

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**Desacidificação do OFA através do
Processo de Extração Líquido-Líquido
Descontínuo utilizando Álcoois**

Autora: Maria Claudia Faes da Silva Orlandelli

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química,
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas – SP
Julho de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Or5d Orlandelli, Maria Claudia Faes da Silva
Desacidificação do OFA através do processo de extração
líquido-líquido descontínuo utilizando álcoois / Maria
Claudia Faes da Silva Orlandelli.--Campinas, SP: [s.n.],
2008.

Orientador: Elias Basile Tambourgi
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração líquido-líquido. 2. Extração (Química). 3.
Separação unitárias. 4. Operações unitárias. 5. Separação
(Tecnologia). 6. Óleo vegetal. I. Tambourgi, Elias Basile.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Rice oil Brain desacidification in a discontinuous liquid-liquid
extraction process using alcohols

Palavras-chave em Inglês: Liquid-liquid extraction, Separation process, Unit operations,
Desacidification process, Oils

Área de concentração: Sistemas de processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Luiz Carlos Bertevello, Francislene Andréia Hasmann

Data da defesa: 25/07/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado , defendida por Maria Claudia Faes da Silva Orlandelli em julho de 2008 e aprovada pela banca examinadora composta pelos seguintes doutores:


Francislene Andréia Hasmann


Luiz Carlos Bertevello


Elias Basile Tambourgi

Esta versão corresponde à final da Dissertação de Mestrado defendida por Maria Claudia Faes da Silva Orlandelli em julho de 2008.



Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram, apoiaram e acreditaram para que este se realize. Aos meus pais, a minha tia Maria Carolina e ao Sandro meu marido, que com amor, paciência e incentivo permaneceram ao meu lado nos momentos mais difíceis no decorrer desta jornada.

Dedico

Agradecimentos

À Deus, por ter me agraciado com a oportunidade de traçar este caminho.

Ao professor Dr. Elias Basile Tambourgi, pela orientação e compreensão para desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Carlos Bertevello do Centro Universitário da FEI-Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros, pela presença constante em apoio à pesquisa realizada em laboratório e em todos os momentos de dificuldade durante este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI, pelo suporte e apoio técnico para realização deste estudo.

Aos Técnicos do Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI também pelo o apoio em minha pesquisa.

A todos os professores do Departamento de Processos Químicos e Informática (DESQ/UNICAMP).

A todos os funcionários da FEQ/UNICAMP.

A Irgovel – Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda pelo fornecimento do óleo de farelo de arroz para a realização deste estudo.

Aos amigos, que já tinha e aos que ganhei neste caminho, em especial para Elizabeth, Marjori, Alessandra, Fabiana, Maristela, Luís F. Novazzi .

Aos meus pais, Maria Aparecida e José Carlos, meu irmão e minha cunhada, José Carlos e Mariana, meu marido, Sandro, minha tia, Maria Carolina, minhas avós, Illídia e Adélia, meus segundos pais, M^a Lourdes e Eliseu, pelo incentivo, força e carinho em mais uma etapa da minha vida.

E também às pessoas queridas que me cercam e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

O que mais nos incomoda é ver os nossos sonhos frustrados. Mas permanecer no desânimo não ajuda em nada para a concretização desses sonhos.

Se ficarmos assim, nem vamos em busca dos nossos sonhos, nem recuperamos o bom humor!

Este estado de confusão, propício ao crescimento da ira, é muito perigoso. Temos de nos esforçar e não permitir que a nossa serenidade seja perturbada.

Quer estejamos vivenciando um grande sofrimento, ou já o tenhamos experimentado, não há razão para alimentarmos o sentimento de infelicidade.

Dalai-Lama

Resumo

Os óleos vegetais estão presentes na gastronomia de diferentes culturas tornando os pratos típicos ainda mais atraentes para os nossos sentidos: olfato, visão e paladar, além de constituírem importante fonte de energia, ácidos graxos essenciais, vitaminas e antioxidantes lipossolúveis.

O óleo de farelo de arroz (OFA) destaca-se entre outros óleos vegetais, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O OFA apresenta em sua composição um alto nível de substâncias nutracêuticas, as quais tem poderosos agentes antioxidantes eficientes na prevenção de doenças. Dentre os diversos meios conhecidos para extração de óleos vegetais, os processos mais utilizados são os físico e químico, que apresentam desvantagens em relação ao processo líquido-líquido.

A desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido tem-se mostrado como um caminho alternativo na obtenção de óleos vegetais com teores aceitáveis de ácidos graxos livres. A razão para a utilização deste novo processo em relação aos processos citados, está no fato de consumir menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica além de não gerar sabão e minimizar a perda do óleo neutro.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo selecionar o solvente mais eficiente na desacidificação do OFA durante o processo de extração líquido-líquido descontínuo. Tendo se em vista o estudo feito para determinação do coeficiente de partição K nos sistemas bifásicos aquosos OFA/Solvente, após análise dos resultados parece-nos lógico concluir que: o sistema OFA/Etanol, nas condições testadas foi o que apresentou a melhor separação dos ácidos graxos, tendo o menor valor de K igual a 0,07.

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que, a partir da comparação feita entre Metanol, Etanol, Isopropanol e Propanol, o Etanol apresenta os menores valores de K portanto, melhor separação dos ácido graxos.

Palavras Chaves: extração líquido-líquido; desacidificação; óleo de farelo de arroz(OFA).

Abstract

The vegetable oil is present in the gastronomy of different cultures, making the food even more attractive to our senses: smell, sight and taste. Besides being an important source of energy it also contains vitamins, nutraceutical compounds and antioxidant liposoluble.

Rice bran oil is one of the best vegetable oil, it possesses powerful antioxidant compound thus it is very effective in preventing disease. The deacidification oil process through liquid-liquid extraction has revealed a new way to extract the vegetable oil with an acceptable level of free fatty acid and it has advantages over the physical and chemical ones.

The reason for the use of this new process in regard to those ones, it is for the fact of optimising the waste of energy because it can be undertaken at room temperature and with atmospheric pressure (at non-special grounds), besides this, also the liquid-liquid extraction avoids the formation of soap normally resultant from the other process, and it can minimize the loss of neutral oil.

This piece of work aims to point out the importance of selecting the most effective solvent in the deacidification of the rice bran oil during the liquid-liquid discontinuous extraction process. This study has been done to determine the coefficient of partition K , in biphasic watery systems RBO/solvent above mentioned.

The experience showed that ethanol presented the best results among all solvents used to separate the free fatty acid, with K 0,07.

Keys Words: extraction liquid-liquid; deacidification; rice bran oil.

Sumário

Resumo	VIII
Abstract	IX
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XIV
Introdução	1
CAPÍTULO 1.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 – A História do Arroz	6
1.1.1 – Óleos Vegetais	9
1.2 – Farelo de Arroz	10
1.3 – Óleo de Farelo de Arroz (OFA)	11
1.3.1 – Aspectos Nutricionais do OFA	14
1.3.2 – Características Físico-Químicas do OFA	15
1.4 – Processo de Manufatura do OFA	16
1.4.1 – Processo de Preparação do Farelo de Arroz	16
1.4.2 – Extração do OFA	19
1.4.3 – Degomagem do OFA	20
1.4.4 – Desacidificação do OFA	21
1.5 – Extração em Duas Fases Aquosas	23
1.6 – Diferença entre Solventes Testados	25
1.6.1 – Metanol	25
1.6.2 – Etanol	26
1.6.3 – Isopropanol	26
1.6.4 – Propanol	26

1.6.5 – Solventes Testados na Extração Líquido- Líquido	27
1.7 – Extração	28
1.8 –Equipamentos para a Extração Líquido- Líquido	29
1.8.1 – Seleção do Modo de Operação	33
1.8.2 – Sistema Contínuo	35
1.9 – Transferência de Massa	36
1.10– Cálculo para o Coeficiente de Partição K	39
Capítulo 2.0 – MATERIAIS e MÉTODOS	40
2.1 – Materiais	40
2.2– Método Analítico	40
2.2.1– Preparo de Amostras	40
2.2.2 – Preparo da Soluções Solventes	41
2.3 – Extração em Descontínuo	42
2.4– Metodologia de Cálculo	44
2.4.1 – Análises Bromatológicas	44
2.4.2 – Método de Análise da Acides	44
2.4.3 – Coeficiente de Partição K	46
2.5– % Remoção de Ácido Graxo Livre no Óleo	47
Capítulo 3.0 – RESULTADOS e DISCUSSÕES	48
3.1 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Metanol	48
3.2 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Etanol	50
3.3 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Isopropanol	51
3.4 –Desacidificação do OFA utilizando como solvente Propanol	53
3.5 Comparação da Desacidificação do OFA entre todos os solventes Testados	54

CONCLUSÃO	57
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
BIBLIOGRAFIA	59

Lista de Figuras

1.1 - Componentes de um grão de arroz	12
1.2 – Fluxograma do processo de manufatura do óleo de arroz	18
2.1 – Fluxograma do preparo de amostras do OFA	40
2.2.(a) – OFA	42
2.2.(b) – Solvente	42
2.3 – OFA + Solvente	42
2.4.(a) – Sistema OFA + Solvente	43
2.4.(b) –Vórtex	43
2.5 – OFA + Solvente + Sóluto	43
2.6 – Titulação	45
3.1 – %AGL no sistema Metanol	49
3.2 – %AGL no sistema Etanol	51
3.3 – %AGL no sistema Isopropanol	52
3.4 – %AGL no sistema Propanol	54
3.5 – Coeficiente de Partição K	56

Lista de Tabelas

1.1 – Classificação de extração	33
2.1 – Soluções	41
3.1 – Resultados dos experimentos nos sistemas com Metanol	49
3.2 – Resultados dos experimentos nos sistemas com Etanol	50
3.3 – Resultados dos experimentos nos sistemas com Isopropanol	52
3.4 – Resultados dos experimentos nos sistemas com Propanol	53
3.5 – Comparação do K entre todos os solventes	55

Introdução

Nenhuma outra atividade econômica alimenta tantas pessoas, sustenta tantas famílias, é tão crucial para o desenvolvimento de tantas nações e apresenta mais impacto sobre o nosso meio ambiente. A produção de arroz alimenta quase a metade do planeta todos os dias, fornece a maior parte da renda principal para milhões de habitantes rurais pobres, pode derrubar governos e cobre 11% das terras aráveis do planeta (Cantrell, 2002).

No Brasil matéria-prima não falta, todos os anos é subaproveitado mais de um milhão de toneladas de farelo de arroz. É possível refletir sobre a possibilidade quanto à diversificação através da produção e comercialização de outros produtos como o OFA ao invés de somente o produto: arroz.

Em razão da associação com alimento de qualidade inferior, tem sido deixada de lado a expressão “subproduto” em favor de “derivado do arroz” para designar o farelo de arroz. O óleo constitui cerca de 20% do farelo (Amato, 2006).

Os óleos vegetais comestíveis fazem parte da dieta tradicional da maioria dos povos. Além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente, a aparência e o paladar (sabor) dos alimentos, os óleos vegetais são grandes fontes de energia e de ácidos graxos, por exemplo, o ácido linoléico, essencial ao bom funcionamento do organismo humano.

Até a década de 70 estava reservada a visão negativa de que os ácidos orgânicos do óleo de farelo de arroz (OFA), eram capazes de promover o seqüestro de cálcio do nosso organismo, pela reação do ácido fítico. A luz de novos conhecimentos nas últimas décadas, tem sido comprovado que tudo é questão de dosagem.(Barber, 1987).

O óleo de farelo de arroz (OFA) destaca-se entre outros óleos comestíveis, pois tem baixa taxa de peróxidos, resiste à oxidação ao cozinhar deixando de agregar o gosto enjoativo das frituras, pelas suas propriedades nutricionais, tem característica de produto *Premium* (disputando fama com os óleos de gergelim e oliva) apresenta em sua composição grande quantidade de substâncias nutracêuticas, que são poderosos agentes antioxidantes e eficientes na prevenção de doenças degenerativas. Uma dieta balanceada deve conter uma quantidade de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e ácidos graxos poliinsaturados $\omega 3$ e $\omega 6$) que ingeridos diariamente,

Introdução

protege o organismo humano contra doenças crônicas, tais como as cardiovasculares. Como desvantagem encontra-se o custo mais alto quando comparado a óleos como o de soja, devido à maior complexidade no refino.

O arroz é um dos mais importantes cereais produzidos no mundo, principalmente na Ásia e América Latina, onde a maior parte da população tem no arroz a base de sua alimentação (Josapar, 2006).

No Brasil a produção de OFA é limitada devido à elevada acidez no óleo bruto, esta produção de ácidos graxos livres no óleo bruto tem início na moagem em que a estrutura do farelo é rompida e as enzimas lípase se misturam com o óleo ocorrendo a hidrólise parcial dos glicerídios e a rancidez oxidativa que se inicia com a degradação dos lipídios de compostos químicos de cadeias curtas (Golber et al., 1993).

O OFA tem sido considerado como um óleo superior devido às suas características químicas, sendo equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O óleo do farelo de arroz é rico em vitaminas, apresenta baixa incidência de ingredientes responsáveis pelo colesterol e alto teor de tocoferóis (vitamina E) que garantem uma alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Estudos realizados demonstram que, quando utilizado na fritura de alimentos, o óleo de farelo de arroz é menos absorvido que os demais óleos vegetais (Luh, 1979).

Dentre os diversos meios conhecidos para extração química do óleo vegetal, o mais comumente utilizado é o de extração por hexano. O hexano apresenta uma série de propriedades desejadas em um solvente, dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleoginosa, e também, o hexano possui uma composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição.

O índice de acidez depende da quantidade da matéria prima dificultando o refino por métodos usuais (refino químico e físico), pois pode ocorrer um aumento de 4% a 5% no índice de acidez, devido à variações na temperatura e umidade no armazenamento que incrementam a hidrólise e extração do óleo subsequente à moagem, o que é inviável devido à pequena capacidade de processamento e descentralização dos moinhos.

A extração líquido-líquido, também conhecida por extração líquida ou extração por solvente, é a separação dos constituintes de uma solução líquida, denominada alimentação, por

Introdução

contato íntimo com outro líquido apropriado, imiscível ou parcialmente miscível, denominado solvente, o qual deve ter a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (soluto). Originando-se deste contato duas novas correntes, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, com um ou mais de um dos solutos removidos pela extração, e a corrente denominada extrato, rica em solvente, contendo o soluto extraído.

A desacidificação do OFA pelo processo extração líquido-líquido consome menor quantidade de energia em relação aos refinamentos usuais, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica, além da economia de energia a extração líquido-líquido não gera sabão e minimiza a perda de óleo neutro. De acordo com Hamm (1983) estas condições brandas de operação são, também, muito favoráveis para óleos que não aceitam as temperaturas altas do refino físico (220 a 270°C).

Segundo Thomopoulos (1971), a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triglicéridos neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente e dos ácidos graxos livres. Este último aspecto é muito favorável, pois torna mais fácil a reutilização do solvente recuperado.

Os solventes diferem nas capacidades de extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos. É possível encontrar na bibliografia listagens de parâmetros de interação de grupos substituintes orgânicos, a partir dos quais se pode identificar o(s) grupo(s) funcional(is) no solvente adaptados a determinado soluto.

Outros fatores que afetam a seleção do solvente são: o ponto de ebulição, a densidade, a tensão superficial, a viscosidade, a corrosividade, a inflamabilidade, a toxicidade, a estabilidade química e térmica, a compatibilidade com o produto, a disponibilidade no mercado e o custo.

A escolha do solvente da extração líquido-líquido para a desacidificação deve ser feita através da diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e triglicéridos (apolar). Estes solventes polares como a acetona ou outro álcool de cadeia curta são capazes de obter um extrato com baixos índices de triglicéridos (Lo, 1982 e Bailey 1979).

No processo de extração líquido-líquido as duas fases, alimentação e solvente devem ser colocadas em contato íntimo com um alto grau de turbulência a fim de que altas taxas de

Introdução

transferência de massa sejam obtidas, criando gotas da fase dispersa, para fornecer área interfacial na transferência de massa, e separar os líquidos ao final da extração.

Neste contexto, este estudo tem como objetivo identificar a influência dos solventes durante o processo de extração líquido-líquido na desacidificação do óleo de farelo de arroz (OFA).

Para tanto, variaram de 1/1, 1/1,5, 1/2 as proporções de OFA/Solvente, tendo como solventes que também variam conforme a proporção de água.: Metanol, Etanol, Isopropanol e Propanol. Em seguida, foram avaliados através de análises bromatológicas com a finalidade de se obter a quantidade de ácido graxo livre final, o percentual de remoção e o coeficiente de partição k . Os assuntos abordados em cada capítulo estão resumidos a seguir:

O Capítulo 1, apresenta uma revisão bibliográfica sobre a importância do arroz como alimento no mundo, o farelo de arroz, óleos vegetais, o processo para a produção do óleo de farelo de arroz, além de destacar as propriedades encontradas no OFA, seus principais componentes e também o processo de produção com extração líquido-líquido.

