

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DOS ALIMENTOS**

**ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE
ÓLEO BRUTO DO FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*)
VISANDO REFINO FÍSICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fernanda Luisa Lüdtke

Santa Maria, RS, Brasil

2016

**ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO
BRUTO DO FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*) VISANDO
REFINO FÍSICO**

Fernanda Luisa Lüdtke

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

Orientadora: Prof^a. Leadir Lucy Martins Fries

Co-orientador: Renato Grimaldi

Santa Maria, RS, Brasil

2016

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**

A comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO
BRUTO DO FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*) VISANDO REFINO
FÍSICO**

elaborada por
Fernanda Luisa Lüdtke

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Leadir Lucy Martins Fries, PhD.

(Presidente/Orientadora)

Mari Silvia Rodrigues de Oliveira, Dra. (UFSM)

Liana Inês Guidolin, Dra. (UFSM)

Santa Maria, 18 de fevereiro de 2016.

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lüdtke, Fernanda Luisa

ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DO
FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*) VISANDO REFINO FÍSICO. /
Fernanda Luisa Lüdtke.-2016.

86 p.; 30cm

Orientador: Leadir Lucy Martins Fries

Coorientador: Renato Grimaldi

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, RS, 2016

1. Óleo de arroz 2. Arroz 3. Farelo de Arroz 4. Refino
Físico 5. γ-orizanol I. Martins Fries, Leadir Lucy II.
Grimaldi, Renato III. Título.

Dedico este trabalho ao meu primo Émerson Schott,
e ao meu sobrinho Guilherme Maus,
que nesses dois anos foram exemplos de luta,
perseverança e amor pela vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por toda força, energia e amparo nos momentos difíceis, por colocar sempre em meu caminho anjos em forma de pessoas, Muito Obrigada!

Aos meus amados pais, Almiro e Rosângela, pelo amor, exemplo de caráter, integridade, dedicação e força; por mesmo com o mínimo de estudo, sempre me incentivarem a estudar e buscar os meus sonhos; por me incentivar a seguir sempre! Esse trabalho é pouco, para vocês dedico todas minhas conquistas!

À minhas irmãs, Lívia pelo carinho, apoio e por sempre sonhar comigo, essa conquista, assim como a aprovação no vestibular, é por ti!! Rosiele, minha guerreira, que me ensinou a enfrentar tudo de cabeça erguida e peito aberto; agradeço pelo carinho, amizade, apoio, por me ajudar a evoluir e me salvar em muitos momentos nesse mestrado, Muito Obrigada!!

Aos meus sobrinhos Gilberto, João e Guilherme pelos momentos descontraídos e em família, Obrigada! Aos meus afilhados Bento, Guilherme, Isabella e Otto, fontes de inspiração e alegria.

Às famílias Lüdtkke e Lovato, pelo apoio, carinho e força, e especialmente pelos momentos de alegria. Agradeço em especial a Tia Lucinda, Tio Valmor, Bernadete, Adriana, Émerson, Roberto, Daiene, Bianca, Raquel, Maurício e Lidiane por terem segurado mais forte minha mão nesses dois anos.

À minha orientadora, Leadir Lucy Martins Fries, pela amizade e orientação nesses 7 anos. Obrigada por ter sido antes de tudo amiga, mãe. Obrigada pelos ensinamentos, por repassar teus conhecimentos profissionais e “de vida”, pelo modelo de caráter na simplicidade e companheirismo, pelos momentos de descontração, alegria, apoio, carinho e colo. Meu carinho e amor por ti, são de filha!

A Renato Grimaldi, por ter aberto as portas do Laboratório de Óleos e Gorduras e da Unicamp, por todos os ensinamentos, pela paciência e disponibilidade de sempre, pela co-orientação e por ter se tornado, antes de tudo, meu amigo. Tu és meu exemplo de profissional que ama o que faz, e o faz com dedicação e envolvimento. Esse trabalho só foi possível, graças a ti, serei para sempre Grata!

À minha querida e primeira orientadora, Marlene Terezinha Lovatto, pelo carinho, amizade e apoio de sempre. Por ter me orientado em minhas escolhas e alicerçado minha base profissional. À ti todo meu reconhecimento e gratidão.

A Liana Inês Guidolin pela amizade, carinho, apoio; pelos ensinamentos, ajudas nas aulas práticas e por formar parte desse dia tão importante, como membro da banca, Muito Obrigada!

A Mari Silvia Rodrigues de Oliveira pela alegria de sempre, por ser exemplo de sinceridade, transparência e companheirismo; e por ter aceito o convite de ser membro da banca. Muito Obrigada!!

A família #TP: Ângela, Augusto, Camila, Franciele, Karine, Jamila, Marcelo, Maritiele, Naiéli e Thaiane, pela amizade tão sincera, construída em um meio onde impera a competitividade.

A minha primeira e sempre amiga Melina Holzschuh, por desde o pré estar ao meu lado, nos melhores e piores momentos, pelo carinho, apoio, cumplicidade e sintonia, nossa irmandade é para além da vida.

A minha amiga Lilian Lissner pela amizade sem cobranças, pela preocupação, por sempre estar presente em meus dias. Teu apoio foi determinante para essa conquista. A Felipe Franzen pela amizade e parceria nesses anos de DTCA, por estar sempre disposto e pronto para tudo, Muito Obrigada!! A Maira Bonini pela amizade além dos laços familiares e por sempre apoiar e torcer por minhas conquistas, Obrigada!! A Paulo Vitor, pela amizade, pelas palavras de apoio, incentivo e força. Por mesmo longe, estar sempre presente, Muito Obrigada!

A meu amigo Danrlei, por estar “sempre a ouvidos”, por me ouvir como ninguém, e não apenas ouvir, mas aconselhar, apoiar, até sofrer junto, e não me deixar desistir nunca. Tua amizade foi fundamental para essa conquista. Á Luiza Adorna, por todo carinho, apoio e amor, tão puro e sincero, por me ensinar a usar as palavras e traduzir meus sentimentos através destas, Obrigada!

A mi hermanita Lourdes que en Paraguay fue um angel y asi segue hasta hoy. Tu amistad es un regalo de Dios y tu apoyo fue muy importante para esa conquista. Gracias...Che Rohayhu!!

A meus companheiros de apartamento e pousada: Ao Giovane pelo apoio, pela força e amizade tão sincera construída em pouco tempo; a Paula pelo carinho, por ir comigo em busca da evolução e me ensinar tanto em tão pouco tempo, Obrigada! Á Cibele que tornou meus dias mais leves e bonitos em Campinas, que me levou a conhecer os “trem bão de Minas” e me mostrou ainda mais que o que une as pessoas são os valores, Obrigada!

A Magda Monego, pela amizade construída em meio a dúvidas e medos em Campinas; por ter sido meu porto seguro e ter segurado firme em minha mão, quando ela insistia em temblar; pelos momentos de alegria e pela segurança de não estar sozinha! Obrigada...por tudo!

A Tatiele Casagrande, pela amizade, apoio, força, por juntas passarmos dias e dias estudando, conversando, sonhando com outra realidade. Agradeço a Deus, por ter te colocado em Campinas para nos conhecermos de verdade, e firmarmos uma amizade sincera e bonita.

As amigas Barbara e Ana Karoliny, presentes que ganhei em Campinas, pela amizade tão bonita e sincera, construída em tão pouco tempo; pelo apoio, incentivo, força, carinho, pela ajuda nas análises, pelos “açais” e momentos de alegria. Vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho e alegraram minha estadia em Campinas!!

Ao pessoal do laboratório de óleos e gorduras, pela ajuda nas análises, por me receberem de braços abertos e estarem sempre dispostos a ensinar e ajudar, Obrigada Alaíde, Ingrid, Marcella, Priscila e Rosana!

Aos funcionários e amigos do DTCA: Marialene, pela ajuda e disposição de sempre, pelo apoio, incentivo, força e pelo abraço acolhedor, de “madre”, Obrigada! Magé por estar sempre disposto a ajudar nesses anos de convivência, pelos mates e pela alegria de sempre, Obrigada! Moisés pela ajuda, pelas palavras amigas, pelos momentos de descontração pós greNAL e pelos trocadilhos em outros idiomas, Obrigada! Levarei vocês para sempre, aonde for!

Aos amigos que passaram pelo DTCA Ângela, Ana Paula, Flávia, Max, Maria, agradeço pelos ensinamentos e conselhos, pela amizade e esclarecimento de dúvidas, momentos de alegria e carinho.

Faço um agradecimento especial a Universidade Federal de Santa Maria. Obrigada pela formação, pessoal e profissional, nessa que é uma das melhores instituições do país. É uma honra levar o nome UFSM por onde for!

Á todos que fizeram parte dessa caminhada e de certa forma colaboraram para a execução desse trabalho. MUITO OBRIGADA!!!

*De nuestros miedos
nacen nuestros corajes
y en nuestras dudas
viven nuestras certezas.*

*Los sueños anuncian
otra realidad posible
y los delirios otra razón.*

*En los extravíos
nos esperan hallazgos
porque es preciso perderse
para volver a encontrarse.”*

(Eduardo Galeano)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Centro de Ciências Rurais
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DA DEGOMAGEM E CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DO FARELO DE ARROZ (*Oryza sativa*) VISANDO REFINO FÍSICO

AUTORA: Fernanda Luisa Lüdtke
ORIENTADORA: Leadir Lucy Martins Fries
CO-ORIENTADOR: Renato Grimaldi

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 18 de fevereiro de 2016.

O arroz é um dos cereais mais consumidos no mundo, principalmente na forma de grãos. O beneficiamento gera subprodutos, como o farelo de arroz, de onde se obtém o óleo bruto de arroz. Devido a presença de fosfolipídios, gomas, ceras este óleo apresenta uma coloração escura e maior viscosidade, quando comparado a outros óleos vegetais. Além disso, contem 1-2% de γ -orizanol, composto ausente em outros óleos, ao qual têm-se atribuído efeitos antioxidantes e hipocolesterolêmicos. Para tornar-se apto ao consumo, o óleo bruto necessita ser refinado. O método de refino modifica a composição do óleo; no refino químico, há perdas significativas de componentes durante o processo; no refino físico a perda desses componentes é minimizada, porém é necessário que o óleo chegue na etapa de desodorização com um teor de fósforo inferior a 10 mg.kg^{-1} , para que seja possível realizar o refino físico. Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar estudos sobre a degomagem, a fim de torná-lo apto ao refino físico, e sobre a clarificação, para que este seja atraente para o consumidor. Foram realizados testes de atividade clarificante utilizando duas terras clarificantes: Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF adicionadas em diferentes proporções (1,0; 1,5; e 2,0%); de degomagem com água (0,6 e 5%) e ácidos fósfórico (0,2%) e cítrico (0,5%); e testes de clarificação utilizando as terras e proporções que apresentaram a melhor atividade clarificante. Realizou-se a caracterização físico-química do óleo bruto, óleo degomado e óleo clarificado com 2% da terra Tonsil® Supreme 180 FF, bem como perfil de ácidos graxos, teor de γ -orizanol, teor de tocoferóis e tocotrienóis. A terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF foi a que apresentou a melhor atividade clarificante na proporção de 2%, e quando adicionada na proporção de 1,5% apresentou a mesma atividade clarificante que a terra Tonsil® Actisil 280 FF adicionada na proporção de 2,0%; o que foi verificado tanto nos testes de atividade clarificante, quanto no teste de clarificação. A degomagem com 5% de água promoveu a redução do conteúdo de fósforo para valores menores que 10 mg.kg^{-1} . Assim, a degomagem com 5% de água, seguida da clarificação utilizando ácido cítrico (50%) na proporção de 0,5% e adição de 2,0 % da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF, forneceram um óleo apto ao refino físico e com as características físico-químicas semelhantes ao óleo bruto e dentro dos requisitos especificados pela legislação.

Palavras-Chave: arroz, óleo de arroz, farelo, refino físico, γ -orizanol.

ABSTRACT

Master Dissertation
Graduate Program in Food Science and Technology
Rural Sciences Center
Federal University of Santa Maria

STUDY OF DEGUMMING AND CLARIFICATION OF CRUDE OIL OF RICE (*Oryza sativa*) BRAN AIMING PHYSICAL REFINING

AUTHOR: Fernanda Luisa Lüdtké
ADVISOR: Leadir Lucy Martins Fries
CO-ADVISOR: Renato Grimaldi
Date and Defense place: Santa Maria, February 18th, 2016.

The rice is one of the cereals most consumed in world, consumption carried out mostly in the form of grains whose processing generates by-products such a rice bran, from which is obtained the rice bran oil. Due the presence of phospholipids, gums, waxes, this oil has a darker color and higher viscosity as compared to other vegetable oils. Also contains γ -oryzanol, composed absent in other oils, which have been assigned antioxidants and hypocholesterolemic effects; but to become fit for consumed, the rice bran oil needs to be refined. The refining method modifies the oil composition; the chemical refining cause significant losses or changes in composition of rice bran oil; in the physical refining loss of these components is minimized, however the rice bran oil must have a phosphorus content below to 10 mg.kg^{-1} before to desodorization step, for to perform the physical refining. Thus, the aim of this study was to conduct studies on the degumming in order to make it fit the physical refining; and on the clarification, so that besides fit the physical refining, this is attractive to the consumer. Clarifying activity tests were performed two clarifiers lands: Tonsil® Supreme 180 FF Tonsil® and Actisil FF 280 added in different proportions (1.0, 1.5 and 2.0); degumming with water (0.6 and 5%) and phosphoric acid (0.2%), citric (0.5%); and clarification tests using the land and proportions that showed the best clarifying activity. There was the physicochemical characterization of crude, degummed oil and clarified oil with 2% of the earth Tonsil® Supreme 180 FF and profile of fatty acids, γ -oryzanol content, tocopherols and tocotrienols content. The clarifier earth Tonsil® Supreme 180 FF was the one with the best clarifying activity in the proportion of 2%, and when added at the rate of 1.5% showed the same activity clarifying that the earth Tonsil® Actisil 280 FF added at a ratio of 2.0%; which was verified both in the clarifier activity tests, for the clarification test. The degumming with 5% water caused a reduction of the phosphorus content to less than 10 mg.kg^{-1} . Thus, the degumming with 5% water, followed by clarification test using citric acid (50%) in the proportion of 0.5% to 2.0% addition of the clarifier earth Tonsil® Supreme 180 FF, to provide a suitable oil physical refining, and the physical and chemical characteristics similar to crude oil and with the requirements specified by law.

Key-words: rice, rice bran oil, physical refining, bran, γ -oryzanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do grão de arroz.....	21
Figura 2 –Produtos e subprodutos do grão de arroz.....	22
Figura 3 – Estrutura química do campesteril ferulato.....	30
Figura 4 – Estrutura química do campestanil ferulato.....	30
Figura 5 – Estrutura química do cicloarteril ferulato.....	30
Figura 6 – Estrutura química do β -sitosteril ferulato.....	31
Figura 7 – Estrutura química do 24-metilenocicloartanil ferulato.....	31
Figura 8 – Estrutura química dos principais tocóis presentes no óleo de arroz.....	34
Figura 9 – Boletim técnico da Sud Chemie do Brasil Ltda.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica do óleo de farelo de arroz bruto.....	26
Tabela 2 – Características físico químicas do óleo de arroz.....	28
Tabela 3 – Composição em ácidos graxos do óleo de arroz.....	28
Tabela 4 – Carga dos fosfolipídios em função do pH.....	41
Tabela 5 – Características das terras clarificantes Tonsil ® Supreme 180 FF e Tonsil ® Actisil 280 FF.....	49
Tabela 6 – Composição química das terras clarificantes Tonsil ® Supreme 180 FF e Tonsil ® Actisil 280 FF.....	49
Tabela 7 – Medidas de Cor Lovibond em óleo bruto de arroz adicionado de diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil ® Supreme 180 FF Tonsil ® Actisil 280 FF.....	58
Tabela 8 – Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....	60
Tabela 9 – Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....	61
Tabela 10 – Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....	63
Tabela 11 – Medidas de Cor Lovibond em óleo bruto de arroz, óleo degomado e óleo clarificado com diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil ® Actisil 280 FF e Tonsil ® Supreme 180 FF.....	64
Tabela 12 – Caracterização físico química dos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....	65
Tabela 13 – Composição em ácidos graxos dos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....	70

Tabela 14 – Concentração de γ -orizanol em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....71

Tabela 15 – Conteúdo de tocoferóis expressos em mg.100g^{-1} , nos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....73

Tabela 16 – Conteúdo de tocotrienóis expressos em mg.100g^{-1} , nos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....76

Tabela 17 – Conteúdo total de tocóis expressos em mg.100g^{-1} , nos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.....76

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 REVISÃO DE LITERATURA	19
1.1 ARROZ.....	19
1.2 FARELO DE ARROZ	23
1.3 ÓLEO DO FARELO DE ARROZ	25
1.3.1 γ -orizanol.....	29
1.3.2 Tocoferóis e tocotrienóis	33
1.4 REFINO DO ÓLEO BRUTO DE ARROZ	35
1.4.1 Refino físico.....	38
1.4.2 Degomagem.....	39
1.4.3 Clarificação.....	43
2 OBJETIVOS	46
2.1 OBJETIVO GERAL	46
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	48
3.1 MATÉRIA – PRIMA.....	48
3.2 ATIVIDADE CLARIFICANTE	49
3.3 TESTES DE DEGOMAGEM	50
3.4 TESTES DE CLARIFICAÇÃO.....	51
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	53
3.5.1 Acidez.....	53
3.5.2 Umidade e Matéria Volátil	54
3.5.3 Densidade	54
3.5.4 Índice de Refração	54
3.5.5 Índice de Iodo.....	55

3.5.6	Índice de Saponificação	55
3.5.7	Índice de Peróxido.....	55
3.5.8	Teor de Fósforo	55
3.5.9	Matéria Insaponificável.....	56
3.5.10	Cor Lovibond	56
3.5.11	Perfil de ácidos graxos	56
3.5.12	Teor de γ -orizanol	57
3.5.13	Teor de Tocoferóis e Tocotrienóis.....	57
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	ATIVIDADE CLARIFICANTE	58
4.2	TEOR DE FÓSFORO.....	60
4.3	COR LOVIBOND.....	64
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA.....	65
4.5	PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	69
4.6	TEOR DE γ -ORIZANOL	71
4.7	TEOR DE TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS	73
5	CONCLUSÕES	77
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, sendo a base alimentar de mais de três bilhões de pessoas. É o segundo cereal mais cultivado no mundo, em mais de cem países, com uma área total de aproximadamente 158 milhões de hectares, que produz mais de 700 milhões de toneladas anuais, o que corresponde a 29% do total de grãos utilizados na alimentação humana (IRRI, 2013).

O consumo médio mundial de arroz é de 60 kg/pessoa/ano, sendo que nos países asiáticos essa média se eleva para níveis de 100 a 150 kg/pessoa/ano. Na América Latina são consumidos em média, 30 kg/pessoa/ano, destacando-se o Brasil como grande consumidor (45kg/pessoa/ano) (SOSBAI, 2010).

O arroz é um cereal consumido na forma de grãos inteiros e seu beneficiamento compreende um conjunto de operações que dependem do processo industrial a que o produto é submetido para obtenção de arroz integral, polido ou parboilizado (VIEIRA; CARVALHO, 1999). Além da casca, resulta desse processo uma proporção variável de subprodutos em forma de grãos quebrados e farelo (SINDARROZ - SC, 2014).

O farelo de arroz representa aproximadamente 8-11% do peso do grão, contém aproximadamente 16-22% de lipídios, e é assim bastante utilizado para extração do óleo de farelo de arroz (SILVA et al., 2006).

O farelo de arroz, que era usado anteriormente apenas para alimentação animal, hoje vem sendo bastante utilizado para a extração do óleo. Índia e Tailândia são os países mais bem sucedidos na produção de óleo a partir do farelo de arroz (PRASAD et al., 2011). Segundo Silva et al. (2001), o elevado teor de lipídios associado ao baixo valor comercial do farelo, justificam seu emprego como matéria-prima para a indústria de extração e refino de óleos comestíveis.

