonsil Supreme da Química Sumex; Silica impregnada com 10% de KOH preparada pelo laboratório do Departamento de Química -UNICAMP.

##### **3.1.4 - Equipamentos**

- Unidade de degomagem e neutralização com reator de vidro encamisado de 2 e 6 litros, equipada com banho termostático MGW LAUDA RCS e RC6 para controle de temperatura e agitadores pneumáticos.

- Centrífuga Refrigerada HERAUS Sepatech Suprafuge 22.
- Agitador elétrico, IKA WERK da Janke & Kunkel.
- Estufa S.E. Retilínea, marca FANEM.
- Estufa HERAUS, com sensor eletrônico.
- Espectrofotômetro UV/VIS, PERKIN ELMER Lambda 3.
- Cromatógrafo gasoso PERKIN ELMER, modelo Sigma 3B com detector de ionização de chama e integrador PERKIN ELMER modelo LCI-100.
- Cromatógrafo líquido PERKIN ELMER, modelo LC Pump 250 com detector espectrofotométrico UV/V modelo LC 290 e integrador HEWLETT-PACKARD 3395.

## **3.2 - Métodos**

### **3.2.1 - Métodos analíticos**

#### **3.2.1.1 - Identificação e determinação do teor de $\gamma$ -orizanol**

Utilizou-se o sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em sistema de fase reversa. O procedimento foi determinado utilizando como referência o método descrito por ROGERS et al. (1993).

##### **A) Sistema Cromatográfico**

Foi utilizado o cromatógrafo líquido em condições isocráticas. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Perkin Elmer C18 Sil-X-10, de 4,6mm de diâmetro interno e 30cm de comprimento. A fase móvel consistiu em uma mistura de acetonitrila / metanol / isopropanol 50:45:5 (vol/vol/vol) a uma vazão de 1 mL/min. A detecção foi realizada em um comprimento de onda  $\lambda=315\text{nm}$ .

Os solventes foram filtrados em membrana Zetapor de nylon 0,45 $\mu\text{m}$  e a fase móvel foi degaseificada sob ação de ultra-som imediatamente antes da sua utilização..

## B) Solução padrão

Solução estoque de  $\gamma$ -orizanol foi preparada em hexano (500 $\mu$ g/mL). Diluições a partir desta solução foram preparadas na faixa de 0,001 a 0,008% (10 - 80  $\mu$ g/mL).

As diferentes diluições foram injetadas no cromatógrafo para construção da curva padrão. Os resultados obtidos forneceram um coeficiente de regressão linear de 0,998, indicando a linearidade na faixa de diluição escolhida.

Definiu-se como solução padrão durante este trabalho, a solução com concentração de 50  $\mu$ g/ml de  $\gamma$ -orizanol.

## C) Preparo das amostras

As amostras de óleo e extrato foram dissolvidas em hexano e as de borra em água destilada quente em concentração variando de 0,5-10,0 mg/mL, dependendo da concentração de  $\gamma$ -orizanol presente, visando obter leituras dentro da faixa de linearidade da curva padrão. Em seguida, foram filtradas em membrana Millipore 0,22 $\mu$ m.

## D) Identificação e quantificação

A identificação do  $\gamma$ -orizanol nas amostras foi realizada através da comparação dos tempos de retenção, considerando os 4 picos predominantes do  $\gamma$ -orizanol determinados por ROGERS et al. (1993), com o padrão (99,3% de pureza) determinados na mesma condição

A quantificação foi realizada através da relação entre a soma das áreas dos picos da amostra e do padrão, pois não era objetivo a quantificação isolada de cada um dos componentes do  $\gamma$ -orizanol e sim sua quantificação total.

A análise de possíveis interferentes no método foi efetuada utilizando uma amostra de óleo bruto de canola e o extrato obtido da extração com solvente da borra de refino deste óleo, conforme procedimento descrito neste trabalho, pois esta matéria-prima não contém  $\gamma$ -orizanol.

### **3.2.1.2 Outros métodos analíticos**

- Ácidos graxos livres (AGL) - método AOCS Ca 5a-40
- Índice de peróxido - método AOCS Cd 8-53
- Índice de saponificação - método AOCS Cd 3-25
- Teor de fósforo - método AOCS Ca 12-55
- Teor de umidade e voláteis - método AOCS Ac 2-41
- Teor de óleo neutro na borra - método AOCS G 5-40
- Teor de matéria insaponificável no óleo - método AOCS Ca 6a-40
- Teor de matéria insaponificável na borra - método AOCS Da 11-42
- Teor de sabões - método AOCS Ce 17-79
- Composição em ácidos graxos - Determinação por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. Obtenção dos ésteres de acordo com HARTMAN & LAGO (1973). Coluna: 4m de comprimento, 1/8" de diâmetro, empacotada com SILAR 10C. Temperaturas: colunas 175°C, injetor 225°C. Fluxo de nitrogênio 25 ml/min. Identificação dos ácidos graxos por comparação dos tempos de retenção através de padrões dos ésteres metílicos e quantificação por normalização de áreas.

### **3.2.2 Procedimento experimental**

#### **3.2.2.1 Caracterização da matéria-prima**

No óleo de farelo de arroz utilizado nos experimentos foram determinados AGL, I. saponificação, I. peróxido, composição em ácidos graxos, matéria insaponificável,  $\gamma$ -orizanol, umidade e fósforo, de acordo com os métodos mencionados no item 3.2.1.

#### **3.2.2.2 Degomagem do óleo bruto**

A degomagem do óleo de farelo de arroz é uma etapa necessária no processo de refino, devido ao alto teor de fosfolipídios presentes neste óleo. O método utilizado foi definido de acordo com MUNSHI et al. (1990) e ESTEVES et al. (1995).

Utilizou-se o método de degomagem úmida, usando como agente degomante apenas água. O óleo bruto foi mantido por 60 minutos a uma temperatura de 30°C sob agitação, com adição de 2% de água. Em seguida, foi centrifugado a 5000 rpm por 10 minutos, para retirada das gomas.

Foram preparados vários lotes do processo, de acordo com a Figura 8, porém, o óleo resultante foi homogeneizado antes de se iniciar a etapa de neutralização.

#### **3.2.2.3 - Efeito das condições de processo da etapa de neutralização no teor de $\gamma$ -orizanol**

A borra, sub-produto do refino químico, foi obtida pela neutralização dos ácidos graxos livres do óleo previamente degomado.

Foi determinado o efeito das diversas condições de processo, tendo como objetivo a seleção dos parâmetros que, além de uma neutralização eficiente (redução de ácidos graxos livres), provocam uma menor degradação de  $\gamma$ -orizanol, assim como, uma maior concentração na borra.

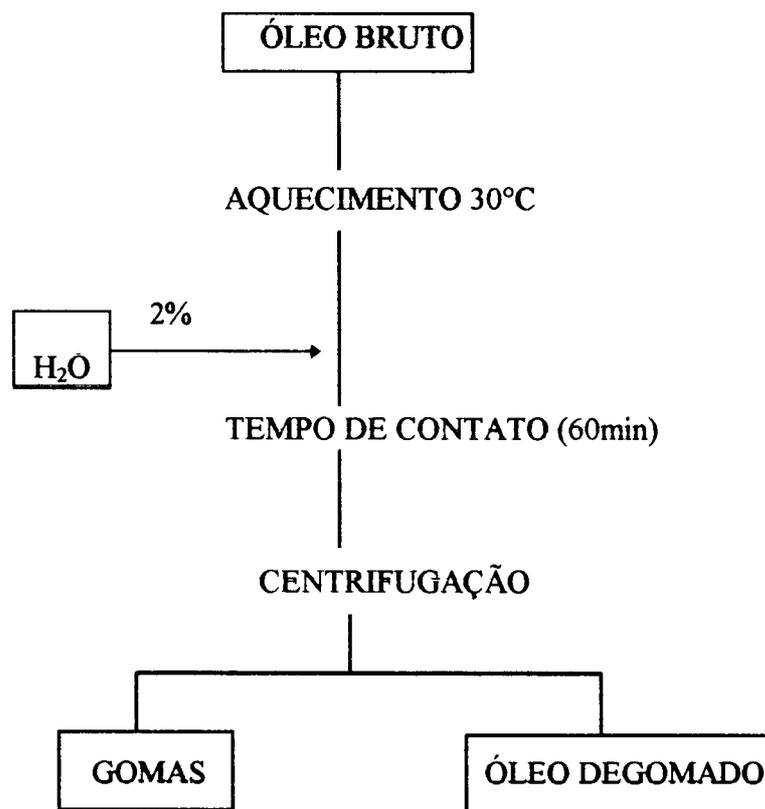
A neutralização foi efetuada empregando-se uma solução de hidróxido de sódio, cuja quantidade utilizada foi calculada de acordo com o teor de ácidos graxos livres presente no óleo e considerando um excesso de 0,5%.

