



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

WINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE REFINO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E  
PRODUÇÃO DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS

MAYKE OCHNER CASATI

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO  
(orientador)

Rio Grande,  
Fevereiro de 2020



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

WINTERIZAÇÃO NO PROCESSO DE REFINO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E  
PRODUÇÃO DE LIPÍDIOS ESTRUTURADOS

MAYKE OCHNER CASATI  
Engenheiro de Alimentos

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

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto  
(orientador)

Rio Grande,  
Fevereiro de 2020

## Ficha Catalográfica

C336w Casati, Mayke Ochner.

Winterização no processo de refino de óleo de farelo de arroz e produção de lipídios estruturados / Mayke Ochner Casati. – 2020. 63 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2020.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

1. Fracionamento 2. Beneficiamento 3. Ácidos Graxos  
4. Interesterificação 5. Refino I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida  
II. Título.

CDU 664.3:665.12

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

## APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Mayke Ochner Casati e aprovada em 13 de março de 2020, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG



---

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr. - FURG



---

Prof. Dr. Marcilio Machado Moraes - UNIPAMPA



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer meus pais, que desde o início, me incentivaram a seguir meus estudos, dando o melhor deles para que eu tivesse todo o suporte financeiro e emocional necessário para chegar até aqui. Vocês sempre foram meu alicerce, me mantendo firme rumo aos meus objetivos, serei eternamente grato.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto, por todo o conhecimento transmitido. Homem de muitas palavras, de muitas histórias e muitas lições. Agradeço a confiança no meu trabalho e espero ter lhe deixado orgulhoso com esta dissertação que tanto lutamos para conseguir finalizar.

A Jenifer Engelmann, não tenho palavras pra agradecer todo o suporte. Você esteve comigo desde o início, me ensinando o que eu deveria saber, me auxiliando em tudo que eu fazia, e quando não sabia, sentava e pesquisava junto comigo a melhor forma de fazer as coisas. Obrigado pela paciência, pelos ótimos momentos que passamos e pela grande amizade que construímos com tudo isso.

As minhas queridas Bruna e Ana Luiza, amigas de ingresso no mestrado em 2018, que sempre estiveram ao meu lado, mesmo que quando não convivíamos vocês me julgassem pela quantidade de amendoim comido em 4 períodos de FT. Criamos um laço de afeto que faz com que pareça que nos conhecemos desde a infância. Obrigado por todo o suporte e conselhos que me deram, tanto dentro quanto fora da universidade, que me fizeram uma pessoa mais forte, e junto ao Pedro, Xicão e a Nathi formamos nosso “bonde”.

A duas pessoas incríveis que Rio Grande me proporcionou conhecer, Douglas e Dionata, vocês estiveram comigo me apoiando a cada passo dado pra eu chegar onde estou agora. Jamais esquecerei todo o aprendizado que conviver com vocês me proporcionou. Vocês fizeram com que eu me tornasse uma pessoa melhor. E também a velhos amigos de longa data que me acompanham desde os tempos de graduação, Bruno, Nathi, Babi, Helena. Cada um de vocês me faz querer ser melhor a cada dia.

Aos meus amigos do Paraná, que sempre me motivaram a seguir lutando pelos meus ideais, que sempre acreditaram no meu potencial e que me davam um “gás” a cada visita que eu fazia. Dani, Tata, Mari, Ana, Tami, Mih e Ana Paula, vocês são pessoas incríveis e merecem todas as coisas boas que o mundo lhes pode proporcionar. Espero ter vocês sempre comigo.

A FURG, agradeço toda a infraestrutura e os investimentos que a universidade faz mesmo em tempos de crises educacionais e políticas, onde a universidade deixa de ser vista como lecionadora e formadora de seres pensantes e passa a ser reconhecida como um lugar de

“balbúrdia”. Enquanto existir pessoas abertas a receberem conhecimento, a universidade resistirá.

A banca, obrigado por lerem o trabalho enquanto poderiam estar aproveitando o verão, cada consideração dada será muito bem vinda de forma a melhorar o trabalho.

Agradeço por fim a CAPES pelo financiamento da bolsa para a realização deste trabalho no decorrer dos dois anos.

