UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS UTILIZANDO ÓLEO DE ARROZ

Patrick Peres da Silva

LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO (Orientador)
Orientador
TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR
Coorientador

RIO GRANDE, RS
Fevereiro, 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS UTILIZANDO ÓLEO DE ARROZ

PATRICK PERES DA SILVA
Engenheiro de Alimentos

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos.

LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO (Orientador)
Orientador
TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR
Coorientador

RIO GRANDE, RS
Fevereiro, 2019

Ficha catalográfica

S586o Silva, Patrick Peres da.
Obtenção de concentrados de ácidos graxos insaturados e de lipídios estruturados utilizando óleo de arroz / Patrick Peres da Silva. – 2019.
76 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2019.
Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.
Coorientador: Dr. Tito Roberto Sant'anna Cadaval Junior.

1. Alcoólise 2. Complexação com Ureia 3. Interesterificação I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Cadaval Junior, Tito Roberto Sant'anna III. Título.

CDU 665.12:633.18

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Patrick Peres da Silva e aprovada em 26 de fevereiro de 2019, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG

Profa. Dra. Janaína Fernandes de Medeiros Burkert - FURG

Prof. Dr. Ricardo Scherer Pohndorf - UFPEL

Dedico este trabalho para minha família e para todos os educadores nos quais fizeram parte da minha formação.

AGRADECIMENTOS

A DEUS

... na hora que encontramos as maiores dificuldades, a força que vem de dentro nos faz sermos capazes de superar e seguir em frente, essa força com certeza é Deus dando o incentivo que falta!

A MINHA FAMÍLIA

... O apoio mais importante em toda minha vida com certeza veio de vocês, que sempre estiveram lá para comemorar minhas vitórias e respeitaram minhas escolhas. Amo vocês e sempre serei eternamente grato...

A MINHA MÃE DILETA PERES DA SILVA

... Muito obrigado por sempre confiar em mim e sempre vai ser minha maior inspiração, quando eu acho que algo está difícil sempre lembrarei pelo o que tu passaste e o quão grande tu me ensinaste a ser ...

AO MEU PAI JESUS HENRIQUE ANTIQUEIRA DA SILVA

... Obrigado por sempre procurar fazer o melhor por todos os teus filhos...

A MINHA NAMORADA LILIANE SOARES PRESA

... Obrigado pelo companheirismo nos momentos mais difíceis, pois só eu sei o quanto sou estressado e aéreo quando tenho minhas responsabilidades para fazer, e ficar ao meu lado me incentivando é maior prova de amor. Te amo muito!...

AO MEU ORIENTADOR PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

...quando entrei para o laboratório tinha apenas 16 anos e desde então encontrei um profissional a ser respeitado aquele que quando perguntam “quais professores marcaram tua vida ?” com certeza o seu nome estará entre eles. Antes de começar o mestrado sempre fiquei muito divido entre a vontade de ser professor e o de trabalhar na indústria, mas até aqui o senhor sabe, porém o que senhor não sabe é que a decisão que tomei foi alimentada pela grandeza que o senhor representa. Obrigado por tudo!

AO MEU COORIENTADOR PROF. DR. TITO ROBERTO SANT’ANNA CADAVAL JUNIOR

...Pela ajuda em diversos momentos com o conhecimento que possui e pelas palavras de incentivo todos os dias, e por batalhar todos os dias pela melhor infraestrutura para pesquisa...

A MINHA COLEGA JENIFER INÊS ENGELMANN

... Pela ajuda em todos os momentos importantes do mestrado sempre me auxiliando com todo o conhecimento que possui, pela amizade de anos e pelos desabafos nos corredores. Muito obrigado!

A MINHA COLEGA BRUNA SILVEIRA FARIAS

... Muito obrigado pelas diversas parcerias desenvolvidas ao longo do mestrado onde em todas veio A, e pelos diversos conhecimentos compartilhados ao longo do tempo de mestrado e principalmente no estágio docência.

AOS COLEGAS DE LABORATÓRIO

Muito obrigado por sempre estarem disponíveis a ajudar quando preciso, aprendi muito com cada um de vocês!

AOS MEUS AMIGOS EDUARDO RIBEIRO, RONAN ADLER, GUILHERME SENNA, ARTHUR CORDEIRO E HENRIQUE SALGADO

... Obrigado pelas diversas conversas, pescarias, churrasco e cervejas. Sempre conseguimos bons momentos juntos!

AOS MEMBROS DA BANCA

... Obrigado a Prof. Drª Janaina Burket e ao Prof. Dr Ricador Pohndorf por terem aceitado fazer parte da banca de avaliação deste trabalho e por todas as contribuições dadas.

A UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE E CAPES

... pela infraestrutura de uma universidade pública de qualidade gratuita e pelo incentivo financeiro.

AO TECNICO DO LABORATÓRIO JAQUES RIZZI (*IN MEMORIAM*)

Com certeza o acolhimento nos primeiros anos no laboratório e a pessoa que era contribuíram muito para minha permanência no LOU!

Muito obrigado!!!!

EPIGRAFE

Nem você, nem eu, nem ninguém baterá tão forte quanto a vida. Mas isso não se trata de quão forte pode bater. Se trata de quão forte pode ser atingido... E continuar seguindo em frente. Quanto você pode receber e continuar seguindo em frente. É assim que a vitória é conquistada!

Sylvester Stallone

RESUMO

Após o beneficiamento do grão de arroz, cerca de 10% (m/m) da matéria-prima é convertida em farelo de arroz. Este farelo pode ser utilizado para a extração do óleo de arroz, que em sua composição apresenta mais de 75% de ácidos graxos insaturados (AGI). Desta forma, o óleo de arroz apresenta potencial de aplicação em diversas áreas como, por exemplo, o enriquecimento de produtos alimentícios e fármacos, ou ainda na melhoria de gorduras para aplicação industrial. A partir do exposto, torna-se interessante o estudo das técnicas de produção de concentrados de AGI do óleo de arroz, assim como a utilização do óleo e seus ésteres na modificação de gordura animal por interesterificação química. Deste modo, o objetivo do trabalho foi melhorar as propriedades funcionais do óleo refinado de arroz através do estudo da obtenção de concentrados de AGI por complexação com ureia, e da elaboração de lipídios estruturados de banha suína com o óleo e seus ésteres. Inicialmente, o óleo de arroz foi caracterizado através de análises físico-químicas, e submetido à reação de alcoólise química, onde os ésteres obtidos foram hidrolisados e utilizados na complexação com ureia para obtenção dos concentrados de AGI. A complexação com ureia foi estudada empregando a metodologia de superfície de resposta, utilizando um delineamento composto central rotacional (DCCR), tendo como variáveis independentes a temperatura e a proporção de ureia/óleo (U/AG) de arroz, e como variáveis dependentes o rendimento da fração não complexada (*%RFNC*), o percentual de aumento de ácidos graxos insaturados (*%AAGI*) e o percentual de redução de ácidos graxos saturados (*%RAGS*). Para a realização da mistura e reação de interesterificação, a proporção utilizada foi fixa de banha suína/óleo de arroz, e para reação de interesterificação a quantidade de catalisador e o tempo de reação foram definidas através de comparação de tratamentos. Os lipídios estruturados foram caracterizados segundo análises físico-químicas, espectroscopia do infravermelho, termogramas de fusão, conteúdo de gordura sólida e ressonância magnética nuclear. Os ácidos graxos insaturados obtidos por meio do DCCR foram caracterizados segundo o *%RFNC*, *%AAGI* e *%RAGS*. Sendo que a variável de estudo temperatura afetou positivamente *%RFNC*, assim, com o aumento da temperatura ocorreu o aumento do *%RFNC*. A proporção U/AG apresentou um efeito negativo, e com a sua diminuição ocorreu o aumento do *%RFNC*, ao nível de 95% de confiança ($p<0,05$). A partir da análise da variância foi obtido um modelo estatístico preditivo para a resposta *%RFNC*. Para as respostas *%AAGI* e *%RAGS*, a temperatura apresentou efeito negativo, assim com a diminuição da temperatura ocorreram aumentos dos *%AAGI* e %*RAGS*, e a proporção U/AG apresentou efeito positivo, com isso o aumento da proporção U/AG aumentou os valores de *%AAGI* e *%RAGS*. O ponto de otimização do DCCR para a obtenção dos concentrados de AGI por complexação com ureia foi a 0ºC e proporção U/AG de 5/1 (experimento nº 6 da matriz), pois se obteve %AGI superiores a 90% e o maior *%RFNC* (43%). Para os lipídios estruturados, os tratamentos nº 4, nº 5 e nº 6 apresentaram menos de 32% de conteúdo de gordura sólida a 10°C, sendo então produtos com boa espalhabilidade. Através dos espectros de RMN observou-se que a banha suína apresentou na posição sn-2 81% ácidos graxos saturados (%AGS), nos experimentos nº 1, nº 2 e nº 3 o %AGS foram de 56,78%, 54,87%, 54,08%, respectivamente, e para os experimentos nº 4, nº 5 e nº 6 foram de 50,45%, 50,07%, 48,59%, respectivamente, indicando que o tempo e o percentual de catalizador influenciaram na modificação do lipídios. O tratamento nº 6 (1% de catalisador e tempo de reação de 60 min) foi escolhido como o melhor devido a maior incorporação de AGI na posição sn-2, conferindo propriedades desejáveis para a nova gordura.

Palavras-Chave: ALCOÓLISE. COMPLEXAÇÃO COM UREIA. INTERESTERIFICAÇÃO.

OBTAINING CONCENTRATES OF INSATURATED FATTY ACIDS AND STRUCTURED LIPIDS USING RICE OIL

ABSTRACT

After the processing of the rice grain, about 10% (w/w) of the raw material is converted into rice bran. This bran can be used for the rice oil extraction, which in its composition has more than 75% of unsaturated fatty acids (UFA). In this way, rice oil has a potential for application in several areas, for example, the enrichment of food products and pharmaceuticals, or the fats improvement for industrial application. From the above, it is interesting to study the techniques of UFA concentrates obtainment from rice oil and, the fats modification with oil by chemical interesterification. Thus, the aim of the work was to improve the functional properties of refined rice oil through the studies of UFA concentrates obtainment by urea complexation and, the elaboration of structured lipids of swine lard with the rice oil and its esters. Initially, the oil was characterized by physical-chemical analysis and subjected to the transesterification, where the esters obtained were hydrolyzed and used in the urea complexation. The urea complexation was studied using the response surface methodology through a rotational central compound design (RCCD), having as independent variables the temperature and the proportion of urea/rice oil, and as dependent variables the yield of the non-complexed fraction *(%YNCF*), percentage increase of unsaturated fatty acids (*%IUFA*) and percentage reduction of saturated fatty acids (*%RSFA*). In order to perform the mixture and the interesterification reaction, the ratio used was fixed (swine lard/rice oil) and, for interesterification reaction, and amount of catalyst and reaction time were defined by treatments analysis. The structured lipids were characterized according to physical-chemical analyzes, infrared spectroscopy, melting thermograms, solid fat content and nuclear magnetic resonance. The UFA obtained by RCCD were characterized according to the *%YNCF*, *%IUFA* and *%RSFA*. Since the temperature variable showed a positive effect in the *%YNCF*, the temperature increase led to the increase of the *%YNCF*, and the ratio U/FA presented a negative effect, and with its decrease occurred the increase of the *%YNCF*, at the 95 % confidence level ($p < 0.05$). From the variance analysis, a predictive statistical model was obtained for *%YNCF*. For the *%IUFA* and *%RSFA*, the temperature had a negative effect, thus, with the temperature decrease there was the increase of the *%IUFA* and *%RSFA* occurred, and the U/FA ratio had a positive effect, thus, the increase of the U/FA ratio led to the *%IUFA* and *%RSFA* increase. The optimization point of the CCRD was in the experiment no.6 (temperature of 0ºC and U/FA ratio of 5/1), because it was found the %UFA higher than 90% and the highest *%YNCF* value (43%). For the structured lipids, the treatments no.4, no.5 and no.6 presented lower than 32% of solid fat content at 10°C, being the products with good spreadability. For NMR, the swine lard showed a saturated fatty acid content (% SFA) in sn-2 of 81%, in experiment no.1, no.2 and no.3 the %SFA values were of 56.78%, 54.87%, 54.08%, respectively, and the experiments no.4, no.5 and no.6 were of 50.45%, 50.07%, 48.59%, respectively, showing that the time and catalyst percentage influenced the lipids modification. The treatment no.6 (1% of catalyst and reaction time of 60 min) was chosen as the best because of higher incorporation of UFA in the sn-2 position, conferring desirable properties for the new fat.

Keywords: TRANSESTERIFICATION. COMPLEXATION WITH UREIA. INTERESTERIFICATION.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Matriz do delineamento composto central rotacional (DCCR) para a cristalização por complexação com ureia. 41
Tabela 2: Tratamentos experimentais de interesterificação química. 43
Tabela 3: Caracterização físico-química do óleo de arroz refinado e da banha suína 45
Tabela 4: Perfis de ácidos graxos do óleo de arroz e banha suína 46
Tabela 5: Perfil de ácidos graxos dos ésteres do óleo de arroz 47
Tabela 6: Perfis de ácidos graxos do óleo de arroz, ésteres do óleo de arroz e ácidos graxos livres. 49
Tabela 7: Delineamento composto central rotacional dos concentrados de ácidos graxos insaturados do óleo de arroz 50
Tabela 8: Perfis de ácidos graxos dos experimentos do DCCR 51
Tabela 9: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%RFNC* (percentual de rendimento da fração não complexada). 53
Tabela 10: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%AAGI* (percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados) 56
Tabela 11: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%RAGS* (percentual de redução dos ácidos graxos saturados). 57
Tabela 12: Caracterização dos lipídios estruturados 58
Tabela 13: Percentuais de ácidos graxos nas posições sn-1,3 e sn-2 66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Polimorfismo dos triacilgliceróis: forma α (cristais do sistema hexagonal), forma β (cristais do sistema triclínico) e forma β' (cristais do sistema ortorrômbico) 27
Figura 2: Mecanismo geral para alcoólise química de triacilgliceróis. 30
Figura 3: Hidrólise química 30
Figura 4: Formação dos cristais de ureia. 32
Figura 5: Fluxograma de obtenção de ésteres do óleo de arroz 38
Figura 6: Obtenção de ácidos graxos livres do óleo de arroz 39
Figura 7: Obtenção da fração não compelxada 40
Figura 8: Fluxograma de obtenção dos lipídios estruturados 42
Figura 9: Espectro de infravermelho para as amostras de: (a) óleo refinado de arroz e (b) monoésteres de arroz. 48
Figura 10: Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%RFNC* (percentual de rendimento da fração não complexada). 52
Figura 11: Superfície de resposta para a variável resposta *%RFNC* (percentual de rendimento da fração não complexada) 54
Figura 12: Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%AAGI* (percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados). 55
Figura 13: Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%RAGS* (percentual de redução dos ácidos graxos saturados) 56
Figura 14: Espectros vibracionais das matérias primas e dos produtos dos experimentos 60
Figura 15: Curvas de fusão da banha suína e dos experimentos nº 1, nº 2, nº 3, nº 4, nº 5 e nº 6 61
Figura 16: Conteúdo de gordura sólida da banha suína e dos experimentos de obtenção dos lipídios estruturados. 63
Figura 17: Espectros de RMN da banha suína 63
Figura 18: Espectro de RMN na faixa de 172 ppm 64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23

2 OBJETIVOS 24
2.1 OBJETIVOS GERAIS. 24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 24

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25
3.1 ÓLEOS E GORDURAS 25
3.1.1 Óleo de arroz 25
3.1.2 Banha suína 26
3.2 ALIMENTOS FUNCIONAIS 28
3.2.1 Ácidos graxos insaturados 28
3.2.2 Lipídios estruturados 29
3.3 ALCOÓLISE QUIMICA 29
3.4 OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS 31
3.5 OBTENÇÃO DOS LIPÍDIOS ESTRUTURADOS 32
3.6 ANÁLISES FISICO-QUIMICAS E INSTRUMENTAIS 34
3.6.1 Análises físico-químicas 34
3.6.2 Análises instrumentais 35
3.6.2.1 Espectroscopia de infravermelho 35
3.6.2.2 Cromatografia gasosa 35
3.6.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 35
3.6.2.4 Espectrometria da ressonância magnética nuclear 36

4 MATERIAL E MÉTODOS 37
4.1 MATERIAIS 37
4.1.1 Caracterização da matéria prima 37
4.2 REAÇÃO DE ALCOÓLISE QUÍMICA 37
4.3 HIDRÓLISE QUÍMICA 38
4.4 CRISTALIZAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO COM UREIA 39
4.4.1 Caracterização dos ácidos graxos insaturados 40
4.4.2 Análise estatística 41
4.5 REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA 42
4.5.1 Caracterização dos lipídios estruturados 43

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
5.1 CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA E INTRUMENTAL DO ÓLEO DE ARROZ E DA BANHA SUÍNA 45
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESTERES DE ÓLEO DE ARROZ. 47
5.3 OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADO DE ARROZ. 49
5.3.1 Delineamento composto central rotacional. 50
5.3.1.1 Percentual de rendimento da fração não complexada 52
5.3.1.2 Percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados 54
5.3.1.3 Percentual de redução dos ácidos graxos saturados 56
5.4 CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA E INTRUMENTAL DOS LIPÍDIOS ESTRUTURADOS DO ÓLEO DE ARROZ E BANHA SUÍNA 57
5.4.1 Caracterização físico-química 57

5.4.2 Espectroscopia de infravermelho FT-IR.....59

5.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 61
5.4.4 Conteúdo de gordura sólida (CGS)..... 62
5.4.5 Ressonância magnética nuclear (RMN) 63

6 CONCLUSÃO 68

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 70

1 INTRODUÇÃO

O arroz representa uma parcela importante da agricultura mundial, sendo o Brasil o 9° maior produtor do grão no mundo. O Rio Grande do Sul, na safra 2017/2018, foi responsável por aproximadamente 8,5 milhões de toneladas (IRGA, 2017). O farelo de arroz é um subproduto do beneficiamento do arroz, e em sua composição está presente altos teores de lipídios (15 a 25%, m/m), de ampla aplicação e baixo valor comercial. O óleo de arroz possui teores de ácidos graxos insaturados superiores a 75%, sendo a maior parte em ácidos graxos monoinsaturados (PAUCAR-MENACHO; SILVA; SANT'ANA, 2007; VAN HOED et al., 2006).

Entre os principais efeitos dos ácidos graxos monoinsaturados, destacam-se diminuição do colesterol total e do colesterol LDL (*Low Density Lipoprotein*), a forma aterogênica, sem alterar os níveis de colesterol HDL (*High Density Lipoprotein*) (ANGELIS, 2001). O ácido oleico promove redução das triglicérides plasmáticos pela diminuição da síntese hepática de VLDL (*Very Low Density Lipoprotein*), podendo ainda exercer outros efeitos cardiovasculares, como redução da viscosidade do sangue, maior relaxamento do endotélio e efeitos antiarrítmicos, sem diminuir o HDL-C (*good cholesterol*) e provocar oxidação lipídica (SPOSITO et al., 2007).