O óleo foi adicionado em um reator encamisado e aquecido à temperatura de processo. Em seguida, adicionou-se o álcali sob agitação mantendo-se a temperatura constante por um tempo determinado. A mistura formada foi centrifugada a 5000 rpm por 10 minutos, para separação dos sabões (borra). O óleo neutro foi lavado com água quente ( 3 lavagens ) até não apresentar mais resíduo de sabão, e submetido à secagem por 20 minutos a 90°C sob vácuo.

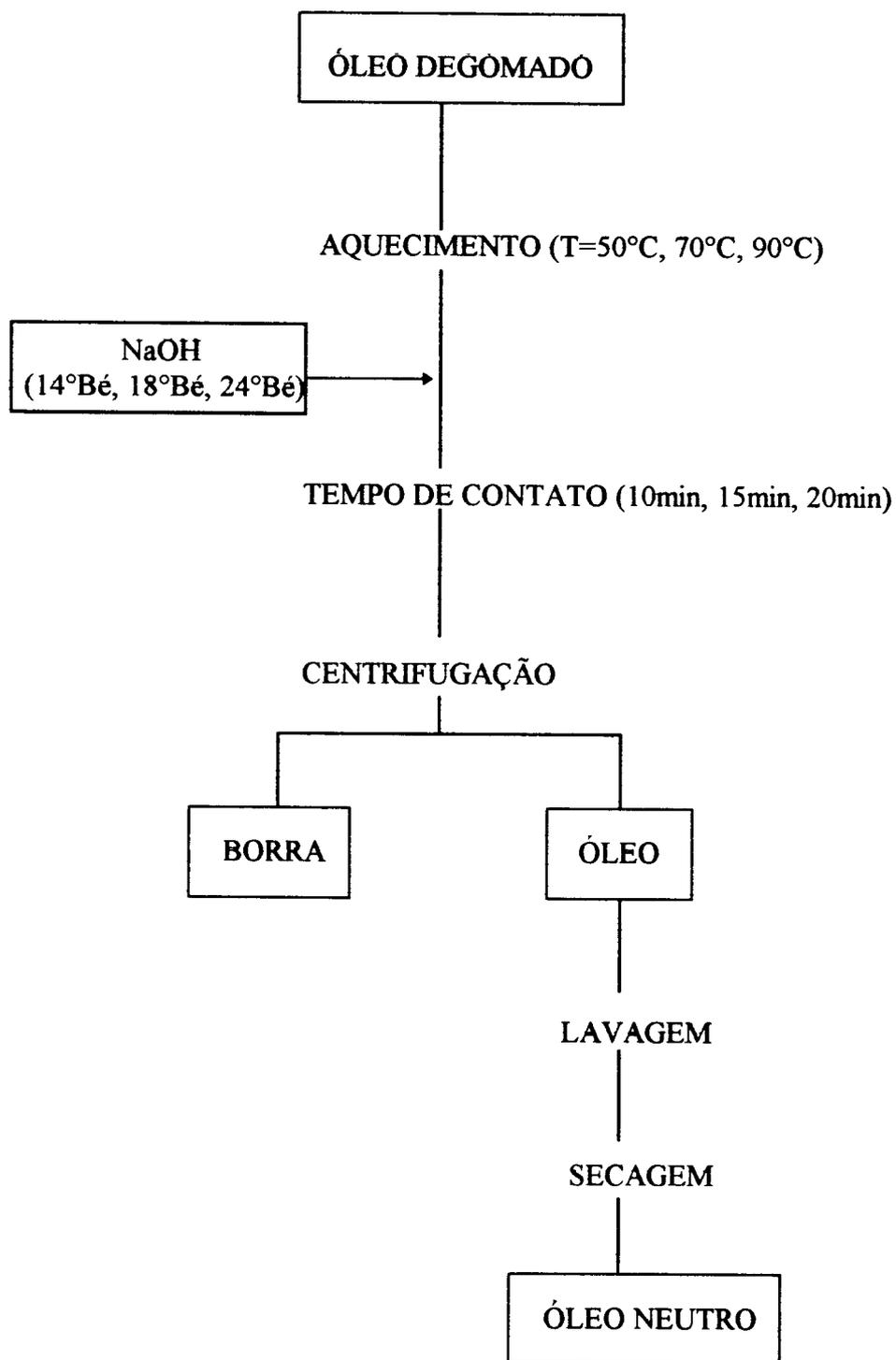
Foram avaliados os seguintes parâmetros de processo da etapa de neutralização cujo fluxograma está representado na Figura 9.

- a) Tempo de contato: 10, 15 e 20 minutos
- b) Temperatura: 50, 70 e 90°C
- c) Concentração de NaOH: 14, 18 e 24°Bé

O processo foi controlado através da análise do teor de  $\gamma$ -orizanol e % de AGL nos óleos degomado e neutro e teor de  $\gamma$ -orizanol na borra resultante.



**Figura 8** - Fluxograma do processo de degomagem do óleo bruto de farelo de arroz.



**Figura 9** - Fluxograma de processo da etapa de neutralização, com os diferentes parâmetros avaliados.

#### **3.2.2.4 Caracterização da borra**

Definidas as condições de neutralização mais adequadas, a borra obtida deste processo foi caracterizada através das determinações de teor de  $\gamma$ -orizanol, óleo neutro e matéria insaponificável e utilizada nos experimentos subsequentes.

#### **3.2.2.5 - Recuperação de $\gamma$ -orizanol a partir da borra**

Foi utilizado um processo de extração por solvente. A borra e o solvente foram colocados em contato por tempo definido, sob temperatura constante e agitação. A seguir filtrou-se em filtro de papel. Em seguida, o filtrado sofreu um processo de evaporação à temperatura de 60°C sob vácuo, onde o solvente foi recuperado para posterior utilização.

O extrato resultante foi colocado em estufa a 110°C por 30 minutos, visando a eliminação de resíduos de solvente. Foi então resfriado e posteriormente analisado. O fluxograma do processo está representado na Figura 10.

Foram avaliados diversos parâmetros do processo como tipo de borra, tipo de solvente, relação solvente / borra, temperatura de extração e tempo de contato. Os testes foram feitos em duplicata e utilizando 5g de borra..



**Figura 10** : Fluxograma do processo de extração de  $\gamma$ -orizanol a partir da borra.

## **I - Influência do tipo de solvente e tipo de borra**

Foram realizados testes utilizando 4 solventes diferentes, mantendo constantes os parâmetros de processo.

Solventes testados: hexano, clorofórmio, acetona e metil etil cetona.

Condições: Relação solvente/borra: 10 /1

Tempo: 60 minutos

Temperatura: 10°C

Nesta etapa, além da eficiência na extração de  $\gamma$ -orizanol, foi observado o comportamento físico do solvente perante a matéria-prima (borra), onde fatores como formação de espuma, emulsões, dificuldade de separação e incorporação foram avaliados, já que são importantes na eficiência e praticidade do processo.

Os testes foram realizados considerando dois tipos de borra: normal e saponificada.

Borra normal é aquela resultante da etapa de neutralização e que não sofre nenhum tratamento ou reação química posterior a esta etapa, portanto contém óleo neutro em sua composição.

Borra saponificada é a borra natural submetida a novo processo de saponificação utilizando NaOH, 24°Bé. A quantidade de NaOH necessária foi determinada considerando o índice de saponificação do óleo e o teor de óleo neutro contido na borra.

## **II - Influência da relação solvente / borra**

Após a definição do solvente mais adequado para a extração foram efetuados testes para definir a relação solvente / borra mais apropriada ao processo, mantendo-se constante a temperatura de 10°C e tempo de contato de 60 minutos. Relação solvente/borra testadas: 10:1; 7:1; 5:1 (vol/vol).

### III - Influência da temperatura de extração

Temperatura de extração é aquela em que a borra e o solvente ficam mantidos em contato. Foram realizados testes utilizando as temperaturas de 10°C e 30°C, com relação solvente /borra de 10:1 e 7:1 (vol/vol) e tempo de contato de 60 minutos.