Em função da elevada quantidade de arroz produzido no mundo, a extração de óleo, a partir do farelo de arroz, representa uma atividade de grande potencial a ser explorada para a produção de óleo comestível de alta qualidade (MORETTO; FETT, 1998). O crescente espaço que o óleo de arroz vem ocupando no cenário mundial é consequência de sua composição balanceada de ácidos graxos (AG) e da presença de compostos minoritários com ação bioativa, os quais estão presentes na fração

insaponificável. Tais fatores lhe conferem estabilidade oxidativa e propriedades nutracêuticas (MANJULA; SUBRAMANIAN, 2009).

O interesse pelo consumo de óleo de farelo de arroz tem-se intensificado nos últimos anos devido a uma série de estudos que revelam alguns benefícios nutricionais relacionados com a presença de γ -orizanol, uma mistura de ésteres de ácido ferúlico com esteróis e álcoois triterpênicos, com propriedade antioxidante e hipocolesterolêmica (PRASAD et al., 2011).

O óleo de arroz apresenta benefícios ímpares a saúde, que em grande parte são atribuídos ao alto nível de matéria insaponificável, cujos fitoquímicos mais importantes são os tocoferóis e tocotrienóis, conhecidos por tocóis, uma família de compostos que apresentam atividade vitamínica e o γ -orizanol que constitui-se em uma complexa mistura de éster ferulato com esteróis e álcoois tripênicos (PESTANA, 2008).

O γ -orizanol é o principal componente presente no óleo de farelo de arroz (3.000 mg/kg de óleo), o que lhe confere alto valor comercial (XU et al., 2001), relatado como uma substância com atividade antioxidante e hipocolesterolêmica. O γ -orizanol é utilizado industrialmente em alimentos, cosméticos e como agente farmacêutico (SCARAVIELLO, 2002). A presença de orizanol na matéria insaponificável do óleo de arroz é uma característica única deste óleo (GOPALA KRISHNA et al., 2001).

O óleo de arroz passa a ser estável e apto ao consumo após o refino, porém o óleo bruto do farelo de arroz apresenta muitos problemas no refino. Isto ocorre devido a seu elevado teor de ácidos graxos livres, elevado teor de ceras, matéria insaponificável e lipídeos polares, especialmente, glicolípidios, o que lhe confere cor escura (THENGUMPILLI, 2004). Devido a presença de ceras, orizanol e fosfatídeos, este óleo apresenta coloração mais escura quando comparado a outros óleos vegetais, além de ser quase duas vezes mais viscoso que outros óleos vegetais comuns (GOPALA KRISHNA, 1993).

O conteúdo de γ -orizanol no óleo do farelo de arroz depende do método de refino usado. No refino químico, podem-se ter perdas ao redor de 90% deste composto (GOPALA KRISHNA et al., 2001). Estudos realizados por Orthofer (1996) demonstraram uma redução do conteúdo de γ -orizanol de 2,0% presentes no óleo bruto, para 0,1% ao usar o refino químico e redução para a faixa de 1,0-1,5% ao utilizar o refino físico.

O refino físico do óleo bruto de arroz, vem tornando-se atraente devido a sua simplicidade, diminuição do impacto ambiental, menor perda de óleo e a boa qualidade do produto resultante. A recuperação da fração insaponificável é maior neste método do que no refino químico (DE; BHATTACHARYYA, 1998).

O tratamento de refino deve eliminar ou reduzir, tanto quanto possível, os contaminantes que afetam negativamente a qualidade do produto final e a eficiência de transformação. No refino físico, o conteúdo de compostos que contem fósforo deverá ser diminuído a níveis menores que 10 mg.kg^{-1} , antes da desodorização, para se obter um produto final de qualidade superior (AUTINO, 2012).

O mercado torna-se cada vez mais exigente no que se refere à padronização e qualidade dos produtos, e este panorama não é diferente para as refinadoras de óleos. Diante deste contexto, a clarificação do óleo torna-se uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais, tendo o papel fundamental de eliminar as substâncias que conferem cor e instabilidade ao óleo. Nesta etapa, a despigmentação do óleo se dá através da adsorção dos pigmentos, utilizando-se argilas ativadas com ácido como adsorventes (OLIVEIRA, 2001).

Devido ao grande potencial econômico representado pela demanda crescente por óleo de arroz refinado de alta qualidade e da grande produção mundial de arroz, tornam-se necessários desenvolvimentos tecnológicos que superem as dificuldades e viabilizem os processos de obtenção do farelo e de refino do óleo bruto, aliviando assim a escassez de óleos e gorduras comestíveis e melhorando a qualidade da saúde humana (MORETTO; FETT, 1998).

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 ARROZ

O arroz (*Oryza sativa* L.) surgiu no sudoeste asiático em 5.000 a.C., tendo posteriormente se expandido para a Índia e Europa. Em meados do século III, através dos espanhóis, essa cultura foi introduzida nos países da América do Sul e América Central. No Brasil, o arroz foi trazido pelos portugueses nos primeiros anos após o descobrimento (LEMOS; SOARES, 1999). Atualmente, o arroz é a cultura com maior

potencial de aumento de produção e responde pelo suprimento de 20% das calorias consumidas na alimentação de pessoas no mundo, desempenhando papel estratégico na solução de questões de segurança alimentar (SOSBAI, 2010).

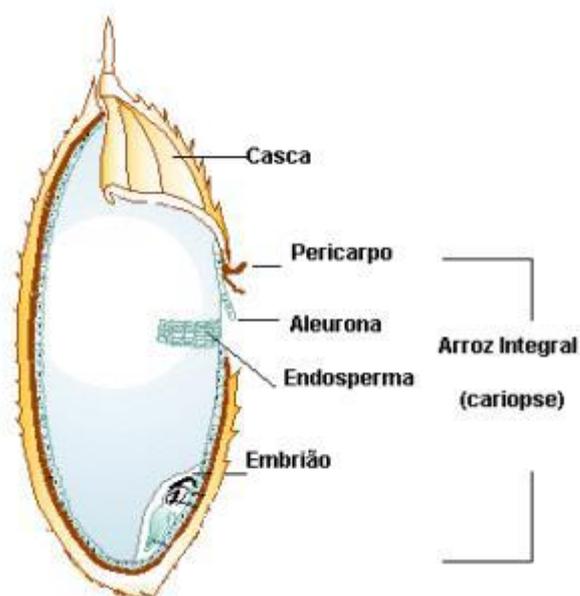
Aproximadamente 90% do arroz é produzido na Ásia, destacando-se a China como maior produtor mundial do grão; o Brasil é o único país não Asiático que se encontra entre os dez maiores produtores do grão (9ª posição atualmente); na safra 2014/15 foram colhidas aproximadamente 12,44 milhões de toneladas no país (CONAB, 2015). O Rio Grande do Sul destaca-se como maior produtor nacional, sendo responsável por cerca de 61% do total produzido no Brasil, seguido por Santa Catarina, que juntos correspondem a 70% da produção nacional (SOSBAI, 2010).

No Rio Grande do Sul, o arroz é produzido em 133 municípios localizados na metade sul do Estado, e 232 mil pessoas vivem direta ou indiretamente da exploração dessa cultura. O setor agroindustrial opera, atualmente, com 350 indústrias de beneficiamento, respondendo por quase 50% do beneficiamento do arroz no País (SOSBAI, 2010).

Nos países em desenvolvimento, o arroz é um dos principais alimentos da dieta, e é responsável por fornecer, em média, 715 kcal *per capita* por dia, e representa cerca de 27% de carboidratos, 20% de proteínas e 3% de lipídios da alimentação. No Brasil, o consumo *per capita* é de 108g por dia, fornece 14% dos carboidratos, 10% das proteínas e 0,8% dos lipídios da dieta (KENNEDY et al., 2002). Segundo Walter et al. (2008), apenas uma pequena quantidade de arroz é consumida como ingrediente em produtos processados, sendo seu maior consumo na forma de grão .

O grão de arroz consiste da cariopse e de uma camada protetora, a casca. A casca, composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, corresponde a 20% do peso do grão. A cariopse é formada por diferentes camadas, sendo as mais externas o pericarpo, o tegumento e a camada de aleurona, que representam 5-8% da massa do arroz integral. A camada de aleurona apresenta duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos protéicos) e os corpos lipídicos. O embrião ou gérmen está localizado no lado ventral na base do grão, é rico em proteínas e lipídios, e representa 2-3% do arroz integral. O endosperma forma a maior parte do grão (89-94% do arroz integral) e consiste de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos protéicos (JULIANO; BECHTEL, 1985). A estrutura do grão de arroz é apresentada na Figura 1.

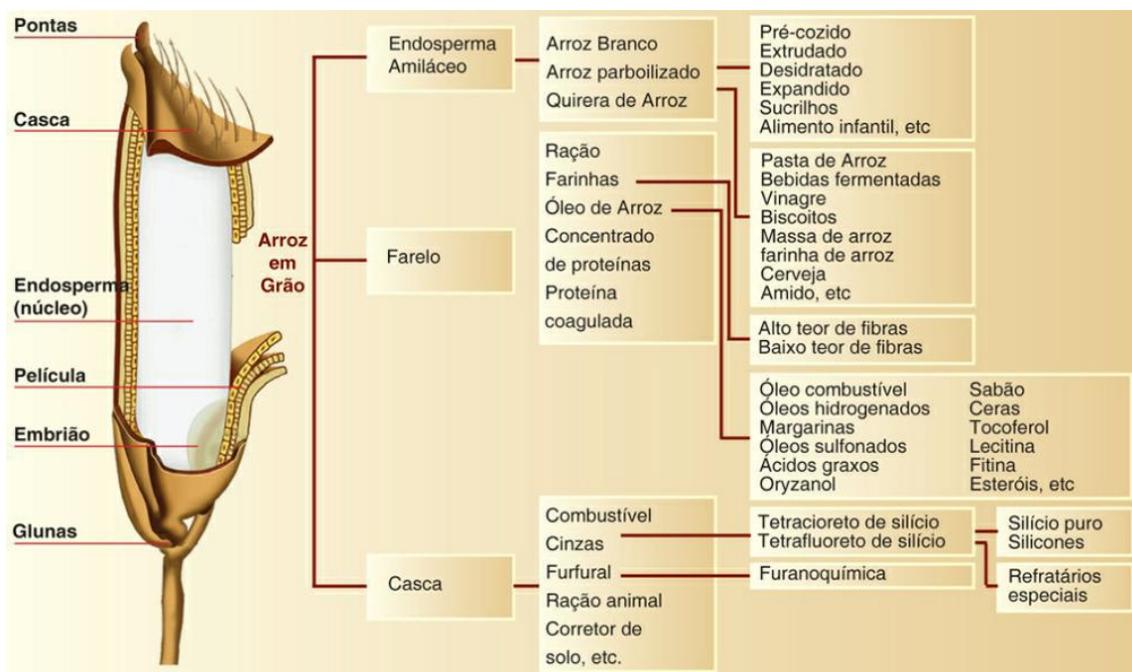
Figura 1: Estrutura do Grão de Arroz



Fonte: Galera, 2006

As fases e etapas do beneficiamento do arroz estão ilustradas na Figura 2. Após a colheita, o arroz, geralmente contendo impurezas é transportado para a indústria onde é limpo, por meio de máquinas que utilizam ventiladores e peneiras. Após a limpeza, inicia-se o beneficiamento do grão, seguindo as etapas necessárias para obtenção do produto final desejado (arroz polido, integral ou parboilizado). A presença de casca no arroz beneficiado contribui para sua depreciação, portanto, durante o beneficiamento do arroz, a casca deve ser completamente removida (FERREIRA; YOKOYAMA, 1999).

Figura 2 - Produtos e subprodutos do grão de arroz.



Fonte: Almanaque do Arroz (2011).

Depois do descasque, os grãos inteiros seguem para o brunidor que retira uma parte da camada escura de farelo, a qual é destinada para fabricação de ração animal ou para extração de óleos. Em seguida, os grãos passam por uma nova brunição, onde é retirado o restante da camada de farelo, tornando os grãos mais brancos e levemente opacos. Dos brunidores, os grãos são enviados para o polidor, um equipamento destinado a promover o acabamento do grão de arroz, promovendo um aspecto vítreo sem riscos e pó, obtendo assim o arroz branco polido. (TERRA, 2014). O arroz branco ou polido, é o resultado da retirada das demais camadas externas do grão de arroz integral: pericarpo, tegumento, camada de aleurona e embrião, restando apenas o endosperma, que é a parte do grão utilizada na alimentação humana (PESTANA, 2008).

A parboilização é um tratamento hidrotérmico onde o arroz ainda com casca é imerso em água potável para o encharcamento em temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização total ou parcial do amido em autoclave, e secagem. Posteriormente, o grão parboilizado é descascado podendo ser comercializado na forma “parboilizado integral” ou “parboilizado polido”, sendo o consumo de arroz parboilizado polido o de maior aceitação. Desse processo resultam quantidades significativas de farelo de arroz (AMATO et al., 2005).

O arroz integral é obtido através do descascamento, separando-se a casca da cariopse. Já o arroz branco é obtido quando o arroz integral é polido para a remoção do farelo. No beneficiamento do arroz branco polido é gerada uma quantidade de 5 a 10 % de farelo. Este subproduto é composto de 15-20 % de óleo, sendo por isso usado como matéria-prima para o processo de extração do óleo de arroz (WALTER et al., 2008).

A casca representa o maior volume entre os subprodutos obtidos durante o beneficiamento do arroz, chegando, em média, a 22%. Sua utilização é bastante variada, sendo a principal a produção de energia. O farelo representa cerca de 8% do beneficiamento do arroz, sendo uma das partes mais nutritivas do grão. O farelo, da forma como é conhecido comercialmente, é formado pelo farelo propriamente dito, pelo germe e pela camada de aleurona, o que explica o seu alto valor nutritivo (TERRA, 2014).

1.2 FARELO DE ARROZ

O Rio Grande do Sul é o principal produtor de arroz do Brasil, sendo, portanto muito grande a disponibilidade, no Estado, de resíduos do seu beneficiamento, principalmente o farelo de arroz integral (PRATES, 1992). No Brasil, o farelo de arroz possui baixo valor comercial e é caracterizado como um subproduto (SILVA et al., 2006).

O farelo de arroz integral é um subproduto originário do polimento realizado no beneficiamento do grão do arroz sem casca. Consiste do pericarpo e/ou película que cobre o grão, estando presentes gérmen, fragmentos de arroz e pequenas quantidades de casca, com granulometria similar ao farelo, representando cerca de 13% do grão (JÚNIOR, 2007).

Segundo Paucar-Menacho et al. (2007), durante o beneficiamento do arroz várias partes dos grãos são removidas e há a concentração dos principais elementos nutritivos no farelo, o que o torna ótima matéria-prima para processos industriais e para a alimentação, mas sua utilização está limitada pela atividade enzimática que se desenvolve a partir do beneficiamento. Esse subproduto é altamente nutritivo, rico em lipídios, sais minerais e outros nutrientes (AGUILAR-GARCIA, 2007), além de ser uma

fonte natural rica da vitamina E, contendo até 300mg/kg. Os componentes principais da vitamina E no farelo de arroz são o α -tocoferol, α -tocotrienol, γ -tocoferol, e γ -tocotrienol, o farelo de arroz possui também 3000 mg/kg orizanol (XU et al., 2001).

A composição química do farelo de arroz depende de fatores associados à própria constituição do grão ou ao processo de beneficiamento. A variedade genética e as condições ambientais nas quais a planta foi cultivada também influenciam a composição química e a distribuição dos componentes químicos do grão de arroz (CARVALHO; BASSINELO, 2006).

Existem dois tipos de farelo de arroz (Juliano, 1985): farelo de arroz parboilizado, obtido do beneficiamento de arroz parboilizado (20% a 28% de óleo) e farelo de arroz branco, obtido do beneficiamento de arroz branco (15% a 20% de óleo). O farelo de arroz pode ser oriundo da brunição e polimento do grão, cru ou parboilizado, para a obtenção do arroz polido ou parboilizado polido. Diferenças nas composições entre estes dois farelos dependem do beneficiamento e das condições de parboilização do grão de arroz (SAUNDERS, 1990). O farelo de arroz parboilizado pode ser usado como ingrediente de alimentos sem adição de tratamento térmico, enquanto que o resultante do processamento para obtenção do grão polido, necessita de tratamento térmico para inativação das enzimas.

O farelo de arroz possui vários sistemas enzimáticos, destacando-se as enzimas lipolíticas, como lipases, lipoxigenases e peroxidases, que são ativadas na etapa de polimento do grão de arroz. Essas enzimas hidrolisam os triglicerídeos, aumentando rapidamente a quantidade de ácidos graxos livres, o que reduz o rendimento em óleo neutro e dificulta seu refino (GUPTA, 1989).

Essas reações desencadeiam processos de rancidez oxidativa e hidrolítica que devem ser controlados, para evitar a degradação do farelo de arroz e permitir sua utilização como matéria-prima para a alimentação animal e obtenção de óleo comestível. Isto pode ser conseguido pela estabilização do farelo por métodos químicos ou físicos, ou pela extração do óleo imediatamente após a obtenção do farelo (SALUNKHE, 1991).

O farelo de arroz é um importante produto da indústria de beneficiamento do arroz. Seu teor de óleo varia de 15 a 28% dependendo da qualidade e do tipo de farelo extraído do grão (JULIANO, 1985). O uso de óleos vegetais *in natura* na culinária vem aumentando entre a população, que busca nos tempos atuais, hábitos alimentares mais

saudáveis como o consumo de óleos comestíveis ricos em triacilgliceróis insaturados (REDA, 2004).

Alguns trabalhos têm evidenciado que o óleo extraído do farelo de arroz possui propriedades hipocolesterolêmicas e, administrado na dieta, auxilia na redução significativa do colesterol LDL (mau colesterol) e dos triglicerídeos, e no aumento do colesterol HDL (bom colesterol), refletindo na inibição do acúmulo de plaquetas e na prevenção de doenças cardiovasculares sem causar efeitos colaterais conhecidos na administração de drogas medicinais (GHOSH, 2007).

A produção mundial de farelo de arroz, matéria-prima para a extração do óleo, é de 50 – 60 milhões de toneladas por ano. Entretanto, grande parte desta biomassa, extremamente rica em nutrientes, é destinada à alimentação animal. Considerando uma produção anual de 40 milhões de toneladas de farelo de arroz, com teor de óleo de 15 – 22 %, a estimativa do potencial para produção mundial de óleo de arroz seria de 6 a 8 milhões de toneladas (POURALI et al., 2009).

Contudo, grande parte do farelo de arroz gerado no mundo é subutilizada. O Japão produz cerca de 0,9 milhões de toneladas de farelo de arroz por ano, sendo que 34% deste total são destinados à produção de óleo, para aplicações alimentícias ou industriais. A Índia pode ser considerada uma exceção, pois cerca de 50 – 60 % do farelo gerado é destinado à extração de óleo, percentual relativamente alto se comparado a outros países grandes produtores de arroz (BALACHANDRAN et al., 2008). No Brasil a produção de óleo de arroz se concentra no Rio Grande do Sul, onde a produção anual era de 15 mil toneladas, porém, de acordo com dados de Scavariello (2002), este valor pode ser considerado extremamente baixo em relação ao potencial de geração de farelo de arroz que o país possui.

1.3 ÓLEO DO FARELO DE ARROZ

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998). Os óleos vegetais são constituídos principalmente de

triacilgliceróis (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis (LEHNINGER, 2014).

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA, 2002). Em todos os óleos e gorduras, encontra-se pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos. Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO; FETT, 1998).

Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (FARIA, 2002).

Na tabela 1 encontra-se a composição típica de óleo de farelo de arroz bruto.

Tabela 1: Composição Típica do Óleo de Farelo de Arroz Bruto.

Tipo de Lipídeo	%
Lipídeos saponificáveis	90-95
Lipídeos neutros	88-89
Glicolipídeos	6-7
Fosfolipídeos	4-5
Lipídeos insaponificáveis	2-4
Fitoesteróis	43
Ésteres de esteróis	10
Álcoois triterpênicos	28
Hidrocarbonetos	18
Tocoferóis	1

O óleo de arroz é extensivamente consumido em países asiáticos (Japão, Coréia, China, Taiwan e Tailândia), sendo considerado um “óleo comestível *Premium*”. Os países que se destacam como maiores produtores de óleo de arroz são Índia, China, Japão, Mianmar e Tailândia, totalizando mais de 95 % da produção mundial (VAN HOED et al., 2006). A Índia é o maior produtor mundial de óleo de arroz, possuindo um potencial de produção da ordem de 1,2 milhões de toneladas (t). Estimativas indicam que a produção anual de óleo de arroz na Índia, em 2006, foi de 0,75 milhões de toneladas (MANJULA; SUBRAMANIAN, 2009). Aproximadamente 80 mil toneladas são consumidas anualmente no Japão. Esse óleo recebeu atenção devido a seus benefícios únicos à saúde, por apresentar uma grande quantidade de fitoquímicos, incluindo o orizanol, tocoferóis e tocotrienóis (DANIELSKI et al., 2005).