O óleo de arroz, quando comparado com outros óleos vegetais apresenta algumas vantagens importantes, dentre elas os micronutrientes e resistência à oxidação durante a cocção. Como desvantagem os altos teores de ceras, que modificam a cor e aumentam os custos de refino para tornar o óleo atrativo ao consumidor (RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006). O óleo de arroz é interessante para aplicação em diversas áreas como, por exemplo, o enriquecimento de produtos alimentícios e fármacos, ou ainda na melhoria de gorduras para aplicação industrial (NYSTRÖM et al., 2006).

Dentre as técnicas de obtenção de concentrados de ácidos graxos insaturados (AGI) podem-se destacar a extração com fluido supercrítico, a destilação molecular, a concentração por lipase e a cristalização por complexação (CARVALHO, et al., 2003; SHAHIDI; WANASUNDARA, 1998). Os processos de modificação de gordura mais comuns são hidrogenação, fracionamento e interesterificação (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008). Atualmente, o processo mais estudado para a modificação físico-química de óleos e gorduras é a interesterificação, pois não ocorre a formação de gorduras trans, e incorpora óleos vegetais às gorduras formando blendas com excelentes características físicas (CLARO; SILVA; GIOIELLI, 2006; OLIVEIRA, et al., 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS.

O presente trabalho teve como objetivos, a otimização da produção de concentrados de ácidos graxos insaturados a partir de óleo de arroz pelo método de complexação com ureia e, a obtenção de gordura suína modificada com óleo de arroz por interesterificação química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Obter os ésteres de óleo de arroz por reação de alcoólise química;
- Otimizar o processo de produção de concentrados de AGI de óleo de arroz por complexão com ureia, utilizando a metodologia de superfície de resposta;
- Obter os lipídios estruturados a partir da interesterificação química da gordura animal (banha suína) com o óleo arroz;
- Determinar as melhores condições da reação de interesterificação (quantidade de catalisador e tempo), através da comparação estatística de tratamentos;
- Caracterizar as matérias primas (óleo de arroz e banha suína) e os produtos obtidos através de análises físico-químicas e instrumentais (FT-IR, DSC, CG, RMN e plasticidade).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) e solúveis em solventes orgânicos, podem ser provenientes de fontes animais, vegetais, microalgas ou mesmo microbianas. A principal diferença entre óleos e gorduras reside no fato de que os óleos são líquidos à temperatura ambiente, enquanto as gorduras são sólidas. Esta diferença no ponto de fusão ocorre devido ao grau de saturação da cadeia carbônica. Assim, os triacilgliceróis com maior grau de insaturação apresentam menor ponto de fusão (MORETTO; FETT, 1998).

Os óleos são compostos que fazem parte de um grupo denominado de lipídios, sendo que nos alimentos, os triacilgliceróis são os mais comuns. Os triacilgliceróis são ésteres de glicerol com ácidos graxos, sendo que cada ácido graxo pode variar com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação (ARAÚJO, 2011).

Os ácidos graxos são encontrados nos alimentos principalmente na forma de cadeia carbônica linear, e em números pares de átomos de carbono. Porém, tanto gorduras naturais como produtos processados podem apresentar uma pequena quantidade de ácidos graxos de cadeia ramificada e com números ímpares carbonos. Os ácidos graxos podem ser divididos em saturados ou insaturados. As ligações duplas na cadeia carbônica podem variar em número e posição. Os ácidos graxos, com apenas uma ligação dupla em sua cadeia, são denominados monoinsaturados. Quando possuem duas ou mais insaturações diz-se que são poli-insaturados (PEREDA, 2005).

Os principais ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras são os ácidos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), palmitoléico (C16:1), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3), araquídico (C20:0), araquidônico (C20:4), eicosapentaenóico EPA (C20:5) e docosaexaenóico DHA (C22:6) (PEREDA, 2005).

3.1.1 Óleo de arroz

As principais fontes nutricionais para a maioria da população mundial são os alimentos de origem vegetal, pois possuem menor custo (BORGES et al., 2003). O arroz é composto basicamente por casca, farelo e endosperma. A obtenção do arroz polido é dada pelo beneficiamento do grão de arroz, que inclui as etapas de descascamento, brunições e polimento, para assim obter-se o arroz polido, ou branco (SANTESTEVAN, 2011).

As características das matérias primas oleaginosas irão ditar a forma como ocorrerá a extração de óleo. Dentre as metodologias empregadas para extração de óleo no setor industrial estão amplamente difundidas a extração por prensagem e a extração utilizando-se solventes, visto que estas metodologias são de baixo custo, quando comparadas com outras, e conseguem abranger a demanda de um produto de alta qualidade. A prensagem é um método mais vantajoso quando o teor de óleo é maior do que 25% (m/m) e, neste caso, resulta num teor de óleo residual na torta de cerca de 4 a 5% (m/m) (TERIGAR et al., 2011). Se a matéria-prima for de boa qualidade e tratada adequadamente, o óleo produzido é prontamente comestível (SOCCOL et al., 2005). Por outro lado, a extração utilizando-se solventes orgânicos é mais adequada para matérias-primas vegetais com baixo teor de óleo, cerca de 15 a 20% (m/m), como é o caso do farelo de arroz e da soja (TERIGAR et al., 2011).

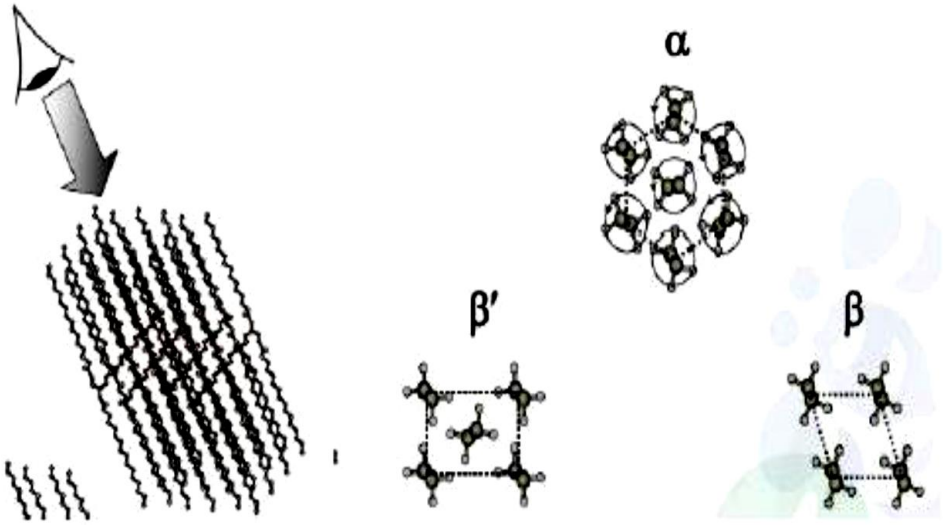
O óleo de arroz é o óleo comestível obtido do farelo de *Oryza sativa* L. através de processos tecnológicos adequados (BRASIL, 1999). Sendo estes processos correspondentes a extração e posterior refino. A *Codex Alimentarius Commission* (2005) estabelece padrões de qualidade para o óleo de arroz refinado, que deve apresentar em sua composição um máximo de 26,3% de ácidos graxos saturados (AGS) e 89,9% de ácidos graxos insaturados (AGI), sendo que os majoritários são o ácido oleico (38 a 46%), o linoleico (33 a 40%) e o ácido palmítico (14 a 22%), sabendo que suas variações dependem de fatores geográficos e climáticos. Também, a *Codex Alimentarius Commission* (2005) estabelece que o óleo bruto de arroz deve apresentar de 1,3 a 2% de ɣ-orizanol e quantidades de tocotrienóis de 5-59mg/kg do delta, 231mg/kg do beta, 860mg/kg do gama e 8-122mg/kg do alfa e, de tocoferóis de 5-31mg/kg do delta, 202mg/kg do beta, 441mg/kg do gama e 49-176mg/kg do alfa, que são compostos antioxidantes com características funcionais para os seres humanos, além do perfil de ácidos graxos rico em ômega-9 e ômega-6.

3.1.2 Banha suína

De acordo com o RISPOA (1952), a banha suína é definida como o produto obtido pela fusão de tecidos adiposos frescos de suínos. O Brasil é um dos principais produtores de suínos do mundo, com isso apresenta uma alta capacidade de produção de banha suína. Em seu estado natural, a banha suína é dura e apresenta *flavor* natural e desejável, o que faz com que esta possa ser utilizada sem que haja a necessidade de hidrogenação e desodorização (MING, 2001).

As gorduras em geral possuem características interessantes, dentre elas cabe ressaltar o polimorfismo, ou seja, a possibilidade de cristalizar de formas diferentes, conforme as moléculas de triacilgliceróis se dispõe no estado sólido. As formas primárias de cristalização podem ser as do tipo α, β e β', as quais correspondem às principais disposições transversais das cadeias de ácidos graxos (GUNSTONE, 1998), conforme pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 : Polimorfismo dos triacilgliceróis: forma α (cristais do sistema hexagonal), forma β (cristais do sistema triclínico) e forma β' (cristais do sistema ortorrômbico)



A forma α apresenta baixa estabilidade devido à suas ligações fracas, e assim, é rapidamente convertida a β ou β'. A forma β é que apresenta uma maior interação entre as moléculas de triacilgliceróis, portanto é uma das formas mais estáveis, conferindo a gordura maior ponto de fusão. Entretanto, os cristais deste tipo tendem a crescer rapidamente, formando aglomerados de agulhas, os quais apresentam menor capacidade de incorporar líquido e textura granulosa. Já a forma β' apresenta uma grande área superficial, capaz de imobilizar grandes quantidades de óleo e de fase aquosa. Os cristais desta forma são pequenos, finos e suaves (RODRIGUES, 2011).

A banha suína é rica nos ácidos palmítico e oleico, na proporção aproximada de 1:2, correspondendo a 75% de seus ácidos graxos. Esta gordura sempre foi amplamente utilizada na produção de bolos, tortas e em frituras. Entretanto, a sua utilização para a produção de *shortenings* demonstrou que sua estrutura cristalina tornou a massa muito pobre, visto que apresenta baixa propriedade de incorporação de ar (MING, 2001).

A banha produz cristais grossos porque tende a cristalizar-se na forma β, visto que o ácido palmítico fica situado principalmente na posição sn-2. Isso faz com que massas de bolos obtidas a partir de banha suína apresentam baixa capacidade de incorporação de ar (SILVA et al., 2008). Entretanto, essa tendência de cristalização pode ser modificada através da interesterificação química da banha, a partir da qual o nível de ácido palmítico na posição sn-2 é reduzido consideravelmente. A plasticidade dos produtos formados com gordura animal interesterificada é melhorada devido ao maior número de cristais finos, apresentando melhor aparência durante o armazenamento e aplicação na panificação (SILVA; GIOIELLI, 2006).

3.2 ALIMENTOS FUNCIONAIS

Os alimentos fornecem a energia e os nutrientes de formação para as incontáveis substâncias, que são essenciais ao crescimento, à manutenção e sobrevivência dos seres vivos (NAGENDRA; KHATOKAR, 2011). O princípio exposto por Hipócrates aproximadamente a 2.500 anos atrás: “deixe o alimento ser teu remédio e o remédio ser teu alimento”, continua sendo uma expressão atual, mas somente no final deste último século, na década de 90, começou a haver um interesse renovado por esse assunto, quando o termo alimento funcional passou a ser adotado (MORAES; COLLA, 2006).

Nos últimos anos, vêm surgindo em todo o mundo um grande interesse sobre o papel exercido pelos alimentos na saúde, sejam aqueles que contenham componentes que auxiliam as atividades fisiológicas ou metabólicas, como os que são enriquecidos com substâncias isoladas de alimentos que possuam essas propriedades e que, assim, passaram a ser denominados alimentos funcionais (VIEIRA; CORNÉLIO; SALGADO, 2006).

3.2.1 Ácidos graxos insaturados

Os problemas para a saúde humana associados à ingestão excessiva de gordura na dieta são bem conhecidos, como obesidade, resistência à insulina, doenças cardíacas e algumas formas de câncer (DERNER et al., 2006). Atualmente, a ingestão de gordura está associada a uma dieta saudável com um consumo controlado de AGS e o enriquecimento com AGI, sendo que dentre eles destacam-se os monoinsaturados e poli-insaturados (YANG et al., 2018)

Os principais ácidos graxos da família ômega-3 são o α-linolênico, o eicosapentaenóico-EPA e o docosahexaenóico-DHA, sendo estes dois últimos sintetizados pelo metabolismo humano a partir do α-linolênico (RODRIGUEZ; GIOILLI; ANTON, 2003). Os

ácidos graxos da família ômega-6 mais importantes são o linoléico e o araquidônico. (SUAREZ-MACHEA et al., 2002).

O ácido oleico (monoinsaturado, ômega-9) pode ser encontrado nos óleos vegetais (MORAES; COLLA, 2006). Entre os principais efeitos dos monoinsaturados, destacam-se diminuição do colesterol total e do colesterol LDL, a forma aterogênica, sem alterar os níveis de HDL (ANGELIS, 2001). O ácido oléico promove redução das triglicérides plasmáticos pela diminuição da síntese hepática de VLDL, podendo ainda exercer outros efeitos cardiovasculares, como redução da viscosidade do sangue, maior relaxamento do endotélio e efeitos antiarrítmicos, sem diminuir o HDL-C e provocar oxidação lipídica (SPOSITO et al., 2007). Com o aumento do conhecimento sobre os efeitos dos ácidos graxos relacionados ao comprimento de cadeia, as insaturações e a distribuição estereoespecífica no metabolismo e saúde, existe um crescente interesse em usar óleos e gorduras para o tratamento e prevenção de doenças, bem como para a melhoria da saúde (WILLIS; LENCKI; MARANGONI, 1998).

3.2.2 Lipídios estruturados

Os lipídios estruturados podem ser produzidos com a intenção de alterar e/ou melhorar as características físicas (ponto de fusão, comportamento cristalino), químicas (estabilidade oxidativa) e nutricionais (presença ou ausência de AGS ou AGI de fácil absorção e digestão) dos triacilgliceróis (SILVA; GIOIELLI, 2009). Tendo em vista a grande aplicação que os lipídios estruturados possuem na medicina e na produção de alimentos, este tem sido denominado também como *pharmafoods*. Dentre alguns exemplos de nutracêuticos encontram-se os ácidos graxos poli-insaturados (como os ácidos graxos ômega-3), triacilgliceróis de cadeia média e os lipídios estruturados (D' AGOSTINI, 2001).

Sob este ponto de vista, os lipídios estruturados podem ser considerados como alimentos funcionais, definidos como alimentos ou ingredientes de alimentos que podem proporcionar um efeito benéfico para a saúde, além dos nutrientes básicos que eles contêm. Mais importante, entretanto, é o potencial dos alimentos funcionais auxiliarem no tratamento de doenças, bem como na manutenção da saúde do consumidor (ANTON, 2003; RODRIGUES; GIOIELLI; SILVA; GIOIELLI, 2009).

3.3 ALCOÓLISE QUIMICA

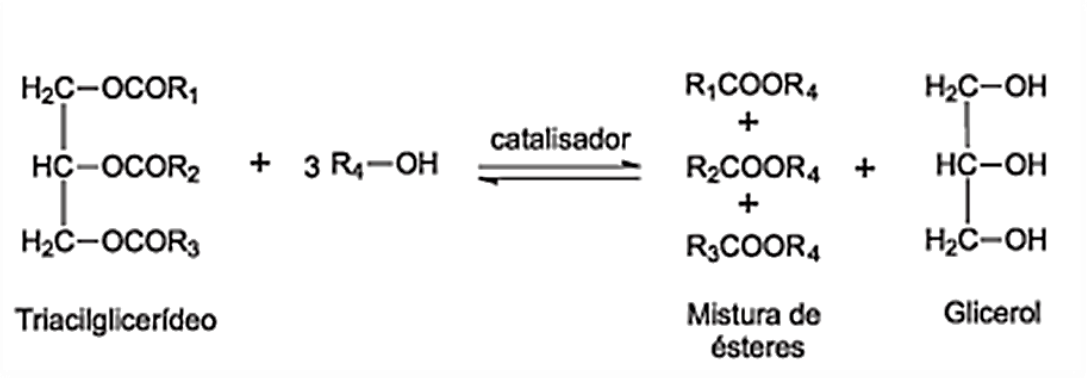
A alcoólise é uma alternativa para transformar os triacilgliceróis, que envolve a

reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. A reação de alcoólise é composta de três reações consecutivas e reversíveis. Apesar da estequiometria geral da reação exigir três mols do monoálcool para cada mol de triacilgliceról, se faz necessário um excesso de álcool no meio reacional, pois assim se promove um aumento no rendimento. Nos monoálcoois, para o metanol a razão molar comumente empregada é de 6/1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9/1 a 12/1 (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Na Figura 2 é mostrado o mecanismo geral aceito para a alcoólise química de triacilgliceróis com monoálcoois em meio alcalino (SUAREZ et al.,2007).

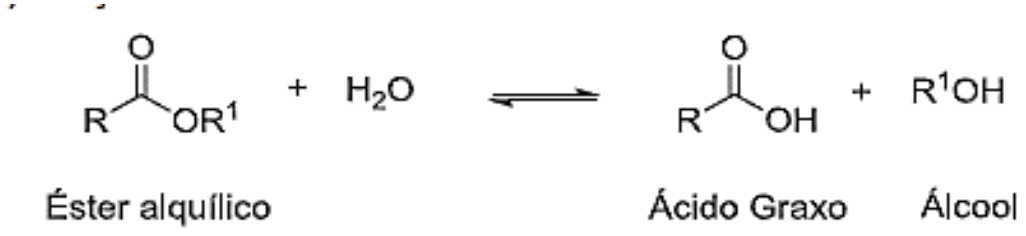
Os ésteres alquílicos (biodiesel) obtidos a partir da transesterificação podem ser submetidos a um processo de hidrólise ácida, a partir da qual são obtidos os ácidos graxos livres (FAGUNDES, 2011), conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 2 - Mecanismo geral para alcoólise química de triacilgliceróis.



Fonte: Suarez et al. (2007)

Figura 3 : Hidrólise química



Fonte: Fagundes (2011)

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de alcoólise, os mais utilizados são as bases e os ácidos de Bronsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e

alcóxidos de metais alcalinos, e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organo-sulfônicos. (DASGUPTA; BANERJEE; MALIK, 1992).

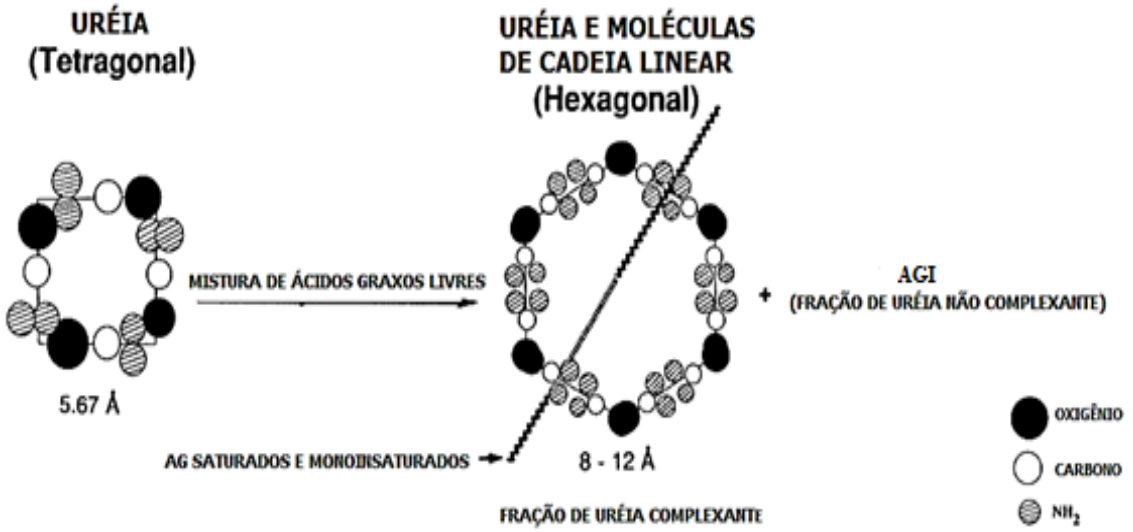
Na catálise básica é comum a formação de sabões, pois se trata de um problema operacional, normalmente enfrentado quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres, pois além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. Outro problema é a existência de quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de monoésteres (biodiesel), pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais (MA; CLEMENTS; HANNA, 1998).