### IV - Influência do tempo de extração

Este parâmetro foi analisado testando tempos de contato de 30 minutos e 60 minutos. A temperatura de extração foi mantida constante e as relações solvente/borra utilizadas foram as de 10:1 e 7:1.

### V - Controle do processo

A eficiência dos diferentes parâmetros avaliados para a definição do melhor processo de extração, foi controlada através da análise do teor de  $\gamma$ -orizanol no extrato e da porcentagem de recuperação de  $\gamma$ -orizanol.

A recuperação de  $\gamma$ -orizanol foi calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\gamma\text{-orizanol no extrato (\%)} \times \text{extrato (\%)}}{\gamma\text{-orizanol na borra (\%)}}$$

$$\text{onde: extrato (\%)} = \frac{\text{peso do extrato obtido} \times 100}{\text{peso da borra}}$$

#### 3.2.2.6 - Caracterização do extrato

Definido o processo de extração mais adequado, o extrato obtido deste processo foi caracterizado através das análises do conteúdo de ácidos graxos livres, matéria insaponificável, sabões,  $\gamma$ -orizanol e composição em ácidos graxos.

### 3.2.2.7 Redução do teor de sabões no extrato

No intuito de reduzir o conteúdo de sabões no extrato, foram testadas argilas ativadas e sílicas, utilizadas na clarificação de óleos vegetais e que possuem uma alta atividade de adsorção de sabões e fosfolipídios. Ao mesmo tempo foi determinado o efeito destes adsorventes sobre o teor de  $\gamma$ -orizanol no extrato, visando a possibilidade de adsorção deste componente e sua posterior recuperação.

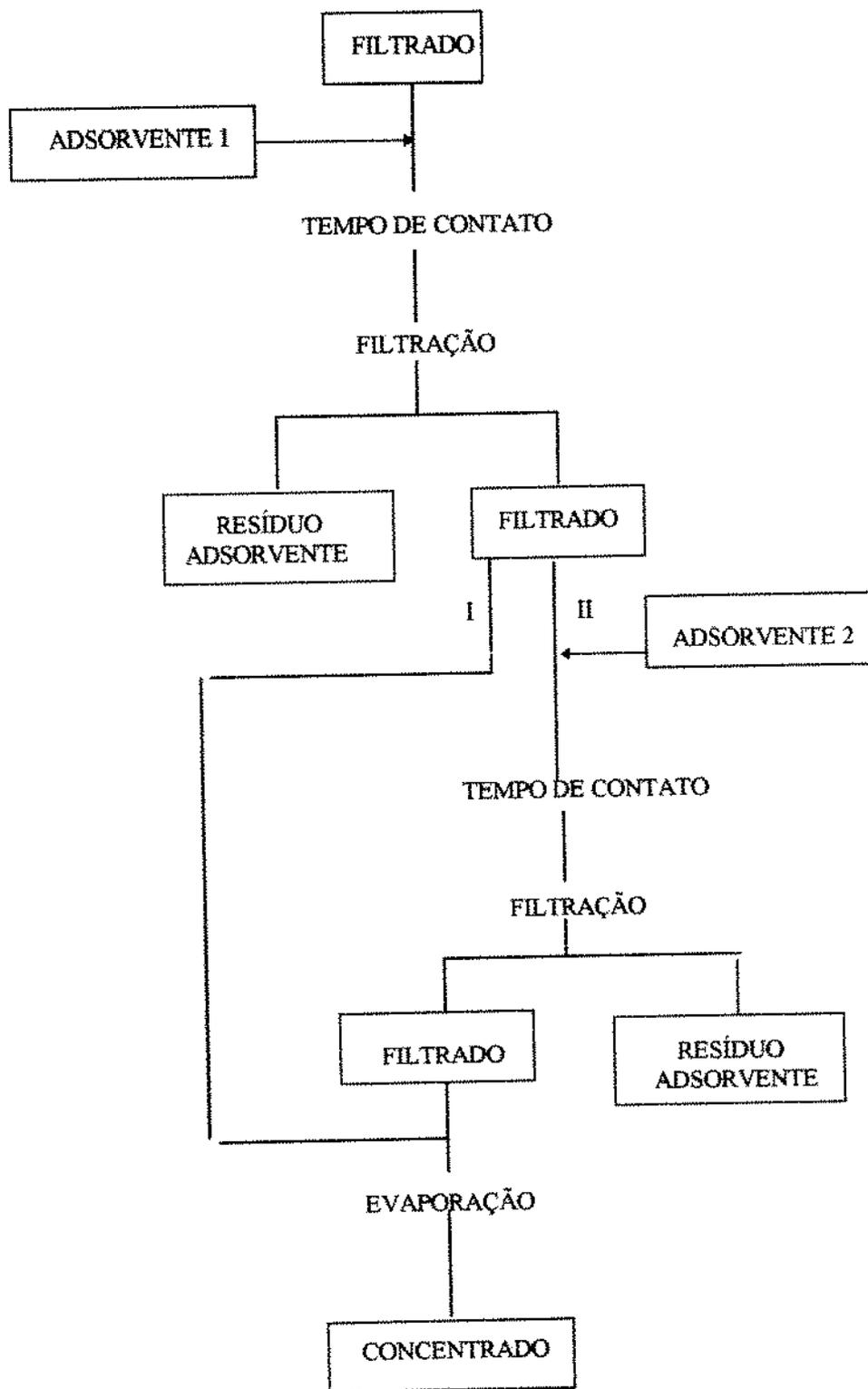
Os testes foram realizados a partir do filtrado obtido da extração da borra com solvente. O adsorvente foi adicionado ao filtrado e mantido sob agitação por um tempo de contato de 30 minutos a temperatura ambiente. Em seguida esta mistura foi filtrada em papel de filtro e evaporada para obtenção do concentrado.

Os experimentos foram efetuados utilizando um adsorvente ou adicionando dois adsorventes consecutivos, como indicado nos processos I e II da Figura 11, respectivamente. Os adsorventes, assim como as respectivas concentrações (%) utilizadas estão listadas na Tabela 9. A porcentagem utilizada foi calculada sobre o teor estimado de extrato presente no filtrado.

O acompanhamento do teste foi efetuado através da determinação do teor de sabões e  $\gamma$ -orizanol do concentrado obtido.

**Tabela 9** - Adsorventes e respectivas concentrações (sobre o teor estimado de extrato) utilizadas no experimento de redução do teor de sabões do extrato.

Experimento	Adsorvente 1	%	Adsorvente 2	%
1	Sorbamol 420	30	Sorbamol 420	10
2	Sorbamol 420	30	Tonsil Supreme	5
3	Sorbamol 420	30	Sílica c/ KOH	10
4	Sorbamol 420	10	-----	--



**Figura 11** - Fluxograma de processo de redução de sabões do extrato, utilizando adsorventes. Processo I - um adsorvente. Processo II - dois adsorventes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da matéria-prima

O óleo de farelo de arroz bruto utilizado como matéria-prima foi inicialmente caracterizado e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 10. Estes resultados mostram que a matéria-prima está dentro dos limites característicos.

**Tabela 10:** Características e composição do óleo bruto de farelo de arroz .

Determinação	Matéria-prima	Valores literatura
Ácidos graxos livres (%)	17,7	2,0 - 60,0 (b)
Índice de peróxido (meq O <sub>2</sub> /1000g)	1,81	—
Índice de saponificação (mg KOH/g )	184,5	175 -192 (a)
Umidade (%)	0,74	1,5 % (a)
Fósforo (ppm)	744	130 - 1000 (b)
Matéria insaponificável (%)	5,2	3,0 - 8,0 (a)
$\gamma$ -orizanol (%)	1,22	1,0 - 2,0 (c)
Composição em ácidos graxos (%)		
C14:0	0,24	0,3 - 2,8 (b)
C16:0	19,00	12,0 - 26,0
C16:1	0,20	0,3 -0,7
C18:0	1,76	0,5 - 3,0
C18:1	39,90	35,1 - 46,7
C18:2	35,21	25,3 - 38,2
C18:3	2,66	0,4 - 3,8
C20:0	0,76	0,5 - 2,8
C22:0	0,27	-

