



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PLANEJAMENTO E PROJETOS

FLAVIA FREIRE SILVA
NATÁLIA SOARES SANTOS
RENAN SCHMUTZ JULIANO

AVALIAÇÃO DA DEGOMAGEM E DO BRANQUEAMENTO NO REFINO DE ÓLEO
DE ARROZ

RIO GRANDE – RS

2018

FLAVIA FREIRE SILVA
NATÁLIA SOARES SANTOS
RENAN SCHMUTZ JULIANO

AVALIAÇÃO DA DEGOMAGEM E DO BRANQUEAMENTO NO REFINO DE ÓLEO
DE ARROZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como parte dos requisitos para obtenção do grau de
bacharel em Engenharia de Alimentos pela
Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Orientador: Profº. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

RIO GRANDE – RS

2018

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz.....	10
Figura 2 – Estrutura química dos componentes majoritários do γ -orizanol.....	13
Figura 3 - Fluxograma do refino químico do óleo de arroz.....	15
Figura 4 - Representação dos métodos de operação de fluxo: (a) Escoamento convencional, e (b) Escoamento tangencial.....	18
Figura 5 - Mecanismo da degomagem utilizando membrana.....	20
Figura 6 - Representação do aparato utilizado para ultrafiltração.....	23
Figura 7 - Aparato utilizado para ultrafiltração em laboratório.....	23
Figura 8 - Fluxo de permeado a 7 bar - (A) 1:1 v/v; (B) 1:3 v/v.....	35
Figura 9 - Fluxo de permeado a 10 bar - (A) 1:1 v/v; (B) 1:3 v/v.....	36
Figura 10 - Resultados de remoção de fósforo.....	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Caracterização dos óleos brutos da indústria e extraído no laboratório.	28
Tabela 2 - Caracterização dos óleos bruto (industrial), degomado e neutralizado obtidos pelo refino químico	29
Tabela 3 - Resultados dos óleos branqueados pelo refino químico realizado à 95°C .	31
Tabela 4 - Resultados dos óleos branqueados no refino químico à 110°C	32
Tabela 5 - Resultados dos óleos branqueados no refino físico à 95°C	33
Tabela 6 - Resultados dos óleos branqueados no refino físico à 110°C	34
Tabela 7 - Caracterização do óleo degomado por ultrafiltração.....	39

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS E METAS	9
2.1. Objetivos.....	9
2.1.1 Objetivo geral.....	9
2.1.2 Objetivos Específicos.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 Arroz.....	10
3.2 Extração	10
3.3 Óleo de Arroz.....	12
3.3.1 Compostos não glicéridos.....	12
3.3.2 γ -orizanol	12
3.3.3 Fosfolipídios.....	13
3.3.4 Ácidos graxos livres	13
3.3.5 Pigmentos.....	13
3.3.6 Peróxidos.....	13
3.3.7 Ceras.....	14
3.3.8 Aldeídos e cetonas	14
3.3.9 Tocoferóis e vitaminas	14
3.4 Refino de óleos vegetais.....	14
3.4.1 Refino químico.....	15
3.4.2 Refino físico	16
3.4.2.1 Separação por membranas.....	17
3.4.2.1.1 Ultrafiltração.....	18
3.4.2.1.1.1 Degomagem por ultrafiltração	19
3.5 Qualidade do óleo de arroz.....	21
4 METODOLOGIA E ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....	22
4.1 Material.....	22
4.2 Métodos.....	22
4.2.1 Extração de óleo de farelo de arroz	22

4.2.2 Refino do óleo de arroz.....	22
4.2.2.1 Degomagem por hidratação e centrifugação.....	22
4.2.2.2 Degomagem por ultrafiltração.....	22
4.2.2.2.1 Preparo da membrana.....	23
4.2.2.4 Neutralização.....	24
4.2.2.6 Branqueamento.....	25
4.2.3 Caracterização dos óleos.....	25
4.2.3.1 Índice de Acidez (IA).....	25
4.2.3.2 Índice de Iodo (II).....	25
4.2.3.3 Índice de Saponificação (IS).....	26
4.2.3.4 Índice de Peróxido (IP).....	26
4.2.3.5 Teor de Carotenoides.....	26
4.2.3.6 Teor de Clorofilas.....	27
4.2.3.7 Teor de γ -oryzanol.....	27
4.3 Análise estatística.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1 Resultado da extração do óleo de arroz.....	28
5.2 Resultados do refino químico do óleo de arroz.....	29
5.3 Resultados do refino físico do óleo de arroz.....	32
5.3.1 Resultados do refino físico utilizando a degomagem por hidratação.....	32
5.4 Resultados do refino físico do óleo de arroz por ultrafiltração.....	34
5.4.1 Fluxo de permeado da degomagem.....	34
5.4.2. Remoção de fósforo pela degomagem por ultrafiltração.....	37
5.4.3. Resultados do branqueamento no refino físico utilizando ultrafiltração.....	39
6. CONCLUSÃO.....	40
7 REFERENCIAS.....	41

RESUMO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais fontes de carboidratos e um dos alimentos básicos da dieta mundial. No Brasil, seus principais produtores são os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso, sendo o primeiro responsável por 2/3 da produção do cereal. Com o beneficiamento do grão, é gerado farelo como subproduto, o qual apresenta entre 12 e 18% de lipídios. O farelo é utilizado para a extração do óleo de arroz, alimento que possui importância nutricional devido à presença de alguns compostos relevantes em sua composição, como o ácido graxo linoleico ($\omega 6$), que é essencial para o corpo humano, tocoferóis e o γ -orizanol. Porém, para sua aceitação e consumo, o óleo necessita passar por um processo de refino, o qual visa a remoção de substâncias não glicéridicas extraídas da matéria-prima oleaginosa. Estas substâncias precisam ser removidas visto que afetam diversas características do óleo de arroz, como a cor, estabilidade, aroma, sabor e turbidez. Como alternativa à degomagem química realizada na indústria, novos estudos vêm se destacando para a realização desta etapa do refino de forma física, como, por exemplo, através do processo de ultrafiltração. Isto porque a utilização de membranas na degomagem permite separar o óleo bruto em duas frações, sendo o permeado uma fração rica em triacilgliceróis e o retentado rico em fosfolipídios, pigmentos, alguns ácidos graxos livres e outras impurezas. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi obter um óleo de arroz com elevado teor de γ -orizanol e com boa qualidade oxidativa. Para isso, foi realizada a extração do óleo de arroz bem como o estudo do seu refino, avaliando-se diferentes técnicas para a realização da degomagem física e estudando a etapa de branqueamento. Para o estudo do refino foi utilizado óleo de arroz bruto cedido por uma empresa da região, no qual foi efetuada a degomagem por duas maneiras: hidratação (método utilizado atualmente pela indústria) e através da ultrafiltração, avaliando-se a pressão (7 e 10 bar) e a relação óleo/solvente (1:1 e 1:3, v/v). O óleo degomado por hidratação foi também neutralizado, porém o degomado por ultrafiltração não passou por esta etapa, visando-se assim preservar seus constituintes, como o γ -orizanol. Por fim, realizou-se o estudo do branqueamento dos óleos, avaliando-se as temperaturas de 95 e 110°C e variando-se a proporção de adsorvente (terra ativada), sendo estas 0,5, 1, 1,5, 2 e 5% (m/m). A qualidade dos óleos obtidos através dos diferentes refinamentos foi determinada através da realização de análises que indicam o teor de carotenoides, clorofilas e γ -orizanol, e os índices de iodo, saponificação e peróxidos. Como resultado, obtiveram-se índices de acidez elevados para os óleos brutos, acima do estabelecido pela legislação. A remoção de fósforo mais eficiente foi utilizando-se ultrafiltração na diluição 1:1 (v/v) a 7 bar. Entretanto utilizou-se o óleo obtido pela diluição 1:1 (v/v) a 10 bar para posterior tratamento, por não apresentar diferença significativa na remoção de fósforo mas um melhor fluxo de permeação. O teor de γ -orizanol no refino químico foi reduzido em 84% enquanto no refino físico com degomagem por ultrafiltração este valor diminuiu para 55%. Com relação ao branqueamento, tanto para o refino químico quanto para o físico, as melhores temperaturas e concentrações de adsorventes foram 110°C e 2% (m/m) respectivamente. Conclui-se que para a obtenção de um óleo de arroz com boas qualidades oxidativas pode ser necessário aplicar algum método de inativação enzimática no farelo para se obter um óleo bruto de baixa acidez, possibilitando realizar o refino físico do óleo sem a necessidade da etapa de neutralização.

PALAVRAS-CHAVE: Compostos bioativos. Qualidade oxidativa. Ultrafiltração.

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é uma das principais fontes de carboidratos e um dos alimentos básicos da dieta mundial, principalmente nos países asiáticos e no Brasil. Seu cultivo é realizado nos cinco continentes, e a China se destaca como a maior produtora mundial do cereal. No Brasil, a produção de arroz concentra-se principalmente na região Sul, no estado do Rio Grande do Sul, o qual é responsável por 2/3 da produção nacional (AGEITEC, 2010).

Como co-produto do beneficiamento de arroz tem-se o farelo, o qual apresenta diversos compostos que tem sido relatado como benéficos à saúde humana (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008). Entre os efeitos estão o auxílio no controle da glicose sanguínea, a redução dos lipídios séricos e da pressão arterial, e na prevenção e controle de doenças crônicas como as cardiovasculares e o diabetes.

O farelo de arroz pode apresentar entre 12 e 18% de lipídios, dependendo do cultivar e dos processos de extração empregados, o que o torna uma interessante fonte para obtenção de óleo vegetal. Por sua vez, o óleo de arroz apresenta grande importância nutricional devido à presença de alguns compostos relevantes em sua composição, como o ácido graxo linoleico ($\omega 6$), essencial para o corpo humano, tocoferóis e o γ -orizanol (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Todavia, o óleo bruto de arroz apresenta alguns compostos não glicéridos, que podem afetar sua estabilidade e por isso necessitam ser removidos (OETTERER; REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006). Para isso, o óleo passa por um processo de refino, o qual compreende as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e desodorização. Esses visam a remoção de substâncias que são capazes de afetar características do óleo, como a cor, estabilidade, aroma, sabor e turbidez (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Porém, durante as etapas do refino químico, ocorrem perdas de compostos importantes e que são diferenciais no óleo de arroz, como o γ -orizanol. Segundo Zhu et al. (2016), grande parte de componentes minoritários bioativos são perdidos durante a etapa de neutralização. Como exemplo, pode-se ter uma perda de até 90% do γ -orizanol durante o refino (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Nesse sentido, o refino físico de óleos vegetais vem sendo estudado por apresentar algumas vantagens quando comparado ao refino químico, como simplicidade do procedimento, menor impacto ambiental, menores perdas e geração de produtos de boa qualidade (CVENGROS, 1995). Porém, para obter-se um óleo

com boa qualidade oxidativa utilizando-se o refino físico, faz-se necessário algumas adaptações a fim de tornar possível a retirada dos compostos não glicérides.

A ultrafiltração é uma operação que pode ser utilizada para a degomagem de óleos vegetais visando assim a remoção de fosfolipídios (SCHUCK, 2004). Segundo Moura (2002), a aplicação de membranas na tecnologia de óleos e gorduras é capaz de otimizar o processo de produção. Pois essa retém ou deixa permear compostos desejados, permite a utilização de baixas temperaturas e gera menos águas residuais, o que acaba reduzindo gastos com energia e com o tratamento de efluentes. Assim, a ultrafiltração na etapa de degomagem passa a ser uma alternativa viável para a remoção da micela de fosfolipídios, que inclui também alguns pigmentos e metais. Além disso, pela diferença de massa molar, o γ -orizanol permanece junto aos triglicérides (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA, 1997).

Outra etapa importante para a realização do refino físico é o branqueamento, que tem por finalidade eliminar substâncias que conferem coloração aos óleos vegetais. Essas substâncias são capazes de promover a oxidação de lipídios, e por esse motivo devem ser removidas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Dessa forma, torna-se interessante um estudo do processo de refino, buscando tecnologias alternativas às tradicionais, a fim de preservar compostos bioativos e obter um óleo com boa qualidade oxidativa.

2. OBJETIVOS E METAS

2.1. Objetivos

2.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a extração e o refino do óleo de arroz, avaliando-se a possibilidade de realizar uma degomagem física e estudar a etapa de branqueamento, a fim de se obter um óleo de boa qualidade oxidativa mantendo os compostos bioativos.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a extração do óleo de farelo de arroz;
- Realizar a degomagem do óleo de arroz através da hidratação e centrifugação;
- Realizar a degomagem do óleo por ultrafiltração, estabelecendo os melhores parâmetros de pressão e diluição do óleo em hexano;
- Realizar a etapa de neutralização no óleo degomado com água;
- Avaliar a melhor temperatura de branqueamento (95 ou 110°C) dos óleos de arroz obtidos pela degomagem por hidratação (que foi posteriormente neutralizado) e por ultrafiltração;

- Avaliar a melhor concentração de adsorvente (terra ativada) a ser utilizada no processo (0,5; 1; 1,5; 2 ou 5%);
- Comparar os resultados dos refinamentos realizados através dos índices de qualidade, assim verificando o melhor procedimento estudado para o refino do óleo de arroz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

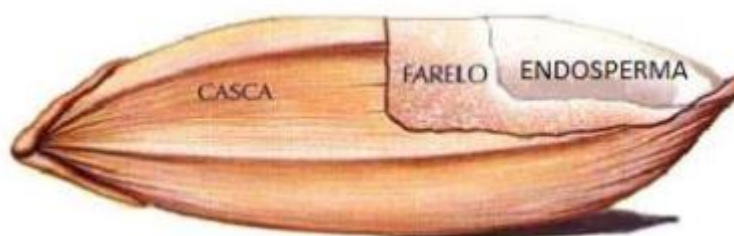
3.1 Arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) teve sua origem na Ásia e foi difundindo-se para os outros continentes, sendo hoje uma das principais fontes de carboidratos e um dos alimentos básicos da dieta mundial (MCLEAN et al., 2002). Além disso, esse alimento, por apresentar um custo acessível e constituir um hábito alimentar onipresente em todas as regiões, está em contínuo aperfeiçoamento pela indústria (AMATO, 2017).