3.4 OBTENÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

A procura por alimentos mais saudáveis nos últimos anos, gerou um aumento potencial na comercialização de produtos contendo incorporações de concentrados de ômega-3. Existem diferentes métodos físicos, químicos e enzimáticos que visam à obtenção de concentrados de AGI a partir de óleo. Dentre estes métodos estão a cristalização por resfriamento, destilação molecular, extração fluídica supercrítica e concentração por lipase. Entretanto, a forma de mais baixo custo de obtenção de AGI é através da complexação com ureia (CARVALHO et al., 2003; LIU; ZHANG; JI, 2006; NO et al., 2015; WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999).

Para a realização da complexação com ureia adiciona-se aos ácidos graxos livres a uma solução alcoólica de ureia, e utiliza-se metanol ou etanol no preparo desta solução. A cristalização da solução de ureia que contém os AGS, e alguns monoinsaturados, ocorre sob resfriamento em um determinado tempo, após os AGI são separados por filtração. A fração líquida ou não complexada com ureia é enriquecida com AGI, conforme apresentado na Figura 4 (SHADHI; WANASUNDARA; 1998). As condições de processamento para a complexação com ureia variam de acordo com a relação ureia:ácido graxo, temperatura e tempo de cristalização. A técnica de complexação com a ureia tem a vantagem de que os cristais complexados são extremamente estáveis, e a filtração não tem que, necessariamente, ser realizada em temperaturas muito baixas como é requerido na cristalização de ácidos graxos com solvente (WANASUNDARA; SHADHI, 1999).

Figura 4 - Formação dos cristais de ureia.



Fonte: Shahidi; Wanasundara (1998)

Com o intuito de buscar as melhores condições para obtenção de AGI utilizando a metodologia de complexação com ureia, Paim et al. (2012) determinou experimentalmente para os ácidos graxos de óleo de pescado, que os melhores resultados foram obtidos a partir da relação ureia:ácido graxo de 6:1, a temperatura de cristalização de -12°C e o tempo de 14 h. Salimon et al. (2012) encontram valores similares de rendimento quando utilizaram o tempo de 16 e 24 h, para temperaturas de -10°C e relação de ureia:ácido graxo de 5:1, e também encontraram valores interessantes para temperatura de 0°C, tempo de 24 h e relação ureia:ácido graxo 5:1, cabe ressaltar que as matérias primas eram diferente.

3.5 OBTENÇÃO DOS LIPÍDIOS ESTRUTURADOS

A obtenção gorduras modificadas tem sido alvo de estudos nos últimos tempos, uma vez que estas permitem maior flexibilidade de escolha da matéria-prima, e ajudam a equilibrar as tendências entre disponibilidade local e demanda. As tecnologias de modificação de gorduras trazem vantagens aos consumidores, pois permite a fabricação de produtos de qualidade constante a preços razoáveis (GIOIELLI, 1998).

Na reação de interesterificação, os ácidos graxos permanecem inalterados, porém ocorre a redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis, implicando na

modificação da composição triacilglicerídica, cuja à característica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais. O processo consiste, portanto, em quebras simultâneas de ligações éster existentes e formação de novas ligações nas moléculas glicerídicas (LAWSON, 1995; ROZENDAAL; MACRAE, 1997). Esta modificação ao acaso provoca mudanças nas propriedades dos óleos e gorduras naturais, ou seja, a redistribuição dos ácidos graxos.

Os lipídios estruturados são triacilgliceróis reestruturados ou modificados, com o intuito de alterar sua composição em ácidos graxos e/ou sua distribuição nas moléculas de glicerol. Sua elaboração pode ser realizada mediante um processo de interesterificação, que pode ocorrer de forma química, enzimática ou através de engenharia genética (LEE; AKOH, 1998; OSBORN; AKOH, 2008). Normalmente, os ácidos graxos obedecem a certas tendências de distribuição entre as hidroxilas do glicerol (GIOIELLI, 1998). Com isso, a interesterificação é considerada o processo mais importante para a modificação físico-química de óleos e gorduras. Sendo que diversas indústrias de óleos têm se interessado por esta técnica para a produção de margarinas, visto que esta técnica tem como vantagem uma grande redução dos isômeros trans (LIST, 2004).

Para a realização da interesterificação, um pré-tratamento deve ser aplicado. Este consiste no refino e na secagem do óleo ou gordura, devido as presenças de ácidos graxos livres e umidade inativarem o catalisador, diminuindo o rendimento da reação. A interesterificação química ocorre normalmente à altas temperaturas, em torno de 300°C, sendo demorada e acompanhada de decomposição e polimerização. Desta forma, são utilizados catalisadores químicos, os quais têm como função reduzir a energia de ativação do processo, além de diminuir o tempo de reação. Dentre os tipos de catalisadores existentes, os mais utilizados são os alquilatos metálicos, como metóxido ou etóxido de sódio, seguidos dos metais de sódio, liga sódio-potássio e dos hidróxidos de potássio ou sódio combinados com glicerol (GIOIELLI, 1998).

Um excesso da concentração do catalisador pode resultar na perda de lipídios neutros devido a formação de metilésteres e sabões, com isso as concentrações de catalisador utilizadas estão numa faixa de 0,1 a 0,5% (m/m). O lipídio utilizado deve apresentar acidez e conteúdo de água inferiores a 0,1% e 0,01% (m/m), respectivamente. Caso esses níveis sejam excedidos, deve-se aumentar a quantidade de catalisador, visto que este é utilizado inicialmente para reação com a água e acidez presentes (D'AGOSTINI, 2001).

3.6 ANÁLISES FISICO-QUIMICAS E INSTRUMENTAIS

3.6.1 Análises físico-químicas

Em relação às propriedades químicas e de qualidade cita-se os ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de p-anidisina, Totox, índice de saponificação e índice de iodo, e estas análise são realizadas conforme as normas oficiais da AOCS (2017).

A análise da acidez determina o grau de hidrólise do óleo. A presença de ácidos graxos livres (% AGL), ou acidez, representa a extensão da hidrólise química, física ou enzimática dos glicerídeos. A fim de determinar o valor desta deterioração, se dissolve o óleo ou gordura em solvente neutro e se titula a acidez com álcali normalizado.

O índice de peróxido (IP) determina o estado de oxidação primária dos lipídios, sendo muito importante por definir a deterioração dos lipídios, principalmente pela presença de compostos de baixa massa molar provenientes da degradação, como por exemplo, os aldeídos, cetonas, alcoóis e hidrocarbonetos. Estes compostos são responsáveis pelo sabor e odor característico de produtos rançosos, especialmente os compostos carbonílicos que produzem compostos peróxidos.

O índice de anisidina (IAn) refere-se a produtos de oxidação secundária, o qual é baseado na reação entre os aldeídos insaturados e o reagente de *p*-anisidina. O valor de Totox é usado para indicar a oxidação total de hidrocarbonetos (produtos de oxidações primária e secundária), e é calculado utilizando o índice de peróxido e o índice de anisidina (Totox = 2IP + IAn).

O índice de saponificação (IS) pode ser definido como a quantidade de álcali necessária para saponificar (hidrólise e esterificação) uma quantidade definida de óleo e/ou gordura. O IS é expresso em número de mg de KOH necessários para saponificar 1 g de óleo. O valor do IS indica a massa molar média (MM) dos ácidos graxos esterificados ao glicerol. Assim, IS pequenos equivalem a ácidos graxos de MM elevadas, e IS elevado a ácidos graxos de pequenas MM.

O índice de iodo (II) determina o grau de insaturação de óleos e/ou gorduras, e é expresso em números de gramas de iodo absorvido por 100g de amostra. Sendo que valores de II elevados significam alto grau de insaturação. Para maior rapidez de absorção de iodo, a reação é feita em presença de cloro, ou bromo, ou outros catalisadores.

3.6.2 Análises instrumentais

3.6.2.1 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os espectrômetros de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR) empregam um interferômetro e explora o processo matemático da transformação de Fourier, e é baseada na interação da luz de infravermelho com a matéria (SMITH, 1996; STUART, 2004). A espectroscopia IV é uma técnica de muita importância na análise química qualitativa, podendo ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (MARIN, 2013).

3.6.2.2 Cromatografia gasosa

A técnica mais utilizada para análise do perfil em ácidos graxos dos lipídios é a cromatografia gasosa (CG). Para determinar os níveis de AGI nos óleos, o processo começa com uma extração líquida para obtenção das amostras de óleo. Posteriormente, o teor de óleo é determinado por gravimetria e, após o óleo é convertido em derivados voláteis de ésteres metílicos, seguido pela análise de cromatografia gasosa (VONGSVIVUT et al., 2012). A cromatografia é uma técnica de separação, principalmente utilizada em análises químicas. Pode ser utilizada para fins de preparação, quantificação e identificação. É uma técnica poderosa e versátil, em um processo que pode separar uma mistura nos seus componentes individuais e, simultaneamente, proporcionar uma estimativa quantitativa de cada constituinte (SCOTT, 2003).

3.6.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas abrangem técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função da temperatura ou do tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica (SILVA et al., 2007). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a uma material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Através dessas técnicas, podem ser acompanhados os efeitos de calor associados com as alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelação,

inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, capazes de causar variações de energia (GIOLLITO, 2004).

3.6.2.4 Espectrometria da ressonância magnética nuclear

O método da espectrometria da ressonância magnética nuclear (RMN) baseia-se nas propriedades magnéticas dos núcleos atômicos, sendo que quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético. Quando este núcleo é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão, tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede e relaxação spin-spin, sendo obtidos então os sinais que compõe o espectro de RMN (UNGARO et al., 1992).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O óleo de arroz e a banha suína foram obtidos em comércios locais e armazenados a temperatura de -18 °C. Os ésteres do óleo de arroz e os ácidos graxos livres de óleo de arroz foram produzidos no Laboratório de Tecnologia Industrial, da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.1.1 Caracterização da matéria prima

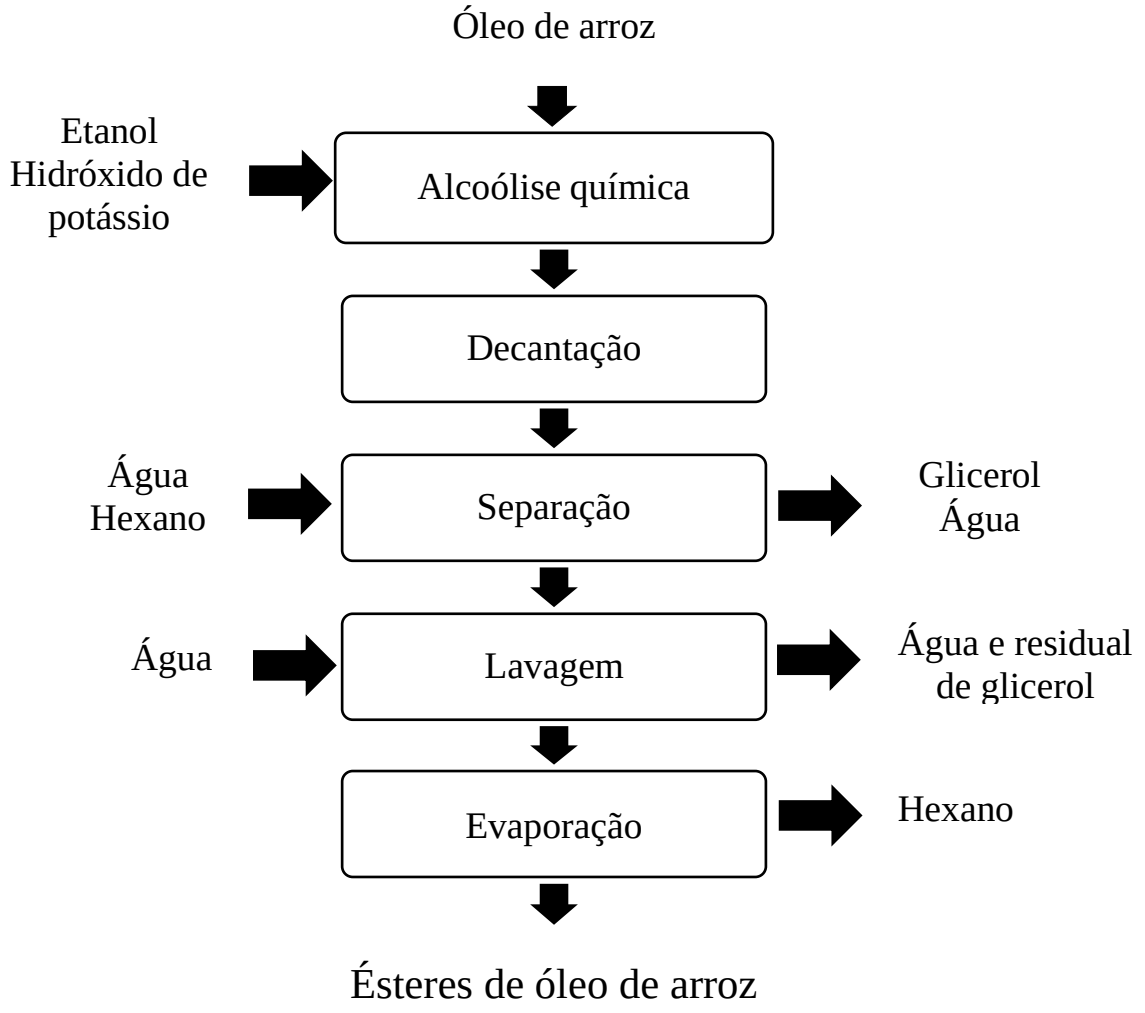
As matérias primas foram analisadas conforme as normas oficiais da AOCS (2017): índice de acidez convertido em ácidos graxos livres (% AGL) (método Ca 5a-40), índice de peróxido (IP) (método Cd 8-53), índice de iodo (II) (método Cd 1-25), índice de saponificação (IS) (método Cd 36-76), e índice de anisidina (IAn) (método Cd 18-90).

A identificação dos grupos funcionais do óleo foi realizada por uso da análise de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) (Prestige 21, The 210045, Japão). A análise do perfil de ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa (Shimadzu, GCMSQP2010 Plus, Japão), no qual os ácidos graxos são identificados pela comparação direta dos tempos de retenção com os padrões (mistura de referência de ésteres de ácidos graxos), e quantificados por normalização de áreas.

4.2 REAÇÃO DE ALCOÓLISE QUÍMICA

Os ésteres foram produzidos por alcoólise alcalina do óleo refinado de arroz com etanol anidro, em excesso estequiométrico, empregando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, com tempo de reação de 1 h a uma temperatura 70°C, a razão molar óleo:álcool foi de 1:12, e a proporção mássica de catalisador de 1% (m/m). A Figura 5 apresenta o fluxograma de obtenção de ésteres do óleo de arroz.

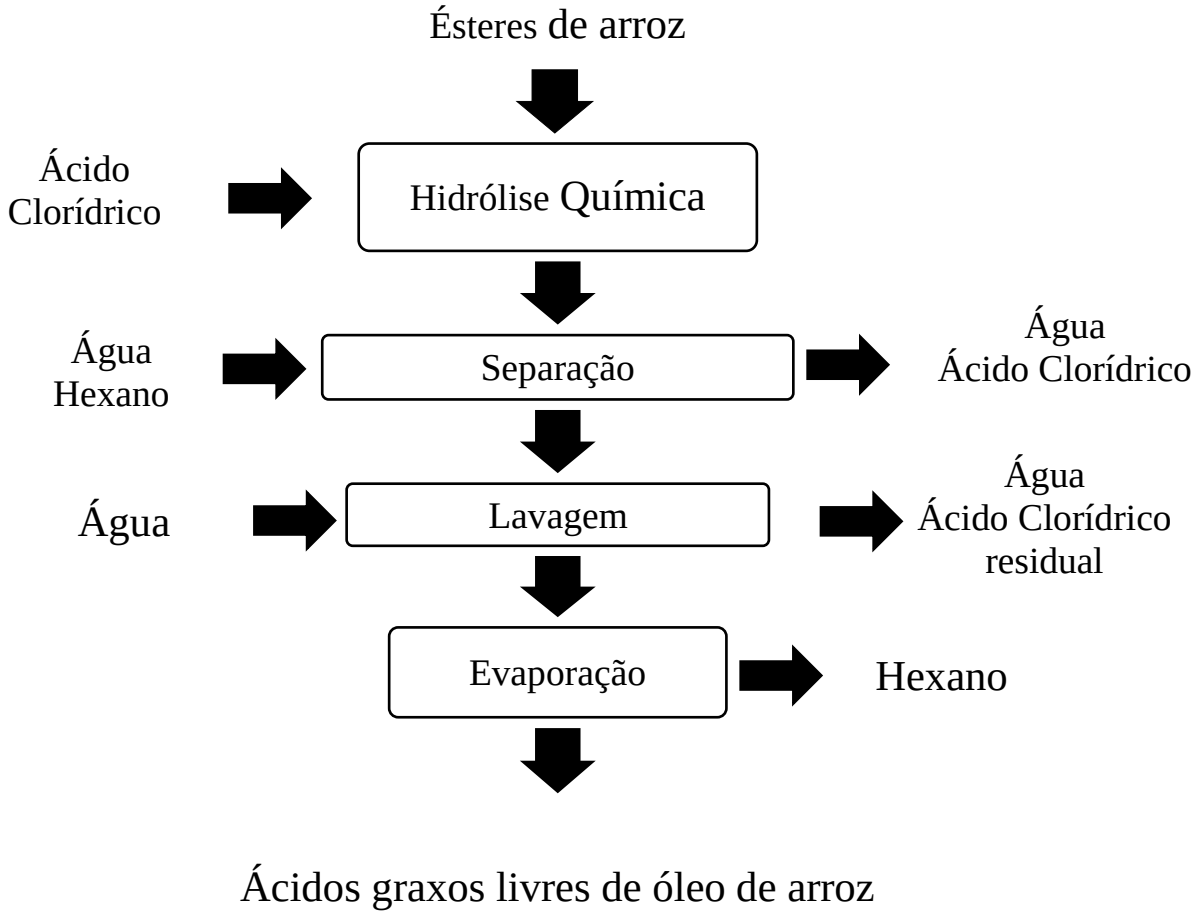
Figura 5 : Fluxograma de obtenção de ésteres do óleo de arroz



4.3 HIDRÓLISE QUÍMICA

Os ésteres foram acidificados (pH=1,0) com solução de HCl 3 mol/L. Após, a mistura foi transferida a um funil de separação, e os ácidos graxos foram extraídos com adição de hexano (duas vezes o volume em relação à quantidade inicial de óleo). A camada de hexano, contendo os ácidos graxos livres, foi seca com sulfato de sódio anidro e o excedente foi removido a 40ºC para recuperar os ácidos graxos livres (CREXI et al., 2012; WANASUNDARA; SHAHIDI, 1999). A Figura 6 apresenta o fluxograma de obtenção de ácidos graxos livres.