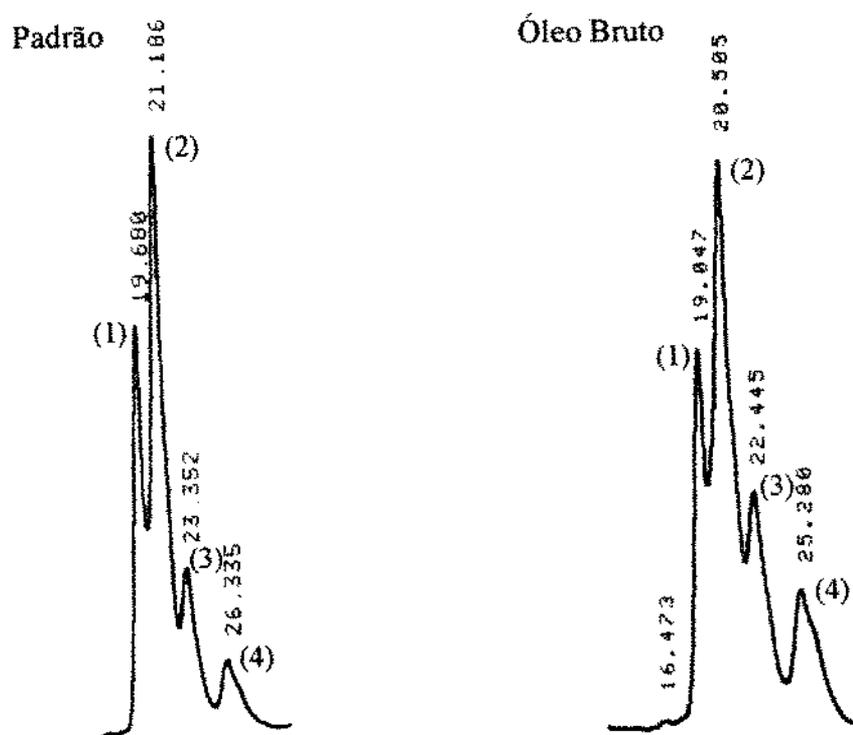
Fonte: (a) YOKOCHI, 1974;

(b) CHAKRABARTY, 1990;

(c) TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995

O alto teor de ácidos graxos livres da matéria-prima está dentro da faixa característica e é uma realidade do produto obtido no Brasil, onde apenas uma pequena parte do farelo utilizado para extração do óleo sofre um tratamento térmico através do processo de parboilização do grão, inativando as enzimas lipolíticas e resultando em um óleo com menor teor de ácidos graxos livres.

Cromatogramas típicos, obtidos na determinação do teor de  $\gamma$ -orizanol do óleo bruto, assim como do padrão, podem ser vistos na Figura 12. De acordo com ROGERS et al. (1993), os 4 principais picos obtidos indicam a predominância de determinados compostos conforme identificado.



**Figura 12:** Cromatograma da composição de  $\gamma$ -orizanol do padrão e de óleo bruto de farelo de arroz. Onde, 1= cicloartenil ferulato, 2= 24 metileno-cicloartanil ferulato, 3= campesteril ferulato e 4= mistura de  $\beta$ -sitosteril ferulato e cicloartanil ferulato. (Identificação realizada por comparação com ROGERS et al., 1993).

## 4.2 Degomagem do óleo bruto

O método utilizado (2% H<sub>2</sub>O, 30°C, 60 min) apresentou resultados adequados e foi determinado levando em conta o alto teor de ácidos graxos livres do óleo bruto, evitando-se uma emulsão de difícil separação.

Na tabela 11, pode-se observar a caracterização do óleo degomado. O processo de degomagem removeu 94,3% do fósforo presente, aumentou em 2,0% o teor de ácidos graxos livres e praticamente não alterou a composição em ácidos graxos.

A concentração de  $\gamma$ -orizanol apresentou uma elevação de 2,5%. Como ocorreu uma remoção de 702 ppm de fósforo, que é equivalente a 2,1% de fosfolipídeos (fator de conversão = 30), e provavelmente também foram removidos alguns outros componentes como pigmentos, carboidratos e proteínas (GUNSTONE et al., 1994), pode-se concluir que o conteúdo de  $\gamma$ -orizanol não foi alterado durante a etapa de degomagem.

Este resultado é coerente com o obtido por YOON & KIM (1994), cujo óleo degomado apresentou um teor de  $\gamma$ -orizanol 1,9% mais elevado que o do óleo bruto. Outro trabalho indica que a degomagem pode eliminar até 15% do  $\gamma$ -orizanol presente originalmente no óleo, porém este valor é dependente do método utilizado (ORTHOEFER, 1996).

**Tabela 11:** Caracterização do óleo de farelo de arroz degomado.

<b>Determinação</b>	<b>Óleo degomado</b>
Ácidos graxos livres (%)	18,06
Umidade (%)	0,97
Fósforo (ppm)	42,4
$\gamma$ -orizanol (%)	1,25
Composição em ácidos graxos (%)	
C14:0	0,24
C16:0	19,05
C16:1	0,23
C18:0	1,68
C18:1	39,95
C18:2	35,23
C18:3	2,76
C20:0	0,74
C22:0	0,10

#### **4.3 Efeito das condições de processo da etapa de neutralização no teor de $\gamma$ -orizanol**

Vários trabalhos apresentam valores diversos de  $\gamma$ -orizanol presente no óleo obtido através de refino químico (YOON & KIM, 1994; ORTHOEFER, 1996). Um dos fatores desta variabilidade são as condições de processo empregado na etapa de neutralização (ROGERS et al., 1993).

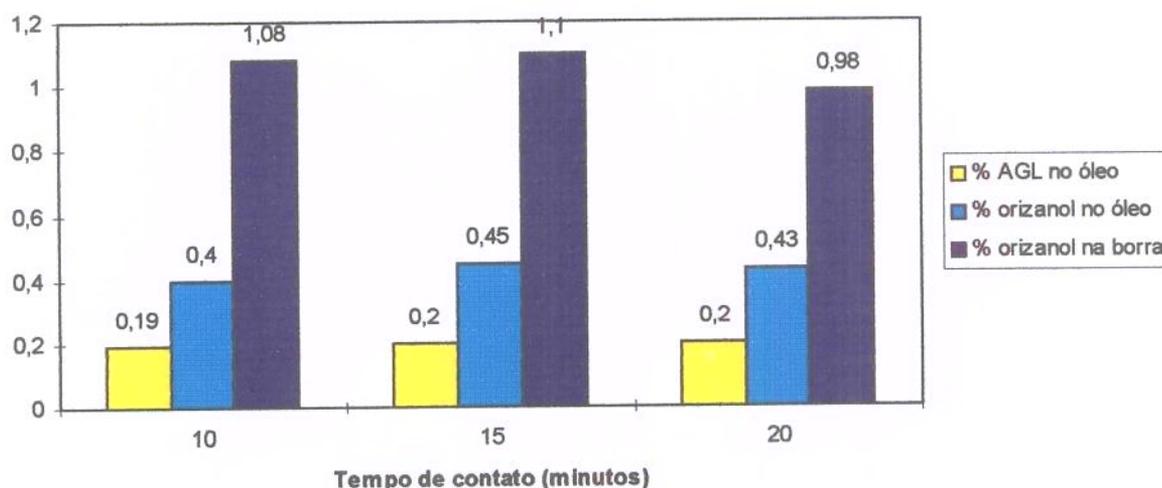
Vários testes foram efetuados visando minimizar a degradação do  $\gamma$ -orizanol e objetivando sua maior concentração na borra.

### 4.3.1 Influência do tempo de contato

A concentração de  $\gamma$ -orizanol do óleo neutro e da borra obtidos na neutralização com diferentes tempos de contato, sob condições específicas de processo, bem como a concentração de ácidos graxos livres no óleo neutro estão ilustrados na Figura 13.

Com estes resultados, nota-se que a variação do tempo de contato praticamente não influenciou na concentração de  $\gamma$ -orizanol da borra e do óleo e no teor de ácidos graxos livres.

Sendo assim, utilizou-se como tempo de contato padrão para a análise dos outros parâmetros do processo o tempo de 15 minutos, visto que é um valor usualmente utilizado no refino industrial de óleos de farelo de arroz.