## RESUMO

Alimento base na dieta mundial, o arroz é considerado um alimento fonte de energia devido a sua composição que abrange desde altos níveis de carboidratos até teores de proteína, lipídios, vitaminas e minerais. Durante o beneficiamento, tem-se como subproduto o farelo de arroz, rico em proteínas e lipídios e matéria prima para a obtenção de óleo de farelo de arroz. Após extraído, o óleo de farelo de arroz demanda de etapas de refino para a remoção de compostos indesejáveis, sendo essas as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e winterização. A winterização é uma etapa do refino que tem por finalidade tornar o óleo mais valorizado comercialmente, onde se tem a separação dos compostos presentes no óleo por diferentes pontos de fusão. Os principais fatores que influenciam neste processo são tempo, temperatura, taxa de resfriamento e agitação, possibilitando assim a remoção de compostos que atribuem ao óleo a turbidez. Este trabalho teve como objetivo principal, o estudo do processo de winterização de óleo de farelo de arroz para a obtenção das frações oleína e estearina, e sua posterior aplicação na obtenção de lipídios estruturados. O óleo de farelo de arroz degomado utilizado para a realização deste trabalho foi cedido por uma empresa de extração de óleos vegetais da cidade de Pelotas-RS. O refino químico foi realizado através das etapas de neutralização e branqueamento. A winterização foi realizada através de um tratamento por via seca, e um tratamento por via solvente a fim de serem obtidas as frações oleína e estearina do óleo. O lipídio estruturado 1 foi obtido a partir da fração estearina e da fração oleína na proporção de 70:30 respectivamente. O lipídio estruturado 2 foi obtido pela mistura de banha suína e oleína na mesma proporção do anterior. O óleo de farelo de arroz branqueado, as frações oleína e estearina (obtidas via seca e via solvente) e os lipídios estruturados foram caracterizados por análises físico-químicas e térmicas. Também foram realizadas as análises de ressonância magnética nuclear para a determinação dos ácidos graxos (AG) presentes nas posições do glicerol. Todas as frações de oleína e estearina, bem como o óleo branqueado e os lipídios estruturados apresentaram valores de acidez (ácido graxos livres – AGL), índice de peróxido (IP) e Totox de acordo com os valores estabelecidos pela legislação. Os valores do índice de iodo (II) e do índice de saponificação (IS) também foram semelhantes aos valores presentes na literatura. Os II da banha suína e do lipídio estruturado obtido da mistura de banha suína e oleína apresentaram valores inferiores devido a grande quantidade de ácido graxos saturados (AGS) presentes em sua composição. Quanto aos perfis de AG, pode-se determinar que o processo de winterização via seca resultou numa melhor separação dos AG por apresentar uma fração estearina com maiores quantidade de AGS. Os lipídios estruturados obtidos apresentaram características distintas no conteúdo de gordura sólida (CGS), onde cada lipídio foi destinado para a aplicação em processos distintos. O lipídio estruturado 1 foi considerado mais adequado para a produção de condimentos por apresentar um CGS inferior a 10% em temperatura ambiente, enquanto o lipídio estruturado 2 apresentou um CGS de aproximadamente 22% à temperatura ambiente, sendo ideal para processos de panificação. Quanto a estabilidade térmica de ambos os lipídios, estes apresentaram uma curva de máxima degradação próximo de 450°C. O lipídio estruturado 1 apresentou um aumento na quantidade de AGS na posição sn-1,3 de 37% para 41%, e uma redução de 63% para 58% de ácidos graxos insaturados (AGI). Na posição sn-2, o lipídio estruturado 1 não apresentou diferença, enquanto o lipídio estruturado 2 apresentou maiores diferenças nessa posição, reduzindo 30% de AGS e aumentando 80% de AGI em relação a banha suína.

Palavras-Chave: Fracionamento. Beneficiamento. Ácidos graxos. Interesterificação. Refino.



## ABSTRACT

### Winterization in the refinement process of rice bran oil and production of structured lipids

Food-based on the world diet, rice is considered an energy source food due to its composition ranging from high carbohydrate levels beyond protein, lipid, vitamin and mineral contents. During processing, rice bran is obtained, rich in protein and lipids and raw material for obtaining rice bran oil. After extracted, the rice bran oil requires refinement steps for the removal of undesirable compounds, these being the steps of degumming, neutralization, bleaching and winterization. Winterization is a step of refinement that aims to make oil more commercially valued, where the compounds present in the oil are separated by different melting points. The important factors of this process are time, temperature and agitation, thus enabling the removal of compounds that attribute to the oil the turbidity. The main of this work was the study of the winterization process of rice bran oil to obtain olein and stearin fractions, and its subsequent application in the obtainment of structured lipids. The oil rice bran used to carry out this work was provided by a vegetable oil extraction company in the city of Pelotas-RS. Chemical refinement was performed through the neutralization and bleaching steps. Winterization was performed through a dry treatment, and a solvent treatment in order to obtain the olein and stearin fractions of the oil. Structured lipid 1 was obtained from the stearin fraction and olein fraction in the proportion of 70:30, respectively. The structured lipid 2 was obtained by mixing swine lard, and olein in the same proportion as the previous one. Bleached rice bran oil, olein fraction and stearin fraction by dry treatment and solvent pathway, and structured lipids were characterized by physicochemical and thermal analyses. Nuclear magnetic resonance analysis was also performed to determine the free fatty (FA) present in the positions of the glycerol. All olein and stearin fractions, such as bleached oil and structured lipids, presented acidity (FFA), peroxide value (PV) and Totox values according to the values established by the legislation. Iodine value (IV) and saponification value (SV) were also similar to the values present in the literature. The IV of the swine lard and structured lipid obtained from the mixture of swine and olein lard presented lower values due to the higher amount of SFA present in its composition. Regarding the FA profile, it can be determined that the dry winterization process performed a better separation of FA by presenting a stearin fraction with a higher amount of saturated fatty acids (SFA). The structured lipids obtained presented distinct characteristics in solid fat content (SFC), where each lipid was considered suitable for the application of different processes. Structured lipid 1 was considered more suitable for the condiments production because it presented SFC of lower than 10% at room temperature, while structured lipid 2 presented SFC of approximately 22% at room temperature, being suitable for bakery processes. Regarding the thermal stability of both lipids, they presented a maximum degradation curve close to 450°C. Structured lipid 1 showed an increase in the amount of SFA in the sn-1.3 position from 37% to 41% and a reduction from 63% to 58% of unsaturated fatty acids (UFA). In position sn-2, structured lipid 1 showed no difference, while structured lipid 2 showed greater differences in this position, reducing 30% of SFA and increasing 80% of UFA in relation to swine lard.