Figura 6 :Obtenção de ácidos graxos livres do óleo de arroz

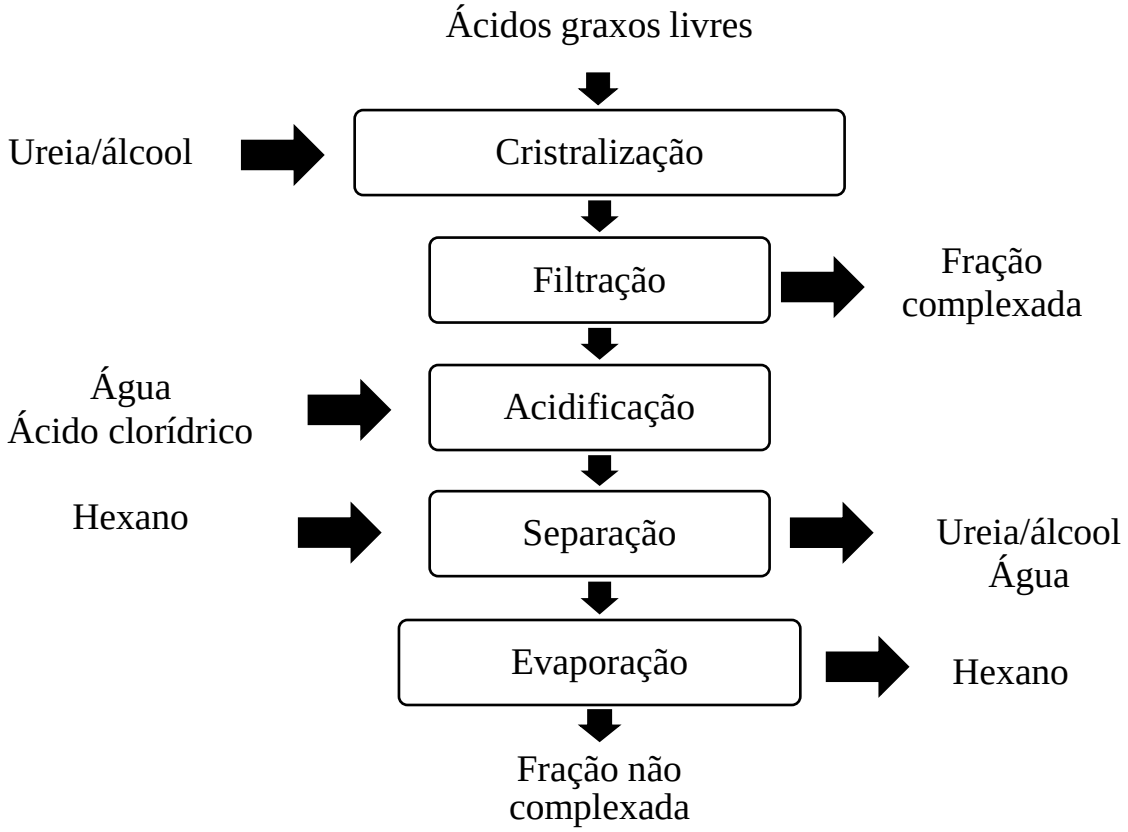


4.4 CRISTALIZAÇÃO POR COMPLEXAÇÃO COM UREIA

Para a metodologia de complexação com ureia, inicialmente a mistura de ureia:álcool e ácidos graxos foi realizada a temperatura de 50°C. As condições estudadas para a complexação (temperatura e quantidade de catalisador) foram definidas através de um delineamento composto central rotacional (DCCR), conforme a matriz de experimentos apresentada na Tabela 1. A cristalização ocorreu por 12 h em banho refrigerado (modelo Quimis Q-304-264, Brasil), utilizando 50 g de amostra. A separação dos cristais formados foi realizada por filtração à vácuo. A fração líquida (fração não complexada) foi diluída com volume igual de água e acidificada a pH 4-5 com solução de HCl 6 mol/L. Após, foi adicionado um volume igual de hexano e agitou-se a mistura por 1 h. Ao final, a mistura foi transferida para um funil separador. A camada de hexano foi lavada com água destilada (igual volume), e a água de lavagem foi separada e descartada. Após foi adicionado sulfato de sódio anidro, e o solvente

restante foi removido a 40ºC sob vácuo. Os ácidos graxos da fração complexada (cristais) foram recuperados após a adição de igual volume de água destilada e acidificação a pH 4-5 com solução de HCl 6 mol/L, de maneira similar a fração não complexada. As duas frações foram pesadas e separadas, e a porcentagem de recuperação de cada uma foi calculada conforme descrito em Wanasundara e Shahidi (1999). A Figura 7 apresenta o fluxograma de obtenção da fração não complexada.

Figura 7 : Obtenção da fração não complexada de ácidos graxos.



4.4.1 Caracterização dos ácidos graxos insaturados

A análise do perfil de ácidos graxos foi realizada segundo metodologia proposta por Metcalfe, Schimitz e Pelka (1966). Os ácidos graxos foram identificados por cromatografia gasosa (GC) no cromatografo (Shimadzu GCMSOP 2010 Plus, Tokyo, Japan) utilizando uma coluna capilar de sílica (100m x 0,25mm ID x 0,20mM). O rendimento percentual da fração não complexada (*%RFNC*) foi avaliado pela Equação 1, o percentual de aumento de ácidos graxos insaturados (*%AAGI*) pela Equação 2, o percentual de redução de ácidos graxos saturados (*%RAGS*) pela Equação 3.

$$\%RFNC = \frac{m_{NC}}{m_{AGL}} \times 100\% \quad (1)$$

sendo, m_{NC} a massa da fração não complexada obtidos e m_{AGL} a massa de ácido graxo livre.

$$\%AAGI = \frac{\%AGI_{NC} - \%AGI_{AGL}}{\%AGI_{AGL}} \times 100 \quad (2)$$

sendo, $\%AGI_{NC}$ o percentual de ácidos graxos insaturados presente na fração não complexada e o $\%AGI_{AGL}$ é o percentual de ácidos graxos insaturados presente nos ácidos graxos livres do óleo de arroz.

$$\%RAGS = \frac{\%\mathrm{AGS}_{AGL} - \%AGS_{NC}}{\%AGS_{AGL}} \times 100 \quad (3)$$

sendo, $\%AGS_{NC}$ o percentual de ácidos graxos saturados presente na fração não complexada e o $\%AGS_{AGL}$ é o percentual de ácidos graxos saturados presente nos ácidos graxos livres do óleo de arroz.

4.4.2 Análise estatística

O estudo da cristalização foi realizado por meio de um delineamento composto central rotacional (DCCR), apresentado pela Tabela 1, incluindo quatro pontos axiais e três pontos centrais para geração do erro.

Tabela 1 : Matriz do delineamento composto central rotacional (DCCR) para a cristalização por complexação com ureia.

Experimento	U/AG (X_1)	Temperatura (X_2)	U/AG (m/m)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	4:1	-12
2	-1	+1	4:1	-2
3	+1	-1	6:1	-12
4	+1	+1	6:1	-2
5	0	-1,414	5:1	-14
6	0	+1,414	5:1	0
7	-1,414	0	3,6:1	-7
8	+1,414	0	6,4:1	-7
9	0	0	5:1	-7
10	0	0	5:1	-7
11	0	0	5:1	-7

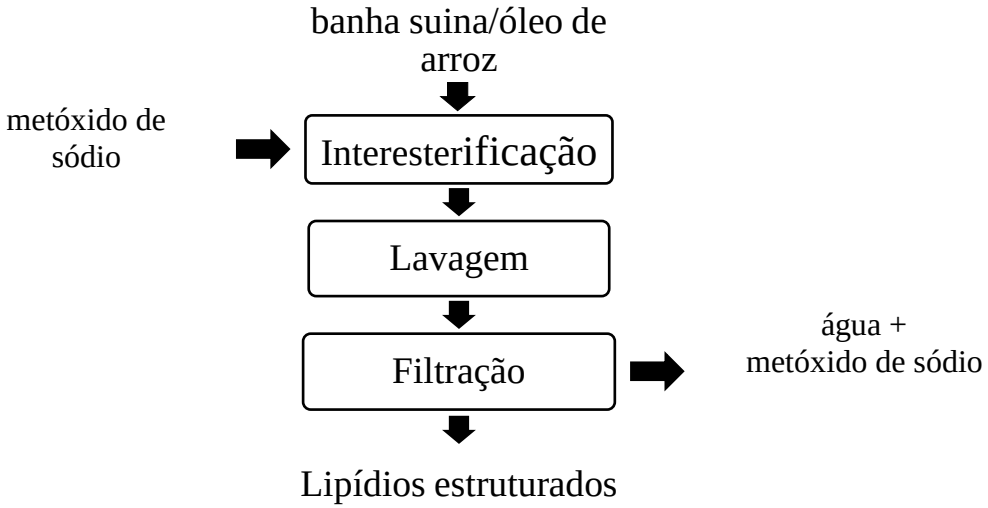
*U/AG: relação de ureia:óleo (m/m); X_1 e X_2 são as formas codificadas dos fatores de estudo.

As variáveis estudadas foram a proporção ureia:óleo e a temperatura de reação. Análise de variância foi utilizada para validação dos modelos, verificando o coeficiente de determinação (R^2) e o teste F, e a otimização das condições de operação da cristalização foi através da metodologia de superfícies de respostas através do programa Statistica 7.0 (StatSoft, USA).

4.5 REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO QUÍMICA

A reação de interesterificação foi realizada, utilizando blendas de banha suína:óleo de arroz. As blendas (300 g) na proporção 70/30 (Banha suína/óleo de arroz) foram aquecidas a 70ºC em chapa de aquecimento com agitação constante (500 rpm) por 10 min e sob pressão absoluta de 60 mmHg, de acordo com procedimento adaptado de Oliveira et al. (2017) e Engelmann et al. (2018). A reação de interesterificação foi iniciada pela adição do catalisador metóxido de sódio em pó à mistura banha:óleo de arroz. Após o tempo estabelecido, adicionou-se água destilada para finalizar a reação e evitar o escurecimento e, posteriormente, a mistura foi filtrada utilizando sulfato de sódio anidro para reter umidade. A Figura 8 apresenta o fluxograma de obtenção de lipídios estruturados.

Figura 8 : Fluxograma de obtenção dos lipídios estruturados.



Para o estudo da reação de interesterificação química, a quantidade de catalisador e o tempo de reação foram analisados através de seis tratamentos. As condições utilizadas em cada experimento podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2: Tratamentos experimentais de interesterificação química.

Tratamento	Blendas	Catalisador (%)	Tempo (min)
1	Banha Suína: Óleo de arroz	0,50	15
2	Banha Suína: Óleo de arroz	0,50	30
3	Banha Suína: Óleo de arroz	0,50	60
4	Banha Suína: Óleo de arroz	1,00	15
5	Banha Suína: Óleo de arroz	1,00	30
6	Banha Suína: Óleo de arroz	1,00	60

4.5.1 Caracterização dos lipídios estruturados

Os lipídios estruturados foram caracterizados em relação aos índices de acidez (IA) (método Ca 5a - 40), de peróxido (IP) (método Cd 8- 53), de p-anisidina (IAn) (método Cd 18-90), de saponificação (IS) (método Cd 36-76) e de iodo (II) (método Cd 1-25), conforme proposto pela AOCS (2002, 2017).

O valor de Totox indica a oxidação total de hidrocarbonetos (produtos de oxidação primária e secundária), e foi calculado somando duas vezes o índice de peróxido e uma vez o índice de p-anisidina (Totox = (2×IP) + IAn).

O percentual de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 do triacilglicerol foi realizada através de ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de RMN foram obtidos num espectrômetro de campo elevado (Bruker, modelo Ascend 400 MHz, Rheinstetten, Alemanha) com imã de 9,4 Tesla, correspondendo a 100 MHz para 13C, utilizando uma sonda de 5 mm de diâmetro. Para obter os espectros foi utilizada uma sequência padrão de 13C-NMR, composta por um pulso de 30 ° com um tempo de aquisição de 1363 ms, 4000 varreduras e janela espectral de 24,03 kHz (SOON, 1985).

O ponto de fusão das amostras foi determinado por DSC (modelo Shimadzu DSC-60, Kyoto, Japão), com sistema de resfriamento contendo nitrogênio líquido. A análise foi realizada com 5 mg de amostra, que foram selados hermeticamente em cadinho de alumínio,

resfriados até -60°C e depois aquecidos a 60°C à razão de 10 °C/min (HUANG; SATHIVEL, 2008).

O conteúdo de gordura sólida (CGS) foi avaliado a partir da integração das curvas DSC, e os gráficos dos perfis de fusão foram obtidos traçando o CGS pela temperatura, de acordo com a metodologia proposta por Khatoon e Reddy (2005).

A identificação de grupos funcionais do óleo foi efetuada por espectroscopia de infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FT-IR) (Prestige 21 210045, Kyoto, Japão). Sendo que as amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região infravermelha (600-4000 cm^{-1}) utilizando a técnica de reflectância atenuado total (GUILLÉN; CABO, 2000).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA E INTRUMENTAL DO ÓLEO DE ARROZ E DA BANHA SUÍNA

A Tabela 3 apresenta a caracterização das matérias-primas utilizadas para realização deste trabalho.

Tabela 3: Caracterização físico-química do óleo de arroz refinado e da banha suína

	Óleo de arroz	Banha suína
%AGL (% ácido oleico)	0,27±0,01[a]	0,28±0,02[a]
IP ($meq_{peróxido}/kg_{óleo}$)	5,4±0,5[a]	5,8±0,2[a]
IAn	5,7±0,1[a]	6,6±0,1[b]
Totox	16,7±0,3[a]	18,0±0,2[b]
II (g_{I2}/ g)	99±1[a]	71±2[b]
IS (mg_{kOH}/ g)	198±2[a]	185±3[b]

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IAn: índice de p-anisidina; Totox: conteúdo de oxidação total; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

Na Tabela 3 pode-se observar que a banha suína comprada no comércio local se encontrava no nível de acidez permitido pelo RISPOA (1962), o qual estabelece um máximo de 0,3% para este índice. Para o óleo refinado de arroz, os valores de %AGL estão de acordo com os limites regulamentados pela ANVISA (2005) para óleos vegetais.

O IP refere-se ao estágio inicial da oxidação lipídica, sendo importante na determinação do estado da deterioração de óleos e gorduras. O valor de p-anisidina também se refere ao estado de conservação do óleo, entretanto, refere-se ao estágio de oxidação secundária destes (MANRAL et al., 2008). Em relação aos índices de peróxido e anisidina do óleo de arroz e da banha suína estão de acordo com os níveis exigidos pela *CODEX ALIMENTARIUS* (2005) ($IP \leq 10$ $meq/kg_{óleo}$ e $IAn \leq 20$).

O II está relacionado com o grau de insaturação do óleo, enquanto que o IS indica a massa molar média dos ácidos graxos esterificados ao glicerol (AOCS, 2017). Em relação a estes valores (Tabela 3) pode-se verificar que as matérias-primas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), indicando que estas possuem quantidades de ácidos graxos diferentes.

De acordo com O'Brien (1998), o II da banha varia entre 46 e 70 $gI_2/g_{óleo}$, enquanto para o *CODEX ALIMENTARIUS* (2005) esse valor varia de 55 a 65 $gI_2/g_{óleo}$. Desta forma, pode-se afirmar que os valores obtidos estão dentro da faixa encontrada na literatura.

As resoluções RDC 270/05 e RDC 482/99 da ANVISA (1999) regulamentam que óleo de arroz tenha um valor de II que varia de 99 a 108 gI_2/g. Pode–se observar que os valores de II obtidos na Tabela 3 se encontravam dentro do especificado pela legislação. Para o IS da banha, Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008) encontrou valor de 195 $mg_{KOH}/g_{óleo}$, sendo este foi semelhante ao encontrado neste trabalho (Tabela 3). As pequenas variações observadas podem ser explicadas pelas variações de técnicas de manejo dos animais. O valor determinado para o IS do óleo de arroz assemelha-se ao óleo bruto comercializado de empresas do país, os quais mantiveram-se em torno de 180-199 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ (ABOISSA, 2015). O perfil de ácidos graxos do óleo de arroz e da banha suína estão apresentados na Tabela 4, e os valores obtidos foram comparados com os encontrados na literatura (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2005).

Tabela 4: Perfis de ácidos graxos do óleo de arroz e banha suína

ácidos graxos	óleo de arroz (%) (*Codex*)	banha suína (%) (*Codex*)	óleo de arroz (%) (este trabalho)	banha suína (%) (este trabalho)
C12:0	0-0,2	0	NI	NI
C14:0	0-1	1-2,5	0,19 ± 0,03	0,9±0,02
C16:0	14-23	20-30	18,40 ± 0,20	20,56±0,06
C16:1	0-0,5	2-4	0,18 ± 0,01	1,73±0,12
C18:0	0,9-4	8-22	1,43 ± 0,02	10,71±0,24
C18:1	38-48	35-55	39,48 ± 0,26	41,29±0,22
C18:2	21-42	4-12	34,25 ± 0,12	19,45±0,15
C18:3	0,1-2,9	0-1,5	1,65 ± 0,03	1,12±0,06
C20:0	0-0,9	0-1,5	0,84 ± 0,05	NI
C20:1	0-0,8	0-1,5	0,35 ±0,10	NI
C24:0	0-0,9	0	0,41 ±0,04	NI
∑NI	-	-	2,82 ±0,30	4,24±0,14
∑AGS	-	-	21,27 ±0,26	32,17±0,28
∑AGI	-	-	75,91 ±0,30	63,59±0,25

Valor médio ± desvio padrão (n=2). NI: não identificados; ∑NI: somatório de não identificados; ∑AGS: somatório de ácidos graxos saturados; ∑AGI: somatório de ácidos graxos insaturados. Fonte: adaptado de *CODEX ALIMENTARIUS* (2005).

Os perfis de ácidos graxos do óleo de arroz e da banha suína estão em conformidade com a literatura (*CODEX ALIMENTARIUS,* 2005), como pode ser observado na Tabela 4. Os ácidos graxos com maiores percentuais foram o ácido oleico (C18:1) e o ácido linoleico (C18:2) para o óleo de arroz, que totalizaram 73,73% do perfil lipídico. Para a banha suína, os ácidos graxos de maiores percentuais foram o ácido oleico (C18:1) e o ácido palmítico (C16:0), no qual somaram 61,85%. Na Tabela 4 pode se visualizar o total de AGI presentes no óleo de arroz e na banha suína, estando na faixa de aproximadamente 76% e 64%, respectivamente. Estes resultados evidenciam que as matérias primas apresentam características nutricionais interessantes, principalmente o óleo de arroz por ser rico no ácido linoleico, considerado um ácido graxo essencial.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ESTERES DE ÓLEO DE ARROZ.

Na Tabela 5 encontra-se o perfil graxo dos ésteres de óleo de arroz, onde pode se observar uma grande similaridade com o perfil de ácidos graxos do óleo de arroz.