Com relação a sua composição, apesar do baixo teor de proteínas, o arroz é um cereal com proteínas de alto valor biológico, sendo elas prolaminas, glutelinas, globulinas e albuminas, possuindo maior quantidade do aminoácido lisina quando comparado a outros cereais. Dessa forma, é o cereal que possui o balanço de aminoácidos mais completo (KOBELITZ, 2011). Além disso, o arroz apresenta um custo acessível e constitui hábito alimentar onipresente em todas as regiões, devido a isto seu processamento está em contínuo aperfeiçoamento pela indústria (AMATO, 2017).

O grão de arroz é composto por casca, endosperma, farelo e germe, como ilustrado na Figura 1. Após o beneficiamento do arroz, obtém-se o arroz branco polido e o farelo, que representa de 5 a 10% dos produtos. Este por sua vez apresenta um teor de lipídios que varia de 15 a 20%, justificando a sua utilização como matéria prima para a extração do óleo de arroz (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz



Fonte: Adaptado de Bedin (2018)

3.2 Extração

O óleo de arroz bruto é obtido a partir do farelo de arroz, sendo este parboilizado ou não. O método realizado para extração possui como principal

parâmetro o teor de óleo presente na semente oleaginosa, onde um teor de 20% a 25% é economicamente mais viável a extração direta com solvente, e caso apresente um teor superior a 25% é realizado um processo combinado de prensagem (para formação da torta) com aplicação do solvente (SNAPE; NAKAJIMA, 1996).

Para a extração, por um processo combinado, o grão é submetido inicialmente à uma pré-prensagem, gerando como subprodutos a torta e o óleo bruto. Posteriormente, a torta extrusada passa por uma extração com solvente, obtendo como subprodutos farelo e óleo bruto (COUTINHO, 2008).

A extração direta com solvente é realizada através da aplicação direta do mesmo ao farelo resultante da semente. A utilização do farelo para este método tem como finalidade aumentar a área de contato da semente com o solvente, extraindo a maior quantidade possível de óleo (COUTINHO, 2008). De acordo com Rodrigues (2004), Kao e Luh (1991) e Saunders (1986), o processo de extração por solvente consiste em três etapas, sendo elas:

- Limpeza por meio de peneiras e aspiração, onde são removidos materiais estranhos como casca, pedras, arroz quebrado, pequenas folhas, entre outros;
- Tratamento térmico para estabilizar o farelo, assim inativando as lipases presentes, podendo esse ser realizado através de um cozimento por extrusão;
- Extração sólido-líquido do óleo do farelo utilizando solvente.

Dentre os solventes que podem ser utilizados para a extração, o hexano é o mais utilizado por apresentar várias vantagens, sendo a principal delas o seu baixo ponto de ebulição, fato este que diminui a degradação do óleo. Por outro lado, as suas desvantagens são a alta inflamabilidade e o alto custo (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

Entretanto solventes mais polares, como é o caso do isopropanol vem sendo estudados. De acordo com Hu et al. (1996), o isopropanol possui melhores resultados para a extração do óleo bruto de arroz, e ainda, resulta em um óleo com quantidade similar de γ -orizanol e maior teor de vitamina E. Os autores ainda relataram que esses estudos vêm sendo realizados a fim de substituir o hexano como solvente no processo de extração, pois esse apresenta características que podem provocar incêndios, problemas ambientais devido ao seu descarte e problemas à saúde por sua toxicidade.

Ainda de acordo com Ramalho e Suarez (2013), o óleo que resulta do processo de extração por solvente é denominado como óleo bruto, sendo que este passa por etapas posteriores para melhorar suas características sensoriais e estabilidade oxidativa.

3.3 Óleo de Arroz

O óleo obtido a partir da extração do farelo de arroz, possui entre 90 e 96% de materiais saponificáveis e de 3 a 5% de insaponificáveis (ORTHOEFER, 1996). Os ácidos palmítico, linoleico e oleico destacam-se no conteúdo lipídico, e devido ao alto conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, o óleo de arroz é considerado saudável (SUGANO; TSUJI, 1997).

Estudos demonstram que o óleo de arroz tem a capacidade de contribuir com a redução dos níveis de colesterol no sangue e com a elevação dos níveis de colesterol bom, de forma a auxiliar na prevenção de doenças cardiovasculares. Esses efeitos são associados não somente à composição em ácidos graxos do óleo, mas também à matéria insaponificável presente, principalmente o γ -orizanol, tocotrienóis e esteróis, atuando de diferentes formas na redução do colesterol (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

3.3.1 Compostos não glicerídeos

Os fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos insolúveis, tocoferóis, lactonas, metilcetonas, carotenoides e clorofilas são alguns exemplos de compostos não glicerídeos. Estes compostos são encontrados nos óleos vegetais, com teores menores que 5% no óleo bruto e menores que 2% no óleo refinado (KAWAZOE, 2014).

3.3.2 γ -orizanol

O γ -orizanol é um antioxidante que está presente no óleo de arroz e ausente em outros óleos, aumentando a estabilidade do mesmo juntamente com os altos níveis de tocotrienóis, fitoesteróis e tocoferóis, os quais conferem ao óleo resistência à oxidação e deterioração (SCAVARIELLO, 1997). O γ -orizanol é constituído de uma mistura de ésteres de ácido ferúlico, sendo os mais importantes o ciclo artenil ferulato, o 24-metileno cicloartenil ferulato, o β -sitosteril ferulato e campesteril ferulato (PAUCAR-MENACHO et al., 2007). A figura 2 abaixo representa a estrutura química molecular dos principais componentes do γ -orizanol.

Figura 2 – Estrutura química dos componentes majoritários do γ -orizanol.

Estrutura Molecular	R	Nome do composto
		24-Methylen-cyclo-artanylferulate
		Cycloartenylferulate
		β -Sitosteranylferulate
		Campesteranylferulate

Fonte: LERMA-GARCIA et al. (2009) citado por STRIEDER (2018).

3.3.3 Fosfolipídios

Os fosfolipídios são gomas responsáveis por afetarem a viscosidade e a turbidez do óleo. A quantidade de fosfolipídios é um fator que interfere na escolha do tipo de refino a ser realizado em óleos comestíveis. A degomagem, etapa do processo de refino do óleo bruto de arroz, é responsável pela remoção de fosfolipídios e lipoproteínas, através da hidratação seguido de centrifugação (LUDTKE, 2016).

3.3.4 Ácidos graxos livres

A hidrólise de triacilgliceróis resulta na produção de ácidos graxos livres (AGL). Sendo que a quantidade destes está diretamente relacionada com o grau de deterioração do óleo, logo, quanto maior o teor de ácidos graxos livres, maior o estado de deterioração do óleo (MURGEL, 2010).

3.3.5 Pigmentos

Os pigmentos naturalmente presentes em óleo bruto (clorofilas e carotenos) juntamente com outros compostos tornam o óleo com características sensoriais indesejáveis. A remoção dos pigmentos do óleo é feita com a utilização de terras adsorventes, a qual ocorre na etapa de branqueamento (LUDTKE, 2016).

3.3.6 Peróxidos

Peróxidos são formados a partir da degradação dos triglicerídeos devido à oxidação do óleo, a qual é responsável pela redução da vida útil do produto. Para efetuar a medida do estado de oxidação inicial de um óleo, utiliza-se o índice de peróxido o que, em outras palavras, quantifica o estágio de degradação dos óleos. O índice de peróxido pode ser expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de uma amostra (CAMILO et al., 2010).

3.3.7 Ceras

O termo cera refere-se a um éster de ácido graxo de cadeia longa ligado a um álcool graxo de cadeia longa de alto ponto de fusão, que à baixas temperaturas se cristalizam (TRONI, 2013). A presença de ceras é um dos fatores que atribui uma maior turbidez ao óleo de arroz, quando comparado a outros óleos vegetais, além de mais viscosidade (GOPALA-KRISHNA, 1993). Segundo Orthofer (1996), o óleo de arroz contém entre 5,3 e 6,2% de ceras.

3.3.8 Aldeídos e cetonas

Aldeídos e cetonas são compostos de oxidação secundária que causam odor desagradável em óleos. Estes compostos são originados de radicais livres, devido à quebras de peróxidos e hidroperóxidos que ocorrem durante a oxidação de óleos (REDA; CARNEIRO, 2007). A desodorização é a etapa de refino químico do óleo que consiste na eliminação de aldeídos, cetonas, dentre outros compostos (LUDTKE, 2016).

3.3.9 Tocoferóis e vitaminas

Alguns dos fitoquímicos mais importantes presentes na matéria insaponificável do óleo de arroz são os tocoferóis e tocotrienóis (vitamina E), os quais apresentam atividade vitamínica e contribuem para o fato de que o óleo de arroz seja tão benéfico a saúde (PESTANA et al., 2008). Por apresentarem um efeito nutricional como fonte de vitamina E, os tocoferóis são muito importantes em óleos vegetais, além de contribuírem com o retardo da alteração oxidativa. Os tocoferóis apresentam a capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia, o que os confere atividade antioxidante (PAUCAR-MENACHO et al., 2007). Prevenção da arteriosclerose, tratamentos de úlceras do estresse, combate a doenças cefálicas, cervicais e à anemia, são alguns dos exemplos das diversas ações benéficas exercidas pelos tocoferóis (PESTANA et al., 2008).

3.4 Refino de óleos vegetais

O óleo obtido através dos processos de extração é considerado bruto podendo conter uma série de compostos não glicéridos, como, por exemplo ácidos graxos livres e fosfolípidios. Tais compostos comprometem a qualidade do óleo, como no caso dos fosfolípidios que são capazes de formar emulsões estáveis com a água e os tocoferóis que podem originar odor e sabores desagradáveis (RAMALHO; SUAREZ, 2013). Dessa forma, o refino de óleos é de grande importância para que se obtenha um óleo mais estável à oxidação e com características sensoriais desejáveis. Para se obter essas características, é necessário um processo para a remoção de compostos

não glicerídeos que interferem de forma negativa (GONZÁLEZ-TOVAR et al., 2005). Estes, são removidos do óleo ao longo do processo de refino que pode ser realizado de forma química ou física.

3.4.1 Refino químico

A maior parte do óleo de arroz comestível passa por um processo de refino químico (BRUSCATTO, 2008), o qual inclui como etapas principais a degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e a desodorização (MARTINS, 2006). A Figura 3 apresenta um fluxograma do processo do refino químico de óleos vegetais.

Figura 3 - Fluxograma do refino químico do óleo de arroz



Fonte: Modificado de Moretto e Fett (1998).

A etapa de degomagem é a primeira etapa do refino, e consiste na remoção de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. Para isso, água é adicionada ao óleo bruto e é fornecido calor para que ocorra um aquecimento por 20 a 30 min a uma temperatura aproximada de 70°C (RAMALHO; SUAREZ, 2013). A degomagem pode ser realizada utilizando-se ácido misturado à água (CASTEJON, 2010). Segundo Vieira et al. (2009), a degomagem tem como objetivo principal a hidratação dos fosfatídeos hidratáveis, para que se tornem insolúveis em materiais graxos. A micela contendo esses fosfatídeos são hidratadas e acabam formando duas fases, a fase hidrofílica e a fase hidrofóbica, podendo, assim, ser removida através de separação por centrifugação.

A segunda etapa do processo de refino de óleos é a neutralização. Esta etapa consiste na realização de uma reação entre os ácidos graxos livres, os quais são responsáveis pela acidez do óleo, com uma solução de hidróxido de sódio ou de carbonato de cálcio (MORETTO; FETT, 1998).

O procedimento que visa a remoção de pigmentos e compostos que geram oxidação, como ácidos graxos livres e peróxidos, é o branqueamento (GARCÍA-MORENO et al., 2014). Segundo Moretto e Fett (1998), os pigmentos mais encontrados em óleos são clorofilas e carotenoides. As variáveis do branqueamento que interferem nas interações entre o adsorvente e os adsorbatos são a temperatura, o tipo e a quantidade de adsorvente, o tempo de contato, a agitação e o vácuo, e são responsáveis pela eficiência da operação (POHNDORF; CADAVAL JR; PINTO, 2016). Ainda, essa operação remove compostos sulfurosos, decompõe os peróxidos e adsorve os aldeídos e cetonas resultantes da decomposição de peróxidos. Dessa forma, o objetivo do branqueamento é melhorar a cor, odor e sabor dos óleos (MARTINS, 2006).