Segundo a ANVISA (Brasil, Resolução nº 482, 1999), óleo de arroz é o óleo comestível obtido do farelo do arroz (*Oryza sativa L.*) através de processos tecnológicos adequados. O farelo é constituído de aproximadamente 18% de óleo e seus maiores constituintes são os ácidos oléico, linoléico e ésteres de ácido palmítico (IRGA, 2010).

Entre 90-96% dos lipídios componentes do óleo do farelo bruto de arroz são materiais saponificáveis (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e ceras) e 3-5% são insaponificáveis (esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, álcoois triterpênicos) (ORTHOEFER, 1996). Dentre os ácidos graxos, destacam-se o palmítico (21-26%), linoléico (31-33%) e oléico (37-42%) (HEMAVATHY; PRABHAKAR, 1987).

O óleo de arroz tem sido considerado um “óleo superior”, devido suas características químicas e equiparável aos óleos de soja, milho e algodão. O seu baixo conteúdo de ácido linolênico (C18:3) e esteroides, aliado ao alto teor de tocoferóis e orizanol asseguram-lhe alta estabilidade, retardando a rancidez e o aparecimento de sabores indesejáveis. Além disso, o óleo de arroz é considerado toxicologicamente seguro para o consumo humano, e quando utilizado para fritar outros alimentos, é menos absorvido por esses que outros óleos (MORETTO; FETT; 1998).

Para fins alimentícios a RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamenta a qualidade e identidade dos óleos vegetais para o consumo humano, estabelecendo as características físico químicas (Tabela 2) e composição em ácidos graxos (Tabela 3).

Tabela 2: Características físico químicas do óleo de arroz.

Característica	Óleo de Arroz
Acidez (g de ácido oleico/100g)	
Óleo Bruto	Máximo 15
Óleo degomado e descerado	Máximo 15
Óleo refinado	Máximo 0,3
Densidade	0,919- 0,924
Índice de Refração	1,465 - 1,468
Índice de Iodo	99 - 108
Índice de Peróxido (meq/kg)	Máximo 10
Índice de Saponificação	181 – 189
Matéria Insaponificável (g/100g)	Máximo 5,0
Fósforo (g/100g)	
Óleo degomado e descerado	Máximo 0,02

Fonte: ANVISA, 1999.

Tabela 3: Composição em ácidos graxos do óleo de arroz

Ácido Graxo	Nomenclatura	%Óleo bruto
C14:0	Mirístico	0,4-1,0
C16:0	Palmítico	12,0-18,0
C16:1	Palmitoléico	0,2-0,4
C18:0	Estearico	1,0-3,0
C18:1	Oléico	40,0-50,0
C18:2	Linoléico	29,0-42,0
C18:3	Linolênico	< 1,0
C20:0- C22:0	_____	< 1,0

Fonte: ANVISA, 1999.

A maior parte do óleo do grão de arroz está localizada no germe com um teor variável de 15-22%, obtido através do polimento do grão, com uma típica composição em ácidos palmítico, estearico, oléico, linoléico e linolênico. Nas amostras de óleo de

arroz os ácidos majoritários foram palmítico (20%), linolênico (40%) e linoléico (34%) (VIDINHA et al., 2008).

De acordo com Kahlon (2009), o óleo de arroz é composto por: 19,3 % de AG saturados; 40,9 % de AG monoinsaturados; 35,6 % de AG poliinsaturados; 4,1 % de material insaponificável. Entre os compostos bioativos, destacam-se o γ -orizanol, tocotrienóis, tocoferóis e fitosteróis. Estes compostos, com poderosa ação antioxidante, possuem elevado potencial de aplicação nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. O γ -orizanol, em especial, merece destaque porque é encontrado em um número muito limitado de óleos vegetais, sendo, portanto, um antioxidante característico do óleo de arroz (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Os benefícios associados ao óleo de farelo de arroz devem-se não somente à sua composição triacilglicéridica adequada, mas, principalmente, a fração insaponificável do óleo (ORTHOEFER, 1996). O conteúdo de matéria insaponificável varia dependendo do grau e método de processamento, porém o óleo bruto do farelo de arroz possui um conteúdo ao redor de 4 %, enquanto que outros óleos vegetais apresentam um teor médio de 1% (MCCASKILL; ZHANG, 1999).

A matéria insaponificável do óleo de arroz, que no óleo cru é da ordem de 4 a 5%, está relacionada com diversos benefícios à saúde humana. Entretanto, após o refino esse valor fica reduzido para cerca de 3%. O processo de refino de óleos vegetais é responsável por significativa perda dos compostos fitoquímicos, especialmente na etapa de neutralização pelo o processo tradicional com uso de soluções alcalinas (ORTHOEFER, 1996; RODRIGUES et al., 2006). Um alto teor de acidez exige grande quantidade de água e reagentes alcalinos, operações que geram muitos resíduos e consomem grande quantidade de energia (PESTANA et al., 2008).

1.3.1 γ -orizanol

Um dos principais componentes presentes no óleo de arroz é o γ -orizanol, que inicialmente era considerado como um único componente, mas posteriormente foi caracterizado como uma mistura de ésteres de ácido ferúlico de álcoois tripênicos (ferulatos de cicloartenila e de ciclobranol) e esteróis (ferulato de campesterila e de sistoesterila) (FANG et al., 2003; BIAGGIONI; BARROS, 2006; SHEN et al., 2009). Na figuras a seguir (3, 4, 5, 6 e,7) encontram-se os principais componentes do γ -orizanol.

Figura 3- Estrutura Química do Campesteril Ferulato

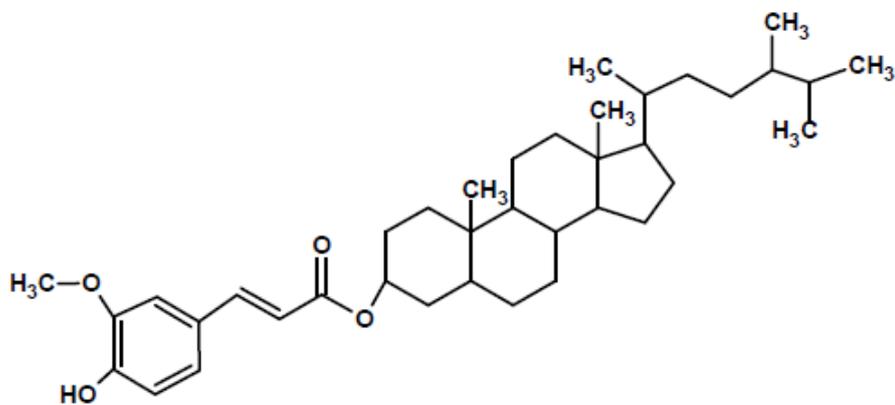


Figura 4- Estrutura Química do Campestanil Ferulato

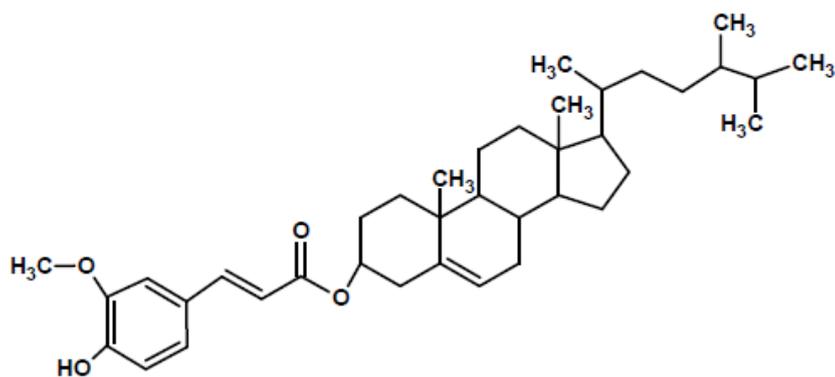


Figura 5: Estrutura Química do Cicloartenil ferulato

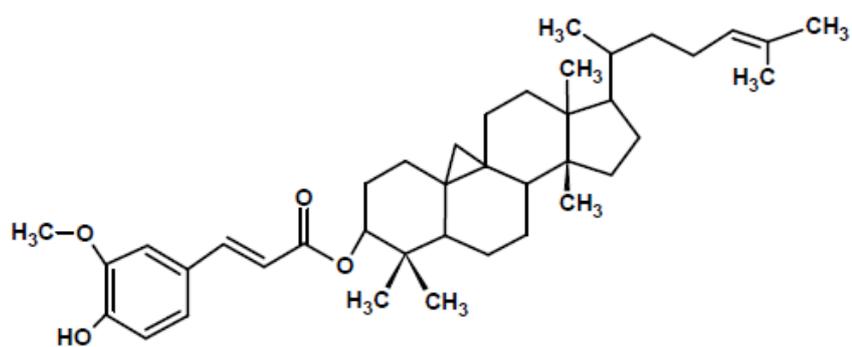


Figura 6: Estrutura Química do β -Sitosteril ferulato

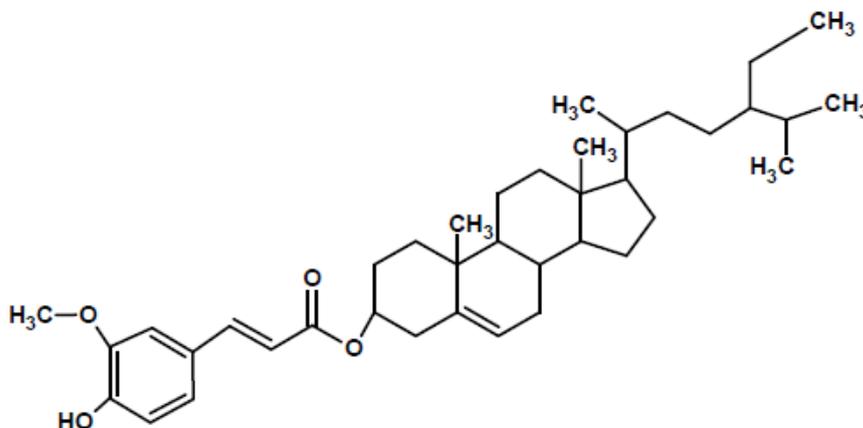
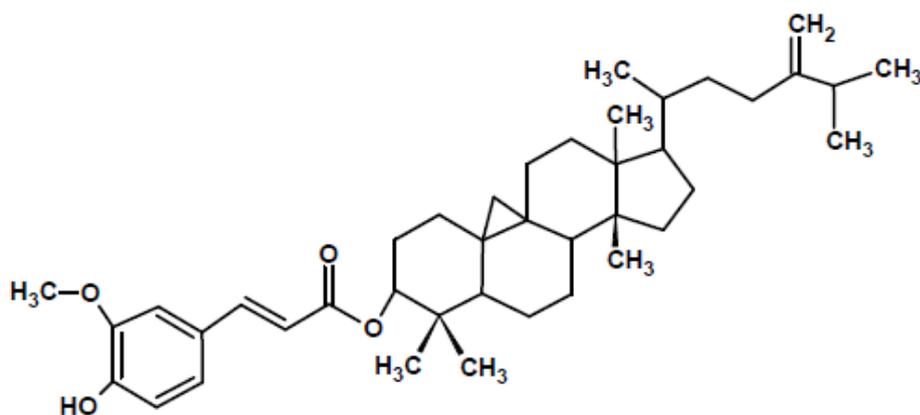


Figura 7: Estrutura Química do 24- metilenocicloartanil ferulato



O γ -orizanol, assim como outros compostos fenólicos de origem natural, destaca-se por apresentar poderosa ação antioxidante. Diversos estudos relatam propriedades benéficas à saúde associadas ao consumo de γ -orizanol. A melhora do perfil lipídico plasmático, redução do colesterol total, aumento dos níveis de HDL colesterol, prevenção da aterosclerose precoce, inibição da agregação plaquetária e auxílio no tratamento de processos inflamatórios são efeitos fisiológicos positivos atribuídos ao γ -orizanol (JULIANO et al., 2005).

O orizanol é um importante fitoquímico do farelo de arroz, cuja denominação já acusa o vínculo com o arroz (*Oryza sativa*). O orizanol consiste numa complexa mistura de ésteres do ácido ferúlico com alcóois triterpenos e esteróis (KIM et al.,

2001). Sua importância é devido à capacidade antioxidante e as múltiplas ações desse composto, como efeitos no crescimento, combate a doenças cefálicas e cervicais, minimização dos sintomas da menopausa, combate à anemia, tratamento de úlceras do estresse e como coadjuvante no tratamento de doenças circulatórias. As propriedades do orizanol justificam seu amplo uso, seja como medicamento, na composição de cosméticos, como agente antienvhecimento da pele e até como filtro solar. Esse fitosterol apresenta efeito semelhante aos hormônios (esteróides) quando usado na alimentação de cavalos de corrida, em que seu emprego é seguro e legalmente permitido (AMATO, 2006; WILSON et al., 2007).

A importância de se manterem os níveis de γ -orizanol naturalmente presente no óleo do farelo de arroz pode ser justificada pelo estudo realizado por Berger et al. (2004), que avaliaram as propriedades hipocolesterolêmicas do óleo de arroz com diferentes teores de γ -orizanol, em homens hipocolesterolêmicos. Verificou-se que o óleo de arroz foi efetivo na redução do colesterol total (11,9% de redução após duas semanas de ingestão do óleo) e na redução da relação LDL/HDL, atingindo valores de redução de 19% em quatro semanas, indicando que o óleo pode ser benéfico na manutenção de níveis adequados de colesterol no plasma. A redução dos níveis de colesterol pela ingestão de γ - orizanol parece ser devido à semelhança estrutural de seus componentes com a do colesterol, reduzindo a sua síntese e prevenindo o acúmulo de gorduras nas artérias (SCARAVIELLO, 2002).

De acordo com Wang, Hicks e Moreau (2002), o óleo de arroz possui maior atividade antioxidante que outros óleos, e esta atividade aumenta marcadamente com a concentração de γ orizanol. Coni, Podestá e Catone, (2004), também relataram que a atividade antioxidante do γ - orizanol é particularmente alta. Uma das características do γ - orizanol é que ele pode ser usado em associação com outros antioxidantes naturais, obtendo misturas capazes de superar os estabilizantes sintéticos mais comumente usados, possui atividades biológicas, podendo ser usado como um ingrediente multifuncional para formulações farmacêuticas, cosméticas e para alimentos (JULIANO et al., 2005). O γ - orizanol é utilizado em alguns países para conservar óleos, alimentos e bebidas na forma de uma mistura sinérgica com a vitamina E (TSUNO, 1995).

A comprovação da ação antioxidante das frações de orizanol permitiria seu uso em alimentos, visando reduzir a adição de antioxidantes artificiais como butilhidroxianisol (BHA) e butilhidroxitolueno (BHT). Tais substâncias, devido aos seus

efeitos cancerígenos, representam fatores de preocupação para a indústria de alimentos (IQBAL et al., 2010).

Por ser mais resistente ao calor, esse importante fitoquímico, torna-se mais efetivo que os tocoferóis. Os tocoferóis apresentam múltiplas ações, como tratamentos de úlceras do estresse, efeitos no crescimento, combate a doenças cefálicas e cervicais e à anemia, prevenção da arteriosclerose, entre outros. Já o γ orizanol além de possuir aplicações nutracêuticas e farmacológicas, como antioxidante natural em alimentos, bebidas e produtos de beleza para pele e cabelo (PESTANA, 2008). Most et al. (2005), afirmaram ter uma redução no colesterol sanguíneo em homens e mulheres que consumiram óleo de arroz.

1.3.2 Tocoferóis e tocotrienóis

O termo genérico “vitamina E” é utilizado para designar oito diferentes compostos, nomeados α -, β -, γ - e δ - (alfa, beta, gama e delta) tocoferóis e tocotrienóis. O α -tocoferol encontra-se presente na maioria dos óleos vegetais, gérmen de trigo, sementes oleaginosas, vegetais folhosos verde-escuros e alimentos de origem animal, principalmente gema de ovo e fígado. Sendo assim, os óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis, apresentam grande consumo em nível mundial, constituindo-se, portanto, nos alimentos de maior contribuição para a ingestão de vitamina E para a população (GUINAZ, 2009).

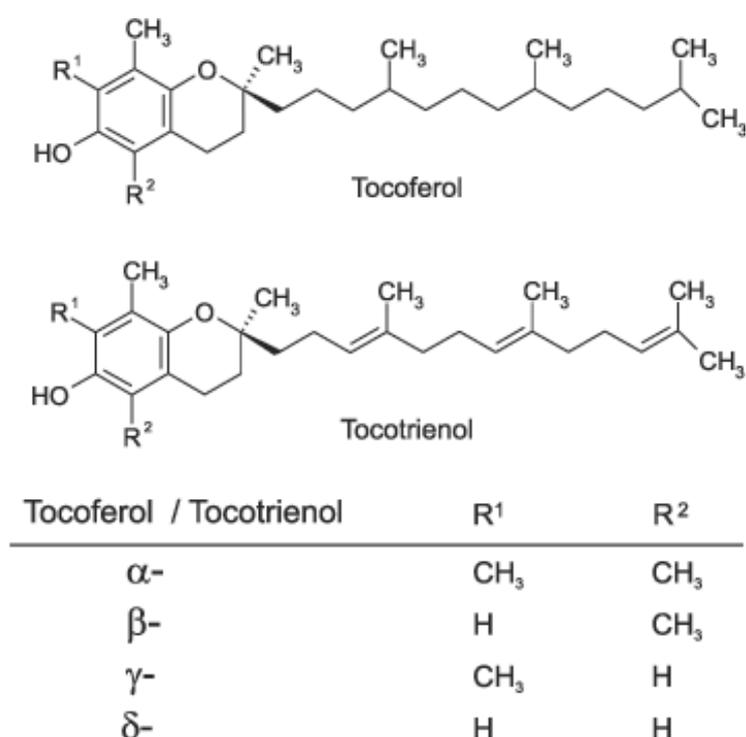
A presença dos tocoferóis em óleos vegetais é muito importante, já que possuem um efeito nutricional como fontes de vitamina E e atuam como antioxidantes naturais, pois retardam o desenvolvimento da alteração oxidativa. A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida a sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia (RAMALHO, 2006).

Os tocoferóis presentes naturalmente nos óleos vegetais são considerados potentes antioxidantes naturais, que podem atuar individualmente ou sinergisticamente com outros componentes protegendo o óleo dos processos oxidativos, impedindo ou minimizando a formação de compostos oriundos de sua

degradação. Estes compostos são "varredores de radicais livres", e por isto, são os primeiros a serem oxidados em temperaturas elevadas (BRUSCATTO, 2008).

O óleo do farelo de arroz apresenta expressivo conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis, conhecidos por tocóis (família de isômeros com atividade de vitamina E) (RODRIGUES et al., 2006). Os tocóis representam fator importante sob o ponto de vista de estabilidade oxidativa (KIM; GODBER, 2001). Os tocoferóis alfa, gama e delta são os principais representantes da família dos tocóis no óleo do farelo de arroz e representam cerca de 1.000 mg/kg de óleo (ZAMBIAZI, 1997). Segundo Xu e Godber, (2001) Os maiores componentes da vitamina E no farelo de arroz são o α -tocoferol, α -tocotrienol, γ -tocoferol e γ -tocotrienol. Na Figura 8 encontram-se as estruturas dos principais tocóis encontrados no óleo de arroz.

Figura 8: Estrutura química dos principais tocóis presentes no óleo de arroz



O conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais é diretamente relacionado com o tipo de processamento aplicado. Assim, óleos refinados contêm um teor vitamínico reduzido em até 80%, de acordo com as condições empregadas. Além disso, perdas podem acontecer depois de embalados, de acordo com as formas de estocagem, pela exposição à luz, oxigênio, altas temperaturas, entre outros fatores.