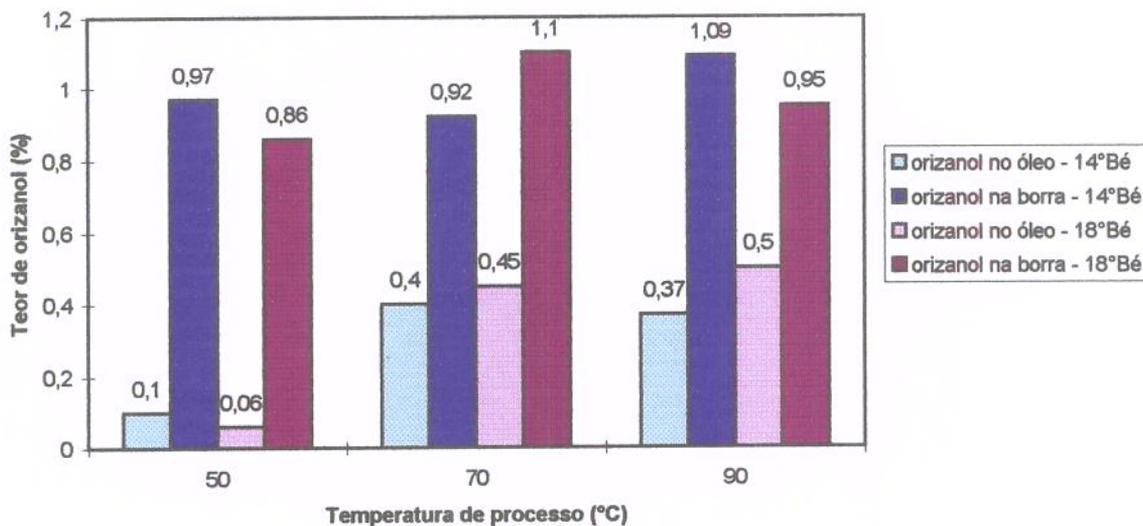


**Figura 13:** Efeito do tempo de contato na concentração de  $\gamma$ -orizanol na borra e no óleo neutro. T= 70°C; concentração NaOH= 18°Bé.

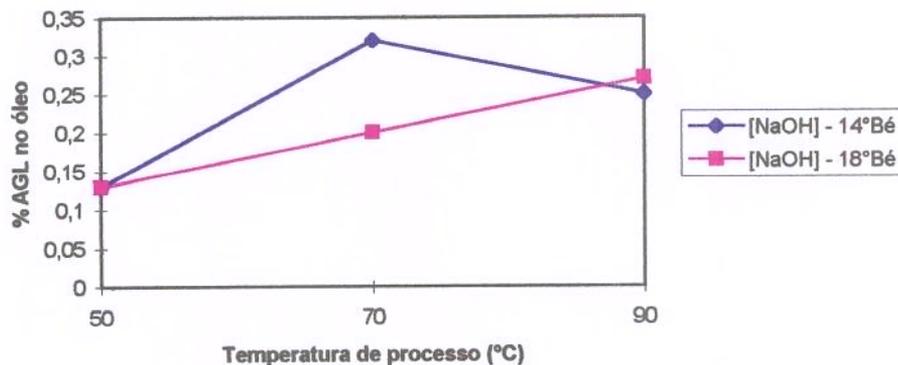
### 4.3.2 Influência da temperatura de processo

A Figura 14 representa a variação da concentração de  $\gamma$ -orizanol tanto no óleo como na borra obtida do processo de neutralização com NaOH em concentrações de soda de 14°Bé e 18°Bé, variando-se a temperatura do processo. A Figura 15 indica a

concentração de ácidos graxos livres no óleo neutro para estas mesmas condições de processo.



**Figura 14:** Efeito da temperatura de processo na concentração de  $\gamma$ -orizanol no óleo neutro e na borra, utilizando concentrações de NaOH de 14°Bé e 18°Bé. Tempo de contato = 15 minutos.



**Figura 15:** Efeito da temperatura de processo na neutralização do óleo de farelo de arroz. [NaOH] = 14°Bé e 18°Bé e tempo= 15 minutos.

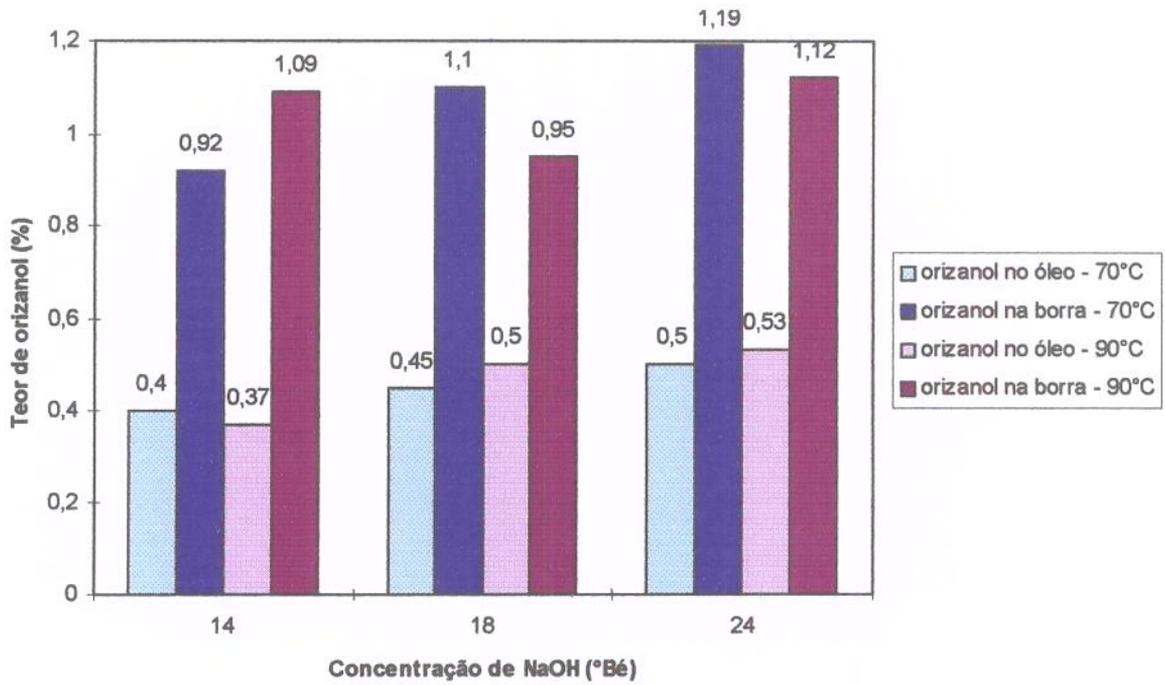
Os resultados obtidos para a concentração de  $\gamma$ -orizanol no óleo estão dentro da faixa média encontrada em trabalhos anteriores (ROGERS et al., 1993; YOON & KIM, 1994), porém, a variação destes valores com a temperatura de processo foi relativamente alta.

O teor de  $\gamma$ -orizanol no óleo tanto a 14°Bé como a 18°Bé para uma temperatura de processo de 50°C foi baixo quando comparado com concentrações obtidas com temperaturas de 70°C e 90°C. Além disso, nota-se que esta diferença no conteúdo de  $\gamma$ -orizanol não foi transferida para a borra, ocorrendo provavelmente uma maior degradação deste componente durante o processo de neutralização sob esta condição de temperatura. Sendo assim, a temperatura de 50°C foi descartada como opção de processo para obtenção da borra.

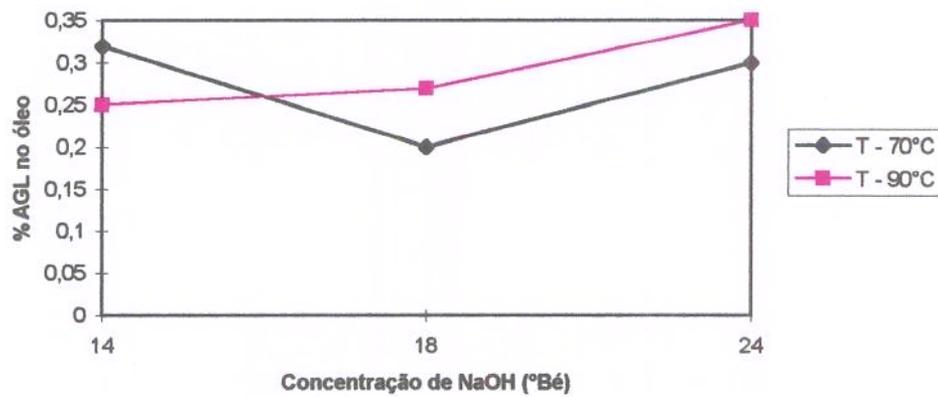
As diferenças na porcentagem de AGL, podem estar relacionadas com as diferenças no teor de  $\gamma$ -orizanol no óleo, e não necessariamente numa melhor eficiência do processo de neutralização, pois a presença de ácido ferúlico pode interferir nesta análise quanto se usa fenoalftaleína como indicador, resultando em um valor maior do que o realmente presente (TAKESHITA et al., 1993), portanto, os valores mais baixos de AGL encontrados para o óleo processado com temperatura de 50°C deve ser devido ao seu menor conteúdo de  $\gamma$ -orizanol. De qualquer maneira, em todos os processos testados a acidez residual foi compatível com o esperado para um óleo neutro de farelo de arroz (< 0,32%).