A etapa seguinte é denominada deceramento, e é a operação na qual ocorre a retirada de álcoois monohidroxílicos de longa cadeia hidrocarbonada, chamados de ceras. Segundo Pinheiro et al. (2016), as ceras não são encontradas em quase todos os tipos de óleo e, quando presentes, são encontradas em pequenas quantidades. Dessa forma, não se faz necessária uma etapa exclusiva para sua remoção durante o refino. Porém, para óleos como o de arroz, girassol e de milho, o deceramento é necessário a fim de evitar que estes se tornem turvos. Para remoção, realiza-se um resfriamento para que aconteça a precipitação das ceras, e estas possam ser removidas por filtração ou centrifugação, de modo que o óleo resultante apresente um aspecto límpido e claro (PESTANA, 2007).

Finalmente, ocorre a desodorização, onde há a remoção de compostos que contribuem de forma negativa através da geração de odores desagradáveis. Ramalho e Suarez (2013) indicam que estes compostos são aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados e tocoferol. Segundo estes autores, a remoção destes compostos ocorre através de dessorção, onde o óleo passa de forma contracorrente com vapor d'água.

3.4.2 Refino físico

A principal diferença entre o refino químico e o refino físico está nas etapas de degomagem e neutralização. No refino físico não ocorre adição de ácidos durante a etapa de degomagem. No entanto, para tornar o refino químico em físico é necessário substituir a neutralização com álcalis por uma desacidificação de caráter diferente (MORETTO; FETT, 1998). A degomagem no processo físico, é realizada apenas através da adição de água ao óleo, de forma que os fosfatídeos resultantes possam ser utilizados para fins alimentícios. Ainda, como não é realizada a neutralização do óleo degomado, os compostos bioativos presentes no óleo do farelo de arroz são preservados (ZHU et al., 2016). Dessa forma, após a degomagem o processo segue o

mesmo fluxo do realizado por via química, partindo para as etapas de branqueamento, deceramento e desodorização.

O refino físico de óleos vegetais apresenta algumas vantagens em relação ao químico, pois o procedimento é mais simples, gera-se um menor impacto ambiental, perde-se menos óleo e são gerados produtos de boa qualidade (CVENGROS, 1995).

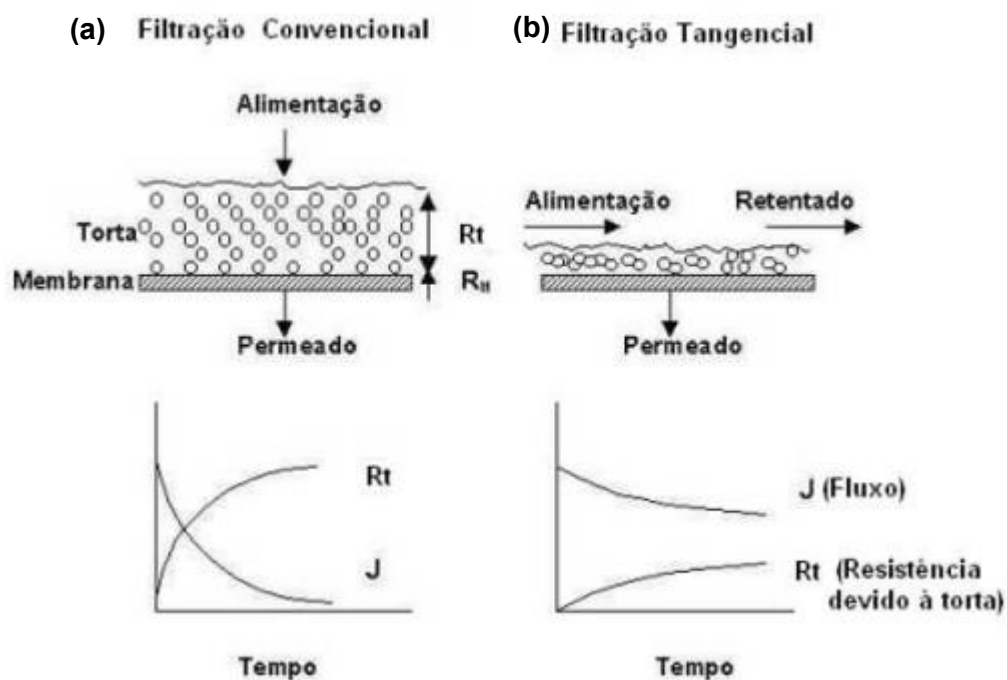
3.4.2.1 Separação por membranas

De um modo geral, a membrana é uma barreira que separa a matéria ou energia presente entre duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte dos componentes de misturas líquidas ou gasosas, movidas pela força motriz presente (MULDER, 1996). As membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, onde a escolha de utilização depende da interação, do contato entre a superfície da membrana e a solução a ser separada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 1995). Estas também podem ser sintéticas ou naturais dependendo de sua origem, orgânicas ou inorgânicas dependendo do material que as constituem, e simétricas ou assimétricas de acordo com sua estrutura (CHERYAN, 1986).

Os processos de separação por membranas competem diretamente com as técnicas clássicas de separação devido às vantagens da economia de energia, simplicidade de operação, seletividade, facilidade na mudança de escala e na separação de compostos orgânicos termolábeis. Sendo utilizados em diversos setores na indústria de alimentos, como na clarificação de sucos de frutas, vinhos, cervejas e concentração de leite, soro do queijo (HABERT; BORGES; NOBREGA, 1995).

O processo possui dois métodos de operação (Figura 4), sendo por escoamento tangencial (CFF), onde o permeado escoar em paralelo a superfície da membrana, evitando assim o acúmulo de materiais retidos (*fouling*) que reduz o fluxo do permeado, ou também por escoamento convencional (DEF), onde o permeado escoar perpendicularmente a superfície, gerando tal acúmulo de materiais retidos e reduzindo o fluxo de operação (PESSOA JR; KILIKIAN, 2005).

Figura 4 - Representação dos métodos de operação de fluxo: (a) Escoamento convencional, e (b) Escoamento tangencial.



Fonte: CHERYAN, 1998.

A indústria de alimentos tem visado os processos de separação por membranas, como osmose inversa (OI), microfiltração (MF) e de ultrafiltração (UF), que diferem entre si no tamanho dos poros existentes nas membranas, necessitando de diferentes faixas de pressão de operação do sistema (MATTA, 1999).

3.4.2.1.1 Ultrafiltração

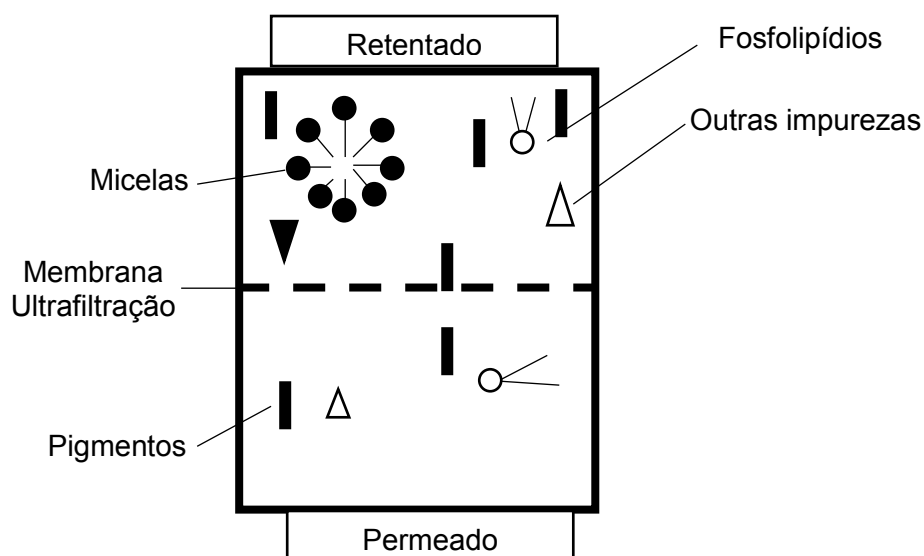
Ultrafiltração (UF) é uma operação de separação por membranas para purificar e fracionar soluções que contenham macromoléculas na faixa de 300 a 500.000 Da, pois suas membranas apresentam poros na faixa de 1 a 100 nm (CHERYAN, 1986; HABERT; BORGES; NOBREGA, 1995). De acordo com Habert, Borges e Nobrega (1995) ao se utilizar membranas de UF no processo industrial, é necessária uma força motriz maior em relação à microfiltração para a obtenção de fluxos elevados de permeados, pois os poros das membranas são menores, sendo assim, a faixa de variação das diferenças de pressão nas membranas varia de 2 a 10 bar. As membranas utilizadas no processo de UF não rejeitam moléculas de tamanho dos sais, portanto necessitam de um diferencial de pressão menor do que o da osmose inversa (SCHUCK, 2004). Biomoléculas, polímeros e partículas coloidais são os elementos comumente separados pelo processo de ultrafiltração (CHERYAN, 1986).

Existem alguns fenômenos envolvidos no processo de ultrafiltração, dentre eles os principais são o *fouling* e a concentração de polarização. O primeiro é caracterizado pela adsorção de partículas sobre a superfície ou interior dos poros das membranas e/ou formação de camada gel. Já a polarização por concentração consiste na formação de uma camada limite de concentração próxima à superfície da membrana (CAMPOS et al., 2013). Em ambos os casos é gerado um decréscimo de fluxo do permeado obtido. A redução ou compactação da membrana e as mudanças da composição da alimentação ao longo do tempo de processo, também podem influenciar na redução do fluxo do permeado (CHERYAN, 1986).

3.4.2.1.1.1 Degomagem por ultrafiltração

A degomagem é uma operação fundamental no refino de qualquer tipo de óleo vegetal, porém gera uma quantidade relativamente alta de água com alto valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), pois se caracteriza pela adição de água acidificada ao óleo, formando uma goma de fosfolipídios (HANCER et al., 2002; OCHOA et al., 2001).

A utilização de membranas no processo de degomagem de acordo com Ochoa et al. (2001), tem como vantagem o rótulo de ecologicamente correto por não necessitar de produtos químicos para sua realização, e também por produzir um permeado com uma fração rica em triglicerídeos com o retentado (material retido pelas membranas), rico em fosfolipídios, onde estão grande parte dos pigmentos, alguns ácidos graxos livres e outras impurezas. A Figura 5 apresenta o esquema de como ocorre a degomagem de óleos vegetais utilizando membranas.

Figura 5 - Mecanismo da degomagem utilizando membrana

Fonte: Adaptado de Lin, Rhee e Koseoglu (1997)

Na Figura 5 é possível verificar como ocorre a separação dos fosfolipídios do óleo por ultrafiltração. A massa molar desses compostos segundo Subramanian e Nakajima (1997) é por volta de 800 Da, muito próxima a dos triacilgliceróis (900 Da), e sua separação é possível devido a formação de micelas. Estas micelas são formadas uma vez que os fosfolipídios são surfactantes naturais e agem desta maneira em meios não aquosos, resultando em micelas de tamanhos superiores a 20 kDa. Ainda, no interior destas micelas também são removidos pigmentos, AGL e outras impurezas. As micelas são diretamente influenciadas pela polaridade do solvente utilizado na ultrafiltração. O hexano é um interessante solvente a ser utilizado, pois ele é apolar e apresenta uma constante dielétrica de 1,88 Debye que caracteriza a formação de micela com elevado nível de agregação dos monômeros (RYDBERG; MUSIKAS; CHOPIN, 1992).

O processo de transferência da utilização da tecnologia da degomagem com membranas da escala laboratorial para o setor industrial possui como fator limitante o fluxo do permeado. Na literatura foram verificados fluxos de até 20 L/m² h, porém também foi verificado que utilizando solventes como o hexano para formação de micelas esse é aumentado, reduzindo o tempo de operação (ARAKI, 2008). Assim, torna-se interessante o estudo da resistência físico-química e da estabilidade das membranas na presença de hexano, bem como o estudo de análises de custos de investimentos para tornar o processo viável em escala industrial (EBERT; CUPERUS, 2000).

De acordo com Souza et al. (2015), as membranas de celulose regenerada são muito utilizadas devido as suas propriedades mecânicas e térmicas, e ao seu baixo custo quando comparada a poliácridamida e polissulfonas, por exemplo. O seu uso também é interessante em processos de filtração por ser resistente a diversos solventes, podendo ser utilizada em uma ampla faixa de pH (3-12). Além disso, as membranas de celulose regenerada são manufaturadas em diferentes configurações e resistentes a vários modificadores orgânicos (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). Apesar disso, a estrutura e a constituição química da membrana utilizada no processo de ultrafiltração, bem como a sua interação com o soluto utilizado no experimento, são parâmetros que estão intrinsecamente relacionados com o fenômeno de *fouling* (SUSANTO; ULBRITCH, 2005). A difusividade do soluto na matriz, assim como as cargas elétricas associadas à membrana, determina a seletividade da mesma quanto à passagem de solutos em soluções (FRIELDLANDER; RICKES, 1966).

3.5 Qualidade do óleo de arroz

A qualidade nutricional dos óleos está intimamente ligada aos ácidos graxos que o constitui. Por esse motivo, sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos, sendo as composições em ácidos graxos, esteróis e triacilgliceróis as principais análises utilizadas na determinação da identidade dos óleos. No que diz respeito a qualidade de óleos e gorduras refinados, as análises mais usuais são índice de peróxidos e acidez (MACHADO; CHAVES; ANTONIASSI, 2006).

Os padrões de qualidade para o óleo de arroz são definidos pela *Codex Alimentarius Commission* (CAC, 2005), indicando que em sua composição deve conter um máximo de 26,3% de ácidos graxos saturados e 89,9% de ácidos graxos insaturados. Entre eles, encontra-se majoritariamente os ácidos oleico (38 a 46%), o linoleico (33 a 40%) e o palmítico (14 a 22%). As variações nessa composição ocorrem de acordo com fatores geográficos e climáticos (CAC, 2005).