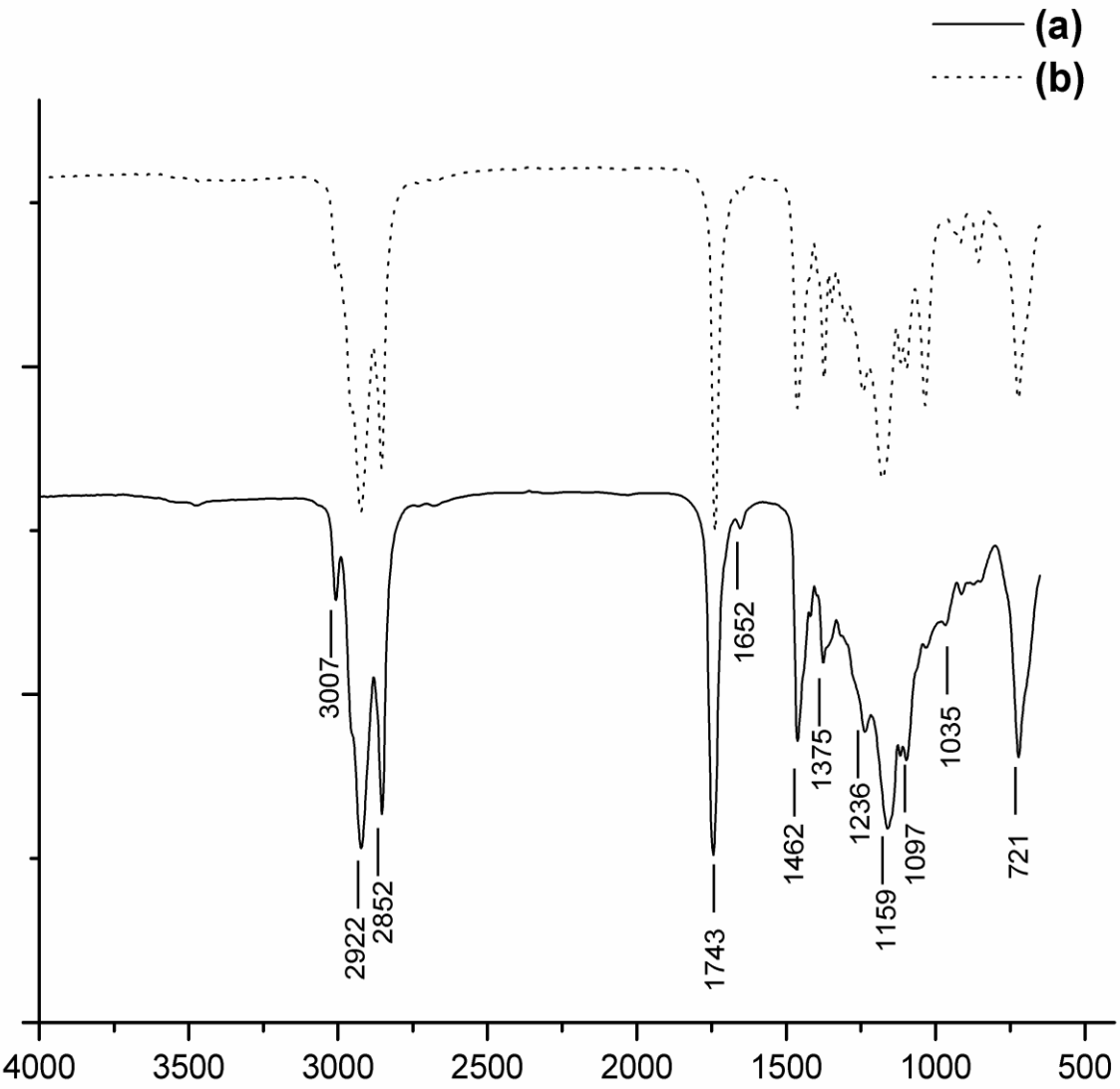
Tabela 5: Perfil de ácidos graxos dos ésteres do óleo de arroz

Ácidos graxos	Ésteres de arroz (%)
C12:0	NI
C14:0	0,17 ± 0,02
C16:0	18,39 ± 0,16
C16:1	0,19 ± 0,03
C18:0	1,44 ± 0,03
C18:1	39,37 ± 0,23
C18:2	34,15 ± 0,10
C18:3	1,68 ± 0,03
C20:0	0,90 ±0,04
C20:1	0,34 ±0,12
C24:0	0,39 ±0,02
∑NI	2,98 ±0,36
∑AGS	21,29 ±0,28
∑AGI	75,73 ±0,24

Valor médio ± desvio padrão (n=3). NI: não identificados; ∑NI: somatório de não identificados; ∑AGS: somatório de ácidos graxos saturados; ∑AGI: somatório de ácidos graxos insaturados.

A partir da Figura 9 observar-se os espectros de infravermelho para o óleo refinado e monoésteres de arroz, sendo que os espectros das amostras apresentaram bandas características de óleos e gorduras. As bandas observadas em 3007, 2922 e 2852 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH_2. As bandas observadas em 1743 cm^{-1} referem-se à vibração axial do grupo carbonila (C=O) dos ésteres, sendo característica dos triacilgliceróis. As bandas observadas em 1652 são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações duplas entre carbonos (C=C). As bandas em torno de 1463 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} referem-se à deformação angular do tipo tesoura dos grupos CH2 e CH_3, respectivamente.

Figura 9 : Espectro de infravermelho para as amostras de: (a) óleo refinado de arroz e (b) monoésteres de arroz.



Já as bandas observadas entre 1236, 1159 e 1097 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração dos grupos éster C-O. Por volta de 721 cm^{-1} para todas as amostras, foram observadas bandas referentes as deformações angulares do tipo *rocking* dos grupamentos HC=CH (cis) (GUILLÉN, CABO, 2002). Na curva dos ésteres (Figura 9 (b)) pode ser observada uma banda bem pronunciada em torno de 1035 cm^{-1}, que se refere as vibrações de estiramentos assimétricos das ligações O-C-C. Essas bandas não foram observadas na curva dos triacilgliceróis (Figura 9 (a)), pois são bandas características de monoésteres metílicos (HUANG; SATHIVEL, 2008).

5.3 OBTENÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADO DE ARROZ.

A Tabela 6 apresenta o perfil de ácido graxo obtido após a etapa de hidrólise química.

Tabela 6: Perfis de ácidos graxos do óleo de arroz, ésteres do óleo de arroz e ácidos graxos livres.

Ácidos graxos	Óleo de arroz (%)	Ésteres do óleo(%)	AGL (%)
C12:0	NI	NI	NI
C14:0	0,19 ± 0,03[a]	0,17 ± 0,02[a]	0,19 ± 0,01[a]
C16:0	18,40 ± 0,20[a]	18,39 ± 0,16[a]	18,50 ± 0,25[a]
C16:1	0,18 ± 0,01[a]	0,19 ± 0,03[a]	0,19 ± 0,01[a]
C18:0	1,43 ± 0,02[a]	1,44 ± 0,03[a]	1,44 ± 0,01[a]
C18:1	39,48 ± 0,26[a]	39,37 ± 0,23[a]	39,41 ± 0,32[a]
C18:2	34,25 ± 0,12[a]	34,15 ± 0,10[a]	34,26 ± 0,14[a]
C18:3	1,65 ± 0,03[a]	1,68 ± 0,03[a]	1,67 ± 0,02[a]
C20:0	0,84 ± 0,05[a]	0,90 ±0,04[a]	0,87 ±0,03[a]
C20:1	0,35 ±0,10[a]	0,34 ±0,12[a]	0,35 ±0,06[a]
C24:0	0,41 ±0,04[a]	0,39 ±0,02[a]	0,39 ±0,02[a]
∑NI	2,82 ±0,30[a]	2,98 ±0,36[a]	2,73 ±0,30[a]
∑AGS	21,27 ±0,26[a]	21,29 ±0,28[a]	21,39 ±0,25[a]
∑AGI	75,91 ±0,30[a]	75,73 ±0,24[a]	75,88 ±0,20[a]

Valor médio ± desvio padrão (n=2). NI: não identificados; ∑NI: somatório de não identificados; ∑AGS: somatório de ácidos graxos saturados, ∑AGI: somatório de ácidos graxos insaturados. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

5.3.1 Delineamento composto central rotacional.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos do DCCR realizado para obtenção dos concentrados de ácidos graxos insaturados de óleo de arroz, e a Tabela 8 apresenta o perfil de ácidos graxos obtidos a partir dos experimentos do DCCR.

Observa-se na Tabela 7 que os valores de rendimentos dos experimentos nº 6, nº 4 e nº 2 foram os maiores, respectivamente. Wanasundara e Shahidi (1999) obtiveram valor de rendimento de 20% para temperatura de 0°C e proporção de ureia/ácido graxo de 5/1, em seus estudos sobre a obtenção de concentrados de ácidos graxos de óleo de pescado via complexação com ureia. O óleo de arroz apresenta um teor dos ácidos graxos oleico e linoleico maior que óleo de pescado utilizado pelos autores, o qual apresentou grandes quantidades de ácidos graxos poli-insaturados, destacando-se principalmente os ácidos graxo linolênico, eicosapentaenoico e docosaexaenoico. Wanasundara e Shahidi (1999) e Setyawardhani et al (2015) identificaram que quanto menores forem as temperaturas maiores eram os rendimentos em ácidos graxos poli-insaturados. Isto pode ser explicado pelo fato de que em temperaturas menores, a eficiência dos canais de ureia em reter ácidos graxos como oleico e linoleico é maior, justificando os melhores rendimentos em temperaturas mais altas.

Tabela 7: Delineamento composto central rotacional dos concentrados de ácidos graxos insaturados do óleo de arroz

Experimento (nº)	U/AG (m/m)	Temperatura (ºC)	*%RFNC* (%)	*%AAGI* (%)	*%RAGS* (%)
1	4:1	-12	34,25	20,59	69,49
2	4:1	-2	37,00	18,45	63,10
3	6:1	-12	22,00	21,19	70,57
4	6:1	-2	35,00	19,54	67,84
5	5:1	-14	28,80	22,57	80,39
6	5:1	0	43,00	19,84	68,07
7	3,6:1	-7	30,40	18,32	61,87
8	6,4:1	-7	25,63	22,30	74,89
9	5:1	-7	20,00	20,39	69,20
10	5:1	-7	18,50	20,10	67,85
11	5:1	-7	21,25	19,85	68,50

%RFNC: percentual de rendimento da fração não complexada; *%AAGI:* percentual de aumento de ácidos graxos insaturados; *%RAGS*: percentual de redução de ácidos graxos saturados.

Tabela 8: Perfis de ácidos graxos dos experimentos do DCCR

	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6	nº 7	nº 8	nº 9	nº 10	nº 11
C 14:0	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C 16:0	5,87±0,12	7,22±0,15	5,58±0,20	6,16±0,10	4,08±0,08	5,8±0,15	7,45±0,10	4,58±0,16	5,64±0,14	5,79±0,12	5,81±0,15
C 16:1	0,23±0,02	0,23±0,04	0,21±0,04	0,25±0,02	0,17±0,01	0,21±0,02	0,22±0,04	0,21±0,04	0,18±0,02	0,23±0,04	0,16±0,06
C 18:0	0,21±0,01	0,21±0,10	0,20±0,02	0,26±0,04	0,09±0,02	0,58±0,04	0,36±0,02	0,31±0,02	0,61±0,06	0,65±0,05	0,63±0,08
C 18:1	43,17±0,21	41,33±0,20	41,39±0,16	35,53±0,10	42,13±0,14	42,75±0,23	43,42±0,26	44,94±0,18	43,42±0,25	43,83±0,23	42,92±0,20
C 18:1 T	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C 18:2	45,35±0,18	45,45±0,34	47,51±0,14	51,82±0,14	47,73±0,10	45,52±0,18	43,15±0,22	44,79±0,24	45,02±0,36	44,22±0,28	44,86±0,32
C 18:2 T	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C 18:3	2,13±0,04	2,29±0,06	2,28±0,02	2,69±0,04	2,36±0,08	1,9±0,04	2,35±0,10	2,24±0,20	2,2±0,04	2,3±0,06	2,45±0,08
C 20:0	0,41±0,01	0,42±0,04	0,45±0,04	0,42±0,02	NI	0,41±0,02	0,3±0,06	0,45±0,04	0,35±0,06	0,4±0,02	0,32±0,02
C 20:1	0,65±0,02	0,61±0,02	0,62±0,02	0,47±0,04	0,65±0,06	0,59±0,04	0,68±0,10	0,66±0,12	0,57±0,06	0,59±0,06	0,60±0,08
C 20:2	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C 22:0	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C 24:0	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
∑NI	1,96±0,12	2,23±0,06	1,74±0,08	2,41±0,10	2,79±0,18	2,24±0,16	2,07±0,26	1,816±0,26	2,00±0,28	1,99±0,14	2,25±0,24
∑AGS	6,49±0,08	7,85±0,16	6,26±0,12	6,84±0,06	4,17±0,04	6,79±0,08	8,11±0,08	5,34±0,14	6,6±0,18	6,83±0,10	6,76±0,28
∑AGI	91,55±0,16	89,92±0,30	92,00±0,16	90,75±0,12	93,04±0,26	90,97±0,20	89,82±0,28	92,84±0,32	91,40±0,30	91,18±0,34	90,99±0,42

Valor médio ± desvio padrão (n=3). NI: não identificados; ∑NI: somatório de não identificados; ∑AGS: somatório de ácidos graxos saturados; ∑AGI: somatório de ácidos graxos insaturados.

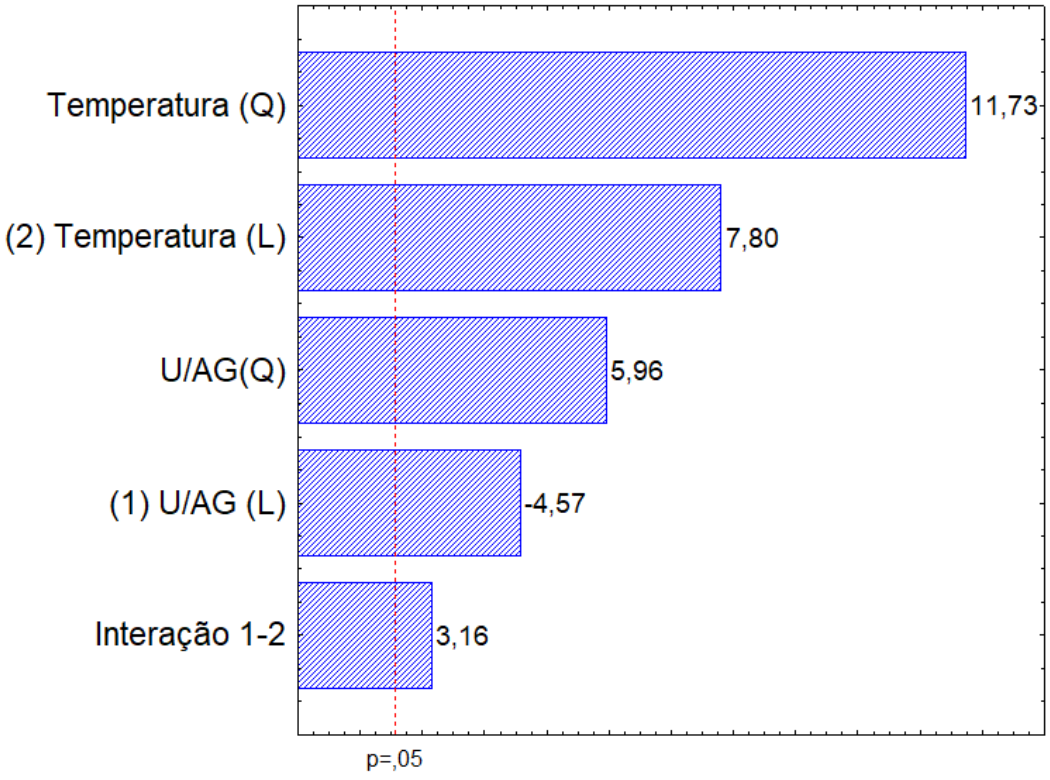
Os experimentos nº 5 e nº 8 foram os que apresentaram maiores *%AAGI* e maiores *%RAGS*. Isso ocorreu devido ao fato de que temperaturas menores e proporções U/AG maiores facilitam a complexação dos AGS e de alguns AGI. Resultados semelhantes foram observados por Salimon et al (2012), que obtiveram maiores concentrações do ácido graxo linoleico em condições de U/AG de 1/5 em -10 °C, durante 24 h.

A Tabela 8 apresenta o perfil de ácidos graxos obtidos a partir dos experimentos do DCCR, e utilizados para calcular as variáveis dependentes *%AAGI* e *%RAGS*. A partir dos resultados pode se observar que o percentual de ácidos graxos não identificados ficou entre 2% e 5%, o que está de acordo com os valores encontrados na literatura (ENGELMANN et al., 2018; PAIM et al., 2012). O somatório %AGI em todos os experimentos foram superiores a 89%. Solimon et al (2012) encontraram resultados superiores 90% em seus estudos sobre a concentração de ácidos graxos a partir de óleo de semente de Jatropha curcas.

5.3.1.1 Percentual de rendimento da fração não complexada

A Figura 10 apresenta o gráfico de pareto para a variável dependente percentual de rendimento da fração não complexada.

Figura 10 : Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%RFNC* (percentual de rendimento da fração não complexada).



A partir da Figura 10 observa-se que todas as variáveis afetaram a resposta *%RFNC*, a um nível de significância de 95%, onde a temperatura afetou positivamente, ou seja, com o aumento da temperatura, houve um aumento do percentual de rendimento. Com isso, pode se afirmar que o complexo formado entre os cristais de ureia e os ácidos graxos foram menores em temperaturas maiores, aumentando assim o rendimento da fração não complexada. A relação U/AG afetou negativamente o rendimento da fração não complexada, isso ocorreu devido a que quanto menor a quantidade de ureia, menor será a quantidade de complexos entre os cristais de ureia e os ácidos graxos a serem formados. Ambos os efeitos citados contribuem para otimização do processo, pois para fins industrias quanto menos energia for gasta na operação de cristalização e quanto menor a relação de U/AG, mais viável se torna a operação.

Tendo em vista a significância das variáveis estudadas, realizou-se uma análise de variância a fim de determinar se o modelo gerado poderia ser utilizado para fins preditivos. A análise de variância (Quadro de ANOVA) do modelo é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%RFNC* (percentual de rendimento da fração não complexada).