#### **4.3.3 Influência da concentração de NaOH**

A Figura 16 apresenta o efeito da concentração da solução de álcali na neutralização do óleo, e as variações no teor de  $\gamma$ -orizanol da borra e do óleo resultante do processo, utilizando temperaturas de 70°C e 90°C. A Figura 17 ilustra a variação da porcentagem de AGL no óleo neutro obtido destes testes.



**Figura 16:** Efeito da concentração de NaOH, no teor de  $\gamma$ -orizanol da borra e do óleo neutro, utilizando temperaturas de 70°C e 90°C.



**Figura 17:** Efeito da concentração de NaOH na neutralização do óleo de farelo de arroz. Temperatura = 70°C e 90°C. Tempo = 15 minutos

Nota-se, que utilizando concentrações de NaOH de 24°Bé os resultados foram ligeiramente melhores, tanto quando utilizou-se temperaturas de 70°C como de 90°C.  $\gamma$ -orizanol é degradado na presença de água (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995) e provavelmente este seja um dos motivos do melhor desempenho do processo com soluções mais concentradas.

Convém ressaltar, que os resultados obtidos são característicos do processo obtido em uma planta piloto específica e da matéria-prima utilizada no experimento. Provavelmente as diferenças obtidas entre os diferentes parâmetros de processo devem se manter, mas não necessariamente os resultados.

#### 4.4 Caracterização da borra

Definido o processo de neutralização mais adequado, isto é, concentração de NaOH de 24°Bé, temperatura de 70°C e tempo de contato de 15 minutos, a borra obtida nesta etapa foi utilizada como matéria-prima para otimização do processo de extração com solvente visando a recuperação do  $\gamma$ -orizanol. A Tabela 12 aborda os resultados da caracterização desta borra.

**Tabela 12:** Caracterização da borra obtida na neutralização de óleo de farelo de arroz

Análise	Borra
$\gamma$ -orizanol	1,19 %
Óleo neutro	20,5 %
Matéria insaponificável	4,25 %

O teor de  $\gamma$ -orizanol da borra é ligeiramente menor do que o obtido por SEETHARAMAIAH & PRABHAKAR (1986), que encontraram valores na faixa de 1,3-3,1 % e do que a utilizada no Japão para extração de  $\gamma$ -orizanol, que está na faixa

de 1,5-3,0 % (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995), e este fato deve estar relacionado ao alto teor de ácidos graxos livres do óleo bruto.

A porcentagem de óleo neutro na borra é alta, porém, está dentro de valores característicos para óleo de farelo de arroz, onde a perda no processo de neutralização é elevada, principalmente em óleos com alto teor de ácidos graxos livres (LUH, 1990; ORTHOEFER, 1996).

#### **4.5 Recuperação de $\gamma$ -orizanol a partir da borra**

##### **4.5.1 Avaliação de solventes de extração**

A escolha dos solventes testados foi baseada na alta solubilidade do  $\gamma$ -orizanol, caso de clorofórmio, acetona e metil etil cetona (MEC). O hexano, apesar de apresentar uma capacidade de solubilização baixa, foi testado em base a referências que o consideram como o solvente utilizado na extração da matéria insaponificável da borra (TOKYO OIL MILLS, 1994).

O clorofórmio e hexano não apresentaram um comportamento adequado durante o processo de extração. Ocorreu a formação de emulsão, acarretando uma filtração extremamente difícil e portanto, foram considerados inadequados como solventes de extração.

Acetona e MEC apresentaram comportamento similar e adequado ao processo de extração. Não ocorreu formação de emulsão e a borra na presença destes solventes formou flocos, propiciando uma filtração eficiente.

Sendo assim, o desempenho na extração de  $\gamma$ -orizanol a partir da borra foi determinada considerando como solvente, acetona e MEC e os testes foram efetuados utilizando borra normal e saponificada, cujos resultados se encontram na Tabela 13.

**Tabela 13:** Extração de  $\gamma$ -orizanol de borra normal e saponificada utilizando acetona e MEC.

<b>Tipo de borra / Solvente</b>	<b>Rendimento do extrato (%) (a)</b>	<b><math>\gamma</math>-orizanol no extrato (%) (b)</b>	<b>Recuperação(%)</b>
Normal/ Acetona	18,70	6,08	95,5
Normal/ MEC	20,39	5,70	96,30
Saponificada/ Acetona	5,59	8,85	41,6
Saponificada/ MEC	5,68	8,90	43,35

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{a \times b}{\gamma\text{-orizanol na borra (\%)}}$$

Relação solvente/borra (v/p): 10/1

Tempo de contato: 60 minutos

Temperatura de extração: 10°C

Acetona e MEC apresentaram uma capacidade de extração de  $\gamma$ -orizanol semelhante, tanto na borra normal, quanto na saponificada.

A porcentagem de extrato obtida no experimento efetuado com borra normal é alta, porém é justificada pelo alto teor de óleo neutro presente na borra, que foi extraído durante o processo. Por este motivo, o teor de  $\gamma$ -orizanol no extrato não é mais elevado, apesar do alto teor de recuperação, indicando que cerca de 96 % do  $\gamma$ -orizanol foi recuperado.

Quando se utilizou borra saponificada, a quantidade de extrato foi bem menor, pois o óleo neutro foi saponificado previamente. Este extrato apresentou um teor de  $\gamma$ -orizanol praticamente 51% mais elevado do que o obtido a partir de borra normal,

porém a recuperação foi muito baixa, ocorrendo provavelmente uma degradação durante a saponificação, além de que grande parte do  $\gamma$ -orizanol permaneceu na borra, devido a sua afinidade com álcali (TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO., 1995).

A partir desses resultados, optou-se por continuar com os testes usando borra normal pela possibilidade de maior recuperação de  $\gamma$ -orizanol e como solvente a acetona, pois é um produto mais barato e acessível comercialmente do que MEC.

#### **4.5.2 Efeito da relação solvente / borra**

Na Tabela 14, podem ser observados o efeito da relação entre a borra e o volume de acetona utilizado na extração.

Pode-se notar, que quanto maior a relação acetona / borra utilizada, maior foi a quantidade de extrato obtido e maior a recuperação do  $\gamma$ -orizanol. Porém a % de  $\gamma$ -orizanol no extrato foi maior quando se utilizou a relação 5/1, apesar da recuperação ser bem menor do que as obtidas com as outras relações testadas.

Em geral, quanto maior é a quantidade do extrato obtido, maior é a recuperação do  $\gamma$ -orizanol original, porém a concentração deste componente no extrato é menor.

Sendo assim, optou-se por continuar os testes de avaliação dos parâmetros de extração utilizando as relações solvente / borra de 10 / 1 e 7 / 1 .

**Tabela 14:** Influência da relação acetona / borra no processo de extração de  $\gamma$ -orizanol.

<b>Relação acetona / borra (v/p)</b>	<b>Rendimento do extrato (%)</b>	<b><math>\gamma</math>-orizanol no extrato (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
10 / 1	18,70	6,08	95,5
7 / 1	17,23	6,25	90,5
5 / 1	12,10	6,73	68,4

onde: Temperatura: 10°C

Tempo extração: 60 min.

#### 4.5.3 Efeito da temperatura de extração

A influência da temperatura de extração, utilizando relação acetona / borra de 10 / 1 e 7 / 1, podem ser vistos na Tabela 15.

**Tabela 15:** Efeito da temperatura na extração do  $\gamma$ -orizanol.

<b>Temperatura Acetona/Borra</b>	<b>Rendimento do extrato (%)</b>	<b><math>\gamma</math>-orizanol no extrato (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
10°C - 10 / 1	18,70	6,08	95,5
30°C - 10 / 1	19,51	5,86	96,1
10°C - 7 / 1	17,23	6,25	90,5
30°C - 7 / 1	17,78	6,10	91,1

Onde: Tempo de contato: 60 min.

Os testes efetuados indicam que a temperatura do processo realizado a 10°C ou 30°C, praticamente não influenciou na eficiência da extração.