De acordo com Paucar-Menacho et al. (2007), atualmente há uma indeterminação em relação aos padrões de identidade e qualidade do óleo de arroz, uma vez que a legislação que determinava a qualidade do mesmo (BRASIL, 1999) foi revogada em 2005, e os padrões indicados foram recomendados de acordo com o *Codex Alimentarius Commission* (CAC, 2005), e este não contém informações a respeito de óleo de arroz. A RDC n° 270 de setembro de 2005 estabelece requisitos específicos apenas para acidez e índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais, sendo para o óleo de arroz os limites de 0,6 mg_{KOH}/g (0,3% ácido oleico) e 10 mEq/kg, respectivamente. Entretanto, para avaliação do óleo de arroz, pode-se realizar,

também, análises para caracterização em relação aos seus índices de anisidina, saponificação e iodo; dos seus teores de γ -orizanol e pigmentos; dos seus grupamentos funcionais; e das características térmicas.

4 METODOLOGIA E ESTRATÉGIA DE AÇÃO

4.1 Material

O farelo de arroz e o óleo de arroz bruto, foram cedidos por empresas sediadas na cidade de Pelotas, e as amostras foram armazenadas em recipientes âmbar na temperatura de -20°C . Foi utilizada uma membrana comercial de celulose regenerada, da marca Sartorius, de ponto de corte de 10 KDa na etapa de degomagem. Na etapa de branqueamento o adsorvente comercial utilizado foi terra ativada 1% (Tonsil Supreme 110 FF).

4.2 Métodos

4.2.1 Extração de óleo de farelo de arroz

O óleo de arroz que foi obtido experimentalmente no laboratório, foi extraído a partir de 600 g de farelo de arroz através de uma extração utilizando o extrator do tipo soxhlet por 6 h a 60°C , utilizando hexano como solvente. Este, após sua obtenção foi caracterizado de acordo com os índices que indicam oxidação (item 5.2.3).

4.2.2 Refino do óleo de arroz

O estudo do refino do óleo de arroz foi realizado com o óleo bruto cedido pela indústria.

4.2.2.1 Degomagem por hidratação e centrifugação

A degomagem por hidratação e centrifugação foi realizada de acordo com as condições indicadas por Moretto e Fett (1998), onde foi adicionado 3% de água ao óleo à temperatura de 70°C durante 20 min. O precipitado (goma) foi removido por centrifugação a $7000 \times g$. Em seguida, o óleo degomado foi caracterizado conforme item 5.2.3, para prosseguir com as próximas etapas do refino.

4.2.2.2 Degomagem por ultrafiltração

A degomagem por ultrafiltração foi realizada em um aparato experimental conforme demonstrado na Figura 7, o qual apresenta altura de 15 cm e largura de 6,4 cm. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente ($\sim 24^{\circ}\text{C}$) utilizando uma agitação constante para simular o processo tangencial. Como membranas, foram utilizadas as de celulose regenerada (marca Sartorius, Brasil) de 10kDa, visto que em testes preliminares a de 1kDa não foi eficiente para tal aplicação. Foram estudadas duas variáveis de operação, pressão (7 e 10 bar) e diluição do óleo em hexano (1:1 e 1:3 óleo/solvente, v/v), sem reposição de óleo durante a realização da etapa. A coleta

do óleo em hexano foi realizada a cada 30 minutos. Cada operação foi caracterizada de acordo com seu fluxo de permeado (item 5.2.2.2.2), e os óleos degomados foram então caracterizados conforme item 5.2.3 para seguirem-se as demais etapas do refino.

Figura 6 - Representação do aparato utilizado para ultrafiltração

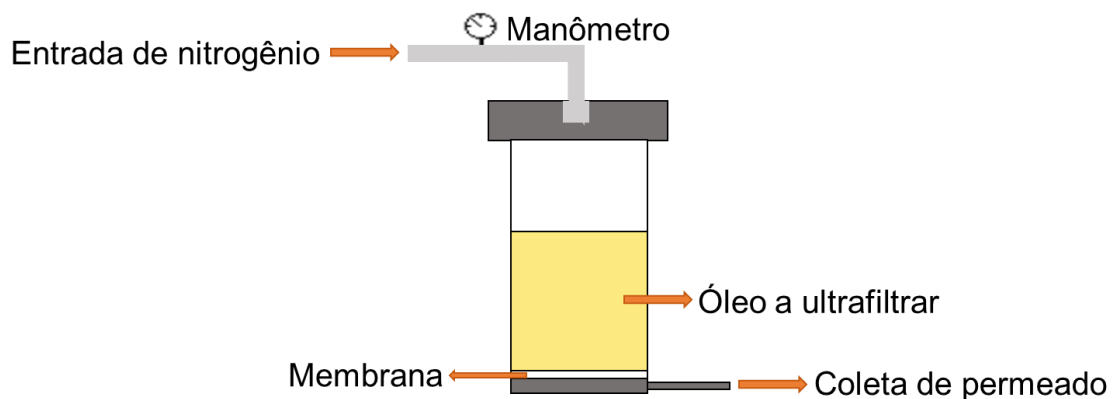


Figura 7 - Aparato utilizado para ultrafiltração em laboratório



Fonte: Laboratório de Tecnologia Industrial (2018).

4.2.2.2.1 Preparo da membrana

As membranas de celulose regenerada foram acondicionadas em béquer com água destilada por 12 h. Antes do uso, a membrana foi lavada e condicionada com aproximadamente 20 mL de hexano previamente à aplicação das diluições de óleo em hexano testadas.

4.2.2.2.2 Fluxo de permeado

O fluxo de permeado foi expresso conforme a Equação 1.

$$J = \frac{V}{A t} \quad (1)$$

sendo J o fluxo de permeado (L/m² h); V a quantidade de permeado em volume (L); A a área de permeação (m²); t o tempo (h).

4.2.2.4 Neutralização

A etapa de neutralização foi realizada com o refino químico no óleo degomado por hidratação (item 5.2.2.1). O procedimento foi realizado pesando-se a massa e aquecendo-a até 40°C sob vácuo (500 a 600 mmHg), sendo adicionado uma solução de hidróxido de sódio 20% (m/m), com 0,2% de excesso em relação ao índice de acidez, este previamente determinado pela Equação 3. Para determinar o volume de NaOH a se adicionar utilizou-se a Equação 2.

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{2,2 \text{ IA } m_{\text{óleo}}}{282} \quad (2)$$

sendo V_{NaOH} o volume de NaOH 20% (mL) a se adicionar; IA o índice de acidez (mg_{NaOH}/g_{óleo}; e $m_{\text{óleo}}$ a massa de óleo utilizada (g).

Manteve-se por 20 min as condições de temperatura, vácuo e agitação. Posteriormente, a temperatura foi aumentada para 80°C com o intuito de facilitar a separação da borra. Ao se atingir a temperatura desejada, o aquecimento foi interrompido mantendo-se o vácuo constante até o óleo atingir a temperatura de 40°C. Para separação da borra do óleo, esse foi colocado em recipiente adequado e centrifugado por 20 min e 7000 × g.

4.2.2.5 Lavagem

Após a etapa de neutralização, o óleo apresenta ainda alguns resíduos da neutralização, como excesso de álcali que não reagiu, sendo necessária a etapa de lavagem. Essa foi realizada na massa de óleo que foi aquecida até 30°C sob vácuo e então adicionou-se 10% de água aquecida a 95°C. Elevou-se a temperatura até 50°C, mantendo-a durante 5 min. Após esse período interrompeu-se o aquecimento, mantendo-se a condição de vácuo, até o óleo atingir 40°C. Colocou-se o óleo em recipientes apropriados e centrifugou-se por 20 min a 7000 × g. Esta etapa foi repetida três vezes, até observar-se que não havia mais álcali no óleo (verificando a presença de NaOH na água de lavagem através do indicador fenolftaleína). Após a lavagem o óleo neutralizado foi caracterizado conforme item 4.2.3.

4.2.2.6 Branqueamento

O estudo do branqueamento foi realizado de acordo com Pinheiro et al. (2016) no refino químico (óleo neutralizado) e no refino físico (no óleo apenas degomado por hidratação). No refino físico utilizando a ultrafiltração como degomagem foi realizado o branqueamento apenas na melhor condição obtida, utilizando as melhores condições de branqueamento determinadas no estudo do refino físico do óleo degomado por hidratação.

Para o estudo do branqueamento foram utilizados 30 g de óleo aquecido sob duas condições de temperatura: $95\pm 1^\circ\text{C}$ e $110\pm 1^\circ\text{C}$. O aquecimento foi realizado sob agitação constante (40 rpm) e vácuo (710 mmHg). Após o óleo atingir a temperatura pré-estabelecida, foi adicionado o adsorvente (terra ativada) nas proporções de 0; 5; 1; 1,5; 2 e 5% em relação a massa de óleo. O tempo de contato do óleo com o adsorvente foi de 20 min. Após estes procedimentos, foi realizada centrifugação a $7000 \times g$ por 10 min para separação do adsorvente. Com a finalidade de avaliar quais foram os melhores tratamentos utilizados, os óleos obtidos foram caracterizados quanto aos seus índices de acidez, peróxido, teores de clorofilas, carotenoides e γ -orizanol (Item 5.2.3).

4.2.3 Caracterização dos óleos

4.2.3.1 Índice de Acidez (IA)

A acidez foi determinada de acordo com a AOCS (1980), pelo método Ca 5a-40 utilizando a Equação 3 para o cálculo. Para sua determinação, foi realizada uma dissolução da amostra em éter etílico (2:1; v/v), e subsequente titulação com hidróxido de sódio.

$$IA = \frac{V_{\text{NaOH}} 28,2 N_{\text{NaOH}}}{P_a} \quad (3)$$

sendo N_{NaOH} a normalidade da solução de hidróxido de sódio (mEq-g/mL), P_a a massa da amostra (g) e V_{NaOH} o volume da solução de hidróxido de sódio (mL). O resultado da acidez (IA) foi expresso em ácidos graxos livres, AGL (% ácido oleico por 100 g de óleo)

4.2.3.2 Índice de Iodo (II)

O índice de iodo foi determinado de acordo com a AOCS (1980), pelo método Cd 1-25 utilizando a Equação 4 para o cálculo. O II está relacionado ao grau de insaturação, e a medida é expressa em gramas de iodo por 100 g de amostra.

$$II = \frac{(V_{\text{TB}} - V_{\text{TA}}) N_T 12,69}{P_a} \quad (4)$$

sendo V_{TA} o volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra (mL), V_{TB} o volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL) e N_T a normalidade do tiosulfato de sódio (mEq-g/mL).

4.2.3.3 Índice de Saponificação (IS)

O índice de saponificação foi determinado de acordo com a AOCS (1980), pelo método Cd 36-76 utilizando a Equação 5 para cálculo. O valor resultante está relacionado com a massa molar (MM) média dos ácidos graxos esterificados ao glicerol, de modo que quanto menor é IS mais elevado é a MM dos ácidos graxos, e vice-versa.

$$IS = \frac{(V_{HB} - V_{HA})N_{HCl}56,1}{m_a} \quad (5)$$

De modo que V_{HA} é o volume de ácido gasto na titulação da amostra (mL), V_{HB} o volume de ácido gasto na titulação do branco (mL), N_{HCl} a normalidade de ácido clorídrico (mEq-g/L) e m_a a massa da amostra (g).

4.2.3.4 Índice de Peróxido (IP)

O índice de peróxido foi determinado de acordo com a AOCS (1980), pelo método Cd 8-53 e seu valor foi obtido através da Equação 6. O valor resultante indica o estado de oxidação dos lipídios presentes.

$$IP = \frac{(V_{TA} - V_{TB})N_T 1000}{m_a} \quad (6)$$

sendo V_{TA} o volume da solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação (mL), V_{TB} o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL), N_T a normalidade da solução de tiosulfato de sódio (mEq-g/mL) e m_a a massa da amostra (g).

4.2.3.5 Teor de Carotenoides

O teor de carotenoides foi determinado de acordo com MPOB (2005) em um espectrofotômetro (Quimis, Q108, Brasil), onde as amostras foram diluídas em hexano 10% (m/v) e lidas por absorvância a 446 nm. O resultado foi calculado a partir da Equação 7.

$$C = \frac{383.A_{446}}{L c} \quad (7)$$

sendo C a concentração de carotenoides (mg/kg), A_{446} a leitura de absorvância em 446 nm, L o comprimento da cubeta (cm) e c a concentração (g/100mL) da solução de óleo em hexano.

4.2.3.6 Teor de Clorofilas

O teor de clorofilas foi determinado de acordo com Sabah (2007), onde as amostras serão lidas em absorvância nos comprimentos de 630, 670 e 710 nm. O resultado será dado a partir da Equação 8.

$$Cl = \frac{[A_{670} - \frac{(A_{630} + A_{710})}{2}]}{0.0964LM} V \quad (8)$$

sendo Cl a concentração de clorofila (mg/kg), A_{630} , A_{670} e A_{710} as leituras de absorvância nos comprimentos de 630, 670 e 710 nm, respectivamente, V o volume de hexano (mL), L o comprimento interno da cubeta e M a massa de óleo (g).