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calc.}$	F_{tab}*
Regressão	5	623,17	124,63	47,20	5,05
Resíduo	5	13,18	2,64		
Total	10	636,35			

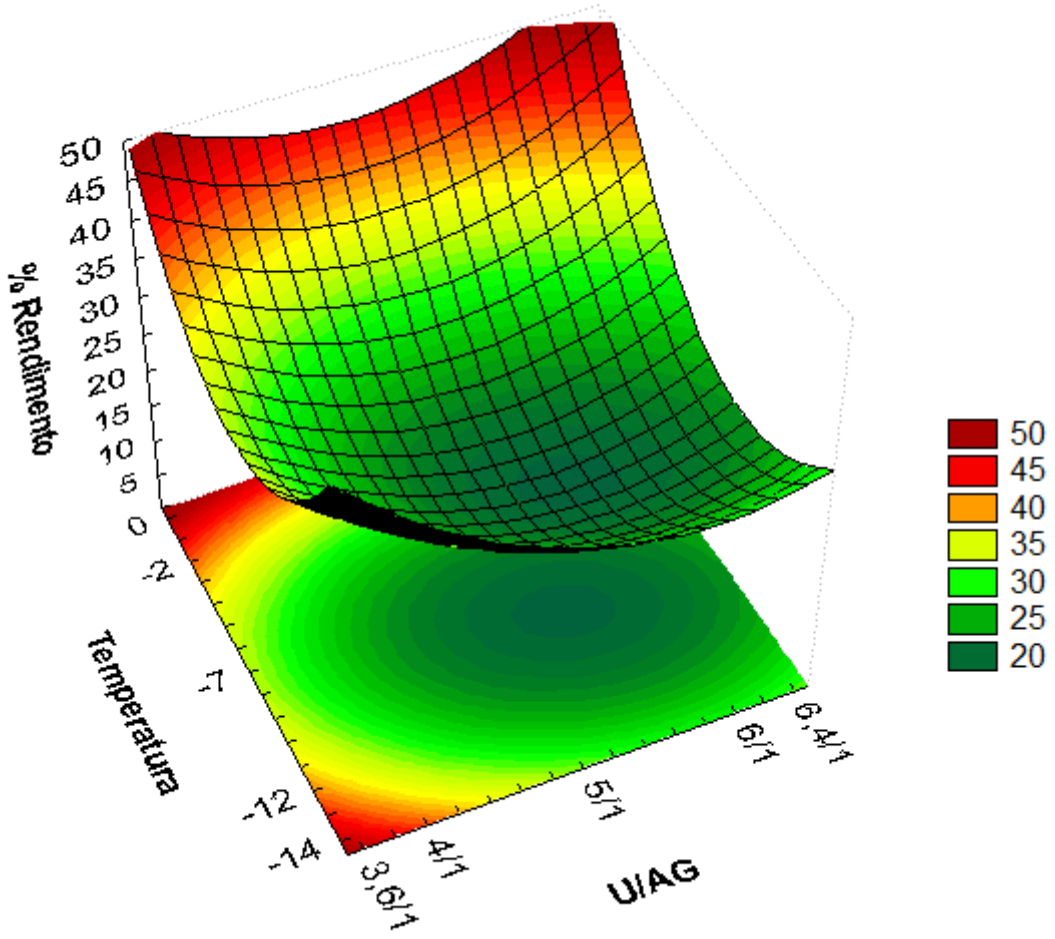
Neste estudo, o valor (F_{cal}/F_{tab}) foi de 9,34, indicando que o modelo estatístico apresentado na Equação 4 pode ser utilizado para fins preditivos e gerar superfície de resposta. Além de obter o valor de F, foi possível determinar também, o coeficiente de determinação (R^2), o qual apresentou valor de 0,979, indicando que 97,9% da variabilidade na resposta podem ser explicadas pelo modelo.

$$Y = 19{,}91 + 4{,}07{X_1}^2 + 8{,}02{X_2}^2 - 2{,}63X_1 + 4{,}48X_2 + 2{,}56X_1X_2 \quad (4)$$

Na Figura 11 é mostrada a superfície de resposta para o percentual de rendimento da fração não complexada (*%RFNC*), obtida a partir do modelo estatístico apresentado na

Equação 4. Os efeitos apresentados pelas variáveis de estudo são confirmados através da superfície de resposta, onde pode ser observado que com o aumento da temperatura e a diminuição da proporção U/AG se obtém os melhores rendimentos. Com os resultados apresentados, e levando em consideração o perfil de ácidos graxos obtidos, conclui-se que na região próxima ao experimento nº 6 obteve o melhor *%RNC*, sendo assim, para obter o maior rendimento as condições definidas foram: a temperatura de 0 °C (nível +1,414) e a relação U/AG de 5/1 (nível 0).

Figura 11 : Superfície de resposta para a variável resposta *%RFNC* (rendimento percentual da fração não complexada).



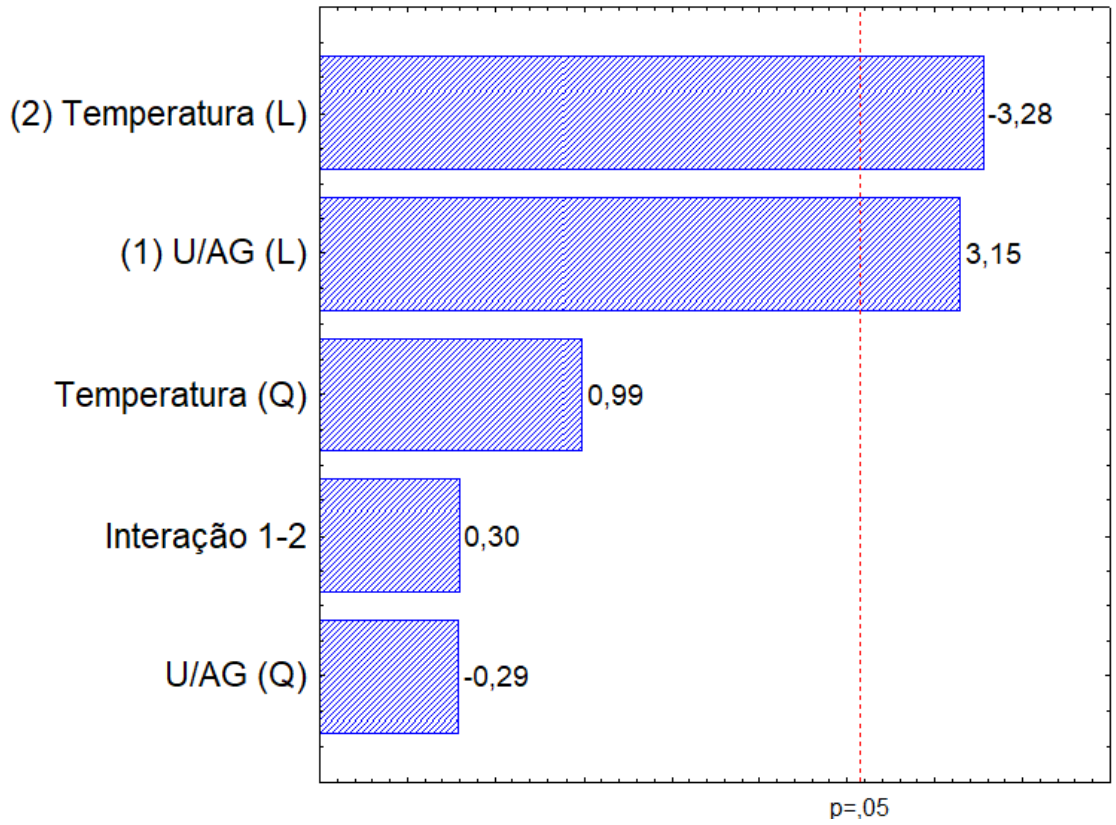
5.3.1.2 Percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados

A Figura 12 apresenta o gráfico de Pareto para variável dependente percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados (*%AAGI*).

A Figura 12 indica que a temperatura e proporção U/AG influenciaram significativamente a nível de significância 95%. A temperatura teve um efeito negativo, sendo assim quanto menor a temperatura maior será o *%AAGI*. A proporção U/AG apresentou um efeito positivo, ou seja, com o aumento da proporção ocorre um aumento *%AAGI*.

Com a significância das variáveis estudadas, realizou-se uma análise de variância a fim de determinar se o modelo gerado poderia ser utilizado para fins preditivos. A análise de variância (Quadro de ANOVA) do modelo é apresentada na Tabela 10.

Figura 12 : Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%AAGI* (percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados).



Na Tabela 10 *%AAGI*, a relação entre F_{calc}/F_{tab} é de 2,43 segundo Box, Hunter e Hunter (2005) para que além de ser significativa, uma regressão seja útil para fins preditivos, a relação (F_{calc}/F_{tab}) deve ser superior a três. Já Khury e Cornell (1996) determinaram que para que um modelo tenha significância estatística, o valor de F calculado (F_{calc}) deve ser de 3 a 5 vezes maior que o valor de F tabelado (F_{tab}). Demonstrando que o modelo estatístico não foi preditivo, não podendo assim gerar a superfície de resposta.

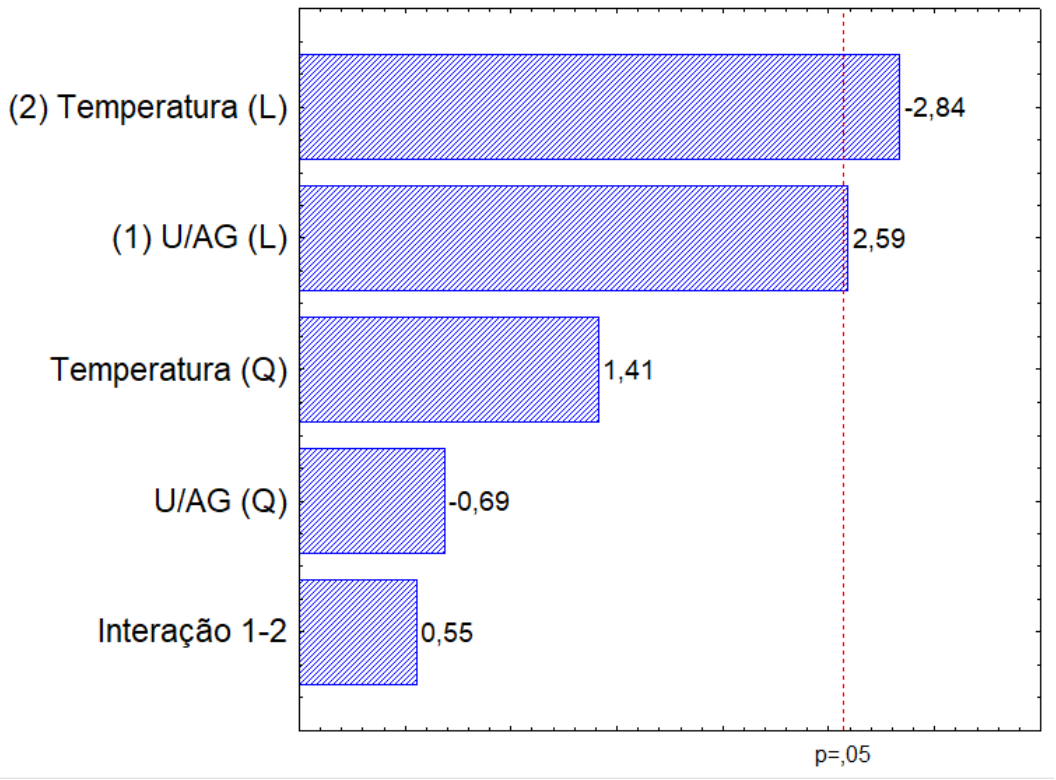
Tabela 10: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%AAGI* (percentual de aumento dos ácidos graxos insaturados)

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calc.}$	F_{tab}*
Regressão	2	14,97	7,49	10,85	4,46
Resíduo	8	3,39	0,69		
Total	10	18,36			

5.3.1.3 Percentual de redução dos ácidos graxos saturados

A Figura 13 mostra o gráfico de Pareto para variável dependente percentual de redução dos ácidos graxos saturados (*%RAGS*), indicando que a temperatura e proporção U/AG influenciaram significativamente ao nível de significância de 95%. A temperatura teve um efeito negativo, sendo assim quanto menor a temperatura maior será o *%RAGS*. A proporção U/AG apresentou um efeito positivo, ou seja, com o aumento da proporção ocorre um aumento *%RAGS*.

Figura 13 : Gráfico de Pareto dos efeitos de proporção U/AG e da temperatura para a variável resposta *%RAGS* (percentual de redução dos ácidos graxos saturados).



Observando os tratamentos estatísticos das variáveis dependentes *%AAGI* e *%RAGS*, destacasse para ambos que os efeitos lineares da temperatura e da proporção U/AG foram significativos ao nível de 95% ($p < 0,05$), e com efeitos negativo para temperatura e positivo para proporção U/AG, sendo assim com as temperaturas mais baixas e a proporção U/AG maior se obteve a maior concentração ácidos graxos insaturados.

Assim, definidas as significâncias das variáveis estudadas, realizou-se uma análise de variância para o *%RAGS* a fim de determinar se o modelo gerado poderia ser utilizado para fins preditivos. A análise de variância (Quadro de ANOVA) é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11: Análise de variância dos experimentos de obtenção dos concentrados de ácido graxo insaturado para o *%RAGS* (percentual de redução dos ácidos graxos saturados).

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calc.}$	F_{tab}*
Regressão	2	201,38	100,69	8,76	4,46
Resíduo	8	54,72	10,94		
Total	10	256,10			

A relação (F_{calc}/F_{tab}) foi de 1,96, sendo assim a relação para que o modelo seja considerado significativo não foi atingida. Com isso demonstrou-se que o modelo estatístico não foi preditivo para a resposta *%RAGS*, não podendo assim gerar a superfície de resposta.

5.4 CARACTERIZAÇÃO FISICO-QUÍMICA E INTRUMENTAL DOS LIPÍDIOS ESTRUTURADOS DO ÓLEO DE ARROZ E BANHA SUÍNA

5.4.1 Caracterização físico-química

A Tabela 12 apresenta os valores da caracterização dos lipídios produzidos. Os lipídios estruturados mantiveram os AGL e os produtos de oxidação dentro dos níveis especificados pela legislação (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2005). Os teores de AGL foram menores quando a reação foi superior a 30 min, porém para todas reações ocorreu uma diminuição em relação as matérias primas (Tabela 3).

Tabela 12: Caracterização dos lipídios estruturados

	Exp nº 1	Exp nº 2	Exp nº 3	Exp nº 4	Exp nº 5	Exp nº 6
%AGL (%ácido oleico)	$0,22 \pm 0,2^{a}$	$0,16 \pm 0,01^{b}$	$0,16 \pm 0,01^{b}$	$0,20 \pm 0,02^{a}$	$0,15 \pm 0,01^{b}$	$0,14 \pm 0,01^{b}$
IP ($meq_{peróxido}/kg_{óleo}$)	$5,24 \pm 0,32^{a}$	$4,9 \pm 0,20^{a}$	$4,55 \pm 0,36^{b}$	$5,10 \pm 0,45^{a}$	$4,64 \pm 0,28^{b}$	$4,72 \pm 0,34^{b}$
IAn	$6,12 \pm 0,08^{a}$	$5,74 \pm 0,14^{b}$	$5,52 \pm 0,04^{c}$	$6,08 \pm 0,10^{a}$	$5,68 \pm 0,16^{bc}$	$5,48 \pm 0,14^{c}$
Totox	$15,82 \pm 0,14^{a}$	$15,54 \pm 0,22^{a}$	$14,62 \pm 0,26^{b}$	$15,68 \pm 0,10^{a}$	$14,96 \pm 0,32^{b}$	$14,92 \pm 0,27^{b}$
II (g_{I2}/g)	80 ± 1^{a}	79 ± 1^{a}	79 ± 1^{a}	79 ± 1^{a}	80 ± 1^{a}	82 ± 1^{a}
IS (mg_{kOH}/g)	193 ± 2^{a}	192 ± 1^{a}	193 ± 2^{a}	193 ± 1^{a}	192 ± 2^{a}	192 ± 2^{a}

Valor médio ± desvio padrão (n=3). AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; IAn: índice de p-anisidina; Totox: conteúdo de oxidação total; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$).

O IP, IA e Totox apresentaram valores abaixo dos encontrados nas matérias primas (Tabela 3), nos tratamentos observa-se que o tempo de reação e o percentual de catalizador influenciaram na redução dos valores, pois os experimentos nº 2 e nº 5 ocorrem no mesmo tempo com proporção de catalizador diferente e os experimentos nº 1 e nº 3 apresentam a mesma proporção de catalizador, porém em tempos diferentes Segundo D'Agostini, (2001) isso ocorre pela capacidade do catalisador em remover AGI e produtos de oxidação.

Engelmann et al (2018) também encontrou reduções nos valores destes índices em suas blendas de óleo de pescado e banha suína nas proporções em que foram utilizados maiores percentuais de catalisador.

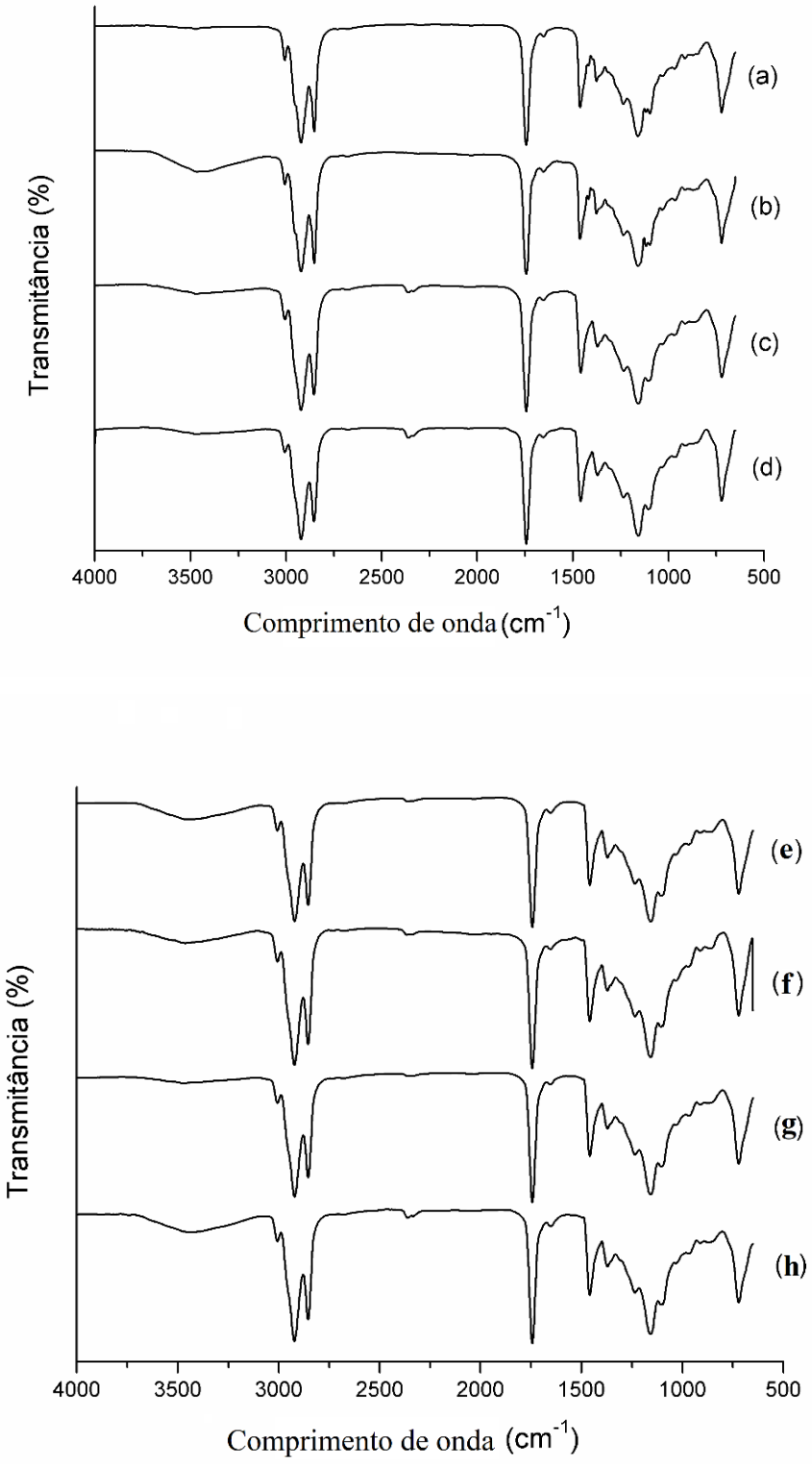
Os valores de II e IS dos lipídios estruturados apresentaram resultados semelhantes entre si, o que se deve ao fato das proporções banha/óleo de arroz utilizadas serem as mesmas em todos os tratamentos. Desta forma, foi possível observar que a proporção de catalisador e o tempo de processo não alteram o perfil lipídico. Resultados semelhantes foram encontrados através de estudos realizados Engelmann et al (2018).