Apesar da proximidade dos resultados, pode-se notar novamente um pequeno acréscimo na quantidade de extrato, acarretando um aumento também na recuperação, apesar do teor de  $\gamma$ -orizanol neste extrato ter diminuído ligeiramente, como já foi observado no estudo da relação solvente / borra.

#### 4.5.4 Efeito do tempo de extração

A Tabela 16, reporta os resultados obtidos variando-se o tempo de contato e utilizando-se uma relação acetona / borra de 10 / 1 e 7 / 1.

**Tabela 16 :** Influência do tempo de contato na extração do  $\gamma$ -orizanol

<b>Tempo de contato Acetona / Borra</b>	<b>Rendimento de extrato (%)</b>	<b><math>\gamma</math>-orizanol no extrato (%)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
30 min. - 10 / 1	18,20	6,23	95,3
60 min. - 10 / 1	18,70	6,08	95,5
30 min. - 7 / 1	16,10	6,45	87,3
60 min - 7 / 1	17,23	6,25	90,5

Onde: Temperatura de extração: 10°C

Em tempos de contato de 30 e 60 minutos praticamente não foi alterada a eficiência da extração, sendo que, para uma relação acetona / borra de 7 / 1 a diferença ocasionada pelos diferentes tempos de processo foi relativamente maior.

Provavelmente, o tempo mínimo necessário para uma maior eficiência do processo está relacionado com o tipo de agitação, assim como, com a relação acetona / borra utilizada, de modo que este tempo seja suficiente para que todas as partículas da borra entrem em contato com o solvente.

#### **4.6 Caracterização do extrato**

Levando-se em conta além dos resultados obtidos nas diferentes condições do processo de extração, uma avaliação custo / benefício e praticidade do processo, optou-se como processo mais adequado para a recuperação do  $\gamma$ -orizanol, aquele obtido através das seguintes condições:

Relação acetona / borra - 7 / 1

Temperatura de processo - 10°C

Tempo - 60 minutos

Os resultados da caracterização do extrato obtido sob estas condições, assim como, do óleo neutro obtido juntamente com a borra utilizada na extração, se encontram na Tabela 17.

O extrato contém uma composição de ácidos graxos semelhante ao óleo neutro, com uma concentração de  $\gamma$ -orizanol 12 vezes maior, porém o alto teor de sabões presente, confere ao extrato uma aparência mais viscosa. O alto teor de ácidos graxos livres, comparativamente ao óleo neutro, deve estar relacionado a interferências na análise pelo alto teor de  $\gamma$ -orizanol.

**Tabela 17: Resultados da caracterização do extrato e do óleo de farelo de arroz neutro**

Determinação	Extrato	Óleo neutro
Ácidos graxos livres (%)	1,85	0,3
Matéria insaponificável (%)	7,5	4,3
Sabões (%)	1,8	—
$\gamma$ -orizanol (%)	6,25	0,5
Composição em ácidos graxos (%)		
C14:0	0,24	0,24
C16:0	17,61	18,35
C16:1	0,32	0,19
C18:0	1,67	1,70
C18:1	39,93	40,88
C18:2	37,10	35,25
C18:3	2,50	2,58
C20:0	0,63	0,81

#### 4.7 Redução do teor de sabões no extrato

O uso de diferentes adsorventes, além de ter como objetivo a retirada de sabões do extrato, também determinou o efeito dos adsorventes sobre o  $\gamma$ -orizanol.

A Tabela 18, indica o comportamento dos adsorventes testados, através da determinação do teor de sabões e de  $\gamma$ -orizanol no concentrado obtido.

**Tabela 18:** Comportamento de diferentes adsorventes, na remoção de sabões do extrato.

Adsorvente (%) (a)	Sabões ( ppm ) (b)	$\gamma$ -orizanol ( % ) (c)
Nenhum	18000	6,25
Sorbamol 420 (30%)	zero	6,30
Sorbamol 420 (10%)		
Sorbamol 420 (30%)	zero	6,10
Tonsil (5%)		
Sorbamol 420 (30%)	3700	6,20
Sílica com KOH(10%)		
Sorbamol 420 (10%)	45	6,30

(a) porcentagem calculada sobre o extrato

(b) e (c) análise efetuada no concentrado resultante

A utilização de dois adsorventes consecutivos teve como objetivo a remoção inicial de sabões pelo Sorbamol 420, que é um adsorvente desenvolvido especialmente para este fim, seguido de um segundo adsorvente para determinar se este adsorvia  $\gamma$ -orizanol.

O primeiro teste foi efetuado utilizando Sorbamol com porcentagens de 30% e 10% consecutivamente, podendo-se notar que ocorreu uma total remoção dos sabões, porém não houve adsorção do  $\gamma$ -orizanol. Sendo assim, mantivemos o uso do Sorbamol para retirada de sabões e testamos como segundo adsorvente, Tonsil e sílica com 10% de KOH.

O teor de  $\gamma$ -orizanol determinado no concentrado, indicou que nenhum dos adsorventes testados diminuiu a concentração deste componente no extrato, portanto não tem nenhum efeito de adsorção de  $\gamma$ -orizanol. O uso de sílica com KOH ocasiona uma saponificação do óleo neutro gerando sabões, como claramente é observado na tabela 18.

O último teste, efetuado apenas com um adsorvente, visou a otimização da quantidade necessária de Sorbamol para eliminação dos sabões, indicando que uma adição de 10% removeu 99,7% do sabão original, resultando em um extrato com aparência e viscosidade semelhante ao óleo neutro.

Portanto, o extrato resultante está formado de matéria insaponificável, incluindo  $\gamma$ -orizanol e óleo neutro. Este extrato com alto teor de  $\gamma$ -orizanol, pode ter várias aplicações, seja como matéria-prima para obtenção de  $\gamma$ -orizanol puro (99 %) mediante processos de purificação, ou adicionando diretamente no próprio óleo de arroz refinado para repor o  $\gamma$ -orizanol perdido durante o refino, recuperando assim todas as propriedades e benefícios atualmente atribuídos a este óleo devido a presença do  $\gamma$ -orizanol.

## 5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos com este trabalho, pode-se concluir que:

1. A etapa de degomagem com 2% de H<sub>2</sub>O, temperatura de 30°C por 60 minutos, não teve nenhum efeito sobre o conteúdo original de  $\gamma$ -orizanol no óleo.
2. As condições do processo de neutralização afetaram tanto a distribuição do  $\gamma$ -orizanol no óleo e na borra, como na sua degradação.
3. A utilização de soluções de NaOH mais concentrada favoreceu a concentração de  $\gamma$ -orizanol na borra e ocasionou menor degradação.
4. O processo realizado a temperaturas entre 70 e 90°C, concentração de NaOH de 24°Bé e tempo de contato de 15 minutos mostraram ser as condições ótimas para a concentração de  $\gamma$ -orizanol na borra e menor degradação no óleo.
5. A extração da borra com acetona a 10°C por 60 minutos, numa relação 7/1 (solvente/borra), permitiu a obtenção de um extrato com 6,25% de  $\gamma$ -orizanol e taxa de recuperação de 90,5%.
6. Foi possível a redução do teor de sabões do extrato com a utilização de adsorventes, porém o  $\gamma$ -orizanol não foi adsorvido pelos adsorventes testados.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADHIKARI, S.; ADHIKARI, J. Indian rice bran lecithin. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.63, n.10, p.1367-1369, 1986.
2. ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL. Rio de Janeiro: IBGE, 1994. p. 3-28, 3-35.
3. BELAVADI, V.K.; BHOWMICK, D.N. An investigation of rice bran oil tank setting. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.65, n.2, p.241-245, 1988.
4. BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S; BHATTACHARYYA, D.K. Edible quality rice bran oil from high FFA rice bran oil by miscella refining. Journal of American Oil Chemists' Society, Champaign, v.63, n.9, p.1189-1191., 1986.
5. BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S; BHATTACHARYYA, D.K. Refining of high FFA rice bran oil by isopropanol extraction and alkali neutralization. Oleagineux, Paris, v.42, n.11, p.431-433, 1987.
6. BRITO, D.A. Comunicação pessoal. Irgovel Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda. Pelotas, R.S. 1995.
7. CHAKRABARTY, M.M. Rice bran - A new source for edible and industrial oil. Journal of the Oil Technologists Association of India, n.6, p.331-339, 1990.
8. CORNELIUS, J.A. Rice bran oil for edible purposes: A review. Tropical Science, London, v.22, n.1, p.1-26, 1980.
9. DIACK, M; SASKA, M. Separation of vitamin E and  $\gamma$ -Oryzanols from rice bran by normal-phase chromatography. Journal of American Oil Chemists' Society, Champaign, v.71, n.11, p.1211-1217, 1994.