4.2.3.7 Teor de γ -orizanol

O teor de γ -orizanol foi determinado de acordo com Bucci et al. (2003), utilizando as Equações 9 e 10 para cálculo. No procedimento, as amostras foram diluídas em álcool isopropílico e lidas no espectrofotômetro no comprimento de onda de 327 nm.

$$C_{GO} = \frac{A}{EL} \quad (9)$$

$$TGO_{E-UV} = \left(\frac{C_{GO}}{C_{DIL}} \right) 100 \quad (10)$$

sendo C_{GO} a concentração de γ -orizanol na solução diluída de extrato ($g_{orizanol}/L$), A a absorvância a 327 nm, E o coeficiente de extinção específica [$L/g_{orizanol} \text{ cm}$] que de acordo com Bucci et al. (2003) é de 33,82 $L/g_{orizanol} \text{ cm}$, L o comprimento interno da cubeta, TGO_{E-UV} o teor de γ -orizanol (%) e C_{DIL} a concentração de extrato na solução diluída ($g_{extrato}/L$).

4.2.3.8 Teor de fósforo

O teor de fósforo (mgf) foi determinado de acordo com a otimização do método Ca 12-55 da AOCS (1997), pelo método espectrofotométrico proposto por Antoniassi e Esteves (1995), possibilitando a determinação da quantidade de fosfolipídios das amostras de óleo analisadas. Utilizou-se a curva padrão presente no apêndice A e a Equação 11.

$$\frac{mgf}{100g_{\text{óleo}}} = \frac{fd(A-B)100}{ma} \quad (11)$$

sendo A a massa de fosforo na amostra (mg), B a massa de fosforo no branco (mg), Fd o fator de diluição e ma a massa de amostra (g)

4.3 Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi realizada através das diferenças das médias pelo teste de Tukey a 95% de confiança utilizando o software *Statistica 5.0*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultado da extração do óleo de arroz

Com o intuito de obter um óleo com acidez reduzida, não necessitando assim, realizar a etapa de neutralização, foi realizada em laboratório a extração do óleo do farelo de arroz. A caracterização dos óleos brutos extraído e cedido pela indústria é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização dos óleos brutos da indústria e extraído no laboratório.

Índices de qualidade	Óleo indústria	Óleo extraído
% Ác graxos livres, AGL (% ácido oleico)	19,2±0,2 ^a	10,2±0,2 ^b
Índice de Peróxidos, IP (mEq/kg)	14,3±0,2 ^a	13,7±0,7 ^a
Índice de Saponificação, IS (mg _{KOH} /g)	198±2,0 ^a	198±1,0 ^a
Índice de iodo, II (gI ₂ /g)	99±2,0 ^a	98±2,0 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

A partir da Tabela 1 é possível perceber que embora o percentual de ácidos graxos livres (%AGL) do óleo extraído em laboratório tenha sido mais baixo que o %AGL do óleo extraído na indústria, ambos ainda são muitos altos, considerando-se que para o óleo refinado o limite aceitável pela legislação é de no máximo 0,3% (BRASIL, 2005). Nesse sentido, verificou-se que a elevada acidez do óleo de arroz não é devida apenas às condições de extração, mas também a qualidade do farelo de arroz.

Pestana et al. (2008) consideram problemática a conservação do farelo de arroz devido a ação enzimática, uma vez que estas levam a decomposição dos triacilgliceróis em ácidos graxos livres. Os autores ainda afirmam que as enzimas são capazes de hidrolisar rapidamente o óleo, elevando a sua acidez em poucas horas. Visto que a alta acidez é decorrente da ação das enzimas presentes no farelo, Lakakkula, Lima e Walker (2004) utilizaram aquecimento ôhmico para estabilizar o farelo de arroz através da inativação das enzimas, e obtiveram sucesso.

De acordo com Paucar-Menacho et al. (2007), os óleos obtidos através de um processamento rápido do farelo, sendo este inativado e submetido a extração, faz com que sua acidez seja baixa. Assim, pode ser que o farelo utilizado para obtenção dos

óleos brutos neste trabalho tenha sido mantido armazenado na beneficiadora do arroz sem ser imediatamente enviado para extração ou para inativação das enzimas. Assim, utilizando-se um farelo com uma acidez elevada não é possível obter-se um óleo de melhor qualidade.

Outro fator importante a ser considerado é quanto ao tipo de arroz na qual o farelo tem sua origem, podendo este ser obtido do beneficiamento de arroz parboilizado, que é mais estável e possui um teor maior de lipídios em relação ao farelo obtido do beneficiamento do arroz polido (SARMENTO, 2002).

Em relação ao índice de peróxido, observa-se altos valores (Tabela 1), mas iguais para ambos os óleos brutos, o que indica que estes precisam passar pelas etapas de refino para atingir o valor estabelecido pela CAC (2005), que é de até 10 mEq/kg.

Os demais índices (Tabela 1), de saponificação e de iodo, apresentaram-se significativamente iguais ($p < 0,05$). Estes resultados eram esperados uma vez que a origem do óleo é a mesma – farelo de arroz – e estes remetem ao comprimento e ao número de insaturações presentes nos ácidos graxos que compõem a cadeia. Ainda, estes valores estão dentro dos valores especificados pelo CAC (2005), onde o índice de saponificação do óleo de arroz varia entre 180 e 199 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ de óleo e o índice de iodo varia entre 90 e 115 gI_2/g de óleo.

5.2 Resultados do refino químico do óleo de arroz

O refino químico do óleo de arroz compreendeu as etapas de degomagem por hidratação, neutralização e branqueamento. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a qualidade dos óleos bruto (industrial), degomado e neutralizado.

Tabela 2 - Caracterização dos óleos bruto (industrial), degomado e neutralizado obtidos pelo refino químico

Parâmetro	Óleo bruto	Óleo degomado	Óleo neutralizado
% Ác graxos livres (% ác. oleico)	19,2±0,2 ^a	8,7±0,4 ^b	1,3±0,1 ^c
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	14,3±0,2 ^a	12,8±0,6 ^b	8,4±0,7 ^c
Carotenoides (mg/kg)	28,63±0,39 ^a	11,20± 0,27 ^b	10,42± 0,43 ^c
Clorofila (mg/kg)	42,75± 1,37 ^a	21,80± 1,54 ^b	12,41±1,41 ^c
γ -orizanol (%)	1,60	1,56	0,25
Índice de Saponificação ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$)	198±2 ^a	195±3 ^a	197±2 ^a
Índice de iodo (gI_2/g)	99±2 ^a	97±1 ^a	99±1 ^a

*Valor médio \pm desvio padrão (n=2). Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Pode-se observar na Tabela 2 que houve redução significativa dos ácidos graxos livres e de peróxidos de maneira sucessiva para o óleo bruto, degomado e neutralizado. O que está coerente, uma vez que estas etapas são realizadas no óleo bruto para que a acidez e a degradação do óleo por oxidação sejam reduzidas, tornando o óleo de arroz mais estável e assim estendendo sua vida útil.

Com relação aos pigmentos (clorofilas e carotenoides), observa-se na Tabela 2 que houve redução de suas quantidades no óleo neutralizado em relação ao óleo bruto. Estes compostos foram retidos juntamente com as gomas e a borra do óleo, retiradas nas etapas de degomagem e neutralização, respectivamente. Os resultados foram satisfatórios, pois a remoção de pigmentos do óleo é benéfica, pois, segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010), além de contribuir para a melhoria do aspecto visual do óleo, a redução de clorofilas é importante, pois ela atua promovendo a oxidação lipídica.

Pode-se, ainda, verificar que o teor de γ -orizanol existente no óleo bruto foi compatível com o conteúdo apresentado por Paucar-Menacho et al. (2007) que indicaram que o óleo de arroz pode conter entre 1,5 e 2,9% de γ -orizanol. Entretanto, ao submeter o óleo ao refino químico tradicional, que envolve a etapa de neutralização, esse teor foi muito reduzido. Esta redução, segundo Gopala-Krishna et al. (2001) ocorre devido ao γ -orizanol presente no óleo de arroz ser removido juntamente com a borra que é formada na etapa de neutralização. Ainda, segundo os autores, a degomagem remove em torno de 2% do γ -orizanol do óleo de arroz enquanto a neutralização pode remover mais de 94%, pois independente da força do álcali utilizado, haverá o transporte do γ -orizanol para o sabão (borra). A partir da Tabela 2, pode-se observar que houve uma redução de 84% do teor de γ -orizanol do óleo neutralizado quando comparado ao óleo bruto, o que concorda com os diversos estudos, que afirmam que existe perda significativa desta substância após a realização da etapa de neutralização no óleo de farelo de arroz (GOPALA-KRISHNA et al., 2001). De acordo com Calheiros (2007), o γ -orizanol é um composto de amplo interesse industrial, e por isso alguns trabalhos vem estudando inclusive seu isolamento da borra de neutralização. Porém seria interessante que este composto permanecesse no óleo, fornecendo mais nutrientes para os consumidores.

Os óleos neutralizados foram branqueados utilizando duas temperaturas de estudo (95 e 110°C), variando-se as proporções de adsorventes empregados, os resultados quanto a qualidade dos óleos branqueados foram apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Resultados dos óleos branqueados pelo refino químico realizado à 95°C

Adsorvente (%m/m)	%AGL (%ác. oleico)	IP (mEq kg ⁻¹)	Carotenoides (mg kg ⁻¹)	Clorofilas (mg kg ⁻¹)	IS (mg _{KOH} g ⁻¹)	II (gI ₂ g ⁻¹)
0,5	1,32±0,22 ^a	5,85±0,44 ^a	8,10±0,29 ^a	10,38±0,89 ^a	195±3 ^a	99±1 ^a
1	0,91±0,45 ^a	5,51±0,37 ^a	6,72±0,21 ^b	9,70±0,43 ^{ab}	195±2 ^a	98±1 ^a
1,5	0,91±0,05 ^a	4,93±0,29 ^b	6,42±0,56 ^b	8,00±1,70 ^b	197±2 ^a	99±2 ^a
2	1,00±0,11 ^a	4,85±0,33 ^b	6,45±0,28 ^b	8,13±0,40 ^b	196±2 ^a	97±2 ^a
5	0,98±0,27 ^a	3,80±0,25 ^c	6,11±0,78 ^b	8,22±0,30 ^b	198±3 ^a	99±1 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=2). %AGL: percentagem de ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IS: índice de saponificação; II: índice de iodo. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, pode-se observar que os índices de iodo, saponificação e teor de ácidos graxos livres não apresentaram diferenças significativas (p<0,05). Não foi observado diminuição do teor de ácidos graxos livres, indicando que o branqueamento no refino químico não contribui para a redução desses compostos. De acordo com Murgel (2010), a produção de ácidos graxos livres é resultado da hidrólise de triacilgliceróis e sua quantidade está relacionada de maneira direta com o grau de deterioração do óleo. Portanto, o aumento na quantidade de adsorvente não é uma alternativa viável para redução de ácidos graxos livres.

Com relação ao índice de peróxidos, os resultados apresentaram diferença significativa, sendo que no experimento onde utilizou-se 5% de terra ativada, obteve-se menor valor, ou seja, uma maior quantidade de adsorvente favoreceu a remoção de peróxidos do óleo. Entretanto, todos os valores obtidos para o IP, independentemente da quantidade de adsorvente empregada apresentaram-se dentro do limite estabelecido por Brasil (2005).

Com relação aos pigmentos, nota-se que houve uma diferença significativa no teor de carotenoides do primeiro tratamento (0,5%) para os teores dos demais tratamentos, que se mantiveram iguais estatisticamente. Da mesma forma ocorreu com os teores de clorofilas, sendo que neste, não há diferença significativa entre os tratamentos utilizando 0,5% e 1,0% de terra.

Nesse sentido, com os valores apresentados, o tratamento com 1% de terra ativada se mostrou o mais eficiente, uma vez que houve a mesma redução de pigmentos quando comparado com os demais à temperatura de 95°C. Dessa forma, seria desnecessário aumentar a concentração de adsorvente na etapa de branqueamento do óleo.

A Tabela 4 apresenta os resultados na temperatura de 110°C. Nessa, pode-se observar que houve diferenças significativas entre os valores de carotenoides, clorofilas e peróxidos obtidos a partir das diferentes quantidades de adsorvente utilizadas. Observa-se que quando se utilizou 2% de terra ativada, as remoções de carotenoides e de clorofilas mostraram-se tão eficientes quanto quando se utilizou 5% de adsorvente. Também, verifica-se que utilizando 0,5, 1 ou 1,5% de adsorvente, obtém-se resultados significativamente iguais para carotenoides, mas diferentes para clorofilas.

Tabela 4 - Resultados dos óleos branqueados no refino químico à 110°C

Adsorvente (%/m/m)	%AGL (%ác. oleico)	IP (mEq kg ⁻¹)	Carotenoides (mg kg ⁻¹)	Clorofilas (mg kg ⁻¹)	IS (mg _{KOH} g ⁻¹)	II (gl ₂ g ⁻¹)
0,5	0,87±0,15 ^a	5,12±0,21 ^a	6,10±0,08 ^a	11,93±0,30 ^a	196±3 ^a	97±1 ^a
1	0,88±0,16 ^a	5,04±0,27 ^a	5,68±0,45 ^{ab}	7,00±0,90 ^c	195±2 ^a	98±1 ^a
1,5	0,87±0,08 ^a	4,53±0,12 ^b	4,96±0,59 ^{ab}	8,23±0,32 ^b	197±2 ^a	99±2 ^a
2	0,93±0,11 ^a	4,28±0,18 ^b	4,49±0,14 ^{bc}	3,61±0,11 ^d	198±2 ^a	96±2 ^a
5	0,93±0,24 ^a	2,87±0,32 ^c	3,44±0,10 ^c	4,40±0,21 ^d	199±3 ^a	98±1 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=2). %AGL: percentagem de ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IS: índice de saponificação; II: índice de iodo. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

O índice de peróxido obtido utilizando a concentração de 5% de adsorvente, novamente foi o menor quando comparado às demais concentrações. Quanto ao teor de ácidos graxos livres no óleo, verifica-se que para todas as proporções de adsorvente, os resultados obtidos foram iguais (p<0,05). Dessa forma, apesar de obter-se uma maior redução no índice de peróxidos com a utilização de 5% de adsorvente, este aumento acarretaria em um aumento inviável no custo de operação.