5.4.2 Espectroscopia de infravermelho FT-IR

A Figura 14 apresenta os espectros vibracionais das matérias primas e dos prodtos dos experimentos.

Os espectros das amostras apresentaram bandas características de óleos e gorduras. As bandas observadas em 2924 e 2852 cm^{-1} referem aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH_2. As bandas observadas em 1744 cm^{-1} referem-se à vibração axial do grupo carbonila (C=O) dos ésteres, sendo característica dos triacilgliceróis. As bandas observadas em 1654 são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações duplas entre carbonos (C=C). As bandas em torno de 1461 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} referem-se à deformação angular do tipo tesoura dos grupos CH_2 e CH_3, respectivamente. Já, as bandas observadas entre 1234, 1158 e 1097 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração dos grupos éster C-O. Por volta de 721 cm^{-1} para todas as amostras foram observadas bandas referentes as deformações angulares do tipo *rocking* dos grupamentos HC=CH (cis) (GUILLÉN; CABO, 2000). Pode-se observar que os experimentos tiveram espectros com comportamentos similares ao da banha suína, indicando que as propriedades dos lipídios não foram perdidas ao longo da reação.

Figura 14 :Espectros vibracionais das matérias primas e dos produtos dos experimentos.

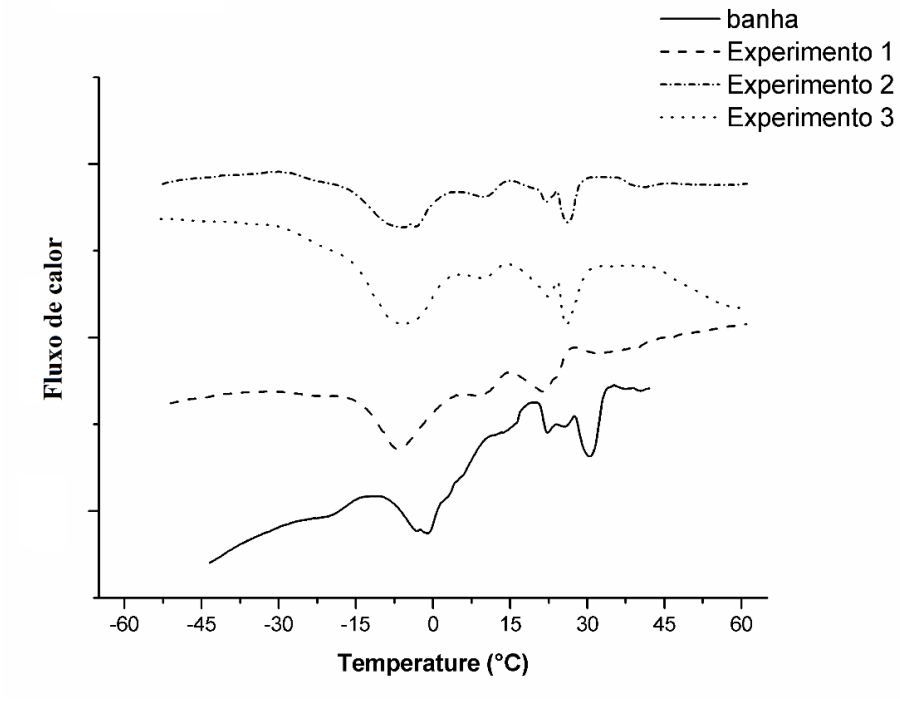


(a) banha suína; (b) óleo de arroz; (c) Exp. nº 1 (d) Exp. nº 2; (e) Exp. nº 3; (f) Exp. nº 4; (g) Exp. nº 5; (h) Exp. nº 6.

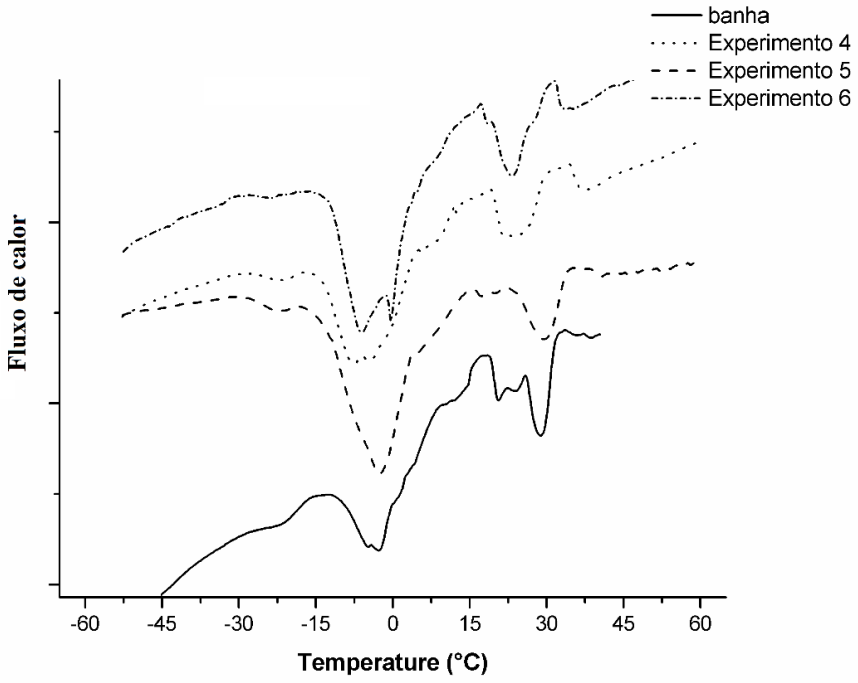
5.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 15 apresenta as curvas de DSC para banha suína e para os produtos dos experimentos (números de 1 a 6).

Figura 15 : Curvas de fusão da banha suína e dos experimentos: (a) nº1, nº2 e nº3; e (b) nº4, nº 5 e nº 6.



(a)



(b)

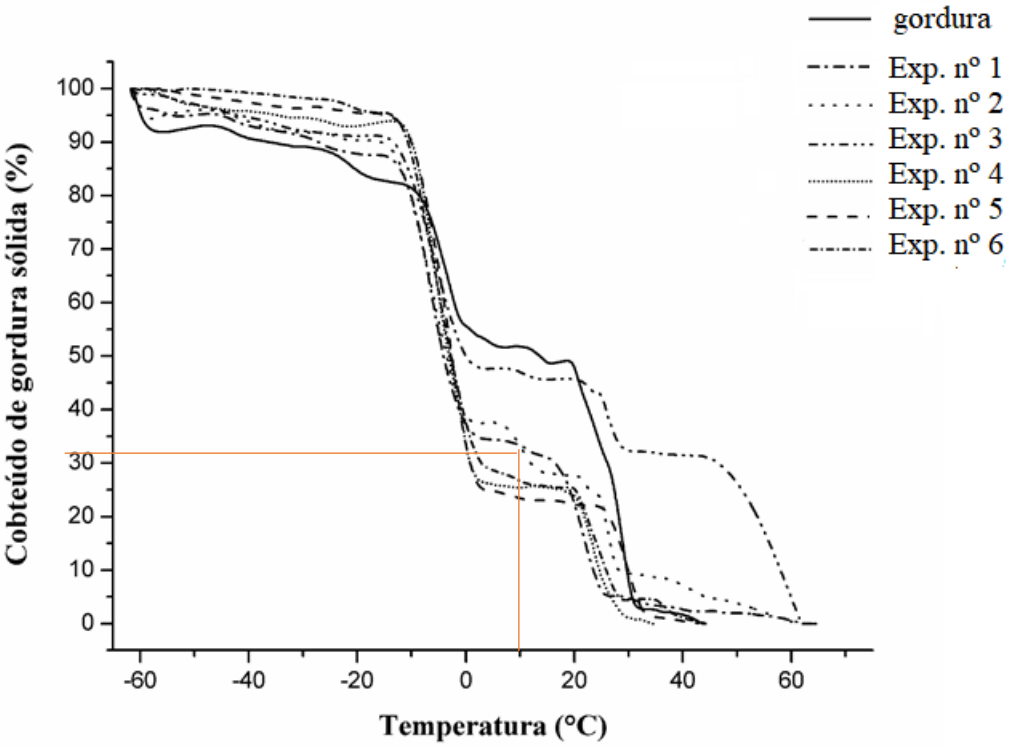
A partir das curvas apresentadas na Figura 15 pode-se observar que os experimentos apresentaram comportamento de fusão semelhante ao da banha suína, sendo que todas as amostras apresentaram dois picos de fusão bem definidos em temperaturas em torno de 0°C e 30°C, que são relacionados aos altos teores de ácidos graxos oleico e palmítico, respectivamente. A pouca diferença apresentada nas curvas obtidas, pode ser explicado pelo fato da maior parte da blenda ter sido composta por banha suína (70/30) e pelo óleo de arroz também ser ricos em ácidos graxos oleio e palmítico. Em geral, o comportamento das curvas foi semelhante, porém, os experimentos nº 1, nº 2 e nº 3 (Figura 3a) apresentaram o pico característico da temperatura de transição dos ácidos oleicos um pouco abaixo do encontrado para banha (-6°C e 0°C) Para o pico característico da temperatura de transição do ácido graxo palmítico apenas o experimento nº 3 apresentou uma redução para -22°C. Já os experimentos nº 4, nº 5 e nº 6 apresentaram curvas similares a da banha suína.

5.4.4 Conteúdo de gordura sólida (CGS)

A Figura 16 apresenta o teor de gordura sólidas da banha suína e dos experimentos de nº 1 ao nº 6. O CGS entre 4 e 10°C determina a facilidade de espalhamento de uma gordura à temperatura de refrigeração, sendo que um CGS inferior a 32% à 10ºC é imprescindível para garantir uma ótima espalhabilidade sob temperatura de refrigeração (AGOSTINI, 2001). Pode-se observar na Figura 16 que os experimentos nº 4, nº 5 e nº 6 foram os únicos que obtiveram CGS inferior a 32%, estes tratamentos ocorreram em tempos diferentes, mas a proporção de catalisador utilizada era a mesma (1%), indicando que redistribuição dos ácidos graxos nas cadeias é diretamente relacionado com a proporção de catalisador utilizado. Segundo este mesmo autor, o conteúdo de gordura sob temperaturas de 22°C permite determinar a estabilidade do produto frente a processos de exsudação, sendo recomendado que o CGS não seja inferior a 10% nesta temperatura. Na Figura 16 observa-se que nenhum dos experimentos ficou a baixo de 10% a 22°C. Já em temperaturas de 35°C e 37°C, o CGS determina propriedades sensoriais como aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca, sendo ideal que este esteja líquido nestas temperaturas, Ract e Gioielli (2008) estudaram o processo de obtenção de lipídios estruturados a partir da interesterificação de óleos vegetais com gorduras saturadas, e comprovaram que a redução dos níveis de CGS melhora as características reológicas das gorduras, como a plasticidade, tornando-os ideais para aplicação em produtos de panificação. Com isso observa-se que os lipídios estruturados produzidos podem ser utilizados

para produto de panificação e na produção de condimentos (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008).

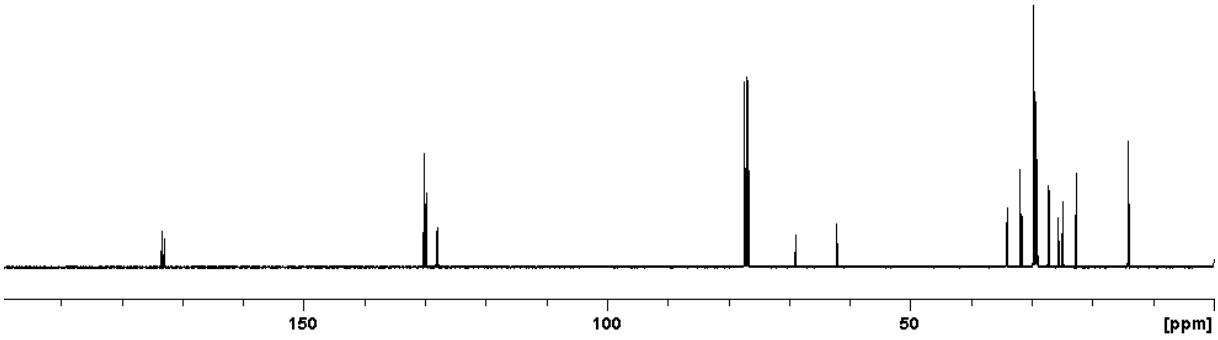
Figura 16 : Conteúdo de gordura sólida da banha suína e dos experimentos de obtenção dos lipídios estruturados.



5.4.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A Figura 17 apresenta o espectro de RMN da banha suína.

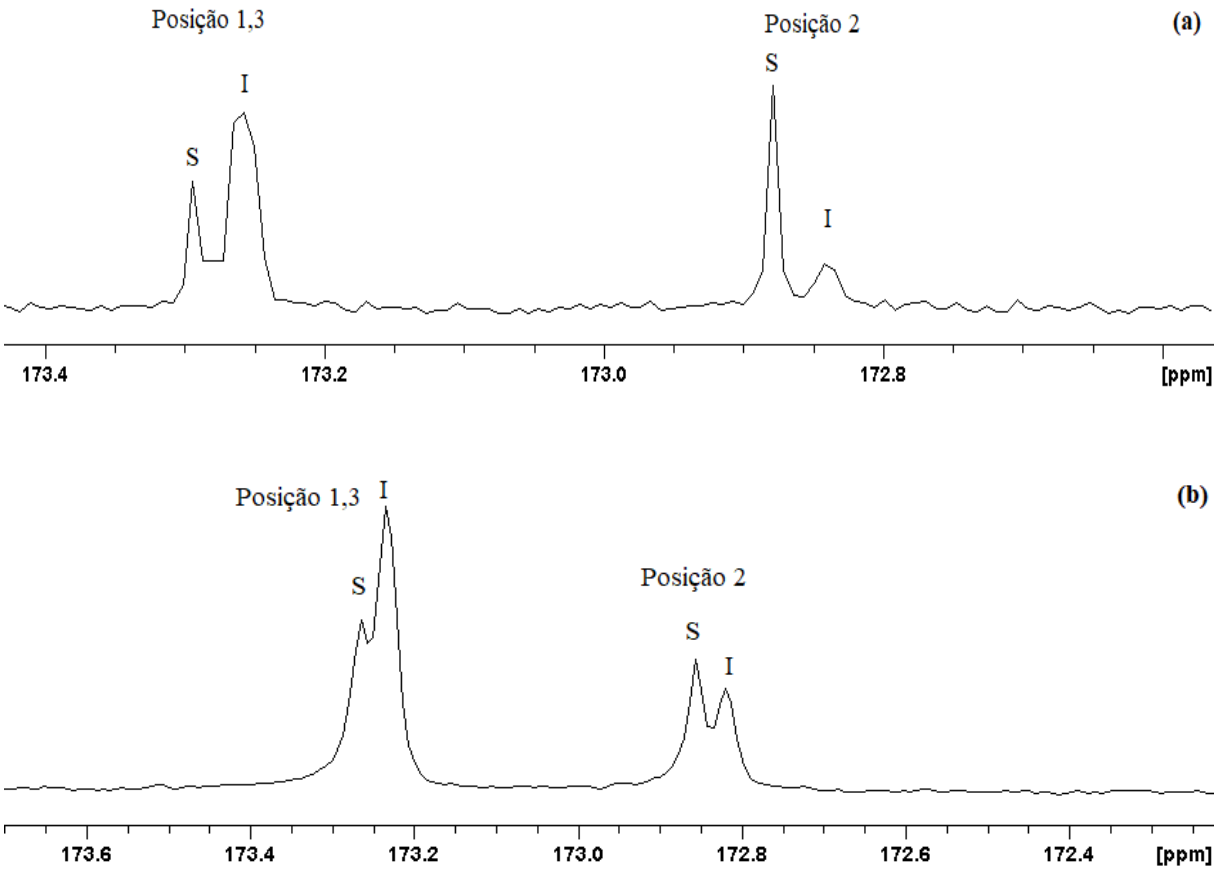
Figura 17 : Espectro de RMN da banha suína