O Capítulo 2, apresenta os materiais e métodos utilizados, o preparo das amostras e soluções, e figuras que ilustram cada etapa dos experimentos do processo de extração dos ácidos graxos na desacidificação do OFA por extração líquido-líquido.

O Capítulo 3, apresenta o conjunto de resultados obtidos nos experimentos das extrações líquido-líquido realizados e as tendências observadas no comportamento dos sistemas. Nos ensaios de extração em descontínuo, avalia-se o k do OFA indicando quais as melhores condições e o melhor solvente para este sistema. Para uma melhor análise dos resultados observados no sistema estudado, estes foram divididos de acordo com os resultados obtidos para cada solvente.

Por fim, apresentam-se as conclusões deste estudo e propõe-se a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto estudado.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Os óleos vegetais comestíveis estão presentes na gastronomia de diferentes culturas tornando os pratos típicos ainda mais atraentes para os nossos sentidos. Além de conferirem cor e sabor e melhorarem consideravelmente, a aparência dos alimentos, os óleos vegetais são grandes fontes de energia, ácidos graxos essenciais, vitaminas e antioxidantes lipossolúveis, por exemplo, o ácido linoléico, essencial ao bom funcionamento do organismo humano.

Nenhuma outra atividade econômica alimenta tantas pessoas, sustenta tantas famílias, é tão crucial para o desenvolvimento de tantas nações e apresenta mais impacto sobre o nosso meio ambiente. A produção de arroz alimenta quase a metade do planeta todos os dias, fornece a maior parte da renda principal para milhões de habitantes rurais pobres, pode derrubar governos e cobre 11% das terras aráveis do planeta (Cantrell, 2002).

O arroz é o produto básico para alimentação de mais de 3 bilhões de pessoas na Ásia, além de também fazer parte da dieta de pessoa em outras partes do mundo. Os maiores produtores de arroz são a China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Tailândia, Filipinas, Japão e Brasil, a maioria são países em desenvolvimento e o processo de agregar valor ao produto ainda não está bem organizado. Na Índia, o segundo maior produtor de arroz, tem ocorrido mudanças com o objetivo de modernizar o processo de beneficiamento do arroz para obter um produto de melhor qualidade e também uma melhor utilização do sub-produto o farelo de arroz (Arumughan, Skhariya e Arora, 2004).

O farelo de arroz apresenta altíssima concentração de fitinas, é considerado uma fonte importante de componentes como : fitosterol, inositol, gama-orizanol, ácido ferúlico, que são importantes substâncias relacionados à saúde humana com efeitos positivos relacionados ao combate e tratamento de doenças e também no processo de envelhecimento.

O óleo de farelo de arroz (OFA) destaca-se entre outros óleos comestíveis, pois apresenta em sua composição grande quantidade de substâncias nutracêuticas, que são poderosos agentes antioxidantes e eficientes na prevenção de doenças degenerativas.¹

1.1 – A História do Arroz

Diversos historiadores e cientistas apontam o sudeste da Ásia como o local de origem do arroz. Na Índia, uma das regiões de maior diversidade e onde ocorrem numerosas variedades endêmicas, as províncias de Bengala e Assam, tem sido referidas como centros de origem dessa espécie. Duas formas silvestres são apontadas na literatura como precursoras do arroz cultivado: a espécie *Oryza rufipogon*, procedente da Ásia, originando o *Oryza sativa* e a *Oryza barthii*, derivada da África Ocidental. O gênero *Oryza* engloba cerca de 23 espécies dispersas espontaneamente nas regiões tropicais da Ásia, África e Américas. A espécie *Oryza sativa* é considerada polifilética, resultante do cruzamento de formas espontâneas variadas.

Bem antes de qualquer evidência histórica, o arroz foi o principal alimento e a primeira planta cultivada na Ásia. As mais antigas referências ao arroz são encontradas na literatura chinesa, há cerca de 5 mil anos. O uso do arroz é muito antigo na Índia, sendo citado em todas as escrituras hindus. Variedades especiais usadas como oferendas em cerimônias religiosas, já eram conhecidas em épocas remotas. Certas diferenças entre as formas de arroz cultivadas na Índia e sua classificação em grupos, de acordo com ciclo, exigência hídrica e valor nutritivo, foram mencionadas cerca de 1.000 a.C. da Índia essa cultura provavelmente estendeu-se à China e à Pérsia, difundindo-se, mais tarde para o sul e o leste, passando pelo Arquipélago Malaio e alcançando a Indonésia em torno de 1500 a.C. A cultura é muito antiga nas Filipinas e no Japão foi introduzida pelos chineses cerca de 100 anos a.C. até sua introdução pelos árabes no Delta do Nilo, o arroz não era conhecido nos países Mediterrâneos. Os sarracenos levaram-no à Espanha, e os espanhóis por sua vez à Itália, os turcos introduziram o arroz no sudeste da Europa, donde alcançou os Balcãs; Na Europa o arroz começou a ser cultivado nos séculos VII e VIII, com a entrada dos árabes na Península Ibérica foram provavelmente os portugueses que introduziram esse cereal na África Ocidental e os espanhóis pela disseminação nas Américas.

¹ nutracêutica- combinação dos termos “nutrição” e “farmacêutica”; Estuda os componentes fitoquímicos presentes nas frutas, legumes, vegetais, cereais; Investiga os benefícios à saúde e curas de doenças através das plantas.

Alguns autores apontam o Brasil como o primeiro país a cultivar esse cereal no continente americano. O arroz era o “milho d’água”(abati-uaupé) que os tupis, muito antes de conhecerem os portugueses, já colhiam nos alagados próximos ao litoral. Consta que integrantes da expedição de Pedro Álvares Cabral, após uma peregrinação por cerca de 5 km em solo brasileiro, traziam consigo amostras de arroz, confirmando registros de Américo Vespúcio que trazem referência a esse cereal em grandes áreas alagadas do Amazonas. Em 1587, lavouras arrozeiras já ocupavam terras na Bahia e por volta de 1745 no Maranhão. Em 1766 a Coroa Portuguesa autorizou a instalação da primeira descascadora de arroz no Brasil, na cidade do Rio de Janeiro. A prática da orizicultura no Brasil de forma organizada e racional aconteceu em meados do século XVIII e daquela época até a metade do século XIX o país foi um grande exportador de arroz. (www.cnpaf.embrapa.br 27/04/2008)

Tipos de arroz encontrados para consumo :

- Arroz polido- conhecido como arroz branco, é o grão que foi descascado e polido;
- Arroz instantâneo- após o beneficiamento é completamente cozido e tem toda sua umidade retirada. Para reconstituí-lo, basta juntar água fervente cozinhando por pouco tempo. É muito prático, porém tem custo um pouco mais alto;
- Arroz selvagem- apesar do nome, não é arroz verdadeiro, mas uma gramínea aquática com longas sementes escuras, por ser raro é misturado com arroz integral. É mais nutritivo e rico em proteínas sais minerais e vitamina B do que o arroz comum;
- Arroz integral- tem gosto mais definido do que o arroz branco e demora mais para cozinhar;
- Arroz patna- é uma variedade particular de arroz indiano de grão longo;
- Arroz Basmati- é outra variedade de arroz indiano longo, cultivado perto do Himalaia, tem sabor peculiar e é o acompanhamento ideal para pratos indianos.

A classificação numérica encontrada nas embalagens Tipo 1 e Tipo 2 determina a aparência e o grau de inteireza do grão de arroz.

Algumas curiosidades sobre o arroz que são passadas de geração para geração :

- a) A palavra arroz vem do árabe al-ruz;
- b) O tradicional costume de se atirar arroz aos noivos após a cerimônia nupcial vem da China, onde o grão é sagrado e considerado símbolo de fartura e felicidade;
- c) Metade da população do mundo depende do arroz para subsistência;
- d) A água de arroz é boa para amaciar a pele do rosto, depois de umedecer com o líquido e deixar secar é só enxaguar com água fria;
- e) O líquido esbranquiçado formado depois que a água do arroz começa a ferver é ótimo para conter intestino solto dos bebês. (www.camil.com.br 27/04/2008)

Nos últimos 3 anos, o Brasil tem produzido cerca de 87,5% da demanda interna que somada à oferta do Mercosul, especialmente Argentina e Uruguai, poderá no médio prazo, voltar-se para outros mercados mundiais. Há previsão de que nos próximos 50 anos a população irá ultrapassar 10 bilhões de pessoas e aumentará a expectativa de vida. Se mantido o acréscimo da produção acompanhando o aumento populacional pode-se projetar uma demanda para este período de 800 milhões de toneladas de arroz por ano. O Brasil e os parceiros do Mercosul precisariam ampliar o acesso aos mercados para as exportações do agronegócio, podendo-se incluir o arroz na pauta das exportações.

A China é o maior mercado em expansão do mundo, já se constituindo no 2º parceiro comercial do Brasil, atrás dos EUA. A pauta dos produtos exportados à China tem-se diversificado, ampliando as oportunidades de investimentos. Segundo o Banco de investimentos Goldman Sachs, o Brasil e a China que juntos com a Índia e a Rússia, formam o grupo BRIC (iniciais dos 4 países) responderão em 2025 por mais de 50% do Pib do G-6, formado pela França, EUA, Grã-Bretanha, Japão, Itália e Alemanha. Convém ressaltar que no continente asiático consome-se arroz de todo o tipo, incluindo semi-longo, longo-fino e curto. A Ásia que detém cerca de 90% do arroz produzido no mundo também é a maior consumidora.

O departamento de agricultura dos EUA (USDA), constatou que o cenário de oferta e demanda para a produção de arroz se apresenta ajustado. A produção mundial está projetado em 625 milhões de toneladas (base casca) para o consumo de 623,7 milhões de toneladas. Ainda segundo a USDA, a expectativa é de que o volume de arroz exportado tenha uma redução de 6,3%, alguns países já aumentaram as taxas para a saída do produto.

Para o Brasil o departamento americano espera uma safra de aproximadamente 12 milhões de toneladas, segundo o assessor de mercado do Instituto Rio Grandense do Arroz (Irga), Tiago Barata, as importações estão projetadas em 700 mil toneladas enquanto as exportações brasileiras não devem ultrapassar 250 mil toneladas. “As projeções do Usda não fogem do que estava sendo esperado pelos principais compradores, portanto a expectativa é de que não haja alteração no comportamento até então observado no mercado internacional no curto prazo” afirma.

1.1.1–Óleos Vegetais

O óleo vegetal é uma gordura extraída das plantas, predominantemente, das sementes formada por triglicerídios. Os óleos vegetais são usados como óleo de cozinha, como lubrificantes, na fabricação de produtos, na pintura e como combustível. Os óleos vegetais são insolúveis em água, porém são solúveis em solventes orgânicos.

Em relação ao fato de ser uma fonte de energia e por ser renovável, o óleo vegetal apresenta enormes vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos, podendo ser considerado como um importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável, sem agressões ao meio ambiente. Além disso, os óleos vegetais transportam vitaminas e antioxidantes lipossolúveis e constituem uma importante fonte de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e ácidos graxos poliinsaturados $\omega 3$ e $\omega 6$) essenciais ao organismo humano.

Os óleos vegetais brutos são constituídos por cerca de 95% de triacilgliceróis, enquanto que os constituintes minoritários são formados por produtos da decomposição dos triacilgliceróis, mono, diacilgliceróis e ácidos graxos livres, fosfolipídeos e ceras e, também, por substâncias genericamente denominadas de não-glicerídeos ou insaponificáveis tais como esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais (Rodrigues, 2004).

O Brasil possui uma enorme diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais, se podem extrair uma grande quantidade de óleos, atualmente alguns dos mais utilizados são: oliva, algodão, soja, girassol, canola, que apresentam em sua composição quantidades significativas de ácido linoléico ($\omega 6$). Experiências comprovam a viabilidade tanto técnica como ambiental do uso do óleo vegetal, puro ou misturado com óleo diesel, nos motores de automóveis. Estes motores alimentados a óleo vegetal funcionam normalmente, com um pequeno aumento de consumo de

combustível, e em função do aspecto ambiental ocorre uma diminuição significativa da emissão de poluentes.

A quantidade balanceada de ácidos graxos ingeridos diariamente protege o organismo humano contra doenças crônicas, tais como cardiovasculares. Além dos ácidos graxos essenciais, os óleos vegetais contêm componentes minoritários insaponificáveis com características antioxidantes e vitamínicas. Um óleo vegetal rico nestes componentes minoritários é o óleo de farelo de arroz.

1.2 – Farelo de Arroz

O farelo de arroz apresenta altíssima concentração de fitinas, variando de 9,5 a 14,5%. Encontra-se na natureza, em quase todas as plantas o ácido fítico e os fitatos, misturados com sais de cálcio e magnésio (fitinas) sendo mais concentrado nas sementes e nos grãos, é a forma pela qual os fosfatos são armazenados.

Segundo Amato (2006), alguns efeitos positivos para a saúde humana promovidos pelo ácido fítico são: essencial para a fixação do ferro no organismo, ação antioxidante, prevenção de cálculos renais e na bexiga, prevenção de câncer de cólon, limpeza da placa bacteriana dos dentes, efeito desodorante corporal, incluindo mal-hálito, coadjuvante no tratamento do alcoolismo agudo. O farelo de arroz é considerado importante fonte de fitosterol, que também presente no OFA, relacionado com a saúde humana no efeito de diminuição do colesterol, estendendo os efeitos ao tratamento de arteriosclerose e hiperemia.²

Outro composto natural encontrado em grande concentração no farelo de arroz, é o inositol que internacionalmente é classificado como vitamina, estando relacionado ao crescimento. Estudos recentes têm enfatizado importantes atributos, como: prevenção da arteriosclerose e aceleração na absorção de cálcio.

O γ -orizanol (gama-orizanol) atua o vínculo com o arroz (*oriza sativa*), é classificado como inibidor da oxidação, sendo sua ação antioxidante mais efetiva que os saudáveis tocoferóis, por ser mais resistente ao calor.

² hiperemia - é um aumento da quantidade de sangue circulante num determinado local, ocasionado pelo aumento do número de vasos sanguíneos funcionais.

Dentre suas múltiplas ações, destacam-se: efeito no crescimento, combate a doenças cefálicas e cervicais, minimização dos sintomas da menopausa, combate à anemia, tratamento de úlcera do estresse, coadjuvante no tratamento de doenças circulatórias.³

Outro importante antioxidante encontrado no farelo de arroz é o ácido ferúlico, que fornece hidrogênio para a neutralização dos combatidos radicais livres, compostos estes relacionados com o envelhecimento de células.

1.3 – Óleo de Farelo de Arroz (OFA)

A estimativa do potencial de produção de OFA bruto gira em torno de 8 milhões de toneladas, se todo farelo de arroz produzido no mundo fosse processado para obtenção do óleo. Porém, ao invés desse enorme potencial, é estimado que menos de 1 milhão de toneladas de OFA bruto é produzido, ou seja, em torno de 90% do farelo de arroz produzido no mundo não é utilizado para extração do óleo. Estes dados estatísticos confirmam, a descentralização dos moinhos para processamento deste produto, problemas de logística, além da sensibilidade do óleo com a ação da lipase, como as maiores dificuldades encontradas para utilização e produção do OFA.

No Brasil a produção do OFA é limitada devido à acidez elevada no óleo bruto, esta produção dos ácidos graxos livres no óleo bruto tem início na moagem onde a estrutura do farelo é rompida e as enzimas lipases se misturam com o óleo ocorrendo hidrólise parcial dos glicerídeos e a rancidez oxidativa que se inicia com a degradação dos lipídios de compostos químicos de cadeia curtas (Godber et al.,1993). Embora a produção de arroz represente 25% da produção mundial de cereais, o farelo de arroz, é considerado subproduto das indústrias de beneficiamento de arroz, onde é feita a separação e processamento de derivados da casca, farelo e gérmen do endosperma do grão.

Segundo dados do departamento de agricultura dos EUA, a produção mundial de arroz em 2005 foi de 418,1 milhões de toneladas. O nível foi mantido em 2006 com 418 milhões de toneladas e aumentou para 421,2 milhões de toneladas em 2007. Enquanto isso, o consumo de 415,6 milhões de toneladas em 2005 passou para 424,4 milhões de toneladas em 2007, com isso

³ tocoferóis – é uma vitamina lipossolúvel da família da vitamina E, previne o dano celular ao inibir a formação de radicais livres e doenças cardiovasculares

os estoques diminuíram. Além deste problema na Ásia e África a produção de arroz deste ano foi afetada pelo clima, alguns dos maiores exportadores como China, Índia, Tailândia, Vietnã, Cazaquistão e Egito suspenderam sua exportação para evitar o desabastecimento interno.