A estabilização, o armazenamento e o método de extração do farelo de arroz também afetam a concentração de tocoferóis no óleo (PESTANA, 2008).

1.4 REFINO DO ÓLEO BRUTO DE ARROZ

Segundo Autino (2012), o processo de refino de óleos e gorduras de diferentes origens, tem como propósito e fundamento, eliminar dos mesmos as impurezas indesejáveis, tratando de preservar no maior grau possível, a qualidade dos constituintes essenciais, neste caso os triglicerídios, gerando em consequência disto, a menor perda possível dos constituintes qualificados como desejáveis.

O tratamento de refino deve eliminar ou reduzir, tanto quanto possível, os contaminantes que afetam negativamente a qualidade do produto final e a eficiência de transformação. As impurezas principais são a água, poeira, ácidos graxos livres (AGL), glicerídeos parciais, fosfatídeos, produtos de oxidação, pigmentos e compostos contendo oligoelementos como cobre, ferro, enxofre e halogênios. Estas impurezas são removidas em várias etapas do refino químico convencional, como degomagem, neutralização, lavagem, secagem, branqueamento, filtração e desinfecção. Este processo tem muitos inconvenientes, como perda de energia, o uso de grandes quantidades de água e produtos químicos, geração de efluentes, e perda de nutrientes. No refino físico convencional, AGL são destilados e este processo oferece muitas vantagens sobre o método químico, como melhor rendimento do produto, e quantidade reduzida de efluentes (SUBRAMANIAN; NAKAJIMA; KAWAKATSU, 1998).

A fim de conseguir um produto mais agradável para o consumo humano os processos de refino pretendem agregar aos óleos, características e propriedades que os convertam em produtos desejáveis para fins alimentícios. Nesse sentido, os métodos de refino se modificaram com o tempo, buscando otimizar as propriedades organolépticas (cor, sabor e aroma) e manutenção dos compostos como carotenos, tocoferóis, vitaminas, que agregam valor nutricional ao óleo (AUTINO, 2012).

O processo de refino visa a remoção das impurezas indesejáveis, sendo a remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) a principal etapa do processo. Os óleos comercializados são, em geral, produzidos a partir de refino químico ou refino

físico. O refino químico não é recomendado para óleos com elevado teor de ácidos graxos livres por proporcionar perdas consideráveis de óleo neutro (HARTMAN, 1971). Já o refino físico requer temperaturas muito elevadas e pressões muito baixas, causando prejuízos a qualidade do produto final para alguns óleos com grandes quantidades de fosfatídeos (REIPERT, 2005).

O conteúdo de fosfolipídios e a acidez são os fatores que norteiam a escolha do tipo de refino a ser realizado em óleos comestíveis: o refino químico requer um óleo com baixa acidez e não exige baixo conteúdo de fosfolipídios; já para a realização do refino físico o óleo ao sair da degomagem deve conter de 10 mg.kg^{-1} de fosfolipídios e alta acidez. Nas unidades de refino de óleo de soja, por exemplo, utiliza-se o refino químico uma vez que o óleo sai da etapa de degomagem ácida com 20 a 30 mg.kg^{-1} de fosfolipídios (BARRERA-ARELLANO, 2000). No refino físico o conteúdo de compostos que contém fósforo deverá ser diminuído ao mínimo possível para se obter um produto final de qualidade superior (AUTINO, 2012).

O processo convencional de refino químico consiste nas etapas de neutralização, onde os ácidos graxos livres são neutralizados com NaOH, produzindo sabões; clarificação, onde os pigmentos são adsorvidos por terras clarificantes e desodorização, onde são eliminados ácidos graxos livres remanescentes, aldeídos, cetonas e produtos de decomposição. Este processo apresenta muitas desvantagens, como um alto consumo de energia, perda de óleo neutro, utilização de grandes quantidades de água e produtos químicos, produção de efluentes com alta carga poluente e perda de nutrientes (RIBEIRO, 2005).

O óleo de arroz passa a ser estável e apto ao consumo após o refino. O refino físico do óleo do farelo de arroz melhora a qualidade do óleo e é economicamente viável, fornecendo subprodutos como orizanol, inositol, fitoesteróis com uma grande importância farmacêutica. Isto minimiza problemas de desperdício de líquido e conservação de energia (TAKESHITA, 1998).

O processo de refino químico do óleo bruto de arroz, inclui degomagem, neutralização, clarificação, desceragem e desodorização (PESTANA, 2008). Na degomagem há a remoção de fosfolipídios e lipoproteínas, através da hidratação, pela adição de água e ácido cítrico ou fosfórico, seguido de centrifugação. Durante a neutralização, ácidos graxos livres são removidos e precipitados com a adição de hidróxido de sódio, os sais de sódio são separados dos ácidos graxos livres por centrifugação (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998). Os pigmentos naturalmente

presentes no óleo bruto (inclusive clorofila e carotenóides) são removidos por absorção em terras clarificadoras. Durante a desceragem o óleo é mantido sob baixas temperaturas, provocando a cristalização das ceras, então as ceras cristalizadas são removidas por filtração ou centrifugação (ZAMBIAZZI, 1997). Finalmente, durante a desodorização há a remoção de substâncias voláteis que causam odores indesejáveis, onde o óleo é aquecido a 200-250°C em baixas pressões (3-5 mm Hg) (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

O refino do óleo de arroz é considerado bastante difícil devido ao alto conteúdo de ácidos graxos livres, ceras e pigmentos (DE et al., 1998). Normalmente o óleo de arroz requer refino químico que adiciona soda cáustica na etapa de neutralização. O óleo após ser neutralizado exige duas lavagens sucessivas com água branda, secagem sob vácuo para eliminação da umidade residual e uma etapa de desceragem antes da desodorização (ORTHOEFER, 1996).

O óleo de arroz é naturalmente rico em antioxidantes, dentre os quais se destaca o γ -orizanol. Diferenças no conteúdo de γ -orizanol podem ser justificadas pela variedade e tipo de processamento dos grãos de arroz, perdas no processamento em virtude do tipo de extração e refino do óleo, além dos parâmetros. No refino químico, o teor de γ -orizanol no óleo é reduzido expressivamente em consequência da etapa de neutralização, na qual quantidade significativa do γ -orizanol passa a fazer parte do resíduo (borra de neutralização) ao invés de permanecer no óleo neutro (JESUS, 2010).

Segundo Pestana et al. (2008), durante o refino do óleo bruto de farelo de arroz a concentração de γ -orizanol é fortemente reduzida. Mishra et al. (1988), apud Gopala Krishna et al. (2001), afirmam que o problema industrial associado com o γ -orizanol é o a perda deste componente durante o refino do óleo bruto do farelo de arroz.

Atualmente se aplicam duas formas de refino para o óleo de arroz, o refino físico (desacidificação por destilação) e o mais convencional, que é o refino químico (desacidificação com álcalis), no qual as principais etapas são: degomagem, neutralização, branqueamento, desceramento e desodorização (PESTANA, 2008).

Convencionalmente, o refino químico é preferido sobre o refino físico. O óleo do farelo de arroz tem uma variedade de componentes menores, tais como γ -orizanol, tocoferóis, tocotrienóis e fitoesteróis, os quais diferem entre si por sua composição, tornando o refino ainda mais complicado quando comparado com o refino de outros óleos (LAKKAKULA et al., 2004). Alguns estágios do refino químico, podem causar

perdas ou mudanças significativas na composição destes componentes menores. Resultados mostram que o tratamento alcalino resulta em perda significativa de γ -orizanol e modifica a composição de fitosteróis (VAN HOED et al., 2006).

Paucar-Menacho et al. (2007), afirmam que o refino físico a baixa temperatura permite preservar para o consumidor os carotenóides, o teor inicial de γ -orizanol, proporcionando a este óleo uma excelente estabilidade oxidativa.

1.4.1 Refino físico

O refino físico é o refino do óleo utilizando apenas processos físicos. O refino químico de óleo consiste normalmente de três operações principais: neutralização, clarificação e desodorização. O primeiro é um tratamento químico com álcalis e os dois últimos são tratamentos físicos. Para tornar o processo de refino totalmente físico, a neutralização por álcalis deve ser substituída pela destilação dos ácidos graxos livres, tornando o processo essencialmente físico. Esta destilação elimina alguns aspectos desfavoráveis da neutralização alcalina: a saponificação e o arraste de óleo neutro causam perdas de óleos; dificuldade de tratar óleos com alta acidez; o método é excessivamente drástico. Esta destilação está baseada na considerável diferença entre os pontos de ebulição dos ácidos alifáticos e seus ésteres de glicerol. Na refinação física, a degomagem torna-se indispensável e deve ser completa. O uso de vácuo e o emprego do vapor de água permitem abaixar a temperatura de destilação dos ácidos graxos de acordo com a lei de Dalton. No refino físico, há redução de perdas de óleo e a “borra” é composta de 80 a 90% de ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1998).

O refino físico do óleo bruto de arroz, vem tornando-se atraente devido a sua simplicidade, diminuição do impacto ambiental, menor perda de óleo e a boa qualidade do produto resultante. A recuperação da fração insaponificável é maior neste método, do que no refino químico. Devido a presença de ceras, orizanol e fosfatídeos, o óleo refinado torna-se mais escuro (DE; BHATTACHARYYA; 1998).

O refino físico engloba as etapas de clarificação e desodorização, excluindo-se a etapa de neutralização, uma vez que os ácidos graxos são destilados e recuperados. Este apresenta muitas vantagens sobre o processo de refino químico, como maior rendimento de óleo neutro, eliminação da separação de sabões e redução na

produção de efluentes. Entretanto, é necessário que o óleo possua um baixo teor de fosfolípidios (inferior a 10 mg.kg⁻¹) e de ferro (inferior a 0,2 mg.kg⁻¹) para que possa se submeter ao refino físico (RIBEIRO, 2005).

Estudo realizado por Gopala Krishna et al. (2001), encontrou que o refino do óleo pelo método físico manteve o conteúdo de γ -orizanol no óleo refinado em aproximadamente 100% do encontrado no óleo original, indicando que apenas o refino físico pode manter a maior parte do γ -orizanol no refino do óleo, em comparação ao refino químico.

Segundo Thengumpillil et al. (2004), para que o refino físico seja eficiente, as etapas de pré processamento necessitam ser bem sucedidas. Em alguns casos a remoção incompleta de componentes indesejáveis do óleo nas etapas de pré-tratamento pode ser compensado pelo aumento do uso de terra de branqueamento na etapa de clarificação (OHLSON, 1992).

1.4.2 Degomagem

A degomagem tem como finalidade remover os fosfolípidios presentes no óleo de arroz, além de facilitar o armazenamento e transporte do óleo cru, produz fosfatídios como subproduto valioso, sendo conhecido comercialmente como lecitina, utilizada como emulsificante. É o primeiro passo no processo de refino de óleos vegetais, no qual remove os fosfolípidios e gomas mucilaginosas. A presença de fosfolípidios pode causar a descoloração de óleo e servir como precursor de sabores. Portanto, a máxima remoção possível de fosfolípidios é essencial para a produção de um óleo purificado de alta qualidade (CALHEIROS, 2007).

Os fosfolípidios são importantes intermediários bioquímicos no crescimento e funcionamento das células vegetais e animais, quase todas as células contêm fosfolípidios (TOMAS; NIEUWENHUYZEN, 2008). Quimicamente, os fosfolípidios são formados por uma molécula de glicerol ligada a duas moléculas de ácidos graxos e uma cadeia contendo um grupo fosfato (ácido fosfatídico por exemplo) ligado a uma base nitrogenada ou um composto polihidroxilado, localizado quase sempre na posição *Sn*-3 da molécula de glicerol (BLOCK; BARRERA-ARELLANO, 2012).

Os fosfolipídios presentes no óleo bruto, mesmo oferecendo uma proteção contra a oxidação, devem ser removidos, visto que interferem no desenvolvimento das etapas de processamento. No caso do óleo bruto, depositam-se no fundo do tanque, enquanto que nas etapas de refino, fixam a cor, ao aumentar a temperatura da matéria prima no processo, resultando um produto final com a qualidade deficiente (AUTINO, 2012).

Os fosfolipídios (PL) devem ser removidos dos óleos, devido às suas propriedades emulsificantes, que podem dificultar operações subsequentes, e podem levar à formação de compostos escuros durante a desodorização (HAFIDIA et al., 2005). Os fosfolipídios são separados do óleo na etapa de degomagem, visto que para um refino eficiente requer-se um óleo bruto com baixo conteúdo de fósforo (TOMAS; NIEUWENHUYZEN, 2012).

A quantidade de fosfolipídios não hidratáveis presentes no óleo está diretamente relacionada e afetada pela porcentagem de umidade presente nas sementes, atividade da enzima fosfolipase D, pré tratamentos térmicos realizados na etapa de preparação (acondicionamento, prensagem, extrusão), assim como a ruptura das células previamente a extração por solvente (AUTINO, 2012)

A distribuição de fosfatídeos de um óleo é muito variável. Os fosfatídeos mais comuns são a fosfatidilcolina (PC), a fosfatidiletanolamina (PE), fosfatidilinositol (PI) e o ácido fosfatídico (PA). Tanto a fosfatidilcolina (PC) quanto o fosfatidilinositol (PI) são hidratáveis; enquanto o fosfatidiletanolamina (PE) e o ácido fosfatídico (PA) são não hidratáveis (OLIVEIRA, 2012).

Segundo Lee et al. (1991), os três principais fosfolipídios encontrados no óleo de arroz são a Fosfatidilcolina (PC), a Fosfatidiletanolamina (PE), e Fosfatidilinositol (PI), representando aproximadamente 80% dos fosfolipídios presentes no óleo.

Nas moléculas de fosfolipídios há uma região de grande afinidade pela água (sítio hidrofílico) e outra, representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, hidrofóbica; quando a região hidrofílica é hidratada os fosfatídios se insolubilizam no óleo, nessa condição, são facilmente removidos na degomagem (MORETTO; FETT, 1998). O maior ou menor grau de remoção de um fosfatídeo durante a degomagem física depende da sua hidratabilidade, o que está relacionado com a estrutura e carga dos fosfatídeos, que se apresenta na Tabela 4.

Tabela 4: Carga dos fosfolipídios em função do pH.

pH/Fosfolipídio	PC	PE	PI	PA
2	+	+	0	0
3	(+)	(+)	(0)	(0)
4	(±)	(±)	(-)	(-)
5-7	±	±	-	-
8-9	±	±	-	(2-)
>10	±	-	-	2-

Fonte: OLIVEIRA, 2012.

*Sinais entre parênteses representam zonas de transição. PC: fosfatidilcolina; PE: fosfatidiletanolamina; PI= fosfatidilinositol; PA= ácido fosfatídico.

Os fosfolipídios são em grande parte removidos no processo denominado degomagem; as gomas, resíduo desse processos, são fontes de lecitina comercial, produto largamente utilizado como emulsificante em sorvetes, chocolates, margarinas e no leite em pó (MORETTO; FETT; 1998). Os fosfolipídios e a lecitina são importantes subprodutos do óleo de farelo de arroz. Devido a sua composição e características, a lecitina do arroz pode substituir a lecitina de soja em alimentos e produtos industriais, pois além de ser mais rica em fosfolipídios, a lecitina de arroz é comercializada a um custo menor que a lecitina de soja (PIRES, 2000).

A degomagem é uma etapa preliminar no processo de refino de óleos vegetais, onde as gomas, muitas vezes na forma coloidal, são condicionadas, por água ou ácidos, para permitir a precipitação do óleo e assim sua separação. Em óleos com quantidade substanciais de goma, a remoção destas gomas é feita por degomagem com água e ácidos. Em óleos onde o teor de goma não é tão elevado, é realizada a chamada degomagem a seco, onde o ácido é adicionado ao óleo, seguido pela adição das terras clarificantes. A remoção das gomas é realizada no processo de filtração, juntamente com as terras clarificantes (RAMLI et al., 2011).

Os processos existentes para degomagem de óleos brutos são: degomagem com água, degomagem total (Vandermoortele); super degomagem (Unilever); degomagem especial (Terra Laval); degomagem ultrafina (Krupp) e Enzy Max (Lurgi) (LIMA, 2003). Outros métodos de degomagem tem sido estudados e utilizados pelas indústrias, como a utilização de membranas e a degomagem enzimática (SILVA,

2013). Nos últimos anos, a utilização de membranas no processo de degomagem de óleos, vem sendo explorada, principalmente por estar associada ao menor consumo de água e ácidos neste processo

A degomagem pode ser realizada fazendo-se uso de ácido, água, ou união destes, sendo que a degomagem com água corresponde à forma mais simples de promover a redução dos fosfatídeos, principalmente quando deseja-se extrair a lecitina, eliminando-se a necessidade de purificação desta devido à não utilização de ácidos no processo de degomagem (CASTEJON, 2010).

Métodos de degomagem aquosa e ácida são geralmente utilizados na indústria. No processo de degomagem com água, os fosfolipídios hidratáveis são removidos do óleo por tratamento com água ou vapor, geralmente a temperaturas elevadas. Os fosfolipídios resultantes tornam-se hidratados e imiscíveis no óleo, e são separados do óleo por centrifugação. Durante a degomagem ácida, a hidratação de fosfolipídios é aumentada pela adição de ácido fosfórico ou ácido cítrico (RIBEIRO, 2008).

A refinação de óleos vegetais pode ser efetuada por via física ou química. Em ambas as vias o óleo bruto é inicialmente submetido a uma degomagem física, seguida de uma degomagem química, embora esta última não seja estritamente necessária no caso da refinação química (OLIVEIRA, 2012).

O processo de degomagem com água é eficaz para fosfatídeos hidratáveis, que são fosfolipídios que absorvem a água, inchando e tornando-se insolúveis na fase do óleo e são removidos, pela separação na centrifugação; porém uma quantidade significativa de fosfolipídios não hidratáveis permanecerá no óleo (SILVA, 2013). A água não promove a total eliminação dos fosfolipídios. A quantidade de fosfolipídios não hidratáveis presente em um óleo cru depende de muitos fatores como a qualidade da semente, tipo de semente, condições climáticas durante o desenvolvimento da semente e sua colheita; armazenamento, acondicionamento, moagem e extração (MORETTO; FETT; 1998).

1.4.3 Clarificação

O óleo bruto do farelo de arroz apresenta muitos problemas no refino. Isto ocorre devido a seu elevado teor de ácidos graxos livres, elevado teor de ceras, matéria insaponificável e lípideos polares, especialmente, glicolípideos, o que lhe confere cor escura (THENGUMPILLIL, 2004). Segundo Gopala Krishna (1993), o óleo bruto do farelo de arroz é quase duas vezes mais viscoso que outros óleos vegetais comuns.

A finalidade do processo de clarificação é diminuir a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo. Muitas destas substâncias agem como agentes catalíticos de reações indesejáveis, como a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas características sensoriais apropriadas para o seu consumo. Sem a etapa de clarificação, as etapas posteriores, como a desodorização e hidrogenação, podem ser fortemente comprometidas (OLIVEIRA, 2001).

A clarificação de óleos vegetais é efetuada mediante o fenômeno de adsorção dos pigmentos ou impurezas pelos agentes clarificantes. Substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em concentrações relativamente baixas, são adsorvidas nas superfícies das partículas de um material adsorvente, que também pode ser chamado de agente clarificante (LOPES, 2008). A remoção dos pigmentos naturalmente presentes no óleo bruto (clorofilas e carotenos) ocorre na etapa de clarificação, onde são utilizadas terras adsorventes. A terra adsorvente é adicionada e após removida por filtração. As terras adsorventes mais utilizadas são as terras clarificantes ou sílica (FERRARI, 1996), terra natural ativada, terra ácida e carvão vegetal (WEISS, 1983).

O mercado torna-se cada vez mais exigente no que se refere à padronização e qualidade dos produtos, e este panorama não é diferente para as refinadoras de óleos. Ao contrário, sua atenção vem aumentando, principalmente depois dos óleos serem apresentados ao consumidor em embalagens transparentes, o que exige uma apresentação padronizada de cor para a boa aceitação do produto. Diante deste contexto, a clarificação do óleo torna-se uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais, tendo o papel fundamental de eliminar as substâncias que conferem cor e instabilidade ao óleo. Nesta etapa, a despigmentação do óleo se dá

através da adsorção dos pigmentos, utilizando-se argilas ativadas com ácido como adsorventes (OLIVEIRA, 2001).