10. ESTEVES, W; GONÇALVES, L.A G.; ANTONIASSI, R. Degumming of rice bran oil for physical refining. Inform, v.6, n.4, p.489, 1995.
11. EVERSLED, R.P.; SPOONER, N.; PRESCOTT, M.C.; GOALD, L.J. Isolation and characterization of intact steryl ferulates from seeds. Journal of Chromatography, Amsterdam, v.440, p. 23-35, 1988.
12. FAO - QUARTELY BULLETIN OF STATISTICS. Food and Agriculture Organization of United Nations, Rome, 1996. v.9, n.1/2
13. FENTON, T.W.; MUELLER, M.M.; CLANDININ, D.R. Isomerization of some cinnamic acid derivatives. Journal of Chromatography, Amsterdam, v.152, p.517-522, 1978.
14. GODBER, J.S.; MARTIN, D.; SHIN, T.S. Quality parameters important in rice bran for human consumption. Lousiana Agricultura, Baton Rouge, v.36, n.3, p.9-12, 1993.
15. GOPALA KRISHNA, A.G. A method for bleaching rice bran oil with silica gel. Journal of American Oil Chemists` Society, Champaign, v.69, n.12, p.1257-1259, 1992.
16. GOPALA KRISHNA, A. G. Isolation and identification of the causative factors responsible for color fixation in rice bran oil. Journal of American Oil Chemists` Society, Champaign, v.70, n.8, p.785-788, 1993.
17. GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; PADLEY, F.D. The Lipid Handbook. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1994. 551p.
18. GUPTA, H.P. Rice brans offers India an oil source. Journal of the American Oil Chemists Society, Champaign, v. 66, n.5, p.620-623, 1989.
19. HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory Practice, London, v.22, n.8, p.475-476, 1973.

20. HEGSTED, M.; KOUSIK, C.S. Rice bran and rice bran oil may lower heart disease risk by decreasing cholesterol synthesis in the body. Lousiana Agriculture, Baton Rouge, v.37, n.2, p.16-17, 1994.
21. HEMAVATHY, J.; PRABHAKAR, J.V. Lipid composition of rice ( *Oryza Sativa* L.) bran. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.64, n.7, p.1016-1019, 1987.
22. HU, W.; WELLS, J.H.; SHIN, T.S.; 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, Champaign, v.73, n.12, p.1653-1656, 1996.
23. ITOH, T.; TAMURA, T.; MATSUMOTO, T. Sterol composition of 19 vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.50, april, p.122-125, 1973.
24. JOHNSON, L.A.; LUSAS, E.W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.60, p.229-242, 1983.
25. JULIANO, B. D. Rice: chemistry and technology. 2. ed. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists. 1985. 774p.
26. KANNO, H.; USUKI, R.; KANEDA, T. Antioxidative effect of  $\gamma$ -Oryzanol on thermal oxidation of oils. Journal of Japanese of Food Science and Technology, v.32, n.3, p.170-173, 1985.
27. KAO, C.; LUH, B.S. Rice oil. In: LUH, B.S. Rice: utilization. 2. ed. New york: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap.13, p. 295-311.

28. KIM, C.J.; BYUN, S.M.; CHEGH, H.S.; KWON, T.W. Comparison of solvent extraction characteristics of rice bran pretreated by hot air drying, steam cooking and extrusion. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.64, n.4, p.514-516, 1987.
29. KIM, I.H.; KIM, C.J. Separation of oryzanol from the refining by-product of rice bran oil. Korean Journal Food Science Technology, v.23, n.1, p.76-80, 1991.
30. KYOKUTO SHIBOSAN CO. Preservative. JP Patent 5214293, 1977.
31. LUH, B.; BARBER, S.; BARBER, C.B. Rice bran: Chemistry and technology. In: LUH, B.S. Rice: utilization. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap. 14, p. 313-363.
32. MUNSHI, S.K.; KAKAR, A.; SUKHUJA, P.S. Effect of different degumming agents on the physico-chemical characteristics of rice bran oil. Journal of Food Science Technology, Mysore, v.27, n.5, p.280-283, 1990.
33. NORTON, R.A. Quantitation of steryl ferulate and p-coumarate esters from corn and rice. Lipids, Champaign, v.30, n.3, p.269-274, 1995.
34. ORTHOEFER, F.T. Rice bran oil: Healthy lipid source. Food Technology, Chicago, v.50, n.12, p.62-64, 1996.
35. PANDOLFI, A.R. Óleo de farelo de arroz, uma velha moderna tecnologia aplicada. Óleos e Grãos, S.C. do Sul-SP, nov/dez, p.32-35, 1993.
36. RICELAND to produce rice bran oil. Inform, v.4, n.9, 1993.
37. ROGERS, E.J.; RICE, S.M.; NICOLOSI, R.J.; CARPENTER, D.R., McCLELLAND, C.A; ROMANCZYK, L.J. Identification and quantitation of  $\gamma$ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. Journal of the American Oil Chemists Society, Champaign, v.70, n.3, p.301-307, 1993.

38. RUCATTI, E.G. Informe Econômico - Arroz. Lavoura Arrozeira, Porto Alegre, v.47, n.412, 1994.
39. SALUNKHE, D.K.; CHAVAN, J.K.; ADSULE, R.N.; KADAM, S.S. Rice. In: World oilseeds. Chemistry, technology, and utilization. 1. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap. 12, p.424-448.
40. SEETHARAMAIAH, G.S.; PRABHAKAR, J.V.  $\gamma$ -Oryzanol content of Indian rice bran oil and its extraction from soap stock. Journal of Food Science and Technology, Mysore, v.23, n.5, p.270-273, 1986.
41. SEETHARAMAIAH, G.S.; CHANDRASEKHARA, N. Comparative hypocholesterolemic activities of oryzanol, curcumin and ferulic acids in rats. Journal of Food Science and Technology, v.30, n.4, p.249-252, 1993.
42. TAIRA, H. Fatty acid composition of Indica and Japonica types of rice bran and milled rice. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v. 66, n.9, p. 1326-1329, 1989.
43. TAKESHITA, Y.; IWATA, F.; HINATA, K.; YOSHIDA, H. Study of the identification of rice bran oil. Transactions of the Kokushikan Univ. Faculty of Engineering, n.26, p.21-31, 1993.
44. TAMAGAWA, M.; OTAKI, Y.; TAKAHASHI, T.; OTAKA, T.; KIMURA, S.; MIWA, T. Carcinogenicity study of  $\gamma$ -oryzanol in B6C3F mice. Food and Chemical Toxicology, v.30, n.11, p. 49-56, 1992.
45. TANAKA, A.; TANABE, K.; KATO, A.; MURAMATSU, J. Quantitative analysis of ferulates in rice bran oil by high performance liquid chromatography. Journal Japan Oil Chemists' Society, v.26, p.119-122, 1976.
46. THE MERCK INDEX. Merck Research Laboratories, twelfth edition. p.1181, 1996.

47. TOKYO OIL MILLS, Hitotsumatsu, H.; Takeshita., Y. Process for producing rice bran oil. Patent US005290579, Mar. 1, 1994.
48. TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO.,LTD.  $\gamma$ -oryzanol, a naturally derived food antioxidant. Wakayama, Japan, 1995, 8p.
49. WADSWORTH, J.I. Milling. In: LUH, B.S. Rice production. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap. 10, p. 347-388
50. WANG, C.Y.; LUH, B.S. Harvest, drying, and storage of rough rice. In: LUH, B.S. Rice production. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. cap. 9, p. 311-345.
51. YOKOCHI, K. Rice bran processing for the production of rice bran oil and characteristics and uses of the oil and deoiled bran. In: RICE BY-PRODUCTS CONFERENCE, 1974, Valencia, Spain. p.2-37.
52. YOON, S.H.; RHEE, J.S. Composition of waxes from crude rice bran oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.59, n.12, p.561-563, 1982.
53. YOON, S.H.; KIM, S.K. Oxidative stability of high-fatty acid rice bran oil at different stages of refining. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.71, n.2, p.227-229, 1994.
54. YUKI, E.; ISHIKAWA, Y. Tocopherol contents of nine vegetable frying oils, and their changes under simulated deep-fat frying conditions. Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, v.53, n.11, p.673-676, 1976.