Rodrigues (2004) afirma que o brasileiro consome, em média, 70 quilogramas de arroz por ano, enquanto o argentino 11 quilogramas e o uruguaio 10 quilogramas, números bem distintos de países como Vietnã (175 kg/hab/ano), Indonésia (155 kg/hab/ano), China (103 kg/hab/ano) e Índia (85 kg/hab/ano). Um dos mais importantes cereais produzidos no mundo é o arroz, principalmente na Ásia e América Latina, onde a maior parte da população tem no arroz a base de sua alimentação (Josapar, 2006).

Existem dois tipos de farelo de arroz (Pires, 2000 e Rodrigues, 2004):

- a) farelo de arroz parboilizado, obtido do beneficiamento de arroz parboilizado (20% a 28% de óleo);
- b) farelo de arroz branco, obtido do beneficiamento de arroz branco (15% a 20% de óleo).

Apesar de ser considerado um subproduto, o farelo de arroz é um importante produto da indústria de beneficiamento do arroz, seu teor de óleo pode variar de 15 até 28% dependendo da qualidade e tipo de farelo extraído.

O grão de arroz é constituído genericamente por 20% de casca, 70% de endosperma e 10% pelas camadas de farelo e germe, onde estão concentrados a maior parte dos lipídeos do grão (15 a 20%). (Rodrigues,2004)

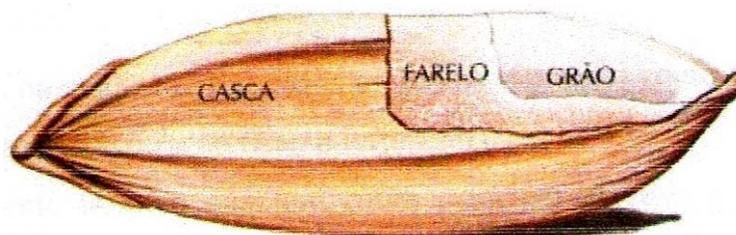


Figura 1.1 – Componentes de um grão de arroz. (Rodrigues, 2004)

O processo genérico de manufatura do óleo do farelo de arroz é constituído de quatro etapas:

- a) preparação do farelo de arroz;
- b) extração do óleo do farelo;
- c) degomagem;
- d) neutralização do óleo obtido.

Além destas etapas, quando o OFA é extraído para o consumo humano, deve-se efetuar o refino do óleo (deceramento, branqueamento, desodorização).

O OFA apresenta elevados índices de ácido linoléico (um ácido graxo essencial) e alto teor de tocoferóis (antioxidantes que dão maior estabilidade oxidativa ao óleo), segundo Bailey (1979). O OFA também tem grande importância como matéria-prima em diferentes indústrias, tais como cosméticos e tintas.

O OFA tem sido pesquisado e produzido na indústria já há um longo período de tempo, esta pesquisa teve um significativo aumento após a segunda guerra, e ainda continuam as pesquisas sobre o óleo de farelo de arroz nos países que são grandes produtores de arroz mundialmente. Então, devido ao grande potencial econômico representado pela demanda crescente por óleo de arroz refinado de alta qualidade e da grande produção mundial de arroz, tornam-se necessários desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e viabilizem os processos de obtenção do farelo e refino do óleo de arroz bruto.

Um dos principais problemas técnicos a ser resolvido é a rápida deterioração que o óleo sofre após a sua extração da casca do arroz, proporcionando assim uma subsequente deterioração da qualidade do óleo obtido. O óleo extraído do farelo de arroz possui uma alta porcentagem de ácidos graxos livres os quais são difíceis de remoção somente no refino. A estabilização do farelo ou a prevenção de atividade enzimática por tratamento a quente ou outro método físico-químico tem sido pesquisado muito desde essa época (Luh, 1979).

1.3.1 – Aspectos Nutricionais do Óleo de Farelo de Arroz (OFA)

O γ -orizanol é uma mistura complexa de ésteres de ácido ferúlico com fitosteróis e álcoois triterpênicos. A grande propriedade antioxidante do γ -orizanol tem sido amplamente reconhecida e estudos têm mostrado vários efeitos fisiológicos relacionados a este composto (California Rice Oil, 2006).

Scavariello e Barrea-Arellano (1998), afirmam que o OFA apresenta, em média, 4% de matéria insaponificável dentre os quais 2% de γ -orizanol. Além do orizanol, o OFA é um dos únicos óleos vegetais, juntamente com óleo de palma, que contém significantes níveis de tocotrienóis (cerca de 1000 ppm).

Navarro (2007), cita Sugano e Tsuji (1997), Deckere e Korver (1996), Rong (1997) Nakayama et al (1987), que afirmam que a presença de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz confere a este óleo uma alta resistência à oxidação e deterioração. Atualmente, tem-se relacionado ao γ -orizanol efeitos benéficos com a ingestão de óleo de farelo de arroz. Pesquisas afirmam a habilidade do γ -orizanol em reduzir os níveis de colesterol do plasma sanguíneo, ou melhor, reduz a absorção de colesterol pelo organismo, decrescendo a arteriosclerose precoce pela inibição da agregação de placas de gordura e aumento da excreção fecal de ácidos biliares. A administração de γ -orizanol também é citada no tratamento de distúrbios nervosos e desordens decorrentes da menopausa.

Estudos de Kanno et al, (1985) mostram que este material ativo é o ácido ferúlico, porém a esterificação deste ácido com os esteróis das plantas, a forma do γ -orizanol, aumenta o potencial antioxidante afirma Graf, (1992).

As estruturas químicas da maioria dos componentes do γ -orizanol encontrados no óleo de farelo de arroz são similares às do colesterol. Esta similaridade pode ser responsável pelo efeito na absorção e síntese do colesterol. A síntese de matéria insaponificável, como o γ -orizanol, nas plantas, apresenta etapas iniciais similares às da síntese de colesterol no corpo humano, o que sugere que estes compostos podem alterar a síntese do colesterol e competirem na absorção, afirmam Rogers et al (1993) e Kahlon et al (2004).

Rodrigues (2004), cita Hegsted e Kousik (1994), eles afirmam que a síntese do colesterol no corpo humano é regulada pelo nível de colesterol no sangue, que por sua vez depende do colesterol exógeno proveniente da dieta. Provavelmente o γ -orizanol atua na inibição

da enzima HMG-CoA reductase, a qual regula a síntese de colesterol endógeno. O organismo reconhece o γ -orizanol como se fosse colesterol, inibindo a ação enzimática da HMG-CoA reductase e conseqüentemente, diminuindo a síntese de colesterol endógeno.

Deckere e Krover (1996) e Qureshi et al (1997), afirmam que os tocotrienóis aparecem em quatro formas conhecidas (α , β , γ , δ) e são similares aos tocoferóis em estrutura química. O α -tocotrienol exerce 45% da atividade da vitamina E e a forma γ é a mais importante forma dos tocotrienóis, apresentando-se como a mais ativa no efeito à baixar o nível de colesterol no plasma sanguíneo. Algumas pesquisas mostram que os tocotrienóis podem suprimir o crescimento de células cancerígenas.

1.3.2 – Características Físico-Químicas do Óleo de Farelo de Arroz

Segundo Luh (1979), o OFA é rico em vitaminas, apresenta baixa incidência de ingredientes responsáveis pelo colesterol e alto teor de tocoferóis (vitamina E) que garantem uma alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Estudos realizados demonstram que, quando utilizado na fritura de alimentos, o óleo de arroz é menos absorvido que os demais óleos vegetais.

Segundo Fennema, (1996), as características de qualidade de óleos e gorduras, estão na maioria das vezes relacionadas ao fenômeno deteriorativo mais importante nos óleos: a rancidez. A rancidez ocasiona deterioração do sabor e odor, depreciação do produto e redução de seu valor nutritivo. O OFA é muito instável quanto à sua coloração, devido a pigmentos como clorofila e carotenóides, e também devido a componentes que são ocasionalmente formados através da mudança das características do farelo de arroz.

A acidez livre de uma gordura, segundo Martinenghi (1963), decorre da hidrólise parcial dos glicerídios, sendo uma característica variável, intimamente relacionada à natureza e qualidade da matéria-prima, à qualidade e grau de pureza da gordura, ao processamento e principalmente, às condições de conservação da gordura.

Navarro (2007), cita Fennema (1996) e Zullaikah et al (2005), que afirmam que o índice de acidez é uma característica muito importante no OFA, sendo dependente das condições da matéria-prima. Farelos armazenados durante longos períodos sofrem ação da enzima lipase,

resultando em um aumento da acidez do seu conteúdo graxo. Bloquear a atividade da enzima lipase é uma das dificuldades encontradas na industrialização do OFA. A ação intensiva da lipase faz com que a acidez do óleo contido no farelo de arroz se eleve rapidamente, degradando a qualidade do óleo a ser extraído.

Outra característica de qualidade importante para os óleos vegetais é o índice de peróxidos decorrentes da reação do oxigênio atmosférico ou daquele dissolvido no óleo com ácidos graxos insaturados. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação de óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos organolepticamente (isto é, sensorialmente) inaceitáveis. (Martinenghi, 1963)

Navarro (2007), cita a Resolução nº 482 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), publicada em 13/10/99, as características físico-químicas do OFA semi-refinado, obtido pelos processos de extração, degomagem e neutralização, são as seguintes:

- Índice de saponificação (%): 181-189
- Índice de iodo (%): 99-108
- Acidez (% ácido oléico): máximo 0,8
- Índice de peróxido (meq/kg): máximo 10,0

1.4 – Processo de Manufatura do Óleo do Farelo de Arroz (OFA)

O processo produtivo do OFA se inicia a partir do recebimento da matéria-prima que é o farelo de arroz, então o farelo sofre uma preparação para que seja extraído o óleo. A seguir, o óleo bruto extraído é enviado ao processo de neutralização e o farelo desengordurado segue para o processo de peletização. Estas etapas encontram-se esquematizadas na Fig. 1.2 (Navarro, 2007).

1.4.1 – Processo de Preparação do Farelo de Arroz

Navarro (2007), detalha todo o processo de preparação do farelo de arroz para posterior extração do óleo, que consiste das etapas de (i) pré-limpeza, (ii) cozimento, (iii) expansão, (iv) peneiramento e (v) secagem (Figura 1.2).

A eliminação da impureza mais grosseira é denominada pré-limpeza. No momento em que a matéria-prima é recebida no setor produtivo, esta é transportada por elevadores até o sistema de peneiras rotativas. Na matéria-prima recebida são inspecionados, por amostragem, o teor de óleo, a quantidade de impurezas e o percentual de acidez. A pré-limpeza diminui a quantidade de material abrasivo e o risco da presença de material estranho nos equipamentos do segmento do processo.

O processo de cozimento constitui-se do recebimento do farelo da pré-limpeza, adição de água e cozimento, visando romper as paredes das células e facilitar a extração do óleo. O cozimento se processa em um equipamento denominado cozinhador. O cozinhador é um painel de cozimento aquecido por vapor direto ou indireto, com um eixo vertical que suporta agitadores que permitem homogeneizar o farelo em cozimento. O processo de cozimento se dá em cinco estágios. A temperatura em cada estágio varia entre 70°C e 105°C. Com o aumento do teor de umidade dos flocos, tem-se a diminuição da viscosidade do óleo e sua tensão superficial, inativação das enzimas (como a lipase) e conseqüente diminuição da produção de ácidos graxos livres, e diminuição da afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente.

Após o cozimento, o farelo de arroz é transportado à extrusora, onde ocorre o processo de expansão do farelo cozido. A massa de material, conduzida ao interior da máquina, é gradualmente pressionada por um eixo com helicóides e misturada por parafusos raspadores; em determinados pontos, ocorre injeção de vapor direto na massa. A pressão da massa atinge o máximo no final do equipamento, quando então é expandida através de um disco perfurado.

Uma vez concluído o processo de expansão, a massa expandida é coletada para posterior análise de umidade. A umidade pós-expansão deve variar entre 15 e 20%. O farelo umidificado adquire as seguintes propriedades:

- a) Maior permeabilidade, permitindo maior contato do solvente com o material oleaginoso e melhora na dessolventização;
- b) Maior resistência à formação de pó; devido à sua natureza porosa, a massa expandida não sofre ação dos transportadores (correias transportadoras);
- c) Maior peso específico, propiciando à extração um aumento de capacidade com o mesmo fluxo volumétrico;

- d) Menor custo de produção, como consequência da redução do consumo de vapor e solvente.

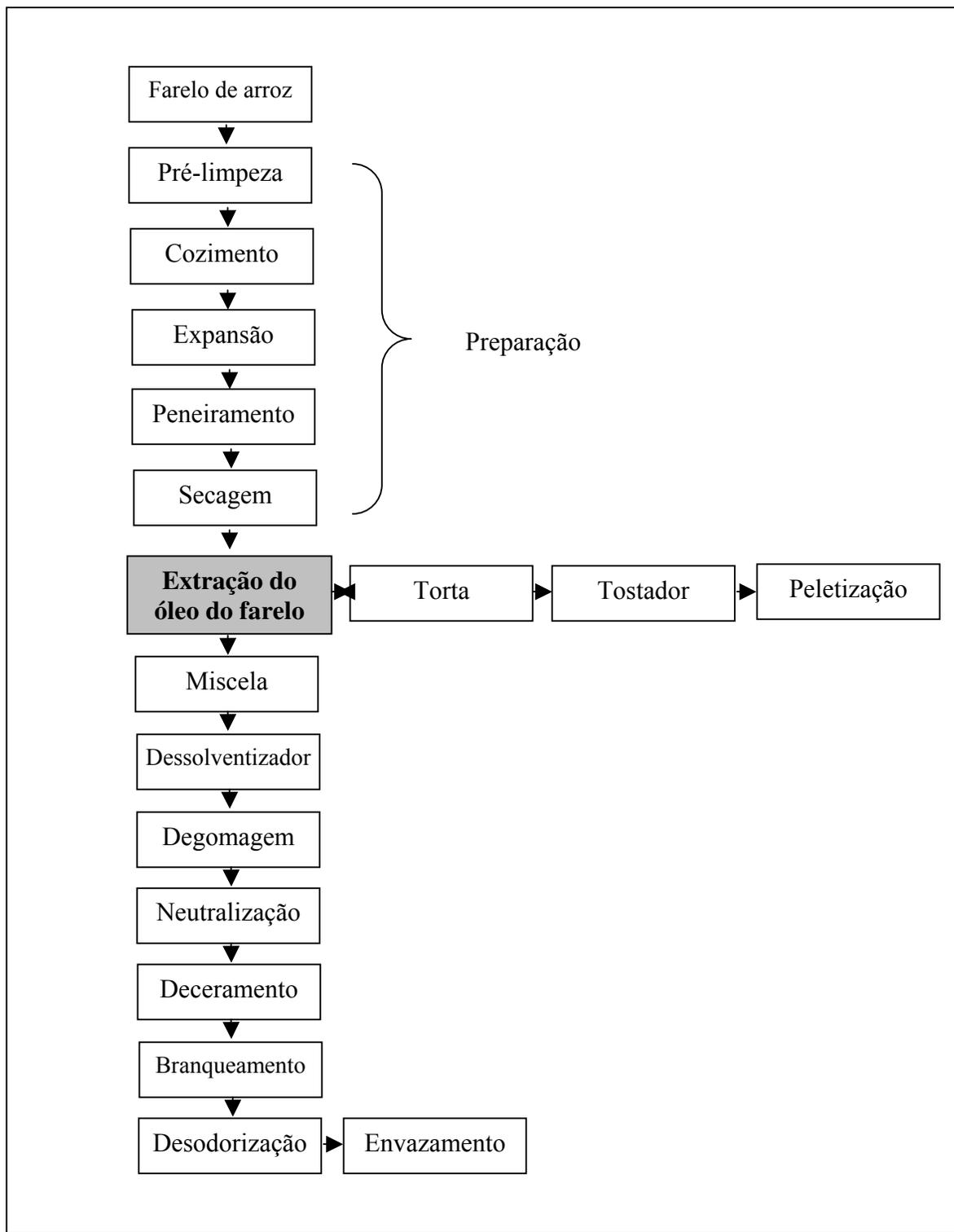


Figura 1.2 – Fluxograma do processo de manufatura do óleo de arroz.