Portanto, devido principalmente a remoção de clorofilas, para a temperatura de 110°C a melhor porcentagem de adsorvente foi a de 2% de terra ativada.

5.3 Resultados do refino físico do óleo de arroz

O refino físico do óleo de arroz, foi estudado através de duas maneiras, a primeira realizando a degomagem por hidratação seguida do estudo do branqueamento e na segunda estudando a ultrafiltração para degomagem seguida do branqueamento.

5.3.1 Resultados do refino físico utilizando a degomagem por hidratação

Para esse estudo o óleo bruto foi degomado por hidratação (resultados apresentados na Tabela 2), e posteriormente foi branqueado utilizando duas diferentes

temperaturas (95 e 110°C) e diferentes proporções de adsorvente, conforme Tabelas 5 e 6. A Tabela 5 apresenta os resultados dos branqueamentos realizados a 95°C.

Tabela 5 - Resultados dos óleos branqueados no refino físico à 95°C

Ads (%m/m)	%AGL (%ác. oleico)	IP (mEq kg ⁻¹)	Carotenoides (mg kg ⁻¹)	Clorofilas (mg kg ⁻¹)	IS (mg _{KOH} g ⁻¹)	II (gI ₂ g ⁻¹)
0,5	8,70±0,33 ^a	8,61±0,39 ^a	12,75±0,08 ^a	19,75±0,30 ^a	197±1 ^a	99±3 ^a
1	8,84±0,41 ^a	8,33±0,34 ^a	10,32±0,94 ^b	15,02±3,12 ^b	197±2 ^a	99±2 ^a
1,5	8,92±0,27 ^a	7,53±0,26 ^b	8,84±0,30 ^{bc}	14,00±1,70 ^{bc}	196±1 ^a	97±2 ^a
2	8,68±0,23 ^a	7,21±0,35 ^b	7,71±0,51 ^c	9,70±0,40 ^c	197±2 ^a	97±3 ^a
5	8,59±0,15 ^a	5,8±0,33 ^c	5,24±0,19 ^d	4,90±0,30 ^d	198±1 ^a	99±1 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=2). %AGL: percentagem de ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IS: índice de saponificação; II: índice de iodo. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

A partir dos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5, pode-se observar que para carotenoides, clorofilas e índice de peróxido houve uma diferença significativa nos resultados com a utilização de diferentes porcentagens de terra ativada como adsorvente. Entretanto não houve diferença significativa nos valores obtidos para ácidos graxos livres presentes, índice de saponificação e índice de iodo.

Nessas condições, o óleo obtido com a utilização de 1,5% de terra ativada apresentou resultados mais satisfatórios levando-se em consideração o índice de peróxidos. Entretanto, utilizando uma proporção de 1%, obteve-se valores significativamente iguais para clorofilas e carotenoides, sendo este escolhido como melhor resultado nestas condições, uma vez que o índice de peróxidos permanece dentro do estabelecido pela legislação.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos branqueamentos realizados a 110°C. Analisando os dados obtidos referentes a Tabela 6, pode-se observar que ocorreu o mesmo referente ao refino físico com tratamento térmico a 95°C, onde carotenoides, clorofilas e índice de peróxido obtiveram uma mudança significativa entre o uso de 0,5% a 5% de terra ativada como adsorvente. Novamente também, não houve diferença significativa nos resultados obtidos para ácidos graxos livres, índice de saponificação e índice de iodo. Os teores de carotenoides, clorofilas e índice de peróxidos se mantiveram os mesmos entre os percentuais de 2 a 5% de adsorvente, dessa forma, o melhor tratamento para as condições estudadas foi utilizando-se 2% de terra ativada.

Tabela 6 - Resultados dos óleos branqueados no refino físico à 110°C

Ads	%AGL	IP	Carotenoides	Clorofilas	IS	II
(%m/m)	(%ác. oleico)	(mEq kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg _{KOH} g ⁻¹)	(gl ₂ g ⁻¹)
0,5	8,62±0,20 ^a	7,64±0,44 ^a	8,50±0,46 ^a	10,27±0,19 ^a	197±2 ^a	99±2 ^a
1	8,62±0,12 ^a	7,14±0,37 ^a	7,68±0,53 ^{ab}	8,72±0,77 ^b	196±1 ^a	97±2 ^a
1,5	7,50±0,92 ^a	6,34±0,29 ^b	7,13±0,45 ^{ab}	7,21±0,51 ^b	197±2 ^a	97±3 ^a
2	8,74±0,35 ^a	5,75±,33 ^{bc}	4,75±0,15 ^c	4,77±0,10 ^c	198±1 ^a	99±1 ^a
5	8,62±0,28 ^a	5,3±0,25 ^c	4,57±0,74 ^c	4,55±0,96 ^c	197±1 ^a	99±3 ^a

*Valor médio ± desvio padrão (n=2). %AGL: percentagem de ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IS: índice de saponificação; II: índice de iodo. Letras diferentes na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

Por fim, comparando os branqueamentos utilizando as temperaturas de 95 e 110°C foi possível observar uma maior remoção de pigmentos a 110°C. Isto indica que a esta temperatura ocorreu uma melhor interação entre o adsorvente e o adsorbato, o que vai ao encontro do estudo de Zanotta (1999) que apresenta que maiores temperaturas são capazes de tornar mais rápida a adsorção. Além disso, Strieder (2018) menciona em seu trabalho que tratamentos térmicos com temperaturas mais brandas são menos eficientes para remoções de carotenoides e peróxidos, devido ao fato de que menores temperaturas geram menores interações entre terra e óleo. Nesse sentido, para o branqueamento do óleo de arroz no refino físico, utilizando a degomagem por hidratação, as melhores condições foram utilizando 110°C e 2% de adsorvente.

5.4 Resultados do refino físico do óleo de arroz por ultrafiltração

5.4.1 Fluxo de permeado da degomagem

Os volumes obtidos durante as operações de ultrafiltração foram tomados para a construção das curvas de fluxo de permeado. A Figura 8 apresenta as curvas obtidas a partir dos fluxos utilizando-se a proporção de óleo/solvente de 1:1 (v/v) (A) e de 1:3 (v/v) (B), a pressão de 7 bar, e a Figura 9 apresenta os resultados para a pressão de 10 bar.

Nas Figuras 8 e 9 é possível observar fluxos característicos de permeação por ultrafiltração, e esses vão reduzindo com o passar do tempo. Segundo Souza (2004), o fluxo tende a diminuir rapidamente e de forma linear nos primeiros minutos e, em seguida, esta queda torna-se mais suave tendendo a estabilidade, situação que caracteriza uma típica curva de permeabilidade.

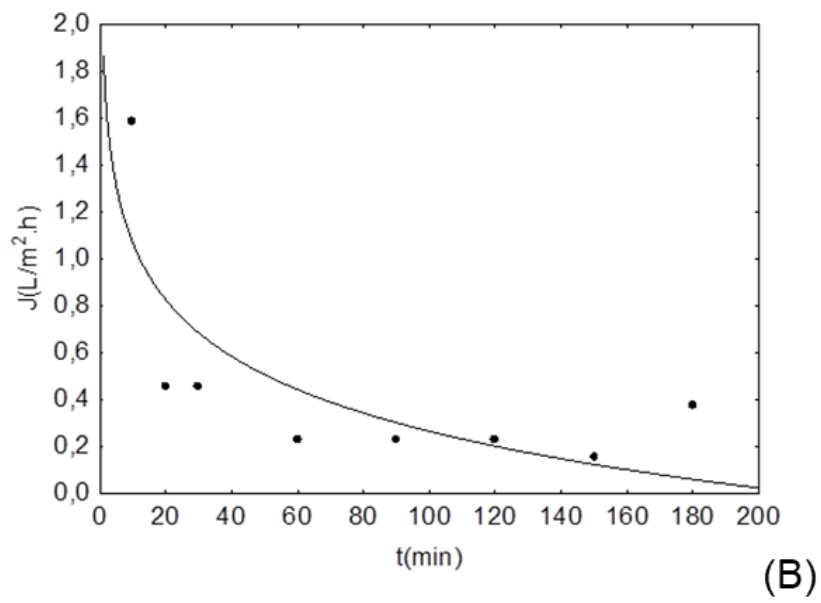
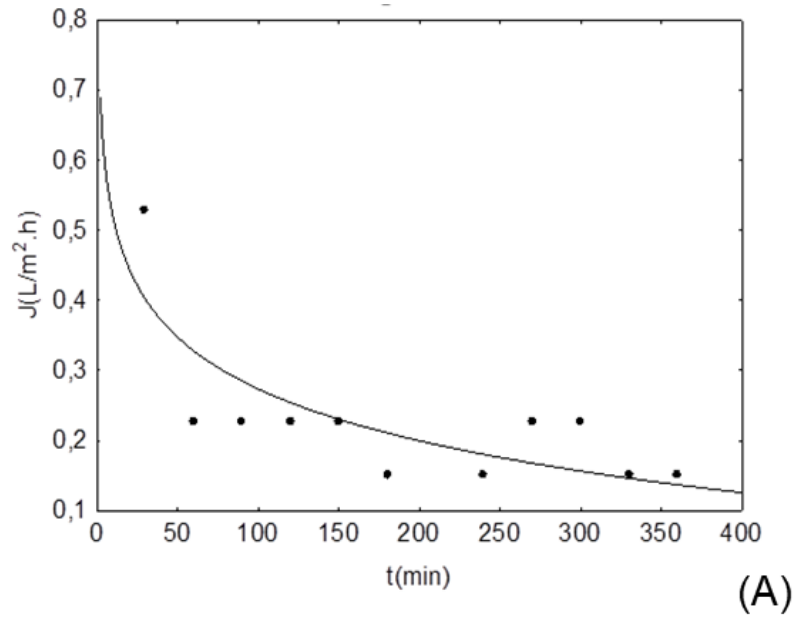
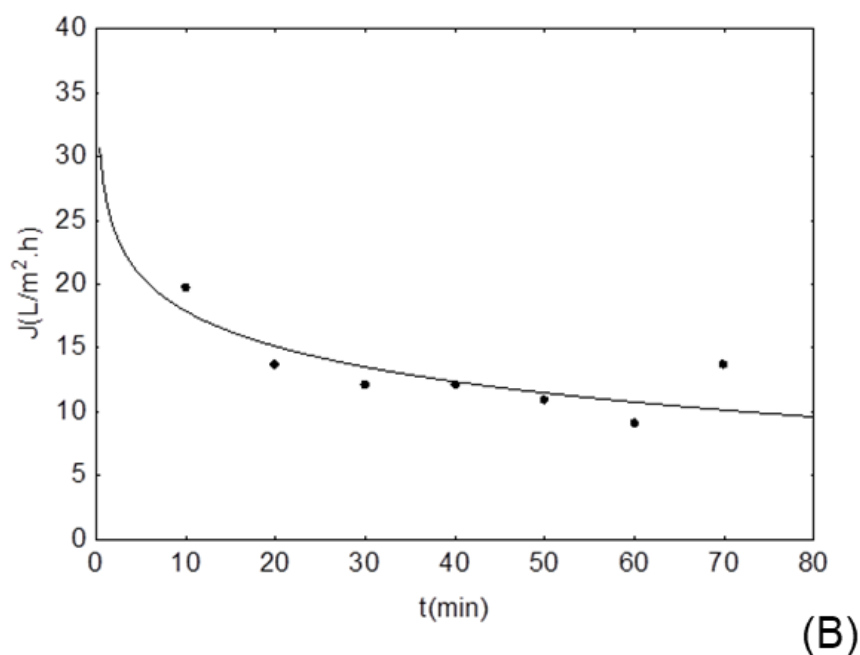
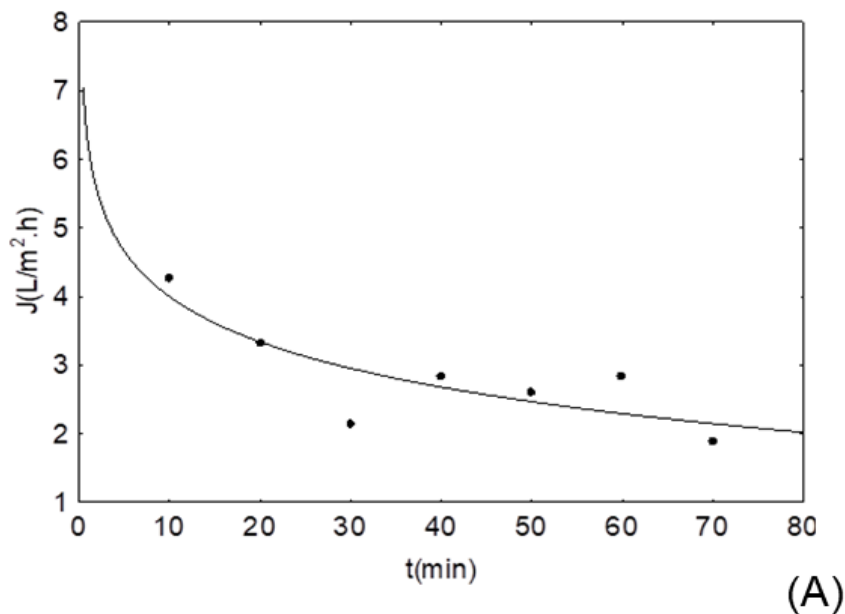
Figura 8 - Fluxo de permeado a 7 bar - (A) 1:1 v/v; (B) 1:3 v/v.