Segundo Lawson (1995), a aparência do óleo é a primeira barreira para aceitação do produto pelos consumidores. A retirada dos corantes dos óleos vegetais é mais uma questão de exigência dos consumidores do que um requisito para sua qualidade, visto que com sua retirada o óleo pode até sofrer diminuição em suas propriedades alimentícias e nutritivas, pois é inevitável a perda associada com os corantes de algumas vitaminas e alguns fatores de crescimento (ROHR, 1973).

As funções de clarificação, segundo a sua importância, são a decomposição de peróxidos, remoção ou alteração de produtos de oxidação, remoção de traços de fosfolípidios e sabões, redução de teores de metais e retirada de clorofila e de pigmentos (BEI, 2005). Através desta etapa espera-se manter o padrão de qualidade do produto exigido pelo próprio consumidor. Atualmente, o consumidor prefere óleos vegetais mais claros, e tem a opção de escolha, quando o compara através da sua forma exposta nas embalagens transparentes. Com isto, são reforçados a atenção e o empenho das refinadoras de óleo em manter o produto no padrão previamente estabelecido pelo parecer técnico do controle de qualidade (OLIVEIRA, 2001).

O óleo bruto de arroz apresenta alto teor de ácidos graxos livres, ceras e matéria insaponificável, o que lhe confere uma coloração anômala, variando de um marrom esverdeado escuro para uma coloração amarelo claro (ORTHOEFER, 1996). Juliano (1985), descreve o óleo do farelo de arroz como amarelo-esverdeado, marrom-escuro e verde-amarelado. O problema pode surgir durante o processamento, nas etapas de degomagem, refino, desodorização e branqueamento, levando a fixação de cor (GOPALA KRISHNA, 1993).

A clarificação do óleo de arroz é realizada até atingir uma cor aceitável, empregando terras clarificantes, ou uma mistura de terras clarificantes e carvão ativo, eliminando dessa forma as substâncias corantes amarelas e verdes, mas não as vermelhas, que predominam, e dão a impressão de aumentar a intensidade. Para eliminar a coloração vermelha é necessário o emprego de ácido (POPE, 1972). Os agentes clarificantes promovem a adsorção dos pigmentos ou impurezas. Substâncias polares, que estão dissolvidas ou suspensas no óleo em concentrações relativamente baixas, são adsorvidas nas superfícies das partículas de um material adsorvente, que também pode ser chamado de agente clarificante. É a etapa que remove o excesso de pigmentos, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos e metais pesados

do óleo, utilizando terras clarificantes no processo de adsorção. Através desta etapa espera-se manter esse padrão de qualidade exigido pelo mercado (LOPES, 2008).

Segundo Alves (2005), os termos “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante”, “argila clarificante”, são utilizados nas indústrias de óleos vegetais para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos vegetais, minerais e animais. Na Figura 9 encontra-se a Recomendação Técnica das terras clarificantes mais utilizadas para o refino do óleo bruto de arroz.

Figura 9: Boletim técnico da Sud Chemie do Brasil Ltda

APLICAÇÃO ★ Amplamente Adequado ■ Adequado ◆ Depende da Qualidade do Óleo, Gordura Hidrogenada ou Gordura Animal	SUPREME 180 FF	SUPREME 182 FF	ACTISIL 280 FF	SB 281 e 282 FF	OPTIMUM 380 FF	OPTIMUM 382 FF	STANDARD 384 FF	TERRANA 580 FF
ÓLEOS VEGETAIS								
Óleo de Algodão	★		■					◆
Óleo de Amendoim			■		★		◆	
Óleo de Arroz	★		★		■			
Óleo de Babaçu			★		★			■
Óleo de Canola	★	★	■		◆			
Óleo de Coco			★		■		◆	
Óleo de Gergelim			■		★			
Óleo de Girassol	★	■	◆					
Óleo de Linhaça	★		★		■			
Óleo de Mamona	★	■	★					
Óleo de Milho		■	★					
Óleo de Oliva	★	■	◆					◆
Óleo de Palma	★		■		■		◆	■
Óleo de Soja	★	★	■		■	◆	◆	◆

Fonte: Süd Chemie do Brasil

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter um óleo degomado e clarificado com teor de fósforo inferior a 10 mg.kg^{-1} , para assim estar apto ao refino físico; com os melhores valores do atributo cor; e com teor de γ -orizanol próximo ao encontrado no óleo bruto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a atividade clarificante das terras Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF sobre o óleo bruto de arroz e assim eleger o melhor tipo e proporção de terra clarificante para realizar a etapa de clarificação;
- Avaliar a eficiência do testes de degomagem com água;
- Avaliar o efeito do uso de ácido cítrico e ácido fosfórico, previamente a adição das terras clarificantes, sobre o teor de fósforo;
- Verificar a influência do tipo e proporção de terra clarificante utilizada no teor de fósforo do óleo clarificado;
- Realizar a caracterização físico-química do óleo bruto de arroz, óleo degomado e óleo clarificado;
- Avaliar e comparar o teor de γ -orizanol do óleo de arroz presente no óleo bruto, no óleo após a degomagem e após a clarificação;
- Avaliar e comparar o teor de tocoferóis e tocotrienóis do óleo de arroz presente no óleo bruto, no óleo após a degomagem e após a clarificação;

- Avaliar a cor e as características físico-químicas, do óleos bruto e após as etapas de degomagem e clarificação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Departamento de Tecnologia e Ciências de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e no Laboratório de Óleos e gorduras da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

3.1 MATÉRIA – PRIMA

O óleo bruto do farelo de arroz (*Oryza sativa*) foi cedido pela empresa Pirahy-Alimentos de São Borja-RS. O farelo foi extraído por método de físico (prensagem) do farelo de arroz integral e foi acondicionado em bombona de plástico opaca com capacidade de 20 L, permanecendo em temperatura ambiente até o momento das análises e testes.

As argilas clarificantes utilizadas neste trabalho foram escolhidas seguindo a recomendação do boletim técnico da Süd Chemie para óleo de arroz. A Tabela 5 apresenta as características das terras clarificantes: a argila esmectítica fortemente ativada Tonsil® Supreme 180 FF e argila esmectítica ativada Tonsil® Actisil 280 FF fornecidas pela empresa *Clariant* e a Tabela 6, apresenta a composição química média das mesmas.

Tabela 5: Características das terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF.

Adsorvente	MEA (kg/m³)	Velocidade de filtração (s)	Tamanho de partícula %	Umidade (%)	Acidez Livre
Tonsil® Supreme 180 FF	500-650	Max.60	Max.25	8,0-12,0	Max 1,00
Tonsil® Actisil 280 FF	600-750	Max.60	Max.25	8,0-12,0	Max 0,70

Fonte: Alves, 2005.

MEA=Massa específica aparente

Tamanho da partícula= #63 µm

Tabela 6: Composição química média das terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF.

Composição	Supreme 180 FF	Actisil 280 FF
SiO₂ (%)	77,0-87,0	63,0-76,2
Al₂O₃(%)	2,0-8,0	7,6-12,8
Fe₂O₃(%)	1,0-3,0	3,0-5,8
MgO (%)	0,3-0,9	0,6-3,7
CaO (%)	0,2-0,8	0,5-3,7
TiO₂ (%)	0,7-1,3	0,6-2,0
K₂O (%)	0,1-0,3	0,2-1,4
Na₂O (%)	0,1-0,3	0,2-,04

Fonte: ALVES, 2005.

3.2 ATIVIDADE CLARIFICANTE

A atividade clarificante foi realizada conforme metodologia da Cc 8f-91-Reapproved 1997 (AOCS, 1995), na qual 100g do óleo bruto previamente fundido e

homogeneizado, foram pesados em erlenmeyer e levados a aquecimento sob agitação. Quando a temperatura alcançou 105°C, adicionou-se as terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil Actisil® 280-FF nas proporções 1,0, 1,5 e 2,0 %, e a mistura óleo-argila permaneceu sob agitação por 30 minutos a 105°C. Após, a mistura óleo-argila foi centrifugada a 3500 rpm por 5 minutos e posteriormente filtrada a vácuo. O óleo clarificado foi avaliado quanto ao atributo cor, determinado conforme metodologia Cc 13e-92 proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995) descrita no item 3.5.10.

As proporções das terras clarificantes que apresentaram melhor atividade clarificante, ou seja, menores valores dos parâmetros vermelho (R) e amarelo (Y), foram então levadas ao teste de clarificação.

3.3 TESTES DE DEGOMAGEM

Foram realizados dois testes de degomagem, obtendo-se assim dois tratamentos (OD1 e OD2), descritos a seguir.

TESTE 1 (OD₁):

Pesou-se 100g do óleo bruto do farelo do arroz previamente homogeneizado em erlenmeyer. O óleo então foi levado a chapa aquecedora, até alcançar a temperatura de 70°C. Ao atingir esta temperatura adicionou-se 0,6% de água.

A quantidade de água adicionada foi calculada com base nos principais fosfolipídios encontrados no óleo bruto de arroz (Fosfatidilcolina, Fosfatidiletanolamina e Fosfatidilinosol). Através da massa molecular destes compostos, obteve-se um fator de correção de 25,73 (obtido pela divisão do peso molecular dos três principais fosfolipídios encontrados no óleo de arroz, pelo peso molecular do Fósforo 797,59/31). O teor de fósforo encontrado no óleo bruto foi de 192,6 mg/kg (mg.kg^{-1}). Ao multiplicar esse valor pelo fator de correção (25,73), obteve-se um valor de 0,49g de fosfolipídios hidratáveis por 100g de óleo bruto. Considerando que há em torno de 20% de perda de água durante o processo de degomagem, adicionou-se 0,6% de água no óleo bruto.

Após a adição de água, o óleo foi aquecido até 80°C, permanecendo sob agitação por 20 minutos. Após foi centrifugado a 3000 rpm/10 minutos, obtendo assim o óleo degomado.

TESTE 2 (OD₂):

Pesou-se 100g do óleo bruto do farelo do arroz previamente homogeneizado em erlenmeyer. O óleo então foi levado a chapa agitadora, adicionou-se 5% de água fervente, permanecendo sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente (25°C), conforme metodologia descrita por Thengumpillil, et al., (2004). Transcorridas essas 2 horas, o óleo foi mantido em repouso a temperatura ambiente por mais 2 horas e então centrifugado a 3000 rpm/10 minutos e filtrado a vácuo.

A eficiência dos testes de degomagem foi avaliada a partir da determinação do teor de fósforo; assim os óleos degomados, pelos testes 1 e 2, foram avaliados através da metodologia DGF CIII-16 (1989) descrita no item 3.5.8.

3.4 TESTES DE CLARIFICAÇÃO

Foram realizados três testes de clarificação, descritos a seguir.

TESTE 1: Pesou-se 100g do óleo degomado no Teste 1 (OD₁) em erlemeyer e levou-se a chapa aquecedora sob agitação. Ao atingir 70°C adicionou-se 0,2% de ácido fosfórico concentrado, conforme metodologia descrita por Bhattacharyya (1998). O óleo manteve-se a 80°C sob agitação por 15 minutos, então a temperatura foi elevada até 90°C e adicionou-se as terras na proporção em que apresentaram maior atividade clarificante, obtendo-se assim três Tratamentos:

OC₁= Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 1,5 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF

OC₂= Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF

OC₃= Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 2,0% da terra clarificante Tonsil Actisil ® 280 FF

Após a adição das terras clarificantes, o óleo foi mantido a 90°C sob agitação por 20 minutos, após foi centrifugado a 3.000 rpm/10 minutos e filtrado a vácuo. Avaliou-se o teor de fósforo conforme metodologia DGF CIII-16 (1989), descrita no item 3.5.8.

TESTE 2: Pesou-se 100g do óleo degomado no Teste 1 (OD₁) em erlemeyer e levou-se a chapa aquecedora sob agitação. Ao atingir 70°C adicionou-se 0,5% de ácido cítrico (50%). O óleo manteve-se a 80°C sob agitação por 15 minutos, então a temperatura foi elevada até 90°C e adicionou-se a terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF, na proporção 2,0%, pois foi a que apresentou maior atividade clarificante e proporcionou maior redução no conteúdo de fósforo. O óleo foi mantido a 90°C sob agitação por 20 minutos, após foi centrifugado a 3.000 rpm/10 minutos e filtrado a vácuo, obtendo-se assim um tratamento:

OC₄: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0% da terra clarificante Tonsil Supreme ® 180 FF

Avaliou-se o teor de fósforo conforme metodologia DGF CIII-16 (1989), descrita no item 3.5.8.

TESTE 3: Pesou-se 100g do óleo degomado no Teste 2 (OD₂) em erlemeyer e levou-se a chapa aquecedora sob agitação. Ao atingir 70°C adicionou-se 0,5% de ácido cítrico (50%). O óleo manteve-se a 80°C sob agitação por 15 minutos, então a temperatura foi elevada até 90°C as terras na proporção em que apresentaram maior atividade clarificante: 1,5 e 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF e 2,0% da terra Tonsil Actisil ® 280 FF. O óleo foi mantido a 90°C sob agitação por 20 minutos, após foi centrifugado a 3.000 rpm/10 minutos e filtrado a vácuo, obtendo-se assim três tratamentos:

OC₅= Óleo degomado com 5,0% de água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 1,5 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF

OC₆= Óleo degomado com 5,0% de água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF

OC₇= Óleo degomado com 5,0% de água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0% da terra clarificante Tonsil Actisil ® 280 FF.

Os óleos clarificados foram avaliados quanto ao teor de fósforo, conforme metodologia DGF CIII-16 (1989) descrita no item 3.5.8 e pelo atributo Cor determinado conforme metodologia Cc 13e-92 proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995) descrita no item 3.5.10.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Após avaliação do teor de fósforo e Cor Lovibond nos óleos degomados e clarificados conforme item 3.3 e 3.4, elegeu-se o melhor teste de degomagem e a proporção de terra clarificante que promoveu maior redução nos parâmetros vermelho (R) e amarelo (Y), bem como no teor de fósforo. Assim, a caracterização físico-química foi realizada no óleo bruto; no óleo degomado com 5% de água; e no óleo degomado com 5% de água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0% da terra Tonsil ® Supreme 180 FF.

3.5.1 Acidez

A determinação da acidez dos óleos foi realizada pela dissolução da amostra em álcool etílico 95% previamente neutralizado, e subsequente titulação com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M), segundo metodologia Ca 5 a – 40 da AOCS (AOCS, 1992). Os resultados foram expressos em % de ácido oleico (g de ácido oleico/100g da amostra).

3.5.2 Umidade e Matéria Volátil

A determinação de umidade e matéria volátil é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos e gorduras. O teor de umidade do óleo foi determinado pelo método de aquecimento direto em estufa com circulação de ar, conforme metodologia oficial Ac 2-41-Reapproved 1997 (AOCS, 2004).

As amostras dos óleos foram pesadas ($\pm 5g$) em cápsulas de porcelana e colocadas em estufa a 105 °C até peso constante. Determinou-se o teor de umidade e matéria volátil dos óleos, pela diferença de peso entre a amostra antes do aquecimento, e após peso constante. Os resultados foram expressos em %.

3.5.3 Densidade

A densidade de um óleo determina a relação entre a massa de um volume unitário de amostra e da massa de um volume unitário de água, a uma determinada temperatura. A determinação da densidade foi realizada através da medição em densímetro da marca Precision calibrado a 20°C (faixa de medição 0,900-0,950) (PAUCAR-MENACHO, 2007).

3.5.4 Índice de Refração

O índice de refração de um óleo está relacionado ao grau de saturação das ligações, com seu teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico da amostra. Este índice é a relação entre o seno do ângulo de incidência e o seno do ângulo de refração, variando na razão inversa da temperatura e cresce com o aumento do número de insaturações dos ácidos graxos (LIMA, 2012).

O índice de refração foi determinado pelo método Cc-7-25 proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995), utilizando o refratômetro ABBÉ, acoplado a banho Lauda M3. A leitura será realizada na escala em que resulta diretamente o índice de refração absoluto a 40°C.

3.5.5 Índice de Iodo

Este índice mede a insaturação de óleos e gorduras e foi determinado segundo método Cd-1d-92, proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995), calculado a partir da composição em ácidos graxos.

3.5.6 Índice de Saponificação

Determinado segundo método Cd 1c-85 proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995), calculado a partir da composição em ácidos graxos.

3.5.7 Índice de Peróxido

O índice de peróxidos determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), em miliequivalentes de peróxido por 100g de amostra. Essas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares da oxidação de gorduras. Foi determinado pelo método titulométrico, segundo metodologia oficial Cd 8b-90, Revised 2003, (AOCS, 1995). Os resultados foram expressos em meqgO₂.Kg⁻¹ de amostra.

3.5.8 Teor de Fósforo

O teor de fósforo foi realizado conforme método DGF CIII-16 (1989), com medições usando o espectrofotômetro UV/VIS – TECNAL, em comprimento de onda de 650 e 830 nm, de acordo com Esteves, Gonçalves e Barrera-Arellano (1995).

3.5.9 Matéria Insaponificável

A quantificação da matéria insaponificável foi realizada conforme metodologia Ca 6b-53 Revised 1997 (AOCS,1995) realizando a saponificação do óleo, extração das matérias insaponificáveis, evaporação do solvente e posterior quantificação da matéria insaponificável.

3.5.10 Cor Lovibond

A cor foi determinada pelo método Cc 13e-92 proposto pela American Oil Chemist's Society (AOCS, 1995), que utiliza o Lovibond Tintometer model E e cubetas de 1 cm.

3.5.11 Perfil de ácidos graxos

a) Preparação de ésteres metílicos: a preparação de ésteres metílicos foi realizada seguindo o Método de HARTMAN e LAGO (1973).

Foram pesadas 50-60 mg do óleo em frasco de 90 mL com tampa rosqueável, adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação. A mistura foi aquecida em banho-maria em ebulição por 5 minutos. Foram adicionados 5 mL do reagente de esterificação. A mistura foi mantida em banho-maria em ebulição por 5 minutos. Após resfriamento, foram adicionados 4mL de solução salina e 5 mL de éter de petróleo, seguida de homogeneização. Após decantação foram coletados 1,5 mL da fase orgânica em frascos de 20 mL com tampa rosqueável e mantidos em freezer até realização da análise cromatográfica.

b) Análise cromatográfica: A análise cromatográfica foi realizada seguindo o Método oficial AOCS (2009), utilizando Cromatógrafo Gasoso Capilar - CGC AGILENT 68650 SERIES GC SYSTEM, Coluna Capilar: DB-23 AGILENT (50% cyanopropil) - methylpolysiloxane, dimensões 60m, diametro interno:0,25mm, 0,25 µm filme.

Condições de operação do cromatógrafo: fluxo coluna = 1,00mL/min.; Velocidade linear = 24cm/seg; Temperatura do detector: 280°C; Temperatura do injetor: 250°C; Temperatura do forno: 110°C - 5 min.; 110 - 215°C (5°C/min), 215°C - 24 min.; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0 µL.

3.5.12 Teor de γ -orizanol

O teor de γ -orizanol foi determinado segundo metodologia proposta por ROGERS, et al., (1993) com metodologia modificada por Scaraviello (2002) em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC)- Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector. Pesou-se 0,1g da amostra em balão volumétrico de 10mL, e utilizou-se como solvente Hexano PA. As condições de análise foram as seguintes: Condições de operação: Bomba Waters 515; Detector: UV/Visível Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector; Comprimento de onda: 315 nm; Coluna: THERMO ELECTRON CORPORATION LICHROSORB RP 18 4,6 x 250 mm, 5 µm acoplada a pré-coluna C18:5; Fase móvel: Acetonitrila/Metanol/Isopropanol (50:45:5); Fluxo: 1,0 mL/min, Volume Injetado: 20 µL, Solvente amostra: Hexano PA; Tempo de injeção: 80 min.