A seguir, a massa expandida é transportada para o sistema de peneiras vibratórias, para que a mínima quantidade de material em forma de pó alimente o extrator no processo de extração do óleo. O material expandido e peneirado é então transportado aos secadores (de tipo vertical de passo simples) e seco, por ar aquecido em radiadores à vapor saturado, a temperaturas até 160°C. Na saída do secador, realiza-se uma amostragem para posterior análise de umidade; idealmente, a umidade na saída do secador deve encontrar-se numa faixa entre 8 e 10%.

O processo de preparação consiste, na verdade, da estabilização das propriedades do farelo do arroz (por exemplo, estabilização da acidez) através da elevação da temperatura da massa e posterior secagem. Com isso, o farelo preparado pode ser armazenado durante alguns dias sem modificar suas propriedades, para posterior extração do óleo. O processo de preparação do farelo de arroz, descrito acima, pode ser visualizado na totalidade na Figura 1.2.

1.4.2 – Extração do OFA

São vários os meios conhecidos para extração do óleo de sementes vegetais oleoginosas, segundo Rodrigues (2004), o processo químico mais utilizado é o de extração por solvente, sendo o hexano o solvente mais utilizado para produção em escala industrial, porém outros tipos de solventes mais polares tem sido estudados, tais como o isopropanol (Hu et al.,1996 ;Xu e Godber, 2000) e o acetato de etila (Xu e Godber, 2000). Solventes com capacidade de extração de 200 a 1000 toneladas por dia são considerados comercialmente viáveis. A temperatura tem uma grande influência na extração por solvente devido às impurezas como por exemplo : ceras, pigmentos, fosfatídeos, que associados com os problemas de refino do OFA bruto, portanto neste caso deve-se utilizar temperaturas abaixo de 60°C para produzir um óleo refinado mantendo boas propriedades.

O extrator é composto por um conjunto de células de extração que giram na direção circular, com um sistema de bombas e chuveiros fixos para lavagem da massa (farelo preparado, no caso) com hexano. A massa expandida, após passar pelo extrator, origina dois subprodutos: 1- o farelo de arroz desengordurado, também chamado de "torta" e 2- a miscela, uma mistura de óleo e solvente. A miscela passa, então, pelo sistema de dessolventização, resultando no óleo

bruto de arroz.

Apesar do hexano dissolver quase totalmente o óleo residual da "torta", este material retém certa quantidade de miscela (óleo + solvente), que deve ser removida para possibilitar o uso do farelo em rações, entre outras finalidades. Para tanto, o farelo requer um tratamento térmico, visando reduzir seus fatores antinutricionais, tóxicos e substâncias de sabor indesejável.

O material resultante do processo de extração é transportado ao dessolventizador-tostador, um equipamento cilíndrico dividido em cinco estágios e equipado com mecanismos de agitação e injeção direta de vapor. Este equipamento tem a função de eliminar os traços de solvente presente na "torta", além de tostar a massa.

A seguir, a massa é transportada ao equipamento de peletização, que confere um formato de *pellet* ao produto final. Nesta etapa, o farelo já peletizado é coletado por amostragem para análise do percentual residual de óleo e umidade contidos na amostra; os percentuais máximos admitidos para estas características de qualidade são de 1 % e 12%, respectivamente (Pires, 2000).

O hexano apresenta uma série de propriedades desejadas em um solvente. Esse solvente dissolve com facilidade o óleo, sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa. Além disso, o hexano possui uma composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição. Contudo, esse solvente apresenta algumas desvantagens, tais como elevada inflamabilidade e alto custo. A dessolventização da miscela e da "torta" remove praticamente todo o solvente usado durante a extração, sendo este recuperado e reutilizado para alimentação do extrator, minimizando a restrição de custo associada ao solvente.

Antes do óleo bruto ser transportado ao processo de neutralização, coleta-se, por amostragem, porções do óleo sobre as quais se analisam a acidez e o *flash point* (teste da chama, o qual verifica a presença do solvente no óleo). O óleo do farelo de arroz economicamente viável para refino e ao consumo humano deve apresentar um percentual de ácidos graxos livres (acidez) máxima de 12%.

1.4.3 – Degomagem do OFA

O método da degomagem visa a separação dos fosfolipídeos, e consiste basicamente na

adição de de água (1 a 3%) e ácido fosfórico (0,01 a 0,05%) ao óleo bruto aquecido e sob agitação. Desta forma há uma hidratação dos fosfolipídeos, que tornam-se insolúveis no óleo. Após aproximadamente 30 minutos, forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação, este precipitado é denominado goma ou fosfatídeos. As proteínas e substâncias coloidais também são removidas do óleo bruto no processo de degomagem; este produto removido é denominado lecitina comercial, consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos, 38% de óleo e 2% de umidade (Bailey, 1979).

A lecitina pode ser utilizada como matéria prima em processos de manufatura de cosméticos, leite em pó, sorvetes, chocolates, gorduras, compostagem do solo e no enriquecimento de rações animais, entre outros.

Os fosfolipídeos e a lecitina são importantes subprodutos do OFA. Devido à sua composição e características, a lecitina do arroz pode substituir a lecitina de soja em alimentos e produtos industriais; Comparativamente a lecitina de arroz é mais rica em fosfolipídeos, que a lecitina de soja e também é comercializada a um menor custo.

Após a separação do óleo no processo de centrifugação, o óleo degomado é enviado ao evaporador para que toda água nele contida seja eliminada (secagem), para posterior neutralização.

1.4.4 – Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz

Segundo Rodrigues (2004), são limitados os trabalhos publicados sobre a desacidificação de óleos vegetais, o primeiro trabalho reportado pela autoria de Fachini e Samazzi data de 1925. Os autores estudam a desacidificação de azeites de oliva de alta acidez com etanol. Schlenker (1931), estudou os equilíbrios de distribuição dos ácidos graxos entre as fases oleosas e alcoólicas. Martinez-Moreno (1947), descreveu resultados de desacidificação em processo contínuo usando etanol aquoso. Kim *et al.* (1985), estudaram o comportamento dos solventes: metanol, etanol e isopropanol na desacidificação do OFA.

O processo de desacidificação ou neutralização do óleo degomado do farelo de arroz (OFA) consiste na eliminação dos ácidos graxos livres presentes no óleo, por ação de agentes físicos: vapor e altas temperaturas. O processo tem como objetivo reduzir a acidez do óleo até

um valor suficientemente baixo. A considerável diferença entre seus pontos de ebulição é que possibilita a remoção dos ácidos graxos livres por destilação.

Os ácidos graxos são utilizados como matéria-prima de processos de manufatura de fracionamento. Através do fracionamento por destilação dos ácidos graxos, em diferentes temperaturas de volatilização, obtém-se uma fração de ácidos graxos (palmítico, esteárico e linoléico, entre outros) que pode ser posteriormente utilizada em processos de manufatura de cosméticos, farmacêuticos e produtos alimentícios (Bailey, 1979).

O processo de refino de óleos vegetais destinado à consumo humano é constituído das etapas de neutralização, branqueamento e desodorização. Os processos de branqueamento e desodorização são essencialmente físicos, constituído de processos de adsorção e destilação, respectivamente.

O processo de desacidificação define o tipo de refino do óleo. Se o tipo de desacidificação utilizada é alcalina (química), o refino subsequente é do tipo químico; se a neutralização é física, o refino a ser utilizado é do tipo físico. A desacidificação física se aplica preferencialmente a processos em que o produto final é destinado a rações animais; nos demais, a neutralização é seguida da etapa de branqueamento, utiliza-se a neutralização alcalina com adição de solução de hidróxido de sódio para eliminar os ácidos graxos livres (Bailey, 1979). A neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis como arraste de óleo neutro, originando significativas perdas no refino e dificuldade de tratar óleos com alta acidez. A neutralização física, por sua vez, reduz perdas de óleo e produz ácidos graxos com pureza entre 80 e 90%.

Após a eliminação dos ácidos graxos, o óleo desacidificado deve conter um teor de acidez inferior a 0,8%. O teor de acidez dos ácidos graxos eliminados, por outro lado, deve ser o maior possível, pois, assim, certifica-se que foram retiradas todas as impurezas ácidas do óleo. Após o processo de neutralização do óleo, este é transportado para o processo de resfriamento, seguido de armazenamento e expedição.

A desacidificação de OFA pelo processo de extração líquido-líquido consome menor quantidade de energia em relação aos refinamentos usuais, além da economia de energia, a extração líquido-líquido não gera sabão e minimiza a perda de óleo neutro.

A desacidificação dos óleos vegetais por extração líquido-líquido é baseada na diferença

de solubilidade dos ácidos graxos livres e dos triglicéridos neutros no solvente e na diferença de ponto de ebulição do solvente para sua reutilização Thomopoulos (1971).

Segundo Lo (1982) a extração líquido-líquido oferece uma rota alternativa para a desacidificação que se torna muito importante quando há índices de ácidos graxos elevados presentes nos óleos crus que não são aceitáveis. A desacidificação por meio da extração líquido-líquido apresenta pequena perda de óleo neutro em seu processo, quando comparados com processos como o refino químico.

Kale et al. (1999), pesquisaram a desacidificação do óleo de farelo de arroz por meio de extração com solvente. O óleo de farelo de arroz cru pesquisado, contém cerca de 16,5 % de ácidos graxos livres. Após extração com o solvente metanol à uma razão de 1,8:1 em massa de metanol, a concentração de ácidos graxos livres foi reduzida à 3,7 %. Em seguida os autores submetem o óleo de farelo de arroz à uma segunda extração com metanol com uma razão de 1:1 do solvente em massa resultando assim, uma concentração de ácido graxo livre de 0,33 %.

A escolha do solvente de extração líquido-líquido para desacidificação deve ser feita através da diferença de polaridade entre ácido graxo (polar) e triglicéridos (apolar). Estes solventes polares como acetona, ou outro álcool de cadeia curta, são capazes de obter um extrato com baixos índices de triglicéridos (Lo, 1982 e Bailey, 1979).

1.5– Extração Líquido- Líquido

A extração vem sendo aplicada há muitos anos como uma valiosa técnica laboratorial de separação. A sua aplicação em larga escala começou a ocorrer no início do século, desde então ela teve um grande desenvolvimento na indústria nos mais diversos setores, desde a extração de metais nobres até a purificação de antibióticos. A extração líquido-líquido pode ser usada como um passo da pré purificação usando um sistema de duas fases aquosas. Esses sistemas vem sendo testados com sucesso, são sistemas formados por duas fases aquosas imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si (Bertevello, 1999). No processo descontínuo de duas fases, OFA e solvente devem ser colocadas em contato íntimo com um alto grau de turbulência a fim de altas taxas de transferência de massa sejam obtidas, criando gotas da fase dispersa, fornecendo área interfacial para transferência de massa e separação dos líquidos ao final da extração. É imprescindível que

os solventes formem duas fases e tenham densidades diferentes, e a separação das fases seja rápida.

Monnerat (1994) determinou dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas do tipo triacilgliceróis/ácidos graxos/álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isopropanol). A autora observou ser o etanol hidratado o solvente mais adequado para ser aplicado no processo de desacidificação de óleos vegetais (Rodrigues, 2004).

A extração líquido-líquido, é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (alimentação) entra em contato com um líquido imiscível ou pouco miscível (o solvente), o qual possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação. Duas correntes resultam deste contato, o *extrato* que é a solução rica em solvente contendo o soluto que se deseja extrair e o *refinado* que é a solução de alimentação residual contendo uma menor quantidade de soluto (Trindade et al, 2004).

A extração líquido-líquido em sistema de duas fases aquosas é uma técnica que vem sendo aplicada na indústria, alguns fatores são importantes do ponto de vista industrial, como: custo, possibilidade de reciclagem dos reagentes, tempo de separação das fases, possibilidade de esterilização, atoxidade e faixa de aplicação, principalmente na separação e purificação de enzimas, por se tratar de processo de baixo custo, alta seletividade e com a possibilidade de reciclagem dos reagentes. Por exemplo: Hustedt et al (1985), pesquisaram os processos de separação e purificação de biomoléculas, também chamados de downstream processing, são atualmente, um segmento muito importante na indústria biotecnológica, pois representa cerca de 80% a 90% do custo da produção.

Portanto, o desenvolvimento de processos eficientes e de baixo custo é de extrema importância. Na escolha de meios de extração para aplicações em biotecnologia, vários critérios devem ser considerados, já que nesta área alguns parâmetros tais quais, solubilidade e estabilidade dos componentes são importantes e não podem ser desprezados. Entre estes critérios deve-se citar (Porto,1998):

- a) O meio não deve ser tóxico ao sistema biológico nem ao homem;
- b) A recuperação do bioproduto a partir do meio extrator deve ser fácil;
- c) Deve ter baixo custo e estar disponível comercialmente em grande quantidade;

- d) Ter possibilidade de esterilização;
- e) Ser imiscível ou parcialmente miscível com soluções aquosas;
- f) Não deve apresentar tendências de formação de emulsões estáveis com materiais biológicos, não ser inflamável. (Sartorello, 2004)

1.6 – Diferenças entre os Solventes Testados

Respeita-se a regra de polaridade das moléculas, em que solvente polar dissolve molécula polar e solvente apolar dissolve molécula apolar. Quando uma substância possui dois grupos distintos que diferem nas características de polaridade, observa-se qual prevalece, e o solvente será semelhante a esse. Muitos solventes utilizados na indústria são substâncias altamente voláteis, e inflamáveis, então existe uma preocupação na escolha do solvente que atenda às necessidades para cada caso.

Os compostos orgânicos que contêm uma hidroxila –OH, são os álcoois orgânicos. O Metanol e o Etanol são os dois primeiros álcoois orgânicos, sendo que o hidrocarboneto mais simples é o Metanol. Mais algumas características de cada um dos solventes utilizados neste trabalho :

1.6.1 – Metanol

É um solvente polar, e é principalmente utilizado nas indústrias, pois dissolve alguns sais melhor que o etanol. É utilizado na indústria de plásticos, na extração de produtos minerais e vegetais, e como solvente em reações de importância farmacológica. O metanol (CH₃OH) ou álcool metílico é um composto químico encontrado na forma líquida com ponto de fusão de 98°C, é inflamável e possui chama invisível. Para se obter o metanol, existem duas maneiras: a destilação de madeiras ou reação de gás de síntese de origem fóssil. No Brasil foi utilizado como combustível em substituição temporária ao álcool, em virtude de uma grande falta deste produto no mercado, porém hoje em dia, por ser extremamente tóxico o metanol já não é mais utilizado como combustível. O metanol é um metano com hidrogênio substituído por um radical hidroxilo, é volátil, límpido, incolor e com um odor fraco, um pouco mais doce que o etanol.

1.6.2 – Etanol

O Etanol também é um solvente polar, conhecido como álcool etílico é uma substância obtida de fermentação de açúcares encontrado em bebidas como cerveja, vinho, aguardente, bem como na indústria de perfumaria, como solvente químico, combustível, etc. O etanol é o mais comum dos álcoois. Os álcoois são compostos que tem o grupo hidroxilo ligados a átomos de carbono sp^3 . Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico. O CH_3CH_2O é incolor, inflamável e de odor característico, é miscível em água e em outros compostos orgânicos. Seu ponto de fusão é $-114^\circ C$ e ponto de ebulição $78,5^\circ C$.

1.6.3 – Isopropanol

É da família do álcool o Isopropanol, totalmente miscível em água, é um líquido incolor de odor forte característico, é utilizado como solvente na indústria de tintas, vernizes e lacas, facilitando a dissolução da maioria das resinas naturais ou sintéticas e também ésteres da celulose e alcalóides. Na indústria farmacêutica e cosmética, usa-se na extração de soluções antissépticas e sabões líquidos. Usado como umectante nas indústrias de cortiça para a fabricação de aglomerados, aplica-se também na indústria de galvanoplastia e na indústria produtora de polietileno para recuperação do catalisador. Possui ponto de ebulição $82,3^\circ C$ e ponto de fulgor $17^\circ C$, o álcool isopropílico ou isopropanol são nomes para o 2-propanol e é representado pela fórmula química $(CH_3)_2CHOH$ sendo o mais simples exemplo de álcool secundário. No manuseio deve-se cuidado, pois é tóxico à ingestão e pode causar irritação no contato com a pele e os olhos.

1.6.4 – Propanol

O propanol ou 1-propanol apresenta reações normais de um álcool primário, é o principal constituinte do óleo fusel, é produzido por hidrogenação catalítica do propanoaldeído. É um isômero do álcool isopropílico é usado como solvente na indústria farmacêutica é formado naturalmente em pequenas quantidades durante muitos processos de fermentação. É um líquido

incolor, totalmente solúvel em água, com odor alcoólico, inflamável, com alto risco de explosão, possui ponto de ebulição 97°C e ponto de fulgor 15°C, e é representado pela fórmula química C_3H_7OH . Alguns dos efeitos adversos à saúde humana são: irritação dos olhos, pele e do trato respiratório.