Figura 9 - Fluxo de permeado a 10 bar - (A) 1:1 v/v; (B) 1:3 v/v.



Os comportamentos observados nas Figuras 8 e 9 também estão de acordo com Marshall e Daufin (1995), que indicaram que inicialmente ocorre uma deposição de moléculas na superfície da membrana devido à polarização da concentração. Em seguida, inicia-se o *fouling* e, por fim, estabiliza-se ou apresenta um leve declínio com a consolidação. A formação de *fouling* ocorre devido a adsorção de partículas sobre a superfície e interior dos poros das membranas, podendo ocorrer formação de camada gel (CAMPOS et al., 2013). De acordo com Giorno et al (1998), o bloqueio parcial dos poros da membrana pode acarretar até mesmo na formação de torta na sua superfície,

uma vez que os poros são parcialmente bloqueados pela presença de macromoléculas sozinhas ou agrupadas, provocando o aumento da resistência à permeação. Essa maior resistência faz com que o fluxo diminua, podendo até esse ser inexistente devido ao bloqueio total dos poros. Observando as Figuras 8 e 9 é possível perceber que o maior fluxo de permeação (de até 30 L/m² h) foi obtido utilizando a proporção de óleo/solvente de 1:3 (v/v) na pressão de 10 bar. Moura et al. (2005), obtiveram fluxos de até 15 L/m² h ultrafiltrando óleo bruto de soja na pressão de 5 bar, com relação de óleo/hexano 1:3(v/v) e na temperatura de 50°C. Neste contexto percebe-se que com a utilização de maiores temperaturas durante o processo, é possível obter maiores fluxos de permeação utilizando menos solvente ou até não utilizando, pois o óleo torna-se menos viscoso.

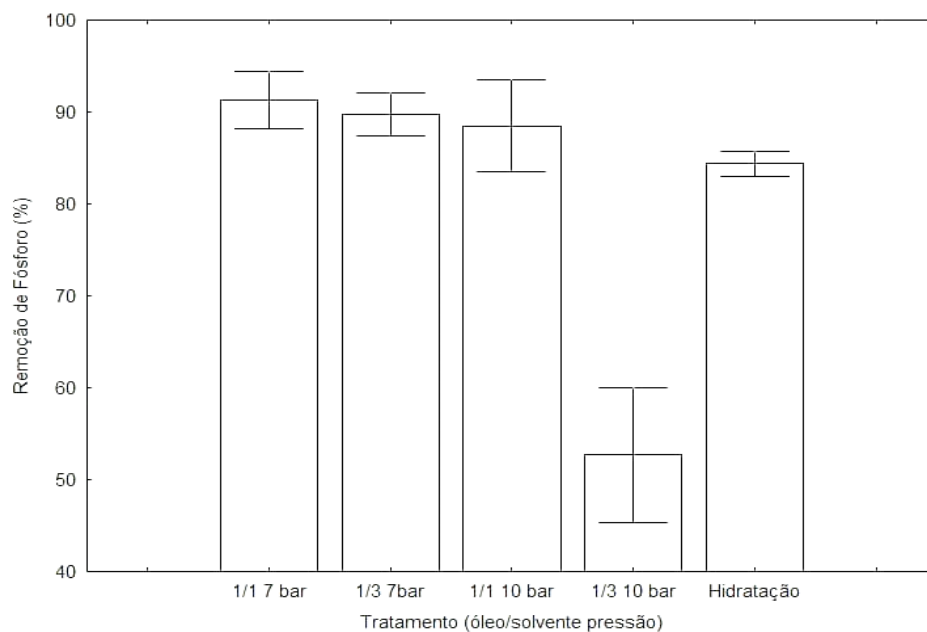
Com relação a diluição do óleo em hexano, é possível verificar que a ultrafiltração com óleos mais diluídos em hexano (1:3, v/v) apresentou maiores fluxos de permeação, o que já era esperado, considerando que a adição de hexano reduz a viscosidade da mistura óleo/hexano (SOUZA, 2004).

Além disso, é possível verificar que utilizando a pressão de 10 bar obtiveram-se fluxos de permeação maiores que com 7 bar. Este aumento no fluxo está de acordo com Moura (2002) que afirma que o aumento da pressão influencia diretamente no fluxo de permeado.

Assim, tendo em vista o fluxo de permeação, as melhores condições estudadas foram utilizando uma proporção de 1:3 (v/v) óleo/solvente na pressão de 10 bar. Sendo esta informação bastante relevante, considerando que o tempo de processo é um fator bastante importante nos processos industriais.

5.4.2. Remoção de fósforo pela degomagem por ultrafiltração

A Figura 10 apresenta o percentual de remoção de fósforo obtidos nas diferentes condições de ultrafiltração estudadas. Para efeito de comparação, também foi apresentado a remoção de fósforo pela degomagem por hidratação.

Figura 10 - Resultados de remoção de fósforo

A partir da Figura 10 é possível verificar que três dos tratamentos utilizados na degomagem por ultrafiltração foram eficientes para remoção de fósforo do óleo bruto de arroz. Verifica-se também que as ultrafiltrações utilizando a pressão de 7 bar removeram significativamente ($p < 0,05$) mais fósforo do que a degomagem por hidratação. A degomagem por ultrafiltração utilizando 10 bar e a relação 1:3 (v/v) óleo:solvente, por ter sido a condição que obteve o maior fluxo de permeação, pode assim não ter propiciado a retenção de fósforo como as outras condições proporcionaram, provavelmente pela não formação de micelas.

Os resultados obtidos condizem com trabalhos que vem sendo realizados na literatura. Ochoa et al. (2001) obtiveram remoções de fósforo de 83,6 a 99,3% utilizando membranas de blendas de fluoreto de polivideno e/ou polieterdulfona com polivinilpirrolidona. Hafidl, Pioch e Ajana (2005) removeram de 84 a 98% de fosfolipídios dos óleos de girassol e de soja, através de microfiltração com membranas de celulose a 24°C.

No refino físico, o conteúdo de compostos que contém fósforo deve ser reduzido ao mínimo possível, para posteriormente facilitar a remoção de ácidos graxos livres na etapa de desodorização. Com exceção da ultrafiltração utilizando a proporção de solvente/óleo de 1:3 (v/v) e pressão de 10 bar os demais tratamentos apresentaram valores bem baixos de fósforo, de 4,1 4,8, 5,4 e 7,4 mgf/100g óleo para os respectivos tratamentos de ultrafiltração 7 bar e 1:1 (v/v); 7 bar e 1:3 (v/v), 10 bar e 1:1 (v/v) e de hidratação.

Assim, industrialmente qualquer uma das três condições de ultrafiltração estudadas poderiam ser empregadas para a degomagem, pois houve uma boa

remoção de fósforo em todas elas. Porém escolheu-se como melhor condição a utilizando 10 bar, e a relação óleo/solvente de 1:1 (v/v) pois essa apresentou maior fluxo de permeação, e assim foi escolhida para a realização do branqueamento.

5.4.3. Resultados do branqueamento no refino físico utilizando ultrafiltração

O óleo degomado por ultrafiltração nas melhores condições foi branqueado utilizando a temperatura de 110°C e 2% (m/m) de terra ativada (melhores condições estabelecidas anteriormente). Para o óleo branqueado obtiveram-se os resultados que estão representados na tabela 7 abaixo.

Tabela 7 - Caracterização do óleo degomado por ultrafiltração

Parâmetro	Óleo degomado por
Carotenoides (mg/kg)	22,16 ± 0,95
Clorofila (mg/kg)	1,11 ± 0,16
γ-orizanol (%)	0,72 ± 0,04
Índice de Peróxidos (mEq/Kg)	5,92±0,28
%AGL (Ácido oleico %)	9,30±0,08

Como principal diferença dos outros tratamentos estudados, nesse observa-se uma drástica redução do teor de clorofilas no óleo branqueado, o que é bastante interessante pois estes pigmentos promovem oxidação no óleo. Provavelmente, a retirada de grande parte das clorofilas ocorreu na ultrafiltração ficando essas retidas no retentado, pois as micelas reversas formadas pelos fosfolipídios aprisionam pigmentos (OCHOA et al., 2001).

Em contrapartida, o teor de carotenoides manteve-se alto, se comparado com os tratamentos anteriormente realizados. Observa-se que a degomagem por adição de água foi capaz de remover 60% do total de carotenoides presentes no óleo bruto. Estes compostos são removidos juntamente com a goma formada pela hidratação dos fosfolipídios. A degomagem por ultrafiltração não remove estes compostos, uma vez que o retentado é um produto mais puro e não retém tantos compostos em sua rede. Subramanian et al. (2001) concluíram que os carotenoides presentes no óleo, em especial as xantofilas, não possuem uma afinidade pelas micelas de fosfolipídios, não sendo removidas pela ultrafiltração.

Com relação ao teor de γ-orizanol remanescente no óleo degomado por ultrafiltração que foi posteriormente branqueado, considera-se um valor expressivo, afinal após o refino químico obteve-se teor de 0,25%. Tratando-se de percentuais, com

o refino utilizando ultrafiltração houve uma perda de γ -orizanol de 55%, valor inferior aos 84% removidos durante o refino tradicional. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o processo de separação por membranas apresenta efeito positivo para conservação destes compostos benéficos ao organismo. De acordo com Moura (2002), os tocoferóis por apresentarem massas molares relativamente menores que os triglicerídeos e não possuem muita afinidade com as micelas de fosfolipídios formadas também permanecem no óleo estudado.

O teor de ácidos graxos livres permaneceu acima do limite estabelecido pela legislação. Este resultado corrobora os dados obtidos por Shein (2012), que estudando nanofiltração como método alternativo ao refino verificou que a remoção de AGL foi mais eficaz pelo método tradicional (refino químico). Entretanto, a autora, concluiu que a remoção de ácidos graxos livres depende também do material utilizado como membrana e do solvente. Porém, como considera-se que a remoção de ácidos graxos livres no refino físico ocorre na etapa de desodorização, esse pode atingir o valor indicado pela legislação nesta última etapa.

6. CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados foi possível concluir que para a obtenção de um óleo de arroz com boas qualidades oxidativas reduzindo ao máximo a perda de compostos bioativos é imprescindível que a matéria-prima seja de boa qualidade, sendo necessário aplicar algum método de inativação enzimática no farelo para se obter um óleo bruto de baixa acidez. Com relação aos tratamentos realizados, foi possível observar que a ultrafiltração se mostrou um método eficiente para a remoção de fósforo, removendo até 91% do composto no tratamento realizado a pressão de 7 bar e relação óleo/solvente de 1:1 (v/v). Entretanto, não houve redução de acidez, mostrando que a etapa de neutralização ainda tem importância para obtenção de óleo que atenda ao estipulado pela legislação. Em relação ao teor de γ -orizanol, houve uma redução de 55% do seu teor inicial ao utilizar membranas na degomagem, valor este inferior em relação ao refino tradicional, com 84% de remoção do mesmo. Novos trabalhos podem ser realizados estudando o material que constitui a membrana e o solvente utilizado, a fim de se obter óleo com menor conteúdo de ácidos graxos livres.

7 REFERENCIAS

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Arroz**. 2010. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/Abertura.html>>. Acesso em: 27 abri 2018.

AMATO, G. W. **Arroz no Programa Mundial de Alimentação das Nações Unidas**. 1ª ed., Porto Alegre - RS, 2017.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W. Otimização de metodologia da AOCS (Official Method Ca 12 55) para determinação de conteúdo de fósforo em óleos. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, Rio de Janeiro, p. 211-215, 1995.

AOCS. **Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society**. Chicago, USA, American Oil Chemists' Society Press, 1980.

ARAKI, M. S. **Membranas poliméricas aplicadas a degomagem de miscela de óleo de milho em escala laboratorial e piloto**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2008.

BEDIN, S. **Extração de proteína do farelo de arroz: processo alcalino, por ultrassom e micro-ondas**. Dissertação de mestrado, Campinas – SP, 2018.
Disponível em: <
http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/331321/1/Bedin_Sidmara_D.pdf>
acesso em 28 de abr 2018.

BRANDAO, J. B.; CONTREIRA, R. A.; CAIRES, L. M. Análise da comercialização de arroz: uma abordagem desde as agroindústrias gaúchas até a região Sudeste. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria**. v.20, n.1, p.01-15, 2016.

BRASIL. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 de set. 2005.

BRUSCATTO, M. H. **Estabilidade de biofenóis no óleo de arroz submetido ao aquecimento em diferentes temperaturas**. 84p. Dissertação – Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas - RS, 2008.

BUCCI, R.; MAGRI, A. D.; MAGRI, A. L.; MARINI, F. Comparison of three spectrophotometric methods for the determination of γ -orizanol in rice bran oil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], n. 375, p. 1254-1259, 2003.