3.5.13 Teor de Tocoferóis e Tocotrienóis

A determinação do teor de tocoferóis e tocotrienóis foi realizada conforme metodologia Ce 8-89 (AOCS, 1995), onde pesou-se 0,1 g da amostra em balão volumétrico de 10 mL, e completou-se o volume com hexano. As amostras foram injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) – Perkin Elmer Series 200a. As condições da análise foram as seguintes: Condições de operação: Bomba Isocrática Perkin Elmer Series 200a; Detector: Fluorescence Detector Perkin Elmer Series 200a ;Comprimento de onda: Excitação 290 nm, Emissão 330 nm; Coluna: Hibar RT 250 x 4mm Li Chrosob Si 60, 5 µm; Fase móvel: Hexano/Isopropanol (99:1); Fluxo: 1,0 mL/min, Solvente amostra: Hexano PA; Tempo de injeção: 15 min.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As determinações foram realizadas em triplicata e os dados foram avaliados através do teste de variância (ANOVA). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, considerando o nível de significância de 5% ($p < 0,05$), utilizando o programa estatístico STATISTICA 7.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ATIVIDADE CLARIFICANTE

A atividade clarificante das terras Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF sobre o óleo bruto de arroz encontra-se na tabela 7.

Tabela 7: Medidas de Cor Lovibond em óleo bruto de arroz adicionado de diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF.

TRATAMENTO	R	Y	B	N
Óleo Bruto	5,14±0,05 ^a	41,00±1,00 ^a	0,0	0,0
T1	3,41±0,10 ^b	30,00±0,00 ^b	0,0	0,0
T2	3,35±0,28 ^b	19,33±1,15 ^c	0,0	0,0
T3	3,18±0,07 ^b	16,00 ±1,00 ^d	0,0	0,0
T4	3,47±0,12 ^b	30,00±0,00 ^b	0,0	0,0
T5	3,44±0,09 ^b	30,00±0,00 ^b	0,0	0,0
T6	3,24±0,04 ^b	17,67±2,08 ^{cd}	0,0	0,0

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. T1: 1,0% da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; T2: 1,5% da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; T3: 2,0% da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; T4: 1,0% da terra clarificante Tonsil® Actisil 280 FF; T5: 1,5% da terra clarificante Tonsil® Actisil 280 FF; T6: 2,0% da terra clarificante Tonsil® Actisil 280 FF.

Os resultados encontrados para os parâmetros vermelho (R) e amarelo (Y) em todos óleos adicionados das terras clarificantes, diferiram estatisticamente ($p < 0,05$)

dos valores encontrados no óleo bruto. Isso pode ser atribuído a adsorção de substâncias responsáveis pela cor (como clorofila e carotenoides) pelas terras clarificantes, pois conforme Paucar-Menacho et al. (2007), valores mais altos de leituras de R (vermelho) e Y (amarelo) traduzem maiores concentrações de carotenoides.

A adição das terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF e Tonsil® Actisil 280 FF exerceu maior influência sobre o parâmetro amarelo (Y), do que sobre o parâmetro vermelho (R). Os valores encontrados para este parâmetro (vermelho-R), não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) nas distintas proporções adicionadas, podendo-se relacionar, neste estudo, a atividade clarificante com a redução no parâmetro amarelo (Y).

Os resultados demonstraram que quando adicionadas na proporção de 1%, as terras apresentaram atividade clarificante semelhante, ou seja, não diferiram estatisticamente. A atividade clarificante da terra Tonsil® Actisil 280 FF não apresentou diferença estatística entre as proporções 1,0 e 1,5%; diferindo apenas na proporção de 2%. A adição da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF apresentou diferença significativa, nas diferentes proporções. Na proporção de 1,5%, a adição desta terra apresentou resultado similar estatisticamente que a adição de 2% da terra Tonsil® Actisil 280 FF.

O efeito da remoção de cor se dá através da combinação de dosagem de terra, temperatura e tempo de clarificação. A indústria utiliza o mínimo de terra possível, de acordo com as necessidades de cada matéria prima, com o objetivo de se alcançar a cor padrão do óleo. O excesso de terra aumenta a acidez do produto. Sendo assim, para a combinação das seguintes variáveis: temperaturas superiores a 80°C, dosagem de terra superior a 2% e tempo de clarificação superior a 15 minutos, causam um efeito mais pronunciado sobre o aumento da acidez no óleo (OLIVEIRA, 2001). O excesso de terra também provoca maior perda do triglicerídeo (óleo) com provável formação de maior quantidade de ácidos graxos livres (BARRERA-ARELLANO, 2000).

Estudo realizado por Oliveira (2001), encontrou que a remoção de cor aumenta continuamente para tempos de 6 a 20 minutos de operação, em relação à temperatura de 80 a 110°C. A partir de 110°C, ocorre um escurecimento, impondo assim um limite prático para a temperatura de operação, evitando-se assim o efeito

de uma elevação na temperatura sobre o fenômeno de adsorção e a possível destruição, formação ou estabilização de cor causada pelo calor.

Após a realização da atividade clarificante, elegeu-se as melhores proporções das terras para dar sequência ao trabalho. Assim, realizou-se testes de clarificação com 1,5 e 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF, e 2,0 % da terra clarificante Tonsil Actisil ® 280 FF.

4.2 TEOR DE FÓSFORO

A eficiência dos testes de degomagem foi avaliada a partir da determinação do teor de fósforo. A Tabela 8, traz o teor de fósforo quantificado no óleo bruto, degomado com 0,6% de água, e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado e 1,5 e 2,0% da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF e 2,0% da terra clarificante Tonsil ® Actisil 280 FF.

Tabela 8: Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Tratamento	Teor de Fósforo (mg.kg⁻¹)
OB	192,93±1,23 ^a
OD₁	168,67±1,83 ^b
OC₁	158,80±0,15 ^b
OC₂	121,37±5,41 ^d
OC₃	138,67±3,11 ^c

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. OB: óleo bruto; OD₁: óleo degomado com 0,6% de água; OC₁: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 1,5 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF; OC₂: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF; OC₃: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Actisil 280 FF.

O teor de fósforo encontrado no óleo bruto foi de 192,93 mg.kg⁻¹ (Tabela 8) e está de acordo com Paucar-Menacho et al. (2007), que encontraram um teor de 186,5 mg.kg⁻¹ de fósforo no óleo bruto.

A degomagem com água baseia-se no princípio de que apesar dos fosfolipídios serem solúveis no óleo, quando existe a possibilidade de serem hidratados, o

complexo água-fosfolipídios torna-se mais denso do que os triglicerídeos e precipita. Contudo, nem todos os fosfolipídios precipitam por esta via, dado que nem todos os fosfolipídios são hidratáveis. A degomagem do óleo com 0,6% de água promoveu a redução do teor de fósforo, porém essa redução mesmo diferindo estatisticamente do óleo bruto, assim como a adição das terras clarificantes, não alcançou o valor considerado como pré-requisito para o óleo poder ser destinado ao refino físico.

A adição de 2,0% da terra Tonsil® Supreme 180 FF promoveu a maior redução no teor de fósforo do óleo bruto, de 198,93 mg.kg⁻¹ para 121,37 mg.kg⁻¹, porém o teor de fósforo encontrado ainda está muito acima do máximo requerido para o óleo ser destinado ao refino físico (< 10 mg.kg⁻¹). Segundo Ghosh (2007), as propriedades de troca iônica das terras clarificantes auxiliam na remoção de metais e isso pode explicar a maior remoção de fósforo, com o aumento da dose da terra clarificante. Moretto e Fett (1998), afirmam que uma das funções das terras clarificantes é a remoção de fosfolipídios que são adsorvidos nestas terras e removidos juntamente com estas.

O teor de fósforo quantificado no óleo bruto, degomado com 0,6% de água, e clarificado com diferentes agentes (0,5% de ácido cítrico 50% e 0,2% de ácido fosfórico concentrado) e 2% da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF, encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9: Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Tratamento	Teor de Fósforo (mg.kg⁻¹)
OB	192,93±1,23 ^a
OD₁	168,67±1,83 ^b
OC₂	121,37±5,41 ^c
OC₄	71,47±1,18 ^d

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey. OB: óleo bruto; OD₁: óleo degomado com 0,6% de água; OC₂: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,2% de ácido fosfórico concentrado + 2,0 % da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; OC₄: Óleo degomado com 0,6% água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF.

Os resultados demonstram que os diferentes agentes de degomagem utilizados, interferem no conteúdo de fósforo (Tabela 9) e estão de acordo com estudo realizado por Smiles et al. (1988), que testaram seis diferentes agentes de

degomagem em óleos de soja, canola e girassol. Os autores observaram que o ácido cítrico e ácido fosfórico foram os agentes mais efetivos de degomagem, pois apresentaram maior redução do teor de P e de Fe nesses óleos. Encontraram ainda que o ácido cítrico foi o agente com maior habilidade de remover P e Fe nos três óleos e que esse ácido foi superior ao ácido fosfórico na quelagem de pró-oxidantes.

Nesse estudo o uso de ácido fosfórico concentrado promoveu a redução do teor de fósforo, porém essa redução foi menor do que quando utilizado ácido cítrico 50%. Isso pode ser atribuído ao fato do fósforo inorgânico presente no ácido fosfórico, ser contabilizado como fósforo orgânico durante a análise (OLIVEIRA, 2012).

Na literatura existem resultados laboratoriais que indicam o aumento da eficiência da remoção de fósforo para maiores quantidades de ácido fosfórico até certo ponto, pois passa a existir uma certa quantidade de ácido fosfórico que não reage, devido aos fosfolipídios estarem totalmente condicionados, refletindo assim em um maior teor de fósforo (OLIVEIRA, 2012). Isso explica o maior teor de fósforo degomado com ácido fosfórico, nesse estudo.

De acordo com Wiedermann (1981) *apud* Smiles (1988), um agente de degomagem efetivo deve promover a redução no teor de fósforo presente no óleo bruto, para valores inferiores a 50 mg.kg^{-1} .

Segundo Ramli et al. (2011), a quantidade de ácido fosfórico a ser adicionada depende da qualidade do óleo e varia entre 0,05 e 0,15%. Se for adicionado em excesso, o ácido fosfórico pode provocar o escurecimento do óleo, assim é necessário um equilíbrio, em que a dose da terra clarificante precisa ser aumentada, para ocasionar a remoção desse excesso de ácido fosfórico.

Segundo Thengumpillil et al. (2001), devido à presença glicofosfolipídios, o teor de fósforo do óleo não é reduzido para os níveis desejados por qualquer um dos métodos químicos conhecidos de degomagem. Do mesmo modo, os agentes complexantes, tais como os ácidos fosfórico ou ácido cítrico, também não são úteis para reduzir o teor de fósforo até os níveis desejados para o refino físico (10 mg.kg^{-1}).

A degomagem somente com água preserva a integridade dos fosfolipídios e reduz a ocorrência de alterações químicas, além de facilitar a produção de lecitina de qualidade alimentar (CARR, 1978). Porém, segundo Ramli et al. (2011), apenas óleos com boa qualidade poderiam ser degomados somente com água, devido ao seu menor teor de fosfolipídios.

Na Tabela 10 encontram-se os valores do teor de fósforo do óleo bruto, degomado com 5% de água e clarificado 0,5% de ácido cítrico e diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil ® Supreme 180 FF e Tonsil ® Actisil 280 FF.

Tabela 10: Teor de fósforo em óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Tratamento	Teor de Fósforo (mg.kg⁻¹)
OB	192,93±1,23 ^a
OD₂	7,26±1,00 ^b
OC₅	0,50±0,24 ^c
OC₆	0,58±0,61 ^c
OC₇	0,48±0,52 ^c

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. OB: Óleo bruto; OD₂: Óleo degomado com 5,0 % de água; OC₅: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 1,5 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF; OC₆: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF; OC₇: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Actisil 280 FF

Os resultados encontrados (Tabela 10) demonstram que a degomagem com 5% de água representa uma redução de mais de 97% do teor de fósforo presente no óleo bruto, reduzindo o teor para menos de 10 mg.kg⁻¹, o que é requisito importantíssimo para o refino físico. Após a clarificação esse valor é reduzido para aproximadamente 99,5%. Isso ocorre, porque a degomagem com água promove a hidratação dos fosfolipídios hidratáveis e após a remoção por suspensão na centrifugação, enquanto a clarificação, por fazer uso de ácido cítrico para melhorar a atividade das terras clarificantes, promove a conversão dos fosfolipídios não hidratáveis em hidratáveis, promovendo a remoção destes durante a centrifugação. Além disso, há remoção dos fosfolipídios pela adsorção nas partículas das terras clarificantes.

Estatisticamente, a adição das terras clarificantes promoveu a redução do teor de fósforo no óleo clarificado, tanto em relação ao óleo bruto, quanto ao óleo degomado, indicando que o uso de ambas terras nas distintas proporções (1,5 e 2,0 % da terra clarificante Tonsil ® Supreme 180 FF e 2,0% da terra clarificante Tonsil ® Actisil 280 FF) promove a redução do teor de fósforo de maneira similar ($p < 0,05$).

4.3 COR LOVIBOND

A medida de cor Lovibond dos óleos bruto, degomado e clarificado com diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil® Supreme 180 FF, e 2,0% da terra clarificante Tonsil® Actisil 280 FF, encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Medidas de Cor Lovibond em óleo bruto de arroz, óleo degomado e óleo clarificado com diferentes proporções das terras clarificantes Tonsil® Actisil 180 FF e Tonsil® Supreme 180 FF.

ÓLEO	R	Y	B	N
OB	5,14±0,05 ^a	41,00±1,00 ^a	0,0	0,0
OD	4,97±0,06 ^a	30,53±0,06 ^b	0,0	0,0
OC₅	3,50±0,00 ^b	17,83 ±0,80 ^c	0,0	0,0
OC₆	3,30±0,00 ^b	16,00±0,00 ^d	0,0	0,0
OC₇	3,40±0,26 ^b	18,33±0,58 ^c	0,0	0,0

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. R:red; B: blue; Y: yellow; N: neuter. OB: Óleo bruto; OD₂: Óleo degomado com 5,0 % de água; OC₅: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 1,5 % da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; OC₆: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF; OC₇: Óleo degomado com 5,0 % água e clarificado com 0,5% de ácido cítrico 50% + 2,0 % da terra clarificante Tonsil® Actisil 280 FF.

Os resultados indicam que a parâmetro vermelho (R) não sofreu redução significativa ($p < 0,05$) após a degomagem (Tabela 11), quando comparada ao óleo bruto, enquanto que a parâmetro amarelo (Y) apresentou uma redução significativa. O processo de degomagem remove uma certa quantidade de corantes presentes no óleo, aumentando a eficiência da adsorção das substâncias responsáveis pela coloração do óleo, pelas terras clarificantes (OLIVEIRA, 2001).

A adição das terras, em diferentes proporções, reduziu significativamente tanto o parâmetro vermelho (R), quanto o parâmetro amarelo (Y), quando comparadas ao óleo bruto e ao óleo degomado (Tabela 11). Os resultados foram similares aos resultados encontrados para a atividade clarificante (Tabela 7), onde a adição de 1,5% da terra Tonsil® Supreme 180 FF não diferiu estatisticamente da adição de 2,0% da terra Tonsil® Actisil 280 FF, o mesmo verificado nesse caso. A adição de 2,0% da terra clarificante Tonsil® Supreme 180 FF foi a que apresentou menor valor dos

parâmetros amarelo e vermelho, o que indica ser esta a proporção e a terra clarificante mais adequada para a clarificação de óleo bruto do farelo de arroz.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA

Na Tabela 12 encontra-se a caracterização físico-química dos óleos bruto, degomado e clarificado.

Tabela 12: Caracterização físico química dos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Determinações	Óleo Bruto	Óleo Degomado	Óleo Clarificado
Acidez (g de ácido oleico/100g)	3,85	3,72	3,95
Umidade e Matéria Volátil (%)	0,25	0,20	0,13
Densidade	0,920	0,919	0,919
Índice de Refração	1,4715	1467	1466
Índice de Iodo	100	99,1	100
Índice de Peróxido(meq/kg)	5,9	19,20	11,90
Índice de Saponificação	194	194	192,9
Matéria Insaponificável (g/100g)	3,72	3,69	3,24

O índice de acidez alto tem efeito negativo no que diz respeito a qualidade do óleo, podendo catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis (GERPEN, 2005). Segundo especificações da ANVISA (1999), o limite de acidez para o óleo de arroz é 15% para óleos bruto e degomado, e 0,3% para óleo refinado. Como neste estudo o óleo bruto não passou pela etapa de remoção dos ácidos graxos livres (neutralização, no caso do refino químico, ou desodorização no refino físico), a porcentagem de ácidos graxos livres encontrada nos óleos degomado e clarificado foi similar a encontrada no óleo bruto (Tabela 12).

Segundo Moretto e Fett (1998), o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo e a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz. McCaskill e Zhang (1999), afirmam que em comparação com outros óleos

vegetais, o óleo de farelo de arroz contém altos níveis de ácidos graxos livres (AGL) produzidos por intensa atividade enzimática.

O aumento rápido da acidez do óleo de arroz é devido a lipólise enzimática, neste caso o óleo sofre hidrólise com formação de ácidos graxos livres, o que dificulta o refino para fins comestíveis. A lipólise do óleo de arroz pode ser reduzida ao mínimo por extração do farelo, imediatamente após o beneficiamento ou por beneficiamento e extração simultâneas. Além das dificuldades intrínsecas ao refino do óleo de arroz bruto, devido aos altos teores de AGL, ceras e de sua cor escura, difícil de ser removida, é comum na indústria nacional a disponibilidade de óleo de arroz com teores de AGL maiores de 10%, atingindo algumas vezes até 40% (MORETTO; FETT, 1998).

Biaggoni e Barros (2006), realizaram testes que avaliaram o nível de ácidos graxos livres em grão de arroz envelhecidos artificialmente e amostras comerciais. Como a formação de ácidos graxos livres nos grãos é resultante da hidrólise das gorduras, nesse tipo de análise é possível detectar uma discreta perda de qualidade no armazenamento do arroz, servindo assim, esta análise como controle de qualidade do produto.

Bruscatto et al. (2012), observaram menor eficiência na remoção de ácidos graxos livres pelo processo de refino físico que utiliza apenas vapor seco sob vácuo para a remoção dos ácidos graxos livres, que são removidos por destilação a vapor. Estes autores encontraram valores de 1,10 % (g de ácido oleico/100g de óleo), valor considerado fora dos padrões exigidos pela legislação, visto que a acidez máxima permitida pela legislação brasileira (ANVISA,1999) para o óleo de arroz refinado fisicamente e refinado quimicamente é de 0,3%.

Um fator importante como controle de qualidade no processo de óleos é a umidade, pois o estado de umidade indica uma possível degradação por processos de hidrólise, aumentando assim a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo (TOFANINI, 2004).

Durante as etapas de refino observa-se uma redução no conteúdo de umidade do óleo, de 0,25% no óleo bruto para 0,13 no óleo clarificado (Tabela 12). O teor de umidade encontrado no óleo bruto, pode ser considerado baixo quando comparado a valores encontrados por Scaraviello (1997), que encontrou um valor de 0,74% e Pestana (2007), que encontrou valor de 1,01% no óleo bruto de arroz.

Durante o processo de refino de óleos comestíveis têm-se a preocupação de eliminar ao máximo a umidade adquirida em algumas fases do processo, com a

finalidade de preservar as características do produto final por um longo período de tempo. A presença da umidade nos óleos e o calor favorecem a ativação de enzimas que hidrolisam rapidamente o óleo, produzindo um aumento considerável da acidez livre, gerando um odor e sabor desagradável de ranço. Além destas condições também perdem componentes alimentícios valiosos como vitaminas, antioxidantes (TOFANINI, 2004).

A densidade dos lipídeos nos óleos vegetais é importante, pois pode influenciar nas propriedades gerais de um sistema alimentar, por exemplo, a taxa de coalescência de gotas de óleo em emulsões óleo em água, dependem da diferença de densidade entre o óleo e a fase aquosa. As densidades dos óleos líquidos, tendem a estar entre 0,910-0,930 g.mL⁻¹, a temperatura ambiente, tendendo a diminuir com o aumento da temperatura (MCCLEMENTS; DECKER, 2010).

A densidade para os triglicerídeos é tanto menor quanto menor for seu peso molecular e mais alto for seu grau de insaturação (MORETO; FETT, 1998). Neste estudo (Tabela 12), a densidade do óleo bruto foi de 0,920 e dos óleos degomado e clarificado, de 0,919, estando dentro do limite estabelecido pela legislação que é de 0,919 a 0,924 (ANVISA, 1999).