1.6.5 – Solventes Testados na Extração Líquido-Líquido

A escolha do solvente da extração líquido-líquido para a desacidificação deve ser feita através da diferença de polaridade entre o ácido graxo (polar) e triglicérides (apolar). Estes solventes polares como a acetona, ou outros álcoois de cadeia curta são capazes de obter um extrato com baixos índices de trigliceróis. A adição de água no solvente permite uma otimização com relação a seletividade e capacidade do solvente. Ressaltam que a escolha do solvente não deve somente ser através da diferença de polaridade existente no solvente, mas, sim também, as regras e regulamentações permitidas pelas legislações e pelas leis vigentes. Devido a isto os álcoois são geralmente utilizados, pois se encaixam nesta categoria (Lo, 1982 e Bailey, 1979).

Segundo Navarro (2007) os solventes diferem nas capacidades de extração dependendo da sua estrutura química e da estrutura química dos solutos. É possível encontrar na bibliografia listagens de parâmetros de interação de grupos substituintes orgânicos, a partir dos quais se pode identificar o(s) grupo(s) funcional(is) no solvente adaptados a determinado soluto. Uma vez identificado o grupo funcional, os possíveis solventes podem ser testados em laboratório.

O coeficiente de partição e a seletividade são os mais importantes parâmetros que governam a seleção do solvente. O coeficiente de partição (ou coeficiente de distribuição) para um componente (A) é definido como a razão de concentrações de A na fase extrato e na fase de refinado. A seletividade pode ser definida como a capacidade do solvente retirar o componente desejado da mistura de alimentação, quando comparada com outros componentes. As propriedades desejadas nos solventes são:

- a) elevados valores de coeficientes de partição;
- b) boas seletividades para o soluto;
- c) baixa ou nenhuma miscibilidade na solução de alimentação;
- d) fácil recuperação do solvente para reciclo.

Fatores que são importantes na seleção do solvente são: o ponto de ebulição, a densidade, a tensão superficial, a viscosidade, a corrosividade, a inflamabilidade, a toxicidade, a estabilidade química e térmica, a compatibilidade com o produto, a disponibilidade no mercado e o custo. Até os bons solventes apresentam alguma miscibilidade na solução, e no momento da extração de grandes quantidades de soluto, o solvente pode extrair alguma quantidade da solução.

Atualmente, com a maior preocupação com a poluição do meio ambiente e significativas mudanças das regulamentações ambientais e também considerações de ordem econômica, leva as indústrias a melhorar os processos de recuperação do soluto numa tentativa de poluir menos. Para processos já existentes, a substituição do solvente não é comum, sendo porém, o último recurso porque isto implica retornar ao laboratório para seleção do novo solvente e adaptações nas operações. Entretanto, tantas exigências fez com que o mercado tivesse disponibilidade de solventes específicos com melhores características de desempenho, e econômicos para diversos processos de extração, desta forma também incentivando eventuais necessidades de troca do solvente.

1.7 – Extração

A extração com solvente consiste na separação de um componente de uma mistura, ou de um princípio ativo, por meio de um solvente. Esta operação é muito empregada para separação de compostos orgânicos de soluções ou suspensões aquosas.

Numa extração, todos os componentes solúveis em água tais como: sais de ácidos minerais e alguns orgânicos, bases alcalinas, álcoois metílico e etílico, etc, permanecem na fase aquosa, passando para o solvente o composto que pode ser um hidrocarboneto, um haleto de áquila ou uma substância cuja estrutura não tem condições de fazer associação molecular ou ponte de hidrogênio.

A maioria das extrações ocorrem à pressão atmosférica, pois seu efeito é desprezível na extração, com poucas exceções. Alguns fatores podem afetar o rendimento e a seletividade da operação no processo de extração : a temperatura, o pH e o tempo de residência.

Temperaturas elevadas podem ser usadas para manter a viscosidade baixa e com isso

minimizar a resistência à transferência de massa, também pode ser usada como variável para alterar a seletividade.

O pH é ajustado para aumentar o coeficiente de distribuição e minimizar a degradação do produto, por exemplo nas bio-extrações: extração da penicilina). O pH é justificado por considerações de ordem cinética na extração de metais. O pH é ajustado também nas extrações que há dissociação das moléculas orgânicas, exemplo: separação de cresóis.

Tempo de residência é utilizado em processos de separação de metais, extração de formaldeído de corrente aquosa chamados: extração reativa e também em processos que envolvem componentes de baixa estabilidade como: antibióticos e vitaminas.

1.8 – Equipamentos para a Extração Líquido-Líquido

Segundo Bertevello (2001), a extração com duas fases aquosas oferece certas vantagens para o processamento em larga escala. Algumas delas são: o elevado rendimento, a faixa de trabalho próxima do equilíbrio, a fácil ampliação de escala e o processo contínuo. Com isso, o interesse na aplicação de sistemas de duas fases aquosas deixou de se restringir à biologia celular para concentrar-se na análise dos fundamentos da separação de fases e da partição de proteínas, na redução dos custos do processamento, no aumento de seletividade da extração, na pesquisa de novos componentes formadores das fases, especialmente para substituir a dextrana, que é um componente de elevado custo, e na operação em múltiplos estágios (Coimbra,1995).

O equipamento de extração líquido-líquido deve colocar as duas fases líquidas em contato íntimo, criar gotas da fase dispersa, com um alto grau de turbulência, com o objetivo de fornecer área interfacial para altas taxas transferência de massa, e separar os líquidos ao final da extração.

Navarro (2007), cita Bertevello (2001), que afirma em seus estudos que, a extração com sistemas de duas fases aquosas, assim como sistemas orgânicos oferecem certas vantagens para o processamento em larga escala. Algumas delas são:

- a) Facilidade no aumento da escala;
- b) Rápida transferência de massa;

- c) Equilíbrio alcançado com recurso a baixas energias na forma de mistura mecânica e possibilidade de operação em contínuo;
- d) Possibilidade de operação à temperatura ambiente;

Sendo:

- e) Mais econômico que outros processos de separação.

As operações envolvendo sistemas bifásicos tanto aquosos quanto orgânicos são de um modo geral, facilmente executadas em qualquer escala técnica.

Industrialmente, apresentam aplicabilidade os seguintes equipamentos de extração: misturadores/decantadores, extratores centrífugos, colunas não-agitadas (spray-empacotadas, pratos perfurados) e colunas agitadas.

A adequabilidade de uma coluna de discos rotativos perfurados no processo de desacidificação do óleo de farelo arroz bruto pré-tratado, garantindo tanto um bom contato entre as fases, como o tempo necessário para sua separação na zona de decantação do equipamento. (Rodrigues, 2004)

Navarro (2007) afirma que, para o desenvolvimento de equipamentos de extração líquido-líquido, deve-se considerar:

- ✓ O sistema de trabalho: solvente a ser usado, grau de pureza do refinado, condições de escoamento dos líquidos, entre outros;
- ✓ Dados de equilíbrio: são imprescindíveis, deverão estar disponíveis na temperatura de trabalho;
- ✓ Dados de transferência de massa.

Durante o processo de extração vários fenômenos acontecem no interior do extrator, alguns dos quais prejudicam a transferência de massa. Os mais conhecidos são definidos abaixo:

- ✓ *Hold up* é a fração retida de fase dispersa, que é a razão do volume da fase dispersa pelo volume útil total do equipamento;

✓ *Inundação*: quando as condições de operação na coluna fazem com que sejam impossíveis as correntes escoarem em contracorrente. Nesta situação, as correntes entram e saem da coluna numa mesma extremidade;

✓ *Backmixing* (mistura axial): é o retorno axial da fase dispersa que escoar em sentido oposto ao esperado. Ele faz com que o gradiente de concentração, que é a força motriz da transferência de massa na coluna diminua, prejudicando a taxa de transferência de massa e a eficiência da separação.

✓ *Backflow*: é o retorno axial da fase contínua. Ocorre quando a fase contínua é carregada na direção oposta à esperada.

Por sua vez, Hanson (1971), comenta que existem vários extratores que podem ser classificados de acordo com os princípios gerais de operação e construção. Diversos autores dividiram os extratores em duas categorias, de acordo com o tipo de contato entre as fases em:

✓ *Sistemas de contato e separação de fases em estágios (descontínuos)*: estes sistemas são formados por uma série de estágios compostos por tanques misturadores/decantadores, onde a solução e o solvente são misturados até serem atingidas as concentrações de equilíbrio em ambas as fases. Após isso, deixa-se decantar a fase mais densa e, então, faz-se a separação das fases antes delas passarem ao próximo estágio. Nestes equipamentos, obtêm-se altas eficiências de separação em cada estágio. A desvantagem é o grande espaço físico que ocupam;

✓ *Sistemas de contato diferencial (contínuos)*: nos sistemas diferenciais, os líquidos escoam continuamente em contracorrente, sem misturadores ou decantadores intermediários, sendo que estes são geralmente colunas verticais. O escoamento em contra corrente ocorre em função da diferença de densidade entre as fases. A fase mais densa é alimentada no topo e flui de maneira descendente no interior da coluna e a fase menos densa é alimentada na base e flui em direção ao topo da coluna. As colunas de contato diferencial são equipamentos mais compactos e ocupam um menor espaço físico que os misturadores/decantadores.

Esta categoria ainda pode ser subdividida de acordo com a maneira de se promover a mistura das fases, em:

✓ *Colunas sem agitação mecânica e separação pela gravidade*, como coluna de pratos perfurados fixos, coluna tipo Spray e colunas recheadas. Nestes equipamentos, a forma de

promover o contato entre as fases e, portanto, a transferência de massa é a ação da força gravitacional devido à diferença de densidade entre as fases. São os mais simples extratores diferenciais usados na extração líquido-líquido. Apresentam baixo custo de instalação e manutenção e ocupam reduzido espaço físico. A principal desvantagem é a baixa eficiência na separação;

✓ Colunas com agitação mecânica e separação pela gravidade, como coluna de discos rotativos (RDC), coluna de fluxo pulsado, colunas de pratos pulsados, coluna “Oldshue-Rushton”, coluna “Sheibel” e coluna “Kuhni”. Nestes extratores além da força da gravidade, tem-se a ação da agitação causada mecanicamente que pode ser empregada através de pulsações ou sistemas rotativos. Nas colunas agitadas mecanicamente por meio de sistemas rotativos a força da gravidade atua em conjunto com a energia introduzida por estes sistemas de rotação, que podem ser discos rígidos ou perfurados, pás, turbinas, etc. O grau de dispersão e, portanto o grau de transferência de massa, é bastante elevado em comparação aos equipamentos sem agitação mecânica;

✓ Contactores centrífugos, que utilizam a força centrífuga como força motriz para a transferência de massa. São de desenvolvimento mais recente e possuem alta eficiência de separação e ocupam pouco espaço físico. A desvantagem é o seu alto custo de implantação. São exemplos o extrator Podbielniak, Luwesta e de laval.

A classificação dos equipamentos, ainda segundo Hanson (1971) está descrita na Tabela 1.1

Tabela 1.1 – Classificação de extração. (Hanson, 1971).

Tipo de Agitação	Contato com Separação de Fases	Contato Contínuo
Sem agitação		Coluna Spray Coluna de chicanas Colunas recheadas Colunas de pratos perfurados
Agitado por rotação	Misturador/decantador simples Misturador/decantador com bomba Centrífuga de estágio individual	Coluna Sheibel Coluna Oldshue-Rushton Colunas de discos rotativos Coluna misturadora multi-estágios
Agitado por pulsação	Misturador/decantador com pulsação	Coluna recheada com pulsação Colunas de fluxo pulsado Coluna de pratos pulsados

1.8.1 – Seleção do Modo de Operação

Os extratores podem genericamente ser operados em corrente cruzada ou em contracorrente. (Trindade et al 2004)

Operação em Corrente Cruzada - O modo de corrente cruzada é principalmente usado

em operações descontínuas (*batch*). Os extratores *batch* têm sido tradicionalmente usados em processos de baixa capacidade que envolve multi-produtos, tais como os existentes nas indústrias farmacêutica e agro-química. Para operações de lavagem e neutralização que requerem poucos andares, a operação em corrente cruzada é particularmente prática e econômica, oferecendo grande flexibilidade. O equipamento de extração é usualmente um tanque agitado que simultaneamente também pode ser usado para a etapa reacional. Nesses tanques, o solvente é adicionado à corrente de alimentação, o conteúdo é misturado, deixa-se decantar e por fim é separado. Um andar de extração simples é usado quando a extração é relativamente simples e pode ser conseguida sem grande quantidade de solvente. Se for necessário mais do que um estágio, são efetuadas várias lavagens com solvente fresco.

Operação em Contracorrente - Para operar com grandes volumes é mais eficiente utilizar colunas ou misturadores/decantadores em contracorrente. A operação em contracorrente mantém o gradiente de concentrações ("*drivingforce*" da extração) e assim permite desempenhos ótimos.

As equações que descrevem a transferência de massa em contracorrente tornam-se mais complexas com o aumento do número de pratos. Pode ser demonstrado que para um estágio n , a concentração de refinado (X_R) será dada pela seguinte expressão:

$$X_R = X_F \times \frac{\frac{K_p S}{F} - 1}{\left(\frac{K_p S}{F}\right)^{n+1} - 1} \quad (1.1)$$

Onde:

X_F = a concentração de soluto na alimentação (base mássica)

S = a quantidade de solvente (massa)

F = a quantidade de alimentação (massa)

K_p = o coeficiente de partição (equilíbrio)

O K_p pode ser definido como o quociente das concentrações mássicas de soluto no extrato (Y_E) e no refinado (X_R). A quantidade mínima de solvente necessária para obter qualquer concentração de refinado X_R , pode ser determinada através da equação anterior, por um processo

de cálculo interativo.

O termo adimensional ($K_p S/F$), incluído na equação anterior, é denominado *fator de extração* (E) e é um importante parâmetro no dimensionamento dos processos de extração.

Para um dado número de pratos na coluna, quanto maior for o valor do fator E, maior será a redução na concentração de soluto existente na corrente de alimentação e, portanto mais fácil será a extração. Sistemas com valores de E inferiores a 1,3 em geral não são aplicáveis industrialmente.

1.8.2 – Sistema Contínuo

A maioria dos processos de extração de partículas biológicas tem sido realizada de modo descontínuo. Recentemente, a utilização de processos contínuos tem ganhado um grande impulso, uma vez que o processamento contínuo apresenta inúmeras vantagens (BOLAND, 1990):

- ✓ Redução do tempo de processamento: os processamentos de fases aquosas ou orgânicas atualmente são muito rápidos. A mistura e o equilíbrio das fases ocorrem em alguns minutos quando se utilizam equipamentos adequados. Assim, a utilização do processo contínuo permite processar rapidamente grandes quantidades de material, com instalações reduzidas em relação à quantidade de material que está sendo processada, resultando numa economia de capital e energia;

- ✓ Automação do processo, o que significa baixa mão de obra a ser empregada;

- ✓ Obtenção de produtos mais homogêneos: a combinação entre processo contínuo e automação mantém o processamento mais constante, com poucas variações e maior uniformidade ao longo da corrida;

- ✓ Maior rendimento de produtos: devido à rapidez do processamento, as perdas de materiais hábeis são minimizadas;

- ✓ Possibilidade de reciclagem dos componentes constituintes das fases.

As colunas de campânulas pulsantes são um exemplo de equipamento utilizado no processo contínuo para extração líquido-líquido. Constam de um casco no interior do qual há

campânulas de peneira de malha de aço, pela qual desce o líquido pesado e sobe o líquido leve, que é alimentado pela base da coluna, e as campânulas apresentam um movimento regular pulsante (um pulso por segundo). A finalidade da pulsação é beneficiar a transferência de massa, em razão do aumento do coeficiente e do pequeno tamanho das gotículas produzidas, o que acarreta a formação de grande área interfacial por unidade de massa de líquido dispersa.

1.9 – Transferência de Massa

O transporte de um constituinte de uma região de maior concentração para outra de menor concentração é chamado de "transferência de massa", assim quando um sistema contém dois ou mais componentes cujas concentrações variam de ponto a ponto no sistema, há uma tendência natural à massa ser transferida, minimizando as diferenças de concentração no sistema, já que de acordo com a segunda Lei da Termodinâmica, sistemas que não estão em equilíbrio, tendem a alcançar o equilíbrio com o tempo.

A transferência de massa entre duas fases líquidas é função do comportamento dos líquidos que atravessam o extrator e da taxa local de transferência de massa, que depende da resistência do filme líquido interfacial.