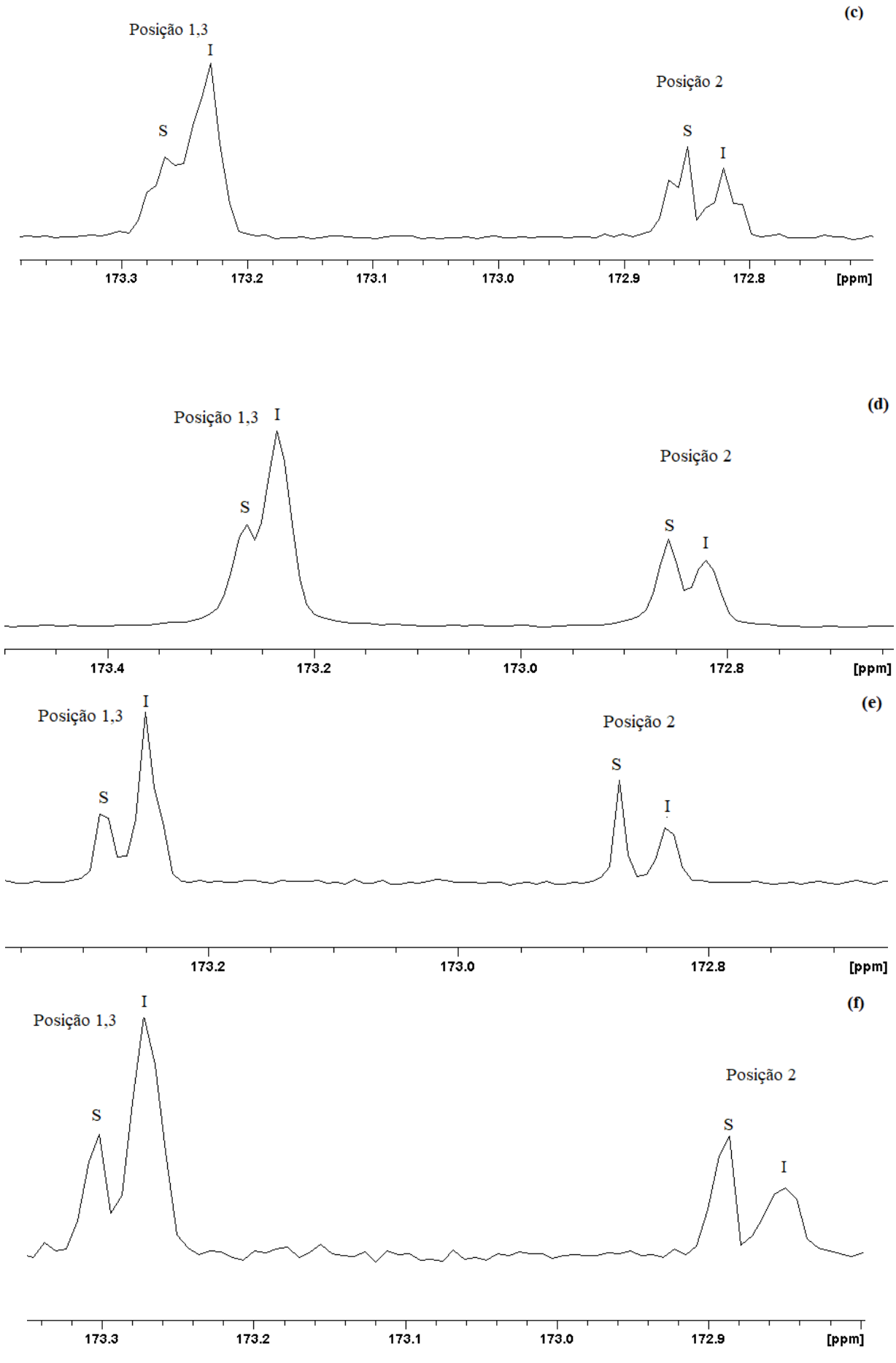


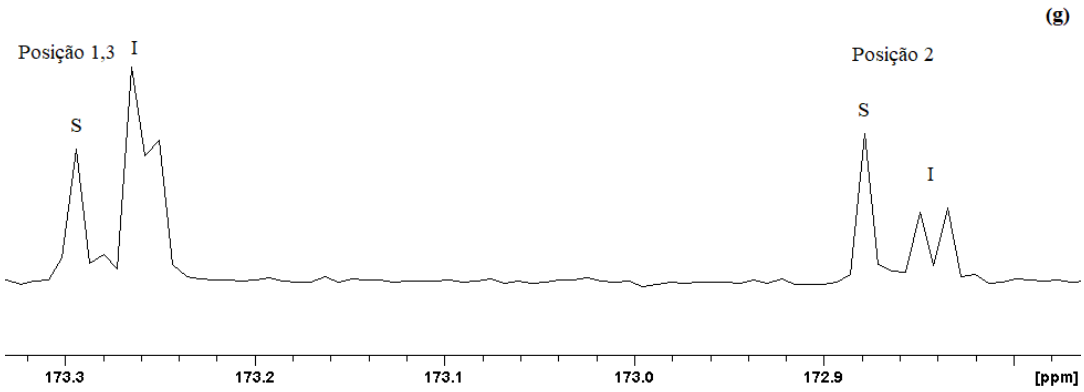
Na Figura 17 do espectro da banha suína, podem ser vistos os sinais dos carbonos metil na região de 14 ppm e na região de 20-35 ppm os carbonos metílicos. Na região entre 60-70 ppm foram observados sinais característicos de glicerol e em 130 ppm o sinal característico de ácidos graxos insaturados de carbono. Já os sinais observados em torno de 172 ppm são atribuídos aos carbonos dos grupos carboxilo. De acordo com Martinez et al. (2009), a espectroscopia de RMN-C demonstrou ser uma poderosa ferramenta para determinar as estruturas de triacilgliceróis, de modo que a posição de ácidos gordos nas posições sn-1,3 e sn-2 pode ser determinada a partir de espectros de 13C-RMN de alta resolução.

A Figura 18 apresenta os espectros de RMN da banha suína e dos experimentos (nº 1 ao nº 6) na região de 172 ppm, onde a partir das integrais das áreas se obteve-se o percentual de ácidos graxos em cada posição (SOON, 1985). A Tabela 13 apresenta os percentuais de AGI e AGS nas posições sn-1,3 e sn-2.

Figura 18 : Espectros de RMN na faixa de 172 ppm




(c)
Posição 1,3
I
S
Posição 2
S
I
173.3
173.2
173.1
173.0
172.9
172.8
[ppm]
(d)
Posição 1,3
I
S
Posição 2
S
I
173.4
173.2
173.0
172.8
[ppm]
(e)
Posição 1,3
I
S
Posição 2
S
I
173.2
173.0
172.8
[ppm]
(f)
Posição 1,3
I
S
Posição 2
S
I
173.3
173.2
173.1
173.0
172.9
[ppm]



(a) banha suína; (b) óleo de arroz; (c) Exp. nº 1; (d) Exp. nº 2; (e) Exp. nº 3; (f) Exp. nº 4; (g) Exp. nº 5; (h) Exp. nº 6.

Os valores apresentados na Tabela 13 mostram mudanças na porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 dos lipídios estruturados obtidos quando comparados com a banha suína. A partir da Tabela 13 pode-se observar que a maior parte dos AGS se encontravam nas posições sn-2 da banha suína.

Tabela 13: Percentuais de ácidos graxos nas posições sn-1,3 e sn-2

	Banha (%)	nº 1 (%)	nº 2 (%)	nº 3 (%)	nº 4 (%)	nº 5 (%)	nº 6 (%)
sn-1,3 (AGS)	21,10	20,35	16,26	18,55	28,82	24,37	26,83
sn-1,3 (AGI)	78,90	79,65	83,74	81,45	71,18	75,63	73,17
sn-2 (AGS)	81,11	56,78	54,87	54,08	50,45	50,07	48,59
sn-2 (AGI)	18,89	43,22	45,13	45,92	49,55	49,93	51,40

(AGI): ácidos graxos insaturado; (AGS): ácidos graxos saturado.

De acordo com Subroto et al. (2013), devido as questões de arranjo espacial, os AGS apresentam a tendência de serem esterificados nas posições externas do triacilglicerol. Em todos os experimentos realizados ocorreu um aumento de no mínimo 24% de AGI na posição sn-2, sendo este o objetivo principal deste trabalho, ou seja, produzir gorduras com características diferentes da gordura original. Quando se compara os tratamentos com o mesmo tempo, porém com percentuais de catalisador diferentes percebe-se que em todos esta mudança proporcionou um aumento de no mínimo 5% nos AGI na posição sn-2, conferindo para estes lipídios propriedades desejáveis.

Quando comparados os experimentos que fizeram uso de mesma proporção de catalisador e tempos diferentes, percebe-se que para 15 e 30 min os AGI presentes na posição sn-2, para a menor proporção de ureia, apresentaram uma diferença de aproximadamente 2%,

porém para a maior proporção de ureia quase não houve diferença. Os experimentos nº 5 e nº 6 foram os que incorporaram o maior percentual de AGI na posição sn-2. Quando comparado aos experimentos nº 3 e nº 4, observa-se que utilizando 1% de catalisador conseguiu-se reduzir o tempo da reação para 15 min e com maior percentual de AGI na posição sn-2.

6 CONCLUSÃO

O óleo de arroz e banha suína apresentaram teores de AGL de 0,27 e 0,28 %ácido oleico, de IP de 5,40 e 5,78 mEq/kg, de IS de 198 e 185 mg_{KOH}/g e de II de 99 e 71 gI_2/g, respectivamente. O perfil de ácidos graxos de cada matéria prima estava de acordo com o encontrado na literatura, sendo que o arroz apresentou um %AGI de 76% e a banha suína apresentou um %AGI 64%.

Os ésteres de óleo de arroz foram analisados por FT-IR, onde verificou-se o pico em 1035 que é característico dos ésteres. O perfil de ácidos graxos dos ésteres de óleo de arroz não apresentou diferença significativa, quando comparados com os perfis de ácidos graxos do óleo refinado e dos AGL do óleo de arroz.

Os AGI obtidos por meio de um delineamento composto rotacional (DCCR) foram caracterizados segundo o rendimento da fração não complexada (*%RFNC*), o percentual de aumento de ácidos graxos insaturados (*%AAGI*) e o percentual de redução de ácidos graxos saturados (*%RAGS*). Sendo que, a variável de estudo temperatura afetou positivamente *%RFNC*, assim com o aumento da temperatura ocorreu o aumento do *%RFNC*. A proporção U/AG apresentou um efeito negativo, com a sua diminuição ocorreu o aumento do *%RFNC*, ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). A partir da análise da variância foi obtido um modelo estatístico preditivo para *%RFNC*. Para as respostas *%AAGI* e *%RAGS*, a temperatura apresentou efeito negativo, ou seja, com a diminuição da temperatura ocorreu o aumento do *%AAGI* e *%RAGS*, e a proporção U/AG apresentou efeito positivo, com isso o aumento da proporção U/AG aumentou os valores de *%AAGI* e *%RAGS*. O ponto de otimização do DCCR foi a temperatura de 0 °C (nível +1,414) e a relação U/AG de 5/1 (nível 0), pois se obteve %AGI superiores a 90% e o maior *%RFNC* de 43%.

Os lipídios estruturados mantiveram o %AGL e IP dentro do recomendado pela legislação. O %AGL foi reduzido com o aumento do percentual de catalizador nos experimentos. Para IP, IA e Totox, a variação do percentual de catalisador e a variação do tempo modificaram os estes índices, porém os valores de II e IS não modificaram indicando que não teve alteração no perfil lipídico. Os tratamentos nº 4, nº 5 e nº 6 apresentaram menos do que 32% de conteúdo de gordura sólida à 10°C, sendo então produtos com boa espalhabilidade. Para o RMN, a banha suína na posição sn-2 apresentou 81% de %AGS, e nos tratamentos nº 1, nº 2 e nº 3 o %AGS foram de 56,78%, 54,87%, 54,08%, respectivamente. Para os tratamentos nº 4, nº 5 e nº 6 foram de 50,45%, 50,07%, 48,59%, respectivamente, indicando que o tempo e o percentual de catalizador influenciaram na modificação dos lipídios. O tratamento nº 6 (1%

de catalisador e temperatura de 60ºC) foi escolhido como o melhor devido a maior incorporação de AGI na posição sn-2, conferindo propriedades desejáveis para a nova gordura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOCS (American Oil Chemists Society). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists' Society**, 7th ed. Urbana, IL: AOCS Press, 2017.

AOCS (American Oil Chemists Society). **Official and Tentative Methods of American Oil Chemists'Society**, 5rd ed. Champaign: AOCS Press ,2002.

ANGELIS, R. B. Novos conceitos em nutrição. Reflexão a respeito do elo dieta saúde. **Arquivo de Gastroenterologia**, v. 38, n. 4, p. 269-271, 2001.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 5. ed. rev, Viçosa: Editora UFV, 2011. 601p.

BORGES, J. T. S.; ASCHERI, J. L. R.; ASCHERI, D. R.; NASCIMENTO, R. E.; FREITAS, A. S. Propriedades de cozimento e caracterização físico química de macarrão pré-cozido à base de farinha integral de quinoa (*Chenopodium quinoa*, willd) e de farinha de arroz (*Oryza sativa*, L) polido por extrusão termoplástica. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 21, n. 2, 2003.

BOX, G. E. P., HUNTER, J. S., HUNTER, W. G. **Statistics for Experiments: Design, Innovation, and Discovery**, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2005.

BRASIL. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de set. 1999. 33p.

CARVALHO, P. O.; CAMPOS, P. R. B.; NOFFS, M. D.; OLIVEIRA, J. G.; SHIMIZU, M. T.; SILVA, D. M. Aplicação de lipases microbianas na obtenção de concentrados de ácidos graxos poliinsaturados. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 75-80, 2003.

CHIU, M. C.; GIOIELLI, L. A.; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. II- pontos de amolecimento e fusão. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 238-243, 2008.

CLARO, R.; SILVA, D.; GIOIELLI, A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, 2006.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Proposed draft amendments to the standard for named vegetables oils. Codex Alimentarius Commission**, Londres, 2005. 12p.

DASGUPTA, A.; BANERJEE, P.; MALIK, S. Use of microwave irradiation for rapid transesterification of lipids and accelerated synthesis of fatty acyl pyrrolidides for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: study of fatty acid profiles of olive oil, evening primrose oil, fish oils and phospholipids from mango pulp. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 62, n. 3, p. 281-291, 1992.

D'AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blenda dos óleos de tungue e de soja**. 2011. 113 f Dissertação (Mestrado em Química tecnológica e Ambiental) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2011.

GIOIELLI, L. Interesterificação de óleos e gorduras. **Revista Engenharia de Alimentos**, v. 4, n. 21, p. 22-24, 1998.

GIOLLITO, I. M. Fundamentos de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. **Giz Editorial,** 2004. 98 p.

GUILLÉN, M D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

HUANG, J; SATHIVEL, S. Thermal and rheological properties and the effects of temperature on the viscosity and oxidation rate of unpurified salmon oil. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 2, p. 105-111, 2008.

KHATOON, S; REDDY, S. R. Y. Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 11, p. 786-791, 2005.

KHURY, A. I.; CORNELL, J. A. **Response Surfaces**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 510p.

LAWSON, H. **Food Oils and Fats**. New York: Chapman and Hall, 1995, p.12.

LEE, K. T.; AKOH, C. C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 4, p. 495-499, 1998.

LIU, S.; ZHANG, C.; HONG, P.; JI, H. Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) of tuna oil by urea complexation: optimization of process parameters. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 203-209, 2006.

LIST, G. R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v. 58, n. 1, p. 23-31, 2004.

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. **Anc**illary studies 47 on transesterification of beef tallow. **Society**, v. 5885, n. 98, p. 3768-3771, 1998

MANRAL, M.; PANDEY, M. C.; JAYATHILAKAN, K.; RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A. S. Effect of fish (*Catla catla*) fring on the quality characteristics of sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 106, p. 634-639, 2008.

MARIN, E. P. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2013.

MARTINEZ, I., STANDAL, I. B., AXELSON, D. E., FINSTAD, B., & AURSAND, M. Identification of the farm origin of salmon by fatty acid and HR 13C NMR profiling. **Food Chemistry**, v. 116, p. 766-773, 2009.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M., Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde**. Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 3, n. 2, p. 14, 2006.

NAGENDRA, P. M. N.; KHATOKAR, S. M. Health benefits of rice bran - a review. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v. 01, n. 03, p. 1-7, 2011.

NO, S. D; ZHAO, T. T; KIM, Y; YOON, M; LEE, J; KIM, I. Preparation of highly purified pinolenic acid from pine nut oil using a combination of enzymatic esterification and urea complexation. **Food Chemistry**, v. 170, p. 386-393, 2015.

NYSTRÖM, L.; ACHRENIUS, T.; LAMPI, A. M.; MOREAU, R. A.; PIIRONEN, V. A comparison of the antioxidant properties of steryl ferulates with tocopherol at high temperatures. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 947-954, 2006.

OLIVEIRA, P. D.; RODRIGUES, M. C. A.; BEZERRA. V. C.; SILVA. H. M. L. Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil. **Food Chemistry**, v. 215, p. 369-376, 2017.

OSBORN, H. T.; AKOH, C. C. Structured lipids – novel fats with medical, nutraceutical, and food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 3, p. 93-103, 2002.

PAIM, R.M. **Concentrados de Ácidos graxos insaturados obtidos a partir de óleo de carpa (Cyprinus carpio) utilizando o método da complexação com ureia**. 2012. 65 f Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

PEREDA, J. A. O. **Tecnologia de Alimentos: Componentes dos Alimentos e Processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. (v. 1). 294p.

PAUCAR-MENACHO, L. M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, L. A. G. Refino do óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do ɣ-orizanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 27, p. 45-53, 2007.

RACT, J. N. R; GIOIELLI, L. A. Lipídios modificados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads. **Quimica Nova**, v. 31, n. 8, p. 1960-1965, 2008.

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.

RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A.; ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 226-233, 2003.

ROZENDAAI, A.; MACRAE, A. R. Interesterification of oils and fats. **Lipid Technologies and Applications**, p. 223, 1997.

SALIMON, J.; ABDULLAH, B. M.; SALIH, N. Selectively increasing of polyunsaturated (18:2) and monounsaturated (18:1) fatty acids in jatropha curcas seed oil by cristallization using D-optimal design. **Chemistry Central Journal**, v. 6, n. 1, p. 65, 2012.

SANTESTEVAN, V. A. **Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo de arroz**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

SCOTT, R. P. W. **Principles and Practice of Chromatography.** USA: Chrom–Ed Book Series, Book 1, Library for Science, 2003.

SETYAWARDHANI, D. W. I. A.; SULISTYO, H. Separating poly-unsaturated fatty acids from vegetable oil using urea complexation : the crystallisation temperature effects. **Journal of Engineering Science and Technology**, p. 41–49, 2015.

SILVA, R. C. DA; GIOIELLI, L. A. Lipídios estruturados: Alternativa para a produção de sucedâneos da gordura do leite humano. **Quimica Nova**, v. 32, n. 5, p. 1253-1261, 2009.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n.3, 2007.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, U. N. Omega-3 fatty acid concentrates: nutritional aspects and production Technologies. **Trends in Food Science & Technology**, v.9, p.230-240, 1998.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil : **Transesterification process optimization and fuel characterization**. v. 49, p. 1248–1257, 2008.

SMITH B.C. **Fourier transform infrared spectroscopy**. 2 ed. New York: CRC Press, 1996. 202p.

SOCCOL, M. C. H. Effects of modified atmosphere and vacuum on the shelf life of tilapia (Oreochromis niloticus) fillets**. Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 1, p. 7-15, 2005.

SOON, N. G. Analysis of positional distribution of fatty acids in palm oil by ^{13}C NMR spectroscopy. **Lipids**, v. 11, p. 778-782, 1985

SPOSITO, A. C.; CARAMELLI, B.; FONSECA, F. A. H.; BERTOLAMI. M. C. IV diretriz brasileira sobre dislipidemias e prevenção da aterosclerose. departamento de aterosclerose da sociedade brasileira de cardiologia. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, 2007.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** Ed. John Wiley &

Sons Ltd, 2004.

SUAREZ, P. A. Z. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUBROTO, E.; INDIARTO, R.; HIDAYAT, C. The effect of substrat ratio fish oil and milk fat on synthesis of structured lipid by enzimatic transesterification. **International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology**, v. 3, n. 2, 2013.

TERIGAR, B. G.; BALASUBRAMANIAN, S.; SABLIOV, C. M.; LIMA, M.; BOLDOR, D. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory - to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 208-217, 2011.

UNGARO, M. R. G.; TOLEDO, N. M. P.; TEIXEIRA, J. P. F.; SUASSUNA FILHO, J. Determinação do teor de óleo em sementes de girassol pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet, **Bragantia,** Campinas, v. 51, n. 1, p. 1-5, 1992.

VAN BEELEN, V. A.; SPENKELINK, B.; MOOIBROEK, H.; SIJTSMA, L.; BOSCH, D.; RIETJENS, I. M.; ALINK, G. M. An n-3 PUFA-rich microalgal oil diet protects to a similar extent as a fish oil-rich diet against AOM-induced colonic aberrant crypt foci in F344 rats. **Food Chemistry Toxicology**, v. 47, p. 316-20, 2009.

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

VIEIRA, A. C. P.; CORNÉLIO, A. R.; SALGADO, J. M. Alimentos funcionais: aspectos relevantes para o consumidor. **Jus Navigand, Teresina, ano**, v. 10, 2006.

VONGSVIVUT, J.; HERAUD, P.; ZHANG, W.; KRALOVEC, J. A.; MCNAUGHTON, D.; BARROW C. J. Quantitative determination of fatty acid compositions in micro–encapsulated fish–oil supplements using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Food Chemistry** 135 (2012) 603–609.

WANASUNDARA, U.N.; SHAHIDI, F. Concentration of omega 3-polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions. **Food Chemistry**, v. 65, p. 41-49, 1999.