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo e está relacionado com o grau de insaturação das ligações, compostos de oxidação e tratamento térmico. Este índice aumenta com o número de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia hidrocarbonada (PAUL; MITTAL, 1997). O índice de refração dos óleos bruto, degomado e clarificado podem ser encontrados na tabela 12. Todos os valores obtidos nesse estudo, encontram-se de acordo com os requisitos específicos exigidos pela legislação brasileira (ANVISA, 1999), que traz valores entre 1465-1468.

O índice de iodo encontrado no óleo de farelo de arroz é bastante elevado, o que atesta sua elevada insaturação (MORETTO; FETT, 1998). Nesse estudo, os valores encontrados estiveram entre 99,1 e 100, estão de acordo com a legislação brasileira (99-108) (ANVISA, 1999). O método convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos e gorduras é o índice de iodo. Moléculas contendo ligações duplas carbono (insaturadas) reagem com iodo, de modo que, quanto maior o número de insaturações, maior é a quantidade de iodo consumida, maior é o índice de iodo e maior é a probabilidade da ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado devido aos hidrogênios alílicos (hidrogênios adjacentes ao carbono da ligação dupla) (REDA, 2004).

O índice de peróxido é um indicador muito sensível no estado inicial da oxidação, tem como consequência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor-odor forte e desagradável (TOFANINI, 2004). Os peróxidos são os primeiros compostos formados quando um óleo ou gordura deterioram, portanto o índice de peróxidos é uma medida do estado de oxidação primária do óleo ou da gordura, o qual é influenciado por fatores como ácidos graxos constituintes, tempo e condições de estocagem (LAWSON, 1995). Neste estudo o índice de peróxidos do óleo bruto apresentou-se dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira (máx. 10 meq.kg⁻¹).

O óleo bruto utilizado neste estudo permaneceu um grande intervalo de tempo (5 meses) desde a extração até o processamento a temperatura ambiente, o que explica os valores encontrados no óleo degomado e clarificado serem superiores aos valores máximos estipulados pela legislação brasileira, reforçando assim a recomendação do refino do óleo bruto, logo após a sua extração, para que se obtenham valores mais baixos dos que os encontrados neste estudo. Outro fator que contribuiu para esse valor elevado, foi a ausência de vácuo nas operações, visto que o oxigênio atmosférico promove a autooxidação dos acilgliceróis com ácidos graxos insaturados.

Apesar dos valores estarem acima do recomendado pela legislação brasileira, verificou-se a ação da terra clarificante na remoção dos produtos de oxidação quantificados no índice de peróxidos. A adição da terra clarificante promoveu uma redução no conteúdo de peróxidos, de 19,20 para 11,90 meqO₂.Kg⁻¹ o que está de acordo com Ghosh (2007), que afirma que além da remoção de pigmentos, as terras clarificantes ajudam a reduzir as quantidades de produtos de oxidação, porque a atividade catalítica dessas terras decompõem hidroperóxidos. Moretto e Fett (1998), também afirmam que a etapa de clarificação promove redução produtos da oxidação, pela adsorção destes nas terras clarificantes.

A desodorização, etapa posterior do refino físico, volatiliza os resíduos oriundos da oxidação, através da utilização de alta temperatura e pressão sob vácuo, diminuindo assim o conteúdo de peróxidos do óleo (PESTANA, 2007), porém neste trabalho não foi possível realizada devido à manutenções no equipamento.

O índice de saponificação é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura. É uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. O índice de saponificação não serve

para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes (TOFANINI, 2004).

Os valores dos índices de saponificação encontrados neste estudo (Tabela 12), (192,9 a 194) foram mais altos dos valores estipulados pela legislação brasileira (181-189) (ANVISA, 1999), demonstrando assim a elevada proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular presentes nos óleos bruto, degomado e clarificado. Essa elevada proporção está relacionada ao índice de acidez, visto que a decomposição dos glicerídeos resulta em ácidos graxos livres que, por sua vez, apresentam baixo peso molecular, aumentando assim o índice de saponificação.

O óleo do farelo de arroz contém cerca de 95% de lipídios saponificáveis, incluindo glicolipídios e fosfolipídios e 4,2% de compostos insaponificáveis (tocoferóis, tocotrienóis, γ -orizanol, esteróis e caretonóides), enquanto outros óleos apresentam conteúdo de insaponificáveis inferior a 1-2% (GHOSH, 2007).

O conteúdo de matéria insaponificável apresentou redução após os processos de degomagem e clarificação (Tabela 12), sendo que no processo de clarificação essa redução foi mais acentuada quando comparada ao óleo bruto. Isso pode ser explicado pela absorção de compostos que fazem parte da fração insaponificável do óleo, pelas terras clarificantes. Pode-se afirmar, com base nos teores de γ -orizanol e tocóis (tocoferóis e tocotrienóis) e pelos valores do atributo cor encontrados neste estudo e descritos no decorrer deste trabalho, que a redução no conteúdo de matéria insaponificável após a degomagem e clarificação é representada pela redução nos compostos responsáveis pela cor e pelos tocóis, uma vez que o teor de γ -orizanol, não apresentou redução após a degomagem e clarificação.

A legislação brasileira estipula conteúdo máximo de 5% de matéria insaponificável para o óleo de arroz (ANVISA, 1999). A matéria insaponificável presente nos óleos analisados neste estudo, encontra-se dentro dos parâmetros exigidos pela legislação, pois foram menores que 4,0.

4.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Os óleos vegetais comestíveis podem ser identificados, através da composição de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa. Através do sinal gerado por um

detector cromatográfico adequado, obtêm-se um pico cuja área é proporcional à massa do analito. Os picos cromatográficos são então caracterizados e relaciona-se os cromatogramas obtidos com os cromatogramas padrões, através dos tempos de retenção (TOFANINI, 2004).

A composição em ácidos graxos dos óleos bruto, degomado e clarificado encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Composição em ácidos graxos dos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Ácido Graxo		Óleo Bruto (%)	Óleo Degomado (%)	Óleo Clarificado (%)
Mirístico	C14:0	0,33	0,34	0,35
Pentadecanóico	C15:0	0,04	0,03	0,03
Palmítico	C16:0	19,83	19,98	20,16
Palmitoléico	C16:1	0,17	0,24	0,25
Margárico	C17:0	0,05	0,06	0,06
Heptadecenóico	C17:1	Tr	0,02	0,02
Esteárico	C18:0	2,05	2,07	2,05
Oléico	C18:1	37,81	37,75	37,61
Linoléico	C18:2	35,21	34,99	35,59
Linolênico	C18:3	2,04	2,02	2,03
Araquídico	C20:0	0,94	0,94	0,93
Eicosenóico	C20:1	0,60	0,62	0,60
Behênico	C22:0	0,34	0,39	0,41
Lignocérico	C24:0	0,59	0,58	0,58
% AG SATURADOS		24,17	24,36	24,57
%AG INSATURADOS		75,83	75,64	75,43

O total de ácidos graxos saturados presentes nas amostras de óleo de arroz bruto, degomado e clarificado foi de 24,17, 24,36 e 24,57%, e de ácidos graxos insaturados de 75,83, 75,64 e 75,43%, respectivamente. Segundo Moretto e Fett (1998), a maior proporção de ácidos graxos insaturados é característico de óleos vegetais. A composição em ácidos graxos apresentou pequena variação após as etapas de

degomagem e clarificação, visto que nessas etapas ocorre a remoção de substâncias indesejáveis, e mesmo que ocorra perda de óleo, a composição não varia, pois é expressa em %. De acordo com Kalucka et al. (2005), variações na composição de ácidos graxos ocorrem apenas em etapas mais avançadas da oxidação lipídica.

Os ácidos graxos em maior proporção nos três tipos de óleo foram o oleico (37,61-37,81%), linoleico (34,99 – 35,59) e o palmítico (19,83 – 20,16) (Tabela 13). Segundo o regulamento de identidade e qualidade de óleos vegetais (ANVISA, 1999), o óleo de arroz deve apresentar esses três ácidos graxos principais na proporção 40-50%, 29-42% e 12-18%, respectivamente. Assim, portanto, apenas o conteúdo de ácido oleico esteve abaixo do recomendado pela legislação.

Em praticamente todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal são encontrados o ácido oleico, destacando-se como um dos ácidos graxos mais encontrados na natureza. Os ácidos graxos linoleico e linolênico são considerados, do ponto de vista nutricional, “ácidos graxos essenciais”, e devem ser ingeridos através da dieta, pois não podem ser sintetizados pelo organismo humano (PESTANA, 2008).

4.6 TEOR DE γ -ORIZANOL

O conteúdo de γ -orizanol nos óleos bruto, degomado e clarificado encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14: Concentração de γ -orizanol em óleo bruto, degomado e clarificado de arroz.

Tipo de Óleo	mg de γ-orizanol.kg⁻¹	%
Bruto	12900,00±100 ^a	1,29
Degomado	11800,00±300 ^b	1,18
Clarificado	11800,00±100 ^b	1,18

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O conteúdo de γ -orizanol apresentou-se em maior concentração no óleo bruto de arroz, em relação aos óleos degomado e clarificado, que apresentaram uma redução no conteúdo de γ -orizanol. Essa redução não foi observada após a

clarificação, pois o óleo clarificado apresentou conteúdo similar de γ -orizanol que o óleo degomado.

A redução do teor de γ -orizanol após o processo de degomagem foi de aproximadamente 8,5% em relação ao óleo bruto. Isso pode estar relacionado ao arraste de parte γ -orizanol juntamente com a goma, que age como um emulsificante (PESTANA, 2008).

Estudo realizado por Gopala Krishna (2001), mostrou que a degomagem não afeta consideravelmente o conteúdo de γ -orizanol no óleo, pois observaram que o teor de γ -orizanol presente no óleo bruto era de aproximadamente 1,86%, e após a degomagem o teor passou para 1,84% representando uma redução de apenas 1,1% do conteúdo do γ – orizanol presente no óleo bruto. Estudo realizado por Pestana-Bauer (2008), encontrou conteúdo γ -orizanol no óleo degomado muito próximo ao do óleo de arroz bruto, que mesmo não sendo significativo, apresentou uma tendência de perda (2,28%) durante o processo de degomagem.

O conteúdo de γ -orizanol encontrado no óleo bruto encontra-se de acordo com valores descritos na literatura 12.200 mg.kg⁻¹ (SCARAVIELLO, 2012) e 12.407,20 mg.kg⁻¹ (PESTANA-BAUER, 2007).

Gavino et al. (2007), encontraram conteúdo de γ -orizanol entre 155-272 mg/100g no farelo de arroz; ao desengordurar esse farelo, ou seja, extrair o óleo, obteve-se um valor aproximadamente 93,4% menor, mostrando assim que a extração do óleo elimina quase todo γ -orizanol do farelo. Trabalho realizado por Pestana et al. (2009), mostrou que a etapa de extração de óleo do farelo, eliminou cerca de 91 e 93% dos tocoferóis e do γ -orizanol presentes no farelo, respectivamente.

Estima-se uma perda de aproximadamente 80 a 90% de γ -orizanol pelo processo de refino químico, enquanto que no processo de refino físico esta perda seria inferior a 10%, porque o γ - orizanol não é destilado juntamente com os ácidos graxos livres (DE; BHATTACHARYYA; 1998). Estudo realizado por Gopala Krishna et al. (2001), encontrou que o refino do óleo pelo método físico manteve o conteúdo de γ -orizanol no óleo refinado em aproximadamente 100% do encontrado no óleo original, indicando que apenas o refino físico pode manter a maior parte do γ -orizanol, em comparação ao refino químico.

Bruscatto et al. (2012), encontraram um conteúdo de γ -orizanol no óleo refinado fisicamente muito superior ao encontrado no óleo de arroz refinado quimicamente, 760 e 33,55 mg.100g⁻¹, respectivamente, sugerindo que o processo de refino químico,

gera perdas consideráveis de óleo neutro e conseqüentemente perdas de γ -orizanol. Estudo de Pestana (2009), relata perdas de até 95,9% de γ -orizanol na etapa de neutralização durante o refino químico do óleo de arroz.

A etapa de desodorização não promove redução significativa no teor de γ -orizanol (PESTANA, 2009); por isso pode-se afirmar que o teor de γ -orizanol encontrado no óleo clarificado, será praticamente o mesmo encontrado no óleo após a clarificação, ou seja no óleo refinado.

4.7 TEOR DE TOCOFERÓIS E TOCOTRIENÓIS

O conteúdo de tocoferóis, expressos em $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ de óleo de arroz, encontra-se na Tabela 15.

Tabela 15: Conteúdo de tocoferóis expressos em $\text{mg}\cdot 100\text{g}^{-1}$ nos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Óleo	α -tocoferol	γ - tocoferol	δ - tocoferol
Bruto	9,76 \pm 0,02 ^a	9,88 \pm 0,10 ^a	0,00
Degomado	4,62 \pm 0,58 ^b	9,52 \pm 0,26 ^a	0,00
Clarificado	tr ^{**}	7,62 \pm 0,13 ^b	0,00

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey. ** A amostra apresentou traços do composto.

Os resultados indicam que os processos de degomagem e clarificação promovem uma redução no conteúdo de tocoferóis, especialmente o α -tocoferol. Observou-se que assim como para o α -tocoferol, ocorreu degradação do γ - tocoferol (Tabela 14), especialmente no processo de clarificação, visto que o óleo foi submetido a temperaturas mais altas. Esse resultado encontra-se de acordo com estudo realizado por Bruscatto (2008), que observou que assim como para o α - tocoferol, à medida que aumentou a temperatura ocorreu maior taxa de degradação do γ -tocoferol.

Os tocoferóis são lábeis na presença de oxigênio, luz e calor. A velocidade relativa de decomposição de tocoferol em aquecimento de óleo de soja e girassol simulando fritura (180 °C por 12 h) foi $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ -tocoferol (RAMALHO; JORGE; 2006). Segundo Player et al. (2006), a degradação dos tocoferóis aumenta com o

aumento do grau de oxidação do óleo, e o α - tocoferol foi completamente destruído em 16 dias, enquanto que o γ - e δ -tocoferóis permaneceram após 24 dias de aquecimento. Após a clarificação o óleo apresenta apenas traços desse composto, isso pode ser atribuído a temperatura utilizada no processo de clarificação, pois o óleo é aquecido até 90°C, provocando assim a degradação do α -tocoferol. De acordo com Player et al. (2006), os antioxidantes possuem a capacidade de doar seus hidrogênios dos grupamentos fenólicos aos radicais livres e o α -tocoferol por possuir alta atividade antioxidante em óleos vegetais, possui pouca estabilidade a altas temperaturas.

Estudo realizado por Bruscatto (2008), avaliou a estabilidade de tocoferóis em óleo de arroz refinado fisicamente e quimicamente submetido ao aquecimento e observou uma redução mais acentuada no conteúdo do α -tocoferol nos óleos submetidos às temperaturas mais elevadas. Neste mesmo estudo, encontraram que o grau de degradação dos tocoferóis no óleo refinado quimicamente, apresentou, nas temperaturas de 100 °C, 140 °C e 180 °C, a ordem: $\alpha > \gamma > \delta$ -tocoferol, sendo, portanto, o α -tocoferol o menos estável.

A concentração de α -tocoferol em amostras de azeite de oliva foi monitorada durante a oxidação térmica a 60°C e 100°C. Nestas condições, os autores observaram que ao final de 100 h de aquecimento a 100 °C o α -tocoferol já havia sido totalmente degradado e, no mesmo período a 60°C, ainda permanecia 60,36 mg.Kg⁻¹ de α -tocoferol no meio (NISSIOTIS; TASIOULA-MARGARI, 2002).

De acordo com Player et al. (2006), os antioxidantes possuem a capacidade de doar seus hidrogênios dos grupamentos fenólicos aos radicais livres, e o α -tocoferol por possuir alta atividade antioxidante em óleos vegetais, possui pouca estabilidade a altas temperaturas. Segundo Kalucka et al. (2005), o α -tocoferol é oxidado mais rapidamente para radical tocoferil, que podem participar de reações em cadeia, acelerando o processo de oxidação.

A Tabela 16 traz o conteúdo de tocotrienóis presentes nos óleos bruto, degomado e clarificado.

Tabela 16: Conteúdo de tocotrienóis expressos em mg.100g⁻¹, nos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Óleo	α -tocotrienol	γ - tocotrienol	δ -tocotrienol
Bruto	53,30±0,10 ^a	55,50±0,30 ^a	11,22±0,02 ^a
Degomado	49,91±0,25 ^b	46,60±0,53 ^b	10,74±0,55 ^a
Clarificado	0,27±0,23 ^c	37,28±0,84 ^c	10,36±0,13 ^a

* Médias acompanhadas por letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O comportamento do α -tocotrienol é similar ao do α -tocoferol quando submetido ao aquecimento (Tabela 17), por isso observou-se no óleo clarificado um valor tão baixo, comparado ao óleo bruto e ao degomado, que não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre si. Durante a clarificação, o óleo é submetido ao aquecimento, promovendo uma degradação deste composto.

Segundo Orthofer (2005), o γ - tocotrienol é o mais estável e persiste no óleo mesmo após longo período de armazenamento, quando comparado aos outros tocóis, o que está de acordo com este estudo (Tabela 16), e mesmo após a clarificação observou-se a presença de 67,17% deste composto, diferindo estatisticamente do óleo bruto e degomado.

Neste estudo o principal tocol encontrado tanto no óleo bruto, degomado e clarificado foi o γ -tocotrienol, o que está de acordo com Van Hoed (2010), que afirma que como na maioria dos óleos vegetais, o principal tocoferol é o γ -tocoferol, porém o óleo do farelo de arroz é rico em tocotrienóis, principalmente γ -tocotrienol.

O conteúdo de δ -tocotrienol não diferiu estatisticamente entre os óleos bruto, degomado e clarificado (Tabela 16), apresentando valores de 11,22, 10,74 e 10,36 mg.100g⁻¹ de óleo, respectivamente. Na Tabela 17 encontram-se os valores de tocóis presentes nos óleos bruto, degomado e clarificado.

Tabela 17: Conteúdo total de tocóis expressos em mg.100g⁻¹, dos óleos bruto, degomado e clarificado de arroz.

Óleo	$\sum (\alpha, \gamma, \delta)$ tocoferóis	$\sum (\alpha, \gamma, \delta)$ tocotrienóis	Total de Tocóis
Bruto	19,64	120,02	139,66
Degomado	14,14	107,25	121,39
Clarificado	7,62	47,84	55,46

Gopala Krishna et al. (2006), relatam no óleo de arroz bruto 49 mg de tocoferóis por 100g de óleo, distribuídos entre 12,6 mg.100g⁻¹ de α -tocoferol, 26,9 mg.100g⁻¹ de β -tocoferol, e 9,5 mg.100g⁻¹ de γ -tocoferol. Portanto, esses autores encontraram o β -tocoferol como o tocoferol majoritário no óleo, o que não coincide com os valores encontrados neste estudo, onde não foi identificada a presença de β -tocoferol (Tabela 17).

Block e Langseth (1994), trazem que entre os tocóis presentes no farelo e no óleo extraído do farelo de arroz, predominam α , β e δ -tocoferol, o que também não coincide com este estudo (Tabela 17), visto que os tocóis que predominaram nos óleos bruto, degomado e clarificado, foram os tocotrienóis, nas formas α , β e δ -tocotrienol.

Em geral, o óleo clarificado apresentou menor conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis, o que pode ser explicado principalmente pelo uso de temperaturas mais elevadas durante o processo de clarificação, ocasionando a degradação desses compostos. Outro fator que pode ter contribuído é a adição de ácido para otimizar a ação das terras clarificantes, pois segundo Rice-Evans e Miller (1995), a vitamina E apresenta pouca resistência ao aquecimento e à ação de ácidos, sendo instável na presença de agentes alcalinos, da luz ultravioleta e do oxigênio.

Durante o processo de refino, há uma inevitável perda de até 6% dos tocoferóis totais, nas etapas de neutralização e de clarificação; na desodorização a perda depende das condições de temperatura e vácuo empregados (MORETTO e FETT, 1998).