CAC (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION). Proposed draft amendments to the standard for named vegetable oils. **Codex Alimentarius Commission**, Londres - UK, 12 p., 2005.

CALHEIROS, M.C. **Extração de orizanol da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. Dissertação – Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2007.

CAMILO, V. M. A.; ALMEIDA, D. T.; ARAÚJO, M. P. N.; CARDOSO, L. A.; ANDRADE, J. C.; BONELLI, M. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura em bares, restaurantes e lanchonetes. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo - SP, 2010.

CAMPOS, P.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; PEREIRA, N. C. BARROS, S. T. D. Análise de *fouling* na ultrafiltração do suco de uva. **Ciência dos Alimentos. Varia scientia agrárias**. v.03 n.02 p.67-80, 2013.

CASTEJON, L. V. **Estudo da clarificação da lecitina de soja**. Dissertação de mestrado. Uberlândia – MG: UFU, 2010.

CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration handbook**. Lancaster, Pennsylvania/USA: Technomic Publishing Co., 1986.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster, Pennsylvania/USA: Technomic Publishing Co., Illinois, 1998.

COMPANHIA NACIONAL DO ABATECIMENTO – CONAB. **Análise mensal de arroz**, março 2018. Disponível em <
https://www.conab.gov.br/...arroz/.../15943_144fbd688fe784933ba25908839d24bf>

COUTINHO, C. M. **Aplicação de membranas poliméricas no processo de degomagem do óleo de girassol**. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2008.

CVENGROS, J. Physical refining of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p.1192-1196, 1995.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre/RS: Artmed, 900 p., 2010.

DÍAZ, F. R. V.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation brazilian smectitic clays **Química Nova** v.24, n.3, 2001.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. 1ª ed. São Paulo/SP: Ideal, 2004. 463p.

EBERT, K.; CUPERUS, F. P. Solvent resistant nano-filtration membranes in edible oil processing. **Membrane Technology**, n. 107, p. 05-08, 2000.

FILHO, J. W. S.; PASOTTO, M. B.; OKURA, M. H. O. Ultrafiltração tangencial uma ferramenta tecnológica. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação (RBCTI)**, v.1, n. 01, p. 27-44, 2014.

FRIEDLANDER, H. Z. e RICKES, R. N. Membrane separation processes. **Chemical Engineering**, v.73, p. 111-116, 1966.

GARCÍA-MORENO, P. J.; KHANUM, M.; GUADIX, A.; GUADIZ, E. M. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. **Renewable Energy**, v. 68, p. 618-624, 2014.

GIORNO, L.; TODISCO, S.; DONATO, L.; DRIOLO, E. **Study of fouling phenomena in apple juice clarification by enzyme membrane reactor**. Separation Science and Technology, v.33, n.5, p.739-756, 1998.

GONZÁLEZ-TOVAR, L. A.; NORIEGA-RODRÍGUEZ, J. A.; ORTEGA-GARCÍA, J.; GÁMEZ-MEZA, N.; MEDINA-JUÁREZ, L. A. Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja. **Grasas y Aceites**, v. 56, p. 324-327, 2005.

GOPALA-KRISHNA, A.G, Influence of viscosity on wax settling and refining loss in rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.9, p.895-898, 1993.

GOPALA-KRISHNA, A. G.; SAKINA KHATOON, P.M.; SAMANDAL, T.N.; INDIRA, A. M. Effect of refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. **Journal of the American oil chemists' Society**, v.78, p.127-131, 2001.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação de membranas**. Rio de Janeiro/RJ: COPPE/UFRJ, 1995

HAFIDIA, A.; PIOCH, D.; AJANA, H. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.6, p. 203-212, 2005.

HALBERSTADT, K. F.; SILVA, V. A.; SANTOS, M. B.; SCHERER, L.; CARPES, A. M.; OLIVEIRA, M. C. S. F. Práticas sustentáveis na destinação dos resíduos resultantes da cadeia produtiva do arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria**, v.19, n. 3, p. 298-312, 2015.

HANCER, M.; PATISTI, A.; KEAN, R.T. et al. Micellization and adsorption of phospholipids and soybean oil onto hydrophilic and hydrophobic surfaces nonaqueous media. **Colloids and Surfaces**, n. 204, p. 31-41, 2002.

HANSEN, N. L. Recovery of beer from surplus yeast by membrane filtration. **MBAA Technical Quarterly**, v.26, 1989.

HU, W., WELLS, J.H., SHIN, T., GODBER, S. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. **Journal of American Oil Chemists Society**, v.73, n.12, p.1653-1656, 1996.

JR PESSOA, A.; KILIKIAN, B. V. **Purificação de produtos biotecnológicos**. Barueri/SP: Manole, 444 p, 2005.

KAO, C.; LUH, B.S. **Rice utilization**. Vol.2, 2 ed., New York: Avi Publishing Co., p. 295-311, 1991.

KAWAZOE, L. A. Dossiê óleos. **Food Ingredients Brasil** n. 31, 2014.

KAYNAK, G., ERSOZ, M., KARA., H. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 280, p. 131-138, 2004.

KLEIN, E., SMITH, J. K.; HOLLAND, F. F. Polymer science and technology. In: HOLPFENBERG, H. B., eds. **Permeability of plastic films and coatings to gases, vapors and liquids**; v. 6. New York: Plenum Press, 1974.

KOBLITZ, M. G. B. **Matérias-primas alimentícias: composição e controle de qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011. 301p.

LAKKAKULA, N. R.; LIMA, M.; WALKER, T. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. **Bioresource Technology**, v. 92, p.157-161, 2004.

LIN, L.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, v. 134, p. 101-108, 1997.

LUDTKE, F. L. **Estudo da degomagem e clarificação de óleo bruto do farelo de arroz (*Oryza sativa*) visando refino físico**. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS: UFSM, 2016.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, p. 463-470, 2006.

MANJULA, S.; SUBRAMANIAN, R. Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 223-228, 2009.

MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G. Physicochemical aspects of membrane fouling by dairyfluids. In: Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes. **Brussels: International Dairy Federation**, p. 8-35,1995.

MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitosteróis por meio da destilação molecular**. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas – SP: Unicamp, 2006.

MASSAROLO, K. C.; DE SOUSA, T. D.; RIBEIRO, A. C.; FURLONG, E. B.; SOARES, L. A. DE S. Influence of cultivation *Rhizopus oryzae* on rice bran on lipid fraction: fatty acids and phospholipids. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 8, 204-208, Editora Elsevier, Outubro, 2016. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2016.10.002>. > acesso em 28 abril 2018.

MATTA, V. M. **Estudos da utilização dos processos de separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado**. 1999. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1999.

MCLEAN, J.; DAWE, D.; HARDY, B.; HETTEL, G. **Rice almanac: source book for the most important economic activity on earth**. 3^a ed. Los Baños/UK: IRRI, p 298, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo/SP: Livraria e Editora Valera, 150p, 1998.

MOURA, J. M. L. N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2002.

MOURA, J. M. L. N., GONÇALVES, L. A. G., PETRUS, J. C. C., VIOTTO, L. A. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 70, cap. 4, p. 473-478, 2005).

- MPOB. **Determination of carotene content**. MYS: Malaysian Palm Oil Board, 2005.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2^a ed. Dordrecht/Netherlands: Springer Science & Business Media, 1996.
- MURGEL, M.F. **Cápsulas de óleo de peixe: Percepção da dosagem e finalidade de consumo**. 86 f. Dissertação (Programa de pós-graduação em Ciências na área de Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro – RJ, 2010.
- OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MALTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, n. 22-23, p. 417-422, 2001.
- OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo/SP: Editora Manole, 2006.
- ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil: Healthy lipid source. **Food Technology**, v. 50, n.12, p. 62-64, 1996.
- PARRADO, J.; MIRAMONTES, E.; JOVER, M.; GUTIERREZ, J. F.; TERA'N, L. C.; BAUTISTA, J. Preparation of a rice bran enzymatic extract with potential use as functional food. **Food Chemistry**, v. 98, n. 4, p. 742-748, 2006.
- PAUCAR-MENACHO, L. M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONCALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa L.*) em condições brandas para preservação do γ -orizanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.1, p.45-53, 2007.
- PARDUN, H. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung pflanzlicher Phosphatidpräparate. In: **DIE PFLANZENLECITHINE**. Augsburg: Ed. Hafen-Mühlen-Werke, 559 p., 1988.
- PESSOA JÚNIOR, A.; KILIKIAN, B. V. **Purificação de produtos biotecnológicos**. Barueri: Manole, 2005. 440p.
- PESTANA, V. R. **Avaliação da qualidade do óleo de arroz e do conteúdo de tocoferóis e orizóis durante o processo de refino**. Dissertação de mestrado. Pelotas – RS: UFPel, 2007.
- PESTANA, V. R.; ZAMBIAZI, R.; MENDONÇA, C. R. B.; BRUSCATTO, M. H.; RAMIS-RAMOS, G. Quality changes and tocopherols and gamma-orizanol concentrations in RBO during the refining process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, p. 1013-1019, 2008.
- PINHEIRO, C.; STRIEDER, M.; BORBA, V.; POHNDORF, R.; CADAVAL, T. R., PINTO, L. A. A. Winterização do óleo de farelo de arroz. **Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Fortaleza – CE, 2016.
- POHNDORF, R. S.; JR CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, v. 185, p. 9-16, 2016.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior

determinação cromatográfica, **Revista Química Nova**, v. 24, nº 1, p. 68-76, Campinas/SP, 2001.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n.1, p. 2-15, 2013.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

RITTNER, H. **Óleo de palma: processamento e extração**. 1ª ed. p.151-207, 1996.

RODRIGUES, C. E. C. **Desadificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.

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

RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York: Marcel Dekker, 584 p, 1992.

SABAH, E. Decolorization of vegetable oils: chlorophyll-a adsorption by acid-activated sepiolite. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 310, n. 1, p. 1-7, 2007.

SAIDELLES, A. P. et al. Gestão de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. Santa Maria - RS, ed. especial, v. 5, n. 5, 2012. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/download/4314/2820> Acesso em: 27 de abril 2018.

SARMENTO, C. M. P. **Extração supercrítica de óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em tocoferóis e tocotrienóis**. Dissertação - Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, 2002.

SAUNDERS, R.M. Rice bran: composition and potencial food uses. **Food Review International**, v. 3, p. 415, 1986.

SHEIN, G. A. R. **Estudo da tecnologia de membrana polimérica aplicada ao processo de degomagem e desacidificação do óleo de farelo de arroz**. Dissertação de mestrado. UNICAMP, Campinas-SP, 2012.

SCAVARIELLO, E. M. S. **Recuperação de G - orizanol da borra de neutralização de óleo de farelo de arroz**. 73 p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1997.

SCHUCK, M. **Degomagem de óleo de soja por ultrafiltração**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**, v.30, p.1-41, 1996.

SOUZA, C. B.; LIMA, G. P. P.; MINATEL, I. O. **Desenvolvimento e avaliação do potencial antioxidante de biscoitos elaborados com farelo de arroz**. Dissertação de mestrado. UNESP, Botucatu – SP, 2017.

SOUZA, E. E.; VALE, R.S. VIEIRA, J. G.; RIBEIRO, S. D.; FILHO, G. R.; MARQUES, F. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; BARUD, H. S. Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 202-208, 2015.

SOUZA, M. P. **Degomagem de miscela de óleo de milho (Zea mays, L.) por ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.

STRIEDER, M. M. **Efeitos da temperatura e do tipo de adsorvente na etapa de branqueamento dos refinados químicos e físicos do óleo de arroz (Oriza sativa L.)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2018.

SUBRAMANIAM, R.; NAKAJIMA, M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 8, p. 971-975, 1997.

SUBRAMANIAN, R.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M.; ICHIKAWA, S.; KIMURA, T.; MAEKAWA, T. Rejection of carotenoids in oil systems by a nonporous polymeric composite membrane. **Journal of the American oil Chemists' Society**, v. 78, n. 8, p. 803-807, 2001.

SUGANO, M.; TSUJI, E. Rice bran oil and cholesterol metabolism. The Journal of Nutrition. In: VIITH ASIAN CONFERENCE OF NUTRITION: LIPID SYMPOSIUM PROCEEDINGS, p. 521S-524S, 1997.

SUSANTO, H.; ULBRITCH, M. Influence of ultrafiltration membrana characteristics on adsorptive fouling of dextran. **Journal of Membrane Science**, v. 266, p. 132-142, 2005.

TRONI, L. K. **Estudo sobre o uso do resíduo da etapa de deceragem de óleo de farelo de arroz para a produção de ácidos graxos e álcoois graxos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2013.

USDA (United States Department of Agriculture. Economic Research Service). **Rice**. 2016. Disponível em: <<http://www.ers.usda.gov/topics/crops/rice/background.aspx#production>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

VIEIRA, A. C.; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, G. F. Degomagem de óleo de girassol para produção de biosiesel. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Uberlândia – MG, 2009.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

YOON, S. H.; KIM, S. K. Oxidative stability of high-fatty acid rice brain oil at different stages of refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.71, n.2, p.227-229, 1994.

ZANOTTA, P. A. **Ensaio cinético de clarificação do óleo de soja**. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

ZHU, M.; WEN, X.; ZHAO, J.; LIU, F.; NI, Y.; MA, L.; LI, J. Effect of industrial chemical refining on the physicochemical properties and the bioactive minor components of Peanut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 285-294, 2016.