O estudo da transferência de massa visa principalmente avaliar o quanto o sistema se aproxima do equilíbrio. Com este estudo, pode-se definir um limite ideal de operação para o extrator.

Em equipamentos de extração líquido-líquido, em contracorrente, a transferência de massa ocorre numa dispersão de gotas que fluem pela gravidade através da fase líquida contínua, sendo o contactor de discos rotativos um exemplo destes equipamentos. É de fundamental importância no estudo de um processo de extração líquido-líquido ou de um extrator em particular, a avaliação da transferência de massa deste equipamento.

A mudança de concentração numa gota, numa dada parte da coluna, é dependente da diferença de densidades, do coeficiente de transferência de massa, da área interfacial e do tempo de contato, sendo que todas essas variáveis dependem do diâmetro das gotas. Segundo Hanson (1968), a transferência de massa ocorre entre a fase contínua e as gotas.

Em sistemas líquido-líquido, o aumento da agitação, inicialmente causa um aumento da

área interfacial (através da diminuição no tamanho das gotas) e assim, aumentando a taxa de transferência de massa. Porém, isso não ocorre indefinidamente. Primeiramente, há um limite para o aumento da área interfacial que pode ser obtida. Em segundo lugar, abaixo de certo tamanho de gotas, estas começam a se comportar como esferas rígidas sem circulação interna e a transferência de massa ocorre pelo lento processo de difusão molecular. Em terceiro lugar, após certo ponto, o aumento na agitação pode começar a suprimir a interação gota-gota, reduzindo a mistura na fase dispersa e também a taxa de transferência de massa. Há, portanto um grau ótimo de agitação que fornece a taxa de transferência de massa máxima (Bertevello, 2001).

Segundo Hanson (1968), a coalescência das gotas da fase dispersa numa fase contínua é fundamental para ocorrer a separação das fases. Em geral, quanto menor o tamanho das gotas, mais lenta a coalescência. Quanto menores forem as gotas, maior será a tendência da solução emulsificar.

Em colunas de discos perfurados rotativos, o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado por:

$$N = K_{da} (C^* - C)V \quad (1.2)$$

Onde:

N = fluxo de óleo para a fase dispersa

K_{da} = coeficiente global de transferência

C^* = concentração de ácido oléico na interface de equilíbrio com a fase contínua

C = concentração de ácido oléico na fase dispersa

V = volume da fase contínua

Considerando-se que as duas fases são imiscíveis, que a quantidade de soluto transferida entre as fases é pequena, que o coeficiente de partição para o óleo é independente de sua concentração e que o coeficiente de transferência se mantém constante ao longo da coluna, a Equação 1.2 pode ser reescrita como:

$$N = K_{da} \Delta C_{lm} V \quad (1.3)$$

Onde:

ΔC_{lm} = média logarítmica da diferença de concentrações entre a interface e a fase dispersa.

O balanço material global do soluto na coluna origina:

$$Q(C_{ent} - C_{sai}) = K_{da} \Delta C_{lm} V \quad (1.4)$$

Onde:

C_{ent} = concentração de ácido oléico na corrente de entrada da fase dispersa

C_{sai} = concentração de ácido oléico na saída da fase dispersa

Reorganizando a expressão, obtém-se a expressão abaixo:

$$K_{da} = \frac{Q}{V} \times \ln \left(C_{ent} - K \frac{C_{fc}}{C_{sai}} - K C_{fc} \right) \quad (1.5)$$

Onde:

K = o coeficiente de partição do soluto

Sabe-se que existem dois aspectos distintos sobre a eficiência de extração a serem considerados: o primeiro costuma diferenciar o comportamento real do ideal; o segundo interpreta a eficiência em termos de mecanismos de transporte de massa. Baseado nestes aspectos, várias definições de eficiência têm sido propostas.

O desempenho de um contador de discos rotativos com saia perfurada foi estudado por Kawase (1990) em escala piloto. Os dados obtidos para este equipamento foram examinados usando a correlação proposta para uma coluna de discos rotativos. Foram realizados estudos sobre a eficiência de extração, na qual as concentrações das fases no topo e no fundo da coluna foram medidas. O cálculo da eficiência de extração neste equipamento foi realizado usando a seguinte relação, baseada nas concentrações da fase do soluto.

$$E_K = \frac{C_f - C_r}{C_f} \times 100 \quad (1.6)$$

Onde:

C_f = fração mássica de soluto na alimentação

C_r = fração mássica de soluto no refinado

Esta definição representa um índice de recuperação do soluto.

1.10– Cálculo para o Coeficiente de Partição

Segundo Bertevello (2001), o valor de K depende de diversos fatores, o desenvolvimento de um modelo para predizê-la torna-se específico para um tipo de sistema ou substância. Existem vários trabalhos para o desenvolvimento de equações que possam prever o valor de K , mas que são específicas.

Podem existir, na partição de substâncias, cinco fatores diferentes que podem atuar separadamente (predominância de um fator em relação aos outros) ou em conjunto de acordo com o tipo de substância e do sistema de fases. São eles:

- ✓ Tamanho da molécula;
- ✓ Potencial eletroquímico;
- ✓ Afinidade hidrofóbica;
- ✓ Afinidade bioespecífica;
- ✓ Fator de conformação.

Esses fatores podem ser agrupados na seguinte equação:

$$\ln K = \ln K^0 + \ln K_{eletro} + \ln K_{bioesp} + \ln K_{tam} + \ln K_{conf} \quad (1.7)$$

Onde:

K_{eletro} = fator eletroquímico

K_{hidrof} = fator de afinidade hidrofóbica

K_{bioesp} = fator de afinidade bioespecífica

K_{tam} = fator do tamanho

K_{conf} = fator de conformação

K^0 = outros fatores que podem causar influência em K

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado nos laboratórios do Centro Universitário da FEI – Fundação Educacional Inaciana Pe.Saboia de Medeiros. Foi utilizado OFA degomado fornecido pela empresa Igorvel apresentando porcentagem de ácido graxo livre de 12,5%, e os demais solventes e reagentes de grau analítico utilizados, foram fornecidos pela empresa Para Análises - Materiais para Laboratório LTDA. O método de obtenção deste índice de acidez será posteriormente descrito.

2.1 – Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos apresentam os seguintes teores de pureza:

- 95% em volume no Etanol;
- 99,5% em volume no: Isopropanol, Propanol, Metanol, Éter etílico.

Materiais utilizados: Tubos Falcon, Agitador tipo Vórtex, Bureta, Erlenmeyer.

2.2 – Método Analítico

2.2.1 – Preparo de Amostras

As amostras foram preparadas com OFA, filtrado em diatomita, à temperatura ambiente. Para os ensaios, as amostras foram preparadas conforme ilustra o fluxograma 2.1.

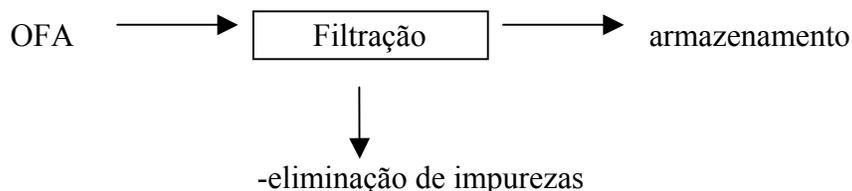


Figura 2.1- Fluxograma do Preparo de Amostras do OFA

2.2.2 – Preparo das Soluções Solventes

As soluções solventes para extração dos ácidos graxos foram preparadas imediatamente antes de cada ensaio. A proporção de álcool e de água para cada um destes solventes está descrita na tabela 2.1.

Solventes: Etanol 1, Metanol 1, Isopropanol 1, Propanol 1 Etanol 2, Metanol 2, Isopropanol 2, Propanol 2, Etanol 3, Metanol 3, Isopropanol 3, Propanol 3, Etanol 4, Metanol 4, Isopropanol 4, Propanol 4.

Solução para titulação: éter + álcool na proporção 2:1, solução de 0,1N de NaOH, e fenolfetaleína.

Tabela 2.1 – Soluções

Reagente	Solvente	Proporções	
		Reagente	água
	Metanol 1	100%	0%
	Metanol 2	95%	5%
Metanol	Metanol 3	88%	12%
	Metanol 4	80%	20%
	Etanol 1	100%	0%
Etanol	Etanol 2	95%	5%
	Etanol 3	88%	12%
	Etanol 4	80%	20%
	Isopropanol 1	100%	0%
Isopropanol	Isopropanol 2	95%	5%
	Isopropanol 3	88%	12%
	Isopropanol 4	80%	20%
	Propanol 1	100%	0%
Propanol	Propanol 2	95%	5%
	Propanol 3	88%	12%
	Propanol 4	80%	20%

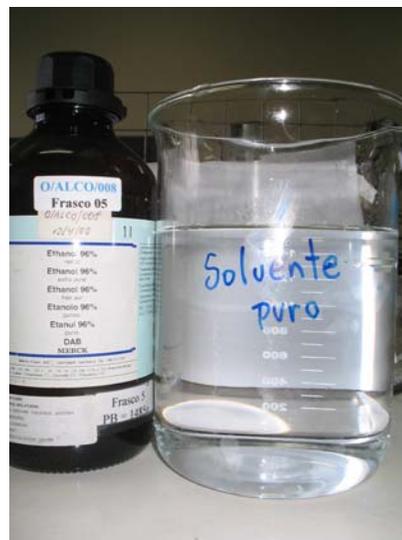
Cada solvente já nas proporções (álcool + água) será denominado de acordo com a Tabela 2.1 sendo correspondentes cada um a um solvente.

2.3 – Extração em Descontínuo

Nas Figuras 2.2 (a) e (b) observamos o OFA e um dos solventes identificados para utilização durante a realização dos trabalhos. O experimento se inicia com a adição 5ml de OFA e 5ml de solvente nos tubos Falcon graduados de 15ml. Cada um dos tubos Falcon com OFA + solvente, conforme ilustra a Figura 2.4, é chamado de sistema .



Figura 2.2(a) – OFA



(b) - Solvente

Estes sistemas foram numerados para definir a seqüência de agitação e o solvente em cada tubo. Pode-se observar na Figura 2.3 que o OFA é a fase pesada e o solvente a fase leve.



Figura 2.3 – OFA+solvente

Os sistemas foram agitados durante 30 segundos com 1200 rpm em vórtex. Durante a agitação o OFA e o solvente entram em contato no interior do Tubo Falcon, onde ocorre a transferência de soluto entre as fases, depois os sistemas permaneceram em repouso até decantação total, separando-se as duas fases. Este procedimento pode ser visto nas Figuras 2.4 (a) e (b).

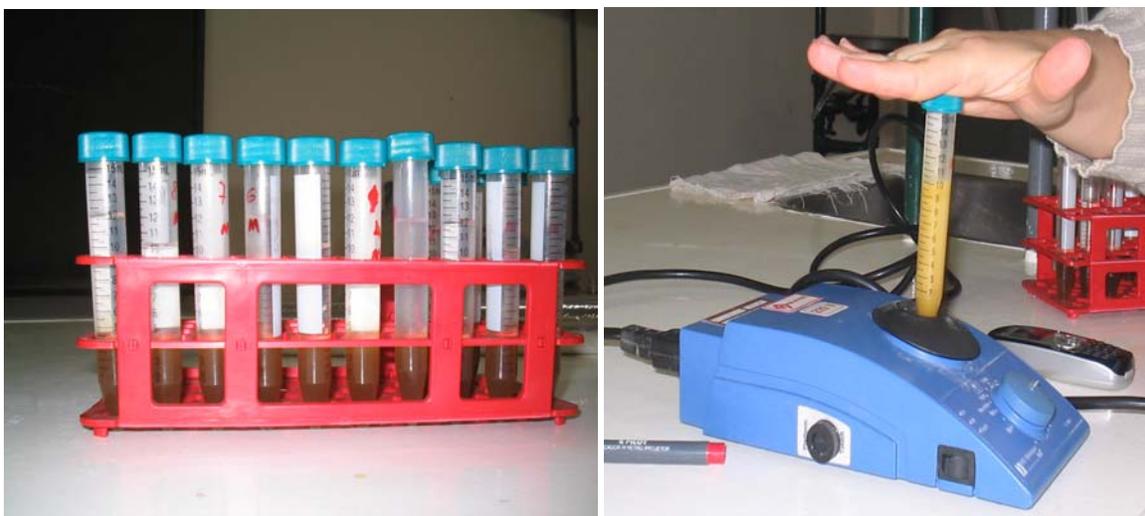


Figura 2.4 (a) – Sistema (OFA+Solvente) (b) – Vórtex

As fases analisadas após a decantação são: extrato que é constituído principalmente por solvente mais soluto extraído, e a fase refinada que é constituída pelo OFA mais soluto não extraído, pode-se observar este fenômeno na figura 2.5.



Figura 2.5 – OFA+(Solvente+soluto)

Foram retiradas alíquotas das fases leve e pesada, com o auxílio de uma pipeta, para análise dos ácidos graxos livres no solvente (extraídos do OFA) e a presença de ácidos graxos no OFA.

Conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, foram seguidos os procedimentos para encontrar o teor de acidez das amostras.

2.4 – Metodologia de Cálculo

2.4.1 – Análises Bromatológicas

As determinações feitas em análises bromatológicas de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de propriedades físicas ou químicas dos mesmos e não as percentagens dos seus constituintes. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados.

Os métodos de cromatografia em fase gasosa são hoje aplicados para conhecimento da composição dos ácidos graxos destes compostos.

Neste estudo serão utilizadas as análises de óleos e gorduras por meio do método chamado bromatologia, que significa a ciência que tem por objetivo o estudo dos alimentos em geral e especialmente de suas alterações e falsificações.

2.4.2– Métodos de Análise da Acidez

Utilizando as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, que trata dos métodos químicos e físicos para análise de alimentos calcula-se a acidez do óleo.

São determinados o índice de: iodo, saponificação, Bellier, Reichert-Meissl e Polenske e as constantes físicas como o ponto de fusão, o índice de refração.

Materiais e Métodos

O teor de ácidos graxos livres de um óleo bruto é um bom indicador da qualidade do óleo e permite o acompanhamento da reação de rancificação, pois à medida que a rancificação progride, aumenta o índice de acidez.

A acidez pode ser expressa de várias maneiras: o número de mg de NaOH necessário para neutralizar 1,0g de óleo, o volume (ml) de solução de NaOH 0,1N usado para neutralizar os ácidos graxos presentes em 100g de óleo, a percentagem de ácidos graxos livres.

A titulação dos ácidos graxos livres presentes na amostra é feita com solução padrão de NaOH, e fenolftaleína como indicador.

O procedimento consiste em: pesar em um Erlenmeyer de 125 ml 3,0 g de óleo de farelo de arroz a ser analisado, adicionar 30 ml de uma solução de éter etílico e álcool (1:1), agitar até que todo o óleo se dissolva. Adicionar 2 gotas do indicador fenolftaleína e titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até o surgimento de uma coloração rósea, conforme ilustra a Figura 2.6.



Figura 2.6 - Titulação

Os cálculos abaixo e suas relações apresentam os resultados que serão obtidos após o método de titulação.

Índice de Acidez

$$\frac{V \times f \times 5,61}{P} = \text{índice de acidez}$$

(2.1)

Acidez em Solução Normal

$$\frac{V \times f \times 10}{P} = \text{acidez em solução normal por cento } \frac{v}{p} \quad (2.2)$$

Acidez em Ácido Oléico

$$\frac{V \times f \times 100 \times 0,0282}{P} = \text{ácido oléico por cento } \frac{P}{p} \quad (2.3)$$

Onde:

V = volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P = massa em gramas da amostra

Esta última representação, acidez em ácido oléico, será a utilizada nesta pesquisa.

Segundo estas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz o OFA utilizado foi submetido ao método de bromatologia e apresentou um índice de acidez inicial correspondente a 12,5% de ácido graxo livre (%AGL).

2.4.3 – Coeficiente de Partição

O coeficiente de partição K de uma determinada espécie química é definido como sendo a razão entre as concentrações que se estabelecem nas condições de equilíbrio de uma substância química, quando dissolvida em sistema constituído por uma fase orgânica e uma fase aquosa, e está associado à mudança de energia livre provocada pela substância sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema.

O K é uma grandeza que representa a relação de concentração da substância de interesse na fase superior e inferior depois de atingido o equilíbrio:

$$K = \frac{C_T}{C_F} \quad (2.4)$$

Onde:

C_T é a concentração da substância de interesse na fase superior no equilíbrio

C_F é a concentração da substância de interesse na fase inferior do equilíbrio

O K é uma variável que mede a eficiência do processo de separação da substância de interesse, pois mostra a sua distribuição nas fases aquosas. Pode ser calculado tanto para a substância de interesse, quanto para os contaminantes ou ácidos graxos presentes na amostra, podendo-se comparar esses valores (ALBERTSSON, 1986).