5 CONCLUSÕES

O óleo apresentou-se dentro dos parâmetros de qualidade impostos pela legislação vigente na maioria dos parâmetros, exceto no parâmetro índice de peróxidos, afirmando ainda mais a importância do refino ser realizado o mais rápido possível após a extração do óleo bruto, para diminuir alterações físico-químicas e perda de componentes.

A terra Tonsil ® Supreme 180 FF, quando adicionada na proporção de 2%, apresentou a maior atividade clarificante; assim como proporcionou maior redução no teor de fósforo dentre os óleos clarificados

A quantidade de água adicionada durante a degomagem afeta o conteúdo de fosfolipídios, sendo a adição de 5% promoveu uma redução no teor de fósforo de aproximadamente 97%, enquanto a adição de 0,6%, promoveu a redução de apenas 18%. Quanto a utilização dos ácidos cítrico e fosfórico previamente a adição das terras clarificantes, conclui-se que o uso do ácido cítrico promoveu maior redução no teor de fósforo, quando comparado ao ácido fosfórico; demonstrando assim maior eficiência nas etapas de refino do óleo de arroz.

O conteúdo de tocóis apresentou redução de aproximadamente 13% após a degomagem e 60% após a clarificação, quando comparados ao óleo bruto; redução maior no conteúdo de tocoferóis do que no conteúdo de tocotrienóis. Essa redução não é desejável, mas como o óleo precisa ser refinado para estar apto ao consumo, o processo de refino promove perdas de alguns compostos. O principal desafio no refino de óleos vegetais, é obter um produto atrativo ao consumidor, mas que mantenha os principais componentes e atributos que o tornam diferenciado.

A combinação da degomagem com 5% de água, adição de 0,5% de ácido cítrico 50% e a clarificação com 2% da terra Tonsil ® Supreme 180 FF foi a que atingiu os melhores requisitos para o refino físico do óleo bruto de arroz, reduzindo os teores de fósforo, melhorando a cor do produto final e promovendo mínima redução no conteúdo de γ -orizanol presente no óleo bruto; tornando-o apto a desodorização para assim completar o refino.

Estudos complementares serão realizados no intuito de quantificar e identificar os principais glicofosfolipídios presentes no óleo de arroz.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILAR-GARCIA, C. et al. Correlation of tocopherol, tocotrienol, γ -oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, n.4, p.1228-1232, 2007.

ALMANAQUE DO ARROZ: Mundo do arroz. 2011. Disponível em: [http://www.almanaquedoarroz.com.br/index.php/Mundo do Arroz#variedades](http://www.almanaquedoarroz.com.br/index.php/Mundo_do_Arroz#variedades). Acesso em: 23 de setembro de 2015.

ALVES, R.W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal gas aphrons**. 2005. 173p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

AMATO, G. W.; ELIAS, M. C. **Parboilização do arroz**. 1. ed. Porto Alegre: Editora Ricardo Lenz Ziede, 2005. 160p.

AMATO, G.W. **Farelo do Arroz: uma nova visão**. Porto Alegre: Centro de Excelência do arroz IRGA, 2006. Disponível em: http://www.irga.rs.gov.br/index.php?action=artigo_detalhe&id=28. Acesso em: 15 de setembro de 2015.

ANVISA. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Anexo 3. Resolução nº. 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm> Acesso em: 3 de outubro de 2015.

Arroz Irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil/28ª Reunião Técnica da Cultura do arroz irrigado, 11 a 13 de agosto de 2010. Bento Gonçalves, RS. –Porto Alegre: SOSBAI, 2010.

ASSOCIATION OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of the association of the official analysis chemists**. 16. ed. Washington: AOAC, 1995. 1018 p.

AUTINO, H.C. **Degomagem**. In: Barrera-Arellano, D.; Block, J.M. Temas selectos en aceites y grasas. 1.ed. São Paulo: Editora Blucher, v.1, p. 275-307, 2012.

BAGGIONI, M.A.M; BARROS, R.E. Teste de acidez graxa como índice de qualidade em arroz. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 4, p. 679-684, 2006.

BARUFFALDI, R.; DE OLIVEIRA, M.N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu Editora, 1998. 317p.

BARRERA-ARELLANO, D. **Curso de Química de Lipídeos e Refino de Óleos Vegetais**: apostila. Campinas: Laboratório de Óleos e Gorduras FEA/UNICAMP, 2000.

BARRERA-ARRELANO, D.; BLOCK, J.M. **Introducción a la Química de Lípidos**. In: Barrera-Arellano, D.; Block, J.M. Temas selectos en aceites y grasas. 1.ed. São Paulo: Editora Blucher, v.2, p. 19-20, 2012.

BEI, N. **Otimização do processo de degomagem de óleo e soja por membrana cerâmica**. 2005.120p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

BLOCK G, LANGSETH L. Antioxidant vitamins and disease prevention. **Food Technology**. v.48, p. 80-84, 1994.

BERGER, A.; REIN, D.; SCHÄFER, A.; MONNARD, I.; GREMAUD, G.; LAMBELET, P.; BERTOLI, C. Similar cholesterol-lowering properties of rice bran oil, with varied γ -orizanol, in mildly hypercholesterolemic men. **European Journal of Nutrition**, v. 44, n. 3, p. 1-11, 2004.

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

BRUSCATTO, M.H.; PESTANA-BAUER, V.; RUTZ, J.K.; ZAMBIAZI, R.C. Caracterización del aceite de salvado de arroz. **Revista Ciencia e Tecnologia**. v.14, n.18, p.28-32, 2012.

CALHEIROS, M.N. **Extração de orizanol da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. 2007. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

CARR, R. A. Refining and degumming systems for edible fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, p.765-771, 1978.

CARVALHO, J. L. V.; BASSINELLO, P. Z. **Aproveitamento industrial**. In: Santos, A. B.; Stone, L. F.; Vieira, N. R. A. A cultura do arroz no Brasil. 2. ed. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, cap. 24, p. 1007-1042, 2006.

CASTEJON, L. V. **Estudo da clarificação da lecitina de soja**. 2010. 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Cenário mundial favorece exportações brasileiras de arroz**. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 23 setembro 2015.

CONI. E.; PODESTÁ, E.; CATONE, T. Oxidizability of different vegetables oils evaluated by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v.418, p.11-15, 2004.

DE B.K.; BHATTACHARYYA D.K. Physical refining of rice bran oil in relation to degumming & dewaxing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p.1683-1686, 1998.

DE B.K.; DAS, R.; DUTTA, B.K.; BHATTACHARYYA D.K. Membrane deggumming and dewaxing of rice bran oil and its refining. **Euro Fed Lipid**, v.100, n.9, p. 416-421, 1998.

ESTEVEES, W.; GONÇALVES, L.A.G.; BARRERA-ARELLANO, D. **Metodologia alemã para análise de gorduras e outros lipídios.** (Tradução de: Deutsche Einheitsmethodem zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen Abteilung A, B, C, F). Campinas, 1995.

FANG, N.; YU, S.; BADGER, T.M. Characterization of triterpene alcohol and sterol ferulates in rice bran using LC-MS/ MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p. 3260-3267, 2003.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M., et al. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA, **Eclética Química**, v. 27, p. 111-119, 2002.

FERREIRA, C.M.; YOKOYAMA, L.P. **Cadeia produtiva do arroz na Região centro-oeste.** Brasília: Embrapa Produção de Informações, 1999.110p

GAVINO V.C.; AGUILAR-GARCIA C.; GAVINO G.; BARAGAÑO- MOSQUEDA M.; HEVIA, P. Correlation of tocopherol, tocotrienol, γ -oryzanol and total polyphenol content in rice bran with different antioxidant capacity assays. **Food Chemistry**, v.102, p. 1228-1232, 2007.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technolgy**, v. 86, p. 1097-1107, 2005

GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.84, n. 4, p. 315-322, 2007.

GOPALA KRISHNA, A.G.; KHATOON, S.; SHIELA, P.M.; SARMANDAL, C.V.; INDIRA, T.N.; MISHRA, A. Effect or refining of crude rice bran oil on the retention of oryzanol in the refined oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v, 78, n.2, p. 127-131, 2001.

GOPALA KRISHNA, A.G.; KUMAR, H.G. Anil; KHATOON, S.; PRABHAKAR, D.S. Effect of cooking of rice bran on the quality of extracted oil. **Journal of Food Lipids**, v.13, p.341–353, 2006.

GOPALA KRISHNA, A.G. Isolation and Identification of the Causative Factors Responsible for Color Fixation in Rice Bran Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.8, p.785-788, 1993.

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.

GUINAZ, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v.32, n.8, p. 2098-2103, 2009.

GUPTA, H.P. Rice bran offers India an oil source. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.66, n.5, p. 620-623, 1989.

HARTMAN, L. **Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais.** Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1971, 330Pp.

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

HEMAVATHY, J.; PRABHAKAR, J.V. Lipid composition of rice (*Oryza sativa* L.) bran. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.64, n.7, p.1016-1019, 1987.

INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE, IRRI. Disponível em <http://www.irri.org/>. Acesso em 17 setembro 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: Secretaria de Estado da Saúde. cap.16. p.593-629, 2008.

IQBAL, S.; BHANGER, M.I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of Rice bran in Pakistan. **Food Chemistry Online**. Disponível: www.elsevier.com/locate/foodchemistry. Acesso: 23 setembro de 2014.

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

JULIANO, B.O. **Rice: Chemistry and Technology**. 2. Ed. Minnessota: Ed St Paul, 1985, 774p.

JÚNIOR, et. al. Utilização do farelo de arroz integral na dieta para poedeiras UFSM-V 2003 na fase de produção. **Revista Brasileira Agrociência**, v.13, n.4, p.541-546, 2007.

KAHLON, T.S. **Rice Bran: Production, Composition, Functionality and Food Applications, Physiological Benefits**. In: Editors Cho, S.S. e Samuel, P. Fiber Ingredients: Food Applications and Health Benefits. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, p.305-321, 2009.

KALUCKA, M.N.; KORCZAK, J.; ELMADFA, I.; WAGNER, K.H. Effect of α - and δ -tocopherol on the oxidative stability of a mixed hydrogenated fat under frying conditions. **European Food Research Technology**. v. 221, p.291-297, 2005.

KENNEDY, G. et al. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v.51, p.33-42, 2002.

KIM, J.S.; GODBER, J.S. Oxidative stability and vitamin E levels increased in restructured beef roast with added Rice bran oil. **Journal Food Quality**, n. 24, p.17-26, 2001.

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

LAWSON, H. **Food oils and fats: technology, utilization and nutrition**. New York: Chapman & Hall, 1995.

LEMOS, M.R.B.; SOARES, L.A.de S. Farelo de arroz: um subproduto em estudo. **Óleos & Grãos**, v. 7, n. 51, p.40-48, 1999.

LIMA, J.C.R. **Efeito dos parâmetros da extração e avaliação da qualidade física e química dos óleos de baru e amendoim.** 2012. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012.

LIMA, N.S. **Recuperação de Rejeitos da Clarificação de óleos vegetais por dessorção/extração.**2003.95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LEHNINGER, A.; NIELSON, D.L.; COX, M.M. **Bioquímica.** 6. ed. New York: Worth Publisher, 2014. 1336p.

LOPES, K.S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja.**2008. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

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.

MCCASKILL, D.R.; ZHANG, F. Use of rice bran oil foods. **Food Technology**, v. 53, n.2, p. 50-52, 1999.

MCCELEMENTS, D.J.; DECKER, E.A. Lipídios. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Química de alimentos de Fennema.**4.ed.Porto Alegre: Artmed, 2010. Cap 4, pg 131-178.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** 1. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

MOST, M.M.; TULLEY, R.; MORALLES, S.; LEFEVRE, M. Rice bran oil, not fiber, lowers cholesterol in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.81, p.64-68, 2005.

NIEUWENHUYZEN, W. van; TOMÁS, M.C. **Fosfolípidos.** In: Barrera-Arellano, D.; Block, J.M. Temas selectos en aceites y grasas. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, v.2, p. 275-307, 2012.

NISSIOTIS, M.; TASIOULA-MARGARI, M. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. **Food chemistry**, v.77, p.371 - 376, 2002.

OHLSON, R. Modern processing of rapeseed. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 69, p.195-198, 1992.

OLIVEIRA, C.G. **Proposta De Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial.** 2001. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

OLIVEIRA, S.A.T. **Estudo das unidades de desgomagem e neutralização.** 2012. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.

ORTHOEFER, F.T. Rice Bran oil: Healthy lipid source. **Food Technology**, v.50, n.12, p. 62-64, 1996.

PAUCAR-MENACHO, L.M.; SILVA, L.H.; SANT'ANNA, A.S.; GONÇALVES, L.A.G. Refining of rice bran oil (*Oryza sativa* L.) to preserve γ -orizanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.27, p. 45-53, 2007.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.37, p. 635-662, 1997.

PLAYER, M. E.; KIM, H. J.; LEE, H.O. MIN, D. B. Stability of α -, γ - or δ – tocopherol during soybean oil oxidation. **Journal of Food Science**, v.71, n.8, p. 456-460, 2006.

PESTANA, V.R.; ZAMBIAZI, R.; MENDONÇA, C.R.B.; BRUSCATTO, M.H.; RAMIS-RAMOS, G. Quality changes and tocopherols and γ -orizanol concentrations in RBO during the refining process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, 113-119, 2008.

PESTANA, V.R.; ZAMBIAZI, R.; MENDONÇA, C.R.B.; BRUSCATTO, M.H.; RAMIS-RAMOS, G. Influencia del procesado industrial sobre las características químico-físicas y contenido de lipidos y antioxidantes del salvado de arroz. **Revista Aceites y Grasas**, v.60, 184-193, 2009.

PIRES, V.T. **Implantação do controle estatístico de procesos em uma empresa de manufatura de óleo de arroz**. 2000. 115p. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado Profissionalizante em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,RS, 2000.

POPE, J.M.Z. **Obtenção industrial de óleo do farelo de arroz**. 1972. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1972.

PRASAD, M.N.N.; SANJAV, K.R.; KHATOKAR, M.S.; VISMAYA, M.N.; SWAMY, S.N. Health Benefits of Rice Bran- A Review. **Journal Nutrition & Food Sciences**, v.1, 2011.

PRATES, E. R. **Farelo de arroz e resíduos da limpeza do arroz na alimentação de ruminantes**. In: Simpósio internacional de subprodutos agroindustriais e resíduos de colheita na alimentação de ruminantes, 1992: São Carlos. Anais 1992, São Carlos: p. 123-135.

RAMALHO, V.C.; SILVA, M.G.; JORGE, N. Influência do extrato de Alecrim sobre a estabilidade do α -tocoferol em óleo de soja submetido à termoxidação. **Alimentos e Nutrição**, v.17, n.2, p.197-202, 2006.

RAMLI,M.R.; SIEW,W.L.; IBRAHIM,N.A.; HUSSEIN, R.; KUNTOM, A.; RAZAK, R.A.A.; NESARETNAM, K. Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p.1839–1844, 2011.

REDA, S.Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**.2004.153p.Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Ciências Agrárias e Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2004.

REIPERT, E. C. D. **Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

RIBEIRO, A. P.; BEI, N.; GONÇALVES, L.A.G; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, L.A. The optimization of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, v.87, n. 4, p. 514-521, 2008.

RICE-EVANS, C.; MILLER, N. J. Antioxidants – the case for fruit and vegetables in the diet. **British Food Journal**, v. 91, n. 9, p. 35-40, 1995.

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.

ROGERS, E. J.; RICE, S. S. M.; NICOLOSI, R. J.; CARPENTER, D. R.; McCLELLAND, C. A.; ROMANCZYK, L. J. Identification and quantification of γ -orizanol components and simultaneous assessment of tocopherols in rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 3, p.301-307, 1993.

ROHR, R. **Óleos e gorduras vegetais e seus subprodutos protéicos**. Campinas: UNICAMP, 1973.

SALUNKHE, D.K.; CHAVAN, J.K.; ADSULE, R.N.; KADAM, S.S. Rice. In: **World oilseed chemistry, technology and utilization**. 1 ed. New York: Van Nostrand Reinhold. cap. 12, p. 424-228, 1991.

SAUNDERS, R.M. The properties of rice bran as a foodstuff. **Cereal Foods World**. Minneapolis v.35.n.7, p. 632-636, 1990.

SCARAVARIELLO, E. M. S. **Modificação Química e Enzimática da Borra de Neutralização do Óleo de Farelo de Arroz**. 2002. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

SHEN, Y.; JIN, L.; XIAO, P; LU, Y; BAO, J. Total phenolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size and weight. **Journal of Cereal Science**, v.49, p. 106–111, 2009.

SMILES, A.; KAKUDA, Y.; MACDONALD, B.E. Effect of degumming reagents on the recovery and nature of lecithins from crude canola, soybean and sunflower oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 65, n.7, p.1151-1155, 1998.

SINDARROZ. Disponível em: <http://www.sindarroz-sc.com.br/> > Acesso em 11 de outubro de 2014.

SILVA, M.A., SANCHES, C., & AMANTE, E.R. Farelo de arroz composição e propriedades. **Óleos e grãos**. v.10, n.61, p.34-42, 2001.

SILVA, M.A., SANCHES, C., & AMANTE, E.R. Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p.487-491, 2006.

SILVA, W.L.T. **Otimização e avaliação do impacto ambiental de uma unidade de extração e purificação de óleo de mamona.**2013. 78p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, RS, 2013.

TAKESHITA, Y., FUMIO, I. Recent technical advances in rice bran oil processing. **Transactions of the Kokushikan University**, v.21, p.118-124, 1998.

TERRA DE ARROZ. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus/terradearroz/producao/pd_ecossistemas_ao.htm>. Acesso em: 17 setembro 2014.

THENGUMPILLIL, N.B.K.; ONGOLE, R.; POTULA, S.B. Process for the preparation of rice bran oil low in phosphorous content. **Council Of Scientific And Industrial Research US Patents**. Patent nº US 6,706,299 B2, 2004.

TOFANINI, A.J. **Controle de qualidade de óleos comestíveis**. 2004. Trabalho de conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004.

TOMAS, M.; NIEUWENHUYZEN W. Update on vegetable lecithin and phospholipid Technologies. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.110, p. 472-486, 2008.

TSUNO RICE FINE CHEMICAL CO. **Gama-oryzanol, a naturally derived food antioxidant**. Wakayama, Japan, 1995.

VAN HOED V.; DEPAEMELAERE G, VILLA AYALA J., SANTIWATTANA P., VERHÉ R. Influence of chemical refining on the major & minor components of rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.83, p.315-321, 2006.

VAN HOED, V.; AYALA, J.V.; CZARNOWSKA, M.; DE GREYT, W., VERHÉ, R. Optimization of Physical Refining to Produce Rice Bran Oil with Light Color and High Oryzanol Content. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 87, p.1227–1234, 2010.

VIDINHA, R. M.; BARBARÁ, J. A.; GONÇALVES, P. R.; ELIAS, M. C.; RODRIGUES, M. R. A. **Identificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa (GC/FID) no óleo extraído de arroz e soja**. In:XVII Congresso de Iniciação Científica da UFPEL, 2008, Pelotas/RS. Anais do XVII CIC e X ENPÓS, 2008.

VIEIRA, N. A.; CARVALHO, J.V.de. **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão,1999. 633p.

XU, Z., HUA,N., GODBER, S. Antioxidant Activity of Tocopherols, Tocotrienols, and γ -oryzanol Components from Rice Bran against Cholesterol Oxidation Accelerated by 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide) Dihydrochloride, **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.49, p. 2077-2081, 2001.

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

WANG, T.; HICKS, K. B.; MOREAU, R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.79, n.12, p. 1201-1206, 2002.

WILSON, T.A.; NICOLOSIA, R.J.; WOOLFREYA, B.; KRITCHEVSKYB, D. Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol Ester accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.18, p.105-112, 2007.

ZAMBIAZI, R. **The role of endogenous lipid components on vegetable oil stability**. 1997. 304 f. Thesis (Doctor of Philosophy), Food and Nutritional Sciences Interdepartmental Program, University of Manitoba, Manitoba, Canadá, 1997.

ZHIMIN, X.; HUA, N.; GODBER, J. S. Antioxidant activity of tocopherols, tocotrienols, and γ -oryzanol components from Rice bran against cholesterol oxidation accelerated by 2,2'-azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p. 2077-2081, 2001.