A massa molar da substância a ser separada também influencia em K , pois quanto maior for a molécula, maior será a área de contato que interage com os componentes do sistema, esse fator é muito importante quando se deseja separar duas substância com massas molares muito diferentes (JOHANSON,1994; ALBERTSSON, 1986 e YANG et al, 1994).

Em sistemas próximos ao ponto crítico, o soluto apresenta uma partição igual entre as duas fases, portanto o valor de K é igual a 1. Com o aumento da concentração dos componentes, o K será maior ou menor que 1 dependendo do tipo de soluto.

2.5- % Remoção de Ácido Graxo Livre no Óleo

No presente trabalho é calculado o percentual de remoção ácido graxo livre no OFA após o processo de extração líquido-líquido, para verificar qual a porcentagem de ácido graxo livre foi extraída pelo solvente. Os resultados experimentais obtidos são empregados na seguinte equação:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\%AGL_i - \%AGL_f}{\%AGL_i} \times 100 \quad (2.5)$$

Onde:

$\%AGL_i$ = percentual de ácido graxo livre no óleo inicial;

$\%AGL_f$ = percentual de ácido graxo livre no óleo final.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Nos capítulos anteriores, foram abordados a teoria envolvida no processo estudado, os materiais e métodos usados no trabalho e os cálculos realizados.

Este capítulo apresentará os resultados obtidos nos experimentos das extrações líquido-líquido realizados e as tendências observadas no comportamento dos sistemas.

Nos ensaios de extração em descontínuo, avalia-se: o percentual de AGL no OFA e no solvente e a razão dos Coeficientes de Partição do OFA/solvente indicando quais as melhores condições e o melhor solvente para este sistema.

Para uma melhor análise dos resultados observados nos sistemas estudados, estes foram divididos nos seguintes itens:

3.1 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Metanol

3.2 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Etanol

3.3 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Isopropanol

3.4 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Propanol

3.5 – Comparação dos **k** na desacidificação do OFA entre todos os solventes testados

3.1 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Metanol

Os ensaios de desacidificação forneceram o volume em ml de solução de NaOH gasto na titulação (V) , massa em gramas amostra (P) que substituídos na equação do item 2.5.2 fornecem os percentuais de ácidos graxos livres (%AGL) no OFA e no solvente como mostra a tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados dos experimentos para o sistema Metanol

Sistemas		Proporção OFA/Solvente	Metanol			OFA		
			P(g)	V(ml)	%AGL	P(g)	V(ml)	%AGL
1	Metanol 1	1\1	1.5	3.3	6.10	2.4	5.1	5.89
2		1\1,5	2	3.5	4.85	3	4.5	4.16
3		1\2	2	3.2	4.43	3	4.2	3.88
4	Metanol 2	1\1	2	5	6.93	2.7	5.2	5.34
5		1\1,5	2	4.2	5.82	3	4.5	4.16
6		1\2	2	4.3	5.96	3	3.7	3.42
7	Metanol 3	1\1	2	6.2	8.59	2.8	4	3.96
8		1\1,5	2	5.6	7.76	3	3.7	3.42
9		1\2	2	5.1	7.07	3	3	2.77
10	Metanol 4	1\1	2	6.6	9.15	2.9	2.5	2.39
11		1\1,5	2	6.6	9.15	3	2.5	2.31
12		1\2	2	6.2	8.59	3	2	1.85

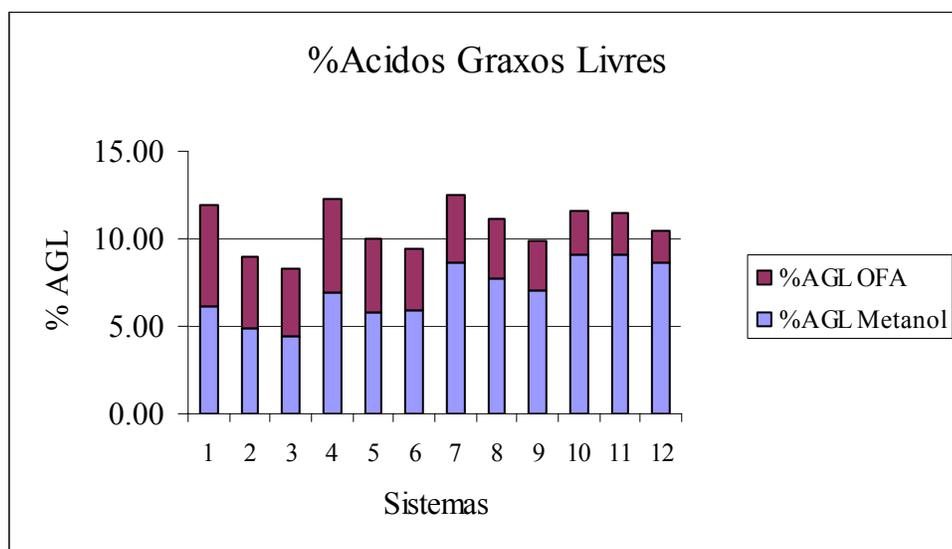


Figura 3.1 – % AGL no sistema Metanol

Pode-se observar na Figura 3.1 que o valor do %AGL no OFA vai decrescendo enquanto no Metanol vai crescendo, correlacionados com a quantidade de água contida nos sistemas.

3.2 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Etanol

Os ensaios de desacidificação forneceram o volume em ml de solução de NaOH gasto na titulação (V) , massa em gramas amostra (P) que substituídos na equação do item 2.5.2 fornecem os percentuais de ácidos graxos livres (%AGL) no OFA e no solvente como mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados dos experimentos no sistema Etanol

Sistemas		Proporção OFA/Solvente	Etanol			OFA		
			P(g)	V(ml)	%AGL	P(g)	V(ml)	%AGL
1	Etanol 1	1\1	2.7	7.3	7.49	2.5	5	5.54
2		1\1,5	3	7	6.47	3	4.6	4.25
3		1\2	2.6	6.8	7.25	3	3.8	3.51
4	Etanol 2	1\1	2.7	8.8	9.03	2.6	3.6	3.84
5		1\1,5	2	6.2	8.59	3	3.7	3.42
6		1\2	2.5	7	7.76	3	3	2.77
7	Etanol 3	1\1	2	7.2	9.98	2.8	2	1.98
8		1\1,5	2	6.8	9.42	3	2.3	2.12
9		1\2	2	7.5	10.39	3	1.8	1.66
10	Etanol 4	1\1	2	8.5	11.78	2.7	0.9	0.92
11		1\1,5	2	8	11.09	3	0.8	0.74
12		1\2	2	8.6	11.92	3	0.9	0.83

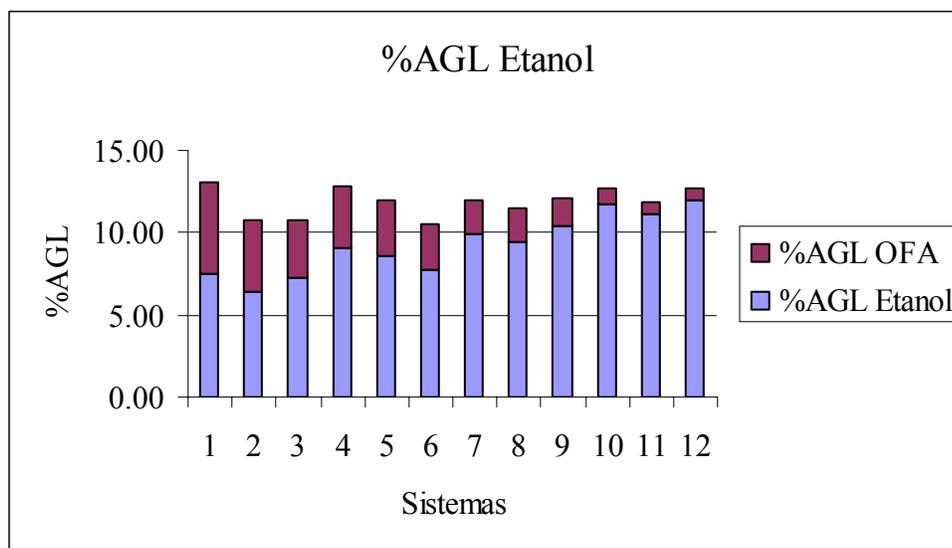


Figura 3.2 – % AGL no sistema Etanol

A partir dos resultados experimentais obtidos, traçou-se o gráfico conforme Figura 3.2. Pode-se observar na Figura 3.2 que o valor do %AGL no OFA vai decrescendo enquanto que no Etanol vai crescendo, correlacionados com a quantidade de água contida nos sistemas.

3.3 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Isopropanol

Os ensaios de desacidificação forneceram o volume em ml de solução de NaOH gasto na titulação (V) , massa em gramas amostra (P) que substituídos na equação do item 2.5.2 fornecem os percentuais de ácidos graxos livres (%AGL) no OFA e no solvente como mostra a tabela 3.3.

Tabela 3.3– Resultados dos experimentos o sistema Isopropanol

sistemas		Proporção OFA/Solvente	Isopropanol			OFA		
			P(g)	V(ml)	%AGL	P(g)	V(ml)	%AGL
1	Isopropanol 1	1\1						
2		1\1,5						
3		1\2						
4	Isopropanol 2	1\1	1.5	3.4	6.28	2.2	3.8	4.79
5		1\1,5	1.4	3.2	6.33	3	4	3.70
6		1\2	1.4	2.8	5.54	3	3.9	3.60
7	Isopropanol 3	1\1						
8		1\1,5	2.3	5.8	6.99	3	4	3.70
9		1\2	1.5	3	5.54	3	3.8	3.51
10	Isopropanol 4	1\1	2.2	6.1	7.68	2.4	3.5	4.04
11		1\1,5	2.4	6.6	7.62	3	3.6	3.33
12		1\2	2.7	6.5	6.67	3	3.2	2.96

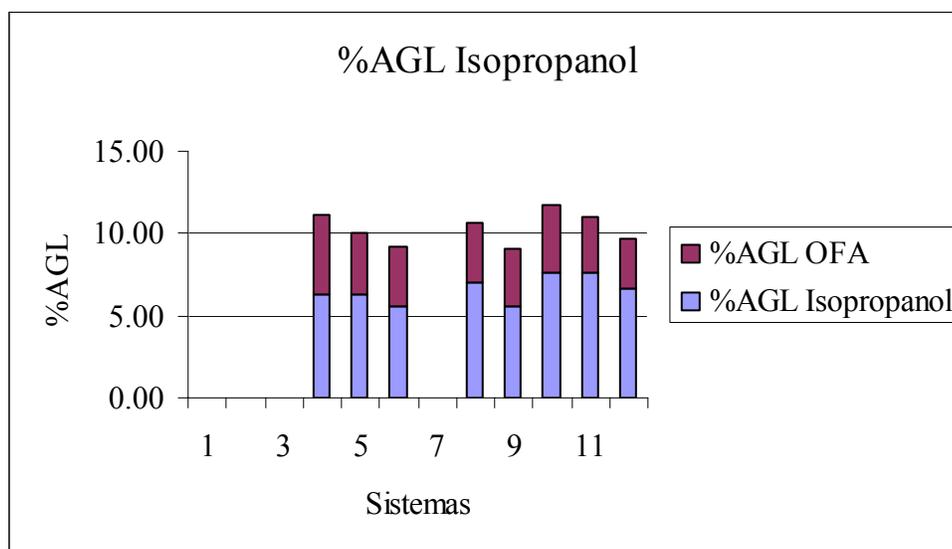


Figura 3.3 – % AGL utilizando o sistema Isopropanol

A partir dos resultados experimentais obtidos, traçou-se o gráfico conforme Figura 3.3. Pode-se observar na Figura 3.3 que o valor do %AGL no OFA vai decrescendo enquanto que no Isopropanol vai crescendo, correlacionados com a quantidade de água contida nos sistemas.

3.4 – Desacidificação do OFA utilizando como solvente Propanol

Os ensaios de desacidificação forneceram o volume em ml de solução de NaOH gasto na titulação (V) , massa em gramas amostra (P) que substituídos na equação do item 2.5.2 fornecem os percentuais de ácidos graxos livres (%AGL) no OFA e no solvente como mostra a tabela 3.4.

Tabela 3.4– Resultados dos experimentos para o sistema Propanol

sistemas		Proporção OFA/Solvente	Propanol			OFA		
			P(g)	V(ml)	%AGL	P(g)	V(ml)	%AGL
1	Propanol 1	1\1						
2		1\1,5						
3		1\2						
4	Propanol 2	1\1	2.2	6.2	7.81	2	4.5	6.24
5		1\1,5	1.1	3.9	9.83	3	4.3	3.97
6		1\2	1.5	2.4	4.43	3	3.6	3.33
7	Propanol 3	1\1	1.7	7.3	11.90	2.5	4.3	4.77
8		1\1,5	2.2	4.6	5.79	3	4.7	4.34
9		1\2	2	5.5	7.62	3	3.5	3.23
10	Propanol 4	1\1	2	6.3	8.73	2.6	3.8	4.05
11		1\1,5	2.9	7.8	7.45	3	3.9	3.60
12		1\2	2.7	5.4	5.54	3	3.5	3.23

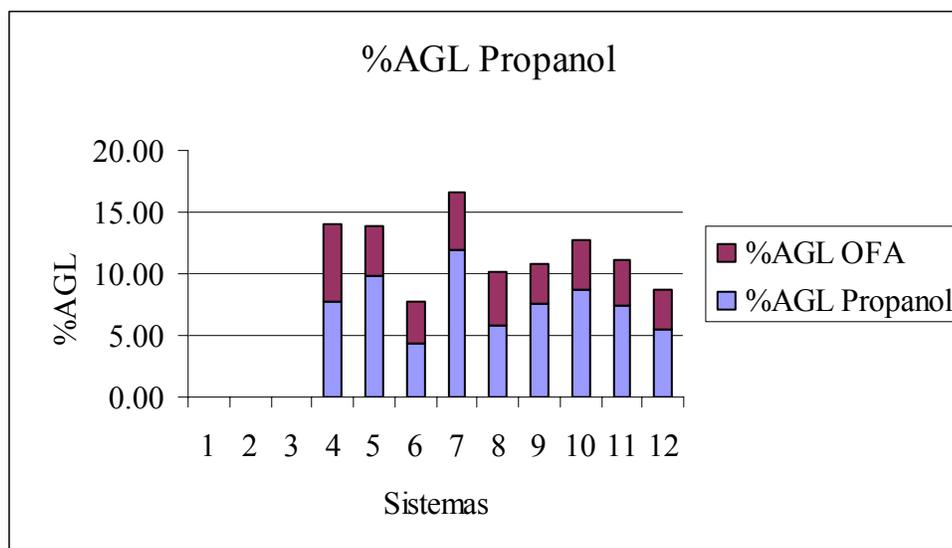


Figura 3.4 – % AGL utilizando o sistema Propanol

A partir dos resultados experimentais obtidos, traçou-se o gráfico conforme Figura 3.4. Pode-se observar na Figura 3.4 que o valor do %AGL no OFA vai decrescendo enquanto que no Propanol vai crescendo, correlacionados com a quantidade de água contida nos sistemas.

3.5 – Comparação dos k na desacidificação do OFA entre todos os solventes testados

Os ensaios de desacidificação forneceram os %AGL. O k na Tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos da razão do %AGL no OFA pelo %AGL retirado do OFA no solvente.

Tabela 3.5 – Coeficiente de partição k

Coeficiente de partição k					
Proporção		OFA/Solvente			
	OFA/Solvente	Metanol	Etanol	Isopropanol	Propanol
Solvente 1	1\1	0.97	0.74		
	1\1,5	0.86	0.66		
	1\2	0.88	0.48		0.80
Solvente 2	1\1	0.77	0.42	0.76	0.40
	1\1,5	0.71	0.40	0.58	0.75
	1\2	0.57	0.36	0.65	0.40
Solvente 3	1\1	0.46	0.20		0.75
	1\1,5	0.44	0.23	0.53	0.42
	1\2	0.39	0.16	0.63	0.46
Solvente 4	1\1	0.26	0.08	0.53	0.48
	1\1,5	0.25	0.07	0.44	0.58
	1\2	0.22	0.07	0.44	0.44

Na Tabela 3.5 observamos que para todos os solventes testados os valores do k vão decrescendo do solvente 1 até o solvente 4.

Pode-se verificar que nos sistemas com Etanol e Metanol o valor do k é sempre decrescente, no Metanol o menor valor de k é igual à 0,22, e no Etanol o k chega à 0,07. Nos sistema do Isopropanol e do Propanol , os valores de k variam até atingirem o valor mínimo igual à 0,44 para ambos os solventes.

Contudo, através da análise dos resultados obtidos da extração líquido-líquido, pode-se observar que nos solventes, com exceção do Propanol, o k vai decrescendo com o aumento quantidade de água no solvente, porém é no Etanol que observa-se os menores valores de k indicando maior extração dos AGL.

Na extração líquido-líquido, o que se deseja é que, os coeficientes das duas fases analisadas tenham uma ordem de grandeza bem distinta entre si, ou seja, quanto maior é a extração dos AGL menor é o valor de k.

Portanto, como os menores valores do k são atingidos com o Etanol 4, o que implica numa maior extração do ácido graxo do OFA, pode-se afirmar que entre os álcoois testados, o Etanol 4 é o melhor deles.

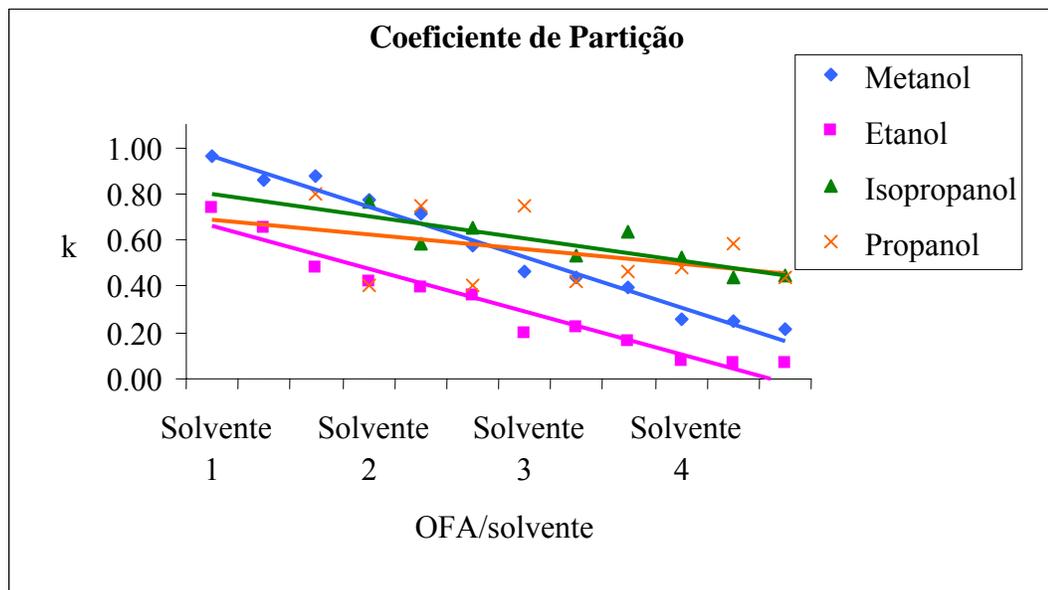


Figura 3.5 – Coeficiente de Partição

Verifica-se a comparação das retas médias e de suas tendências na Figura 3.5. As retas correspondentes ao Metanol e ao Etanol são as que apresentam maior variação nos valores de K , enquanto que o Isopropanol e o Propanol tem uma variação bem menor do K .

Pode-se observar também, que a variação na proporção de água não é significativa para o Isopropanol e para o Propanol, pois estes apresentam uma pequena variação no valor de K , mas em relação ao Metanol e Etanol quanto maior a proporção de água menor o valor de K .

Entre todos solventes estudados, observa-se na Figura 3.5 que a melhor condição foi obtida com o Etanol, que em relação ao Metanol, Isopropanol e Propanol apresenta os menores valores de K .

CONCLUSÃO

Pode-se verificar que no sistema com Etanol o %AGL atinge valores menores que 1%, no Metanol valor menor que 2% e no Isopropanol e Propanol valores próximos de 3%. O %AGL diminui no OFA e aumenta nos solventes conforme aumenta a quantidade de água nos solventes.

Nos sistemas com Etanol e Metanol o valor do K é sempre decrescente, o Metanol decresce até um K de 0,22, e no Etanol o K chega à 0,07. No sistema do Isopropanol e do Propanol, os valores de K variam até atingirem o valor mínimo do K igual à 0,44 para ambos os solventes.

Contudo, através da análise dos resultados obtidos da extração líquido-líquido, pode-se observar que a reação em todos os solventes o K vai decrescendo, porém é no Etanol que observa-se os menores valores de K indicando maior extração dos AGL.

Tendo-se em vista o estudo feito para determinação do coeficiente de partição K no sistema bifásico aquoso OFA/Solvente, o que foi exposto e discutido, parece-nos lógico concluir que: o sistema OFA /Etanol, nas condições testadas foi o que apresentou a melhor separação dos ácidos graxos, tendo os menores valores de K; Nas condições testadas o solvente Etanol 4, foi o que apresentou a melhor separação dos ácidos graxos, tendo K igual a 0,07; Em ordem decrescente os solventes com melhor eficiência são: Etanol, Metanol, Isopropanol, Propanol.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A desacidificação do OFA com o Etanol mostrou-se viável tecnicamente com a remoção mais eficiente de AGL no OFA. A possibilidade de estudar o comportamento de outros solventes neste sistema, bem como aprofundar os conhecimentos das variáveis envolvidas na partição deste sistema no processo contínuo e sua utilização em larga escala também é uma possibilidade a ser estudada.

A utilização de outros tipos de sistemas e agitação para a eliminação dos ácidos graxos livres como a utilização de métodos cromatográficos na identificação do mesmo.

Um estudo econômico do processo, avaliando que a matéria-prima do OFA, o farelo de arroz é abundante e pouco aproveitado em nosso país. A questão produção de Alimento x produção de Combustível é um tema que merece atenção para o futuro, levando-se em consideração a crescente demanda por alimento e a maior preocupação com combustíveis alternativos por exemplo o álcool, devido ao grande aumento de preço do barril de petróleo no mundo.

Estudo da extração do γ -orizanol que é classificado como inibidor da oxidação, além das múltiplas ações que são benéficas a saúde.

Bibliografia

ALBERTSSON, P.A. – *Partition of cell Particles and Macromolecules* – Ed John Wiley – 3ª Edição (1986).

AMATO, GILBERTO WAGECK – *Farelo do arroz : uma nova visão*, disponível em www.irga.rs.gov.br – acesso em janeiro/2006.

ARUMUGHAN, C.; SKHARIYA, R.; ARORA, R. – *Rice Bran Oil: An Untapped Health Food* – International New on Fats, Oils and Related Materials, 15 (2004) 706-708.

BAILEY, A.E. – *Aceites y Grasas Industriales* – Ed Reverté – 1979 – 741p.

BARBER, DR. SALVADOR – *El Salvador de arroz, Una Materia Prima Subutilizada*, ONUDI, Viena, 1987.

BELTER, P.A.; CUSSLER, E.L.; HU, W.S. – *Bioseparations- Downstream Processing for Biotechnology* – Wiley Interscience Publication – 1988 – 368p.

BERTEVELLO, L.C.; MIQUELIM, J. – *Estudos da Influência da Concentração dos Componentes do Sistema no Coeficiente de Partição entre Duas Fases Aquosas*; In: III Congresso Brasileiro de Engenharia Química em iniciação científica, Belo Horizonte – volume único (1999) 347 p.

BERTEVELLO, L.C. – *Estudo do Processo de recuperação e Separação de Bromelina Utilizando Sistema de Duas Fases Aquosas em Micro-Coluna de Extração*; Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001. Tese (Doutorado)

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. – *Introdução à Química de Alimentos* – 2ª Edição (1989) 231p.

BOLAND, J.M. – *Extraction of Proteins from Animal Tissue Using Multiphase Aqueous Systems* – *Bioseparation*, 1 (1990) 293-304p.

BORZANI, V. – *Engenharia Bioquímica* – 3 (1975) 300p.

CALIFORNIA RICE OIL – disponível em www.californiariceoil.com – acesso em maio/2006.

Bibliografia

- CAMIL – disponível em www.camil.com.br – acesso em abril /2008.
- CANTRELL, R.– *Arroz: Por quê é tão essencial para segurança e estabilidade global* – Perspectivas Econômicas do Dep.EUA, v.7,n.2,(2002)22-25p.
- CEPEA – disponível em www.cepea.esalq.usp.br – acesso em maio /2006.
- DANIELSKI, L.; ZETZL, C.; HENSE, H.; BRUNNER, G. – *A Process Line for the Production of Refined Rice Oil from Rice Bran* – The Journal of Supercritical Fluids, 34 (2005) 133-141p.
- DECKERE, E.A.M. e KORVER, O. - *Minor Constituents of Rice Bran Oil as Functional Foods* – Nutrition Reviews, 54(1996) 120S-126Sp.
- DUNFORD, N.T.; TEEL,J.A.; KING, J.W. – *Acontinuous Countercurrent Supercritical Fluid Deacidification Process for Phytosterol Ester Fortification in Rice Bran Oil* – Food Research International, 36 (2003) 175-181p.
- FENNEMA, O.R. – *Food Chemistry* – 3º Edição (1996) 1069p.
- GRAF, E. – *Antioxidante potencial of ferulic acid* .– Journal Free Radical Biol.Med.13,(1992) 435-448.
- GEANKOPLIS,C.J. – *Transport Process and Unit Operations* – 3º Edição (1993) 921p.
- GODBER,J.S.,MARTIN,D.,SHIN,T.S. – *Quality Parameters Important in Rice Bran for Human Consumption* – Louisiana Agriculture, Baton Rouge, v.36,n.3, (1993) 9-12p.
- GOMES, A.C.M. – *Bromatologia: Estudo e Análise dos Alimentos, de Acordo com a Respectiva Legislação Brasileira* – 2º Edição (1938) 410p.
- HAMM, W. – *Liquid-Liquid Extraction in the Food Industry* – (1983) 593-597p.
- HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. – *Extraction of Rice Bran Oil Using Aqueous Media* – Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75 (2000) 348-352.
- HANSON, C. – *Recent Research in Solvent Extraction* – Chemical Engineering, 9 (1968) 135-142p.

Bibliografia

HANSON, C – *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction* – Pergamon Press (1971) 348p.

HUSTED, H.; KRONER, K.H.; KULA, M.R. – *Application of phase partitioning in the biotechnology* – Orlando, Academic Press, (1985).

INFOARROZ – Informativo Mensal do Mercado Mundial de Arroz – disponível em www.arroz.agr.br – acesso em maio/2006

IRGA – disponível em www.irga.rs.gov.br – acesso em abril/2008

JOHANSSON, G. – *Partitioning procedures and techniques: cells, organelles and, membranes*. *Methods in Enzymology*, 228 (1994) 42-63p.

JOSAPAR – disponível em www.josapar.com.br – acesso em maio/2006

KAHLON, T.S.; SMITH, G.E. – *Rice Bran: A Health Promoting Ingredient* – *Cereal Foods World*, 49 (2004) 188-192.

KALE, V.; KATIKANENI, S.P.R.; CHERYAN, M. – *Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology* – *JAOCs – Journal of the American Oil Chemists Society*, 76 (1999) 6-13.

KANNO, H.U.R., KANEDA, – *T.Antioxidative effect of gamma-oryzanol on thermal oxidation of oils*. – *Journal Japanese Food Science Technol*, 32,n.3(1985)170-173.

KAWASE, Y. – *Dispersed-phase Holdup and Mass Transfer in a Rotating Disc Contactor with Perforated Skirts* – *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 48 (1990) 247-260p.

KIM, H.J.; LEE, S.B.; PARK, K.A.; HONG, I.K. – *Characterization of Extraction and separation of Rice Bran Oil Rich in EFA Using SFE Process* – *Separation Purification Technology*, 15 (1999) 1-8.

LAKKAKULA, N.R.; LIMA, M.; WALKER, T. – *Rice Bran Stabilization and Rice Bran Oil Extraction Using Ohmic Heating* – *Bioresource Technology*, 92 (2004) 157-161.

LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. – *Handbook of Solvent Extraction* – (1982) 980p.

Bibliografia

LUH, B.S. - *Rice: Production and Utilization* – (1979) 923p.

MARTINENGGHI, G.B. – *Tecnologia Chimica Industriale Degli, Oli Grassi E Derivate* – Editore Ulrico Hoepli Milano, (1963) 1130p.

MONNERAT, S.M. – *Desacidificação de Óleos Vegetais através da Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio* – Campinas (SP): Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1994. Dissertação de Mestrado.

MONSOOR, M.A.; PROCTOR, A.; HOWARD, L.R. – *Aqueous Extraction Composition and Functional Properties of Rice Bran Emulsion* - JAOCS – Journal of the American Oil Chemists Society, 80 (2003).

NAKAYAMA, S.; MANABE, A.; SUZUKI, J.; SAKAMOTO, K.; INAGAKE, T.- *Comparative Effects of Two Forms of Gamma-Oryzanol in Different Sterol Compositions on Hyperlipidemia Induced by Cholesterol* – Japan J. Pharmacol, 44 (1987) 135-143p.

NAVARRO, F.M.S. – *Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz através do Processo de Extração Líquido-Líquido: Estudo do Emprego de Solventes* – Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química (2007). Dissertação Doutorado.

OHLWEILER, O.A. – *Química Analítica Quantitativa* – 2º Edição (vol 1) 365p.

PIRES, V.T. – *Implantação do Controle Estatístico de Processos em uma Empresa de Manufatura de Óleo de Arroz* – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2000). Dissertação Mestrado.

QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. – *Novel Tocotrienols of Rice Bran Modulate Cardiovascular Disease Risk Parameters of Hypercholesterolemic Humans* – Nutritional Biochemistry, 8 (1997) 290-298p.

RAJAM, L.; KUMAR,D.R.S.; SUNDARESAN, A.; ARUMUGHAN, C. – *A Novel Process for Physically Refining Rice Bran Oil Through Simulations Degumming na Dewaxing* - JAOCS – Journal of the American Oil Chemists Society, 82(2005) 213-220.

REBOCHO, D.D.E. – *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos* – Normas analíticas do Instituto Adolf Lutz – 3º Edição (1985) 245-266.

Bibliografia

RODRIGUES, C.E.C. – *Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido* – Campinas (SP): Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004. Tese Doutorado.

ROGERS, E.J.; NICOLOSI, S.M.; CARPENTER, D.R.; McCLELLAND, C.A.; ROMANCZY, L.J.Jr – *Identification and Quantitation of Gamma-Oryzanol Componentes and Simultaneous Assesment of Tocols in Rice Bran Oil* - Journal of the American Oil Chemists Society, 70 (1993) 301-307p.

RONG, N.; AUSMAN, L.M.; NICOLOSI, R.J. – *Oryzanol Decreases Cholesterol Absorption and Aortic Fatty Streaks in Hamsters* – Lipids, 32 (1997) 303-309p.

SARTORELLO, M.C. – *Estudo do Processo de extração de Bromelina em Sistema descontínuo utilizando água, polietileno glicol e polissacarídeo da goma do cajueiro*; Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Tese (Mestrado)

SCAVARIELLO, E.M.S. e BARRERA-ARELLANO, D. – *γ -Oryzanol: un Importante Componente del Aceite de Salvado de Arroz* – Arch. Latinoamericanos de Nutricion, 48 (1998) 7-12p.

SHREVE, R.N. – *Industrias de Processos Químicos* – Tradução de Horacio Macedo, (1997) 414-425.

SISSON, L. E.; - *Fenômenos de Transporte* – Editora Guanabara (1998) 765p.

SUGANO, M. e TSUJI, E. – *Rice Bran Oil and Cholesterol Metabolism* – VIIth Asian Conference Nutrition: Lipid Symposium Proceedings Supplement in the Journal of Nutrition, 127 (1997) 521S-524Sp.

TRINDADE, T.; PALMEIRA, V.; SILVA, J.M.; ANASTÁCIO, P. – *Extração Líquido-Líquido* – Modelação e Simulação de Unidades Processuais, (2004) 1-14p.

THOMOPOULOS, C. – *Méthode de Desacidification des Huiles par Solvant Sélectif* – Revue Française des Corps Gras, 18 (1971) 143-150p.

THORTON, J. D. – *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction* – Oxford Science Publications (1992) 603p.

Bibliografia

TREYBAL, R.E. – *Mass – Transfer Operations* – 3 Edição (1981) 784p.

YANG, W.Y., LIN, C.D., CHU, I.LEE, C.J. – *Extraction of cephalosporin C from whole broth and separation of desacetyl cephalosporin C by aqueous two-phase partition* – *Biotechnology and Bioengineering*, 43 (1994) 439-445p.

ZULLAIKAH, S.; LAI,C.C.; VALI, S.R.; JU, Y.H. – *A Two-Step Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil* – *Bioresource Technology*, 96, 1889-1896.