Keywords: Fractionation. Processing. Fatty acids. Interesterification. Refinement.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Fluxograma das etapas de winterização via seca e via solvente. ....	30
<b>Figura 2</b> - Reação de interesterificação química para obtenção do lipídio estruturado. ....	32
<b>Figura 3</b> - Óleo de farelo de arroz branqueado.....	35
<b>Figura 4</b> - Frações estearina e oleína. ....	35
<b>Figura 5</b> - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da banha suína, óleo branqueado e frações oleína e estearina (via seca e via solvente). ....	40
<b>Figura 6</b> - Conteúdo de gordura sólida (CGS) do óleo de farelo de arroz branqueado, frações estearina e oleína via seca e via solvente e banha suína. ....	41
<b>Figura 7</b> - Análise Termogravimétrica (TGA) das amostras de banha suína, óleo branqueado, oleína e estearina via seca e via solvente. ....	42
<b>Figura 8</b> - Curva DTG do óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina via seca e via solvente e banha suína. ....	43
<b>Figura 9</b> - Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da banha suína. ....	44
<b>Figura 10</b> - Espectros aproximados da banha suína (a) e do óleo de farelo de arroz branqueado (b). ....	45
<b>Figura 11</b> - Espectros aproximado da oleína (a) e da estearina (b) via seca. ....	45
<b>Figura 12</b> - Espectros aproximado da oleína (a) e da estearina (b) via solvente. ....	45
<b>Figura 13</b> - Lipídios estruturados 1 e 2.....	47
<b>Figura 14</b> - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos lipídios estruturados. ....	50
<b>Figura 15</b> - Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) dos lipídios estruturados. ....	51
<b>Figura 16</b> - Análise Termogravimétrica (TGA) dos lipídios estruturados.....	52
<b>Figura 17</b> - Curva DTG dos lipídios estruturados. ....	53
<b>Figura 18</b> - Espectros aproximado do lipídio estruturado 1 (a) e do lipídio estruturado 2 (b) 53	



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição percentual do arroz integral e arroz branco polido.....	21
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros da winterização via solvente de óleo de farelo de arroz.....	30
Tabela 3 - Parâmetros da winterização via seca de óleo de farelo de arroz.....	31
<b>Tabela 4</b> - Proporções de oleína e estearina para produção de lipídios estruturados.....	31
<b>Tabela 5</b> - Caracterização físico-química do óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina obtidas por via seca e via solvente, e banha suína (%)......	37
<b>Tabela 6</b> - Perfil de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz branqueado, fração oleína e estearina obtidas por via seca e via solvente e banha suína (%)......	39
<b>Tabela 7</b> - Porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 da banha suína, óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina via seca e via solvente.....	46
<b>Tabela 8</b> - Caracterização físico-química dos lipídios estruturados .....	48
<b>Tabela 9</b> - Perfil de ácidos graxos dos lipídios estruturados. ....	49
<b>Tabela 10</b> - Porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 dos lipídios estruturados .....	54



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Aplicações de frações oleína e estearina.....	26
---	----



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>21</b>
3.1 ARROZ.....	21
3.2 BENEFICIAMENTO DE ARROZ.....	22
3.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ .....	22
3.4 REFINO DE ÓLEO DE ARROZ .....	23
<b>3.4.1 Winterização.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.2 Lipídios Estruturados .....</b>	<b>26</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	29
4.2 METODOLOGIA .....	29
<b>4.2.1 Metodologia Experimental.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.2 Metodologia Analítica .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.3 Metodologia Estatística .....</b>	<b>33</b>
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>35</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	36
5.2 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.....	38
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	40
5.4 CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (CGS) .....	41
5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	42
5.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....	43
5.7 LIPÍDIOS ESTRUTURADOS .....	47
<b>5.7.1 Caracterização físico-química dos lipídios estruturados .....</b>	<b>48</b>
<b>5.7.2 Perfil de ácidos graxos .....</b>	<b>48</b>
<b>5.7.3 Análises térmicas.....</b>	<b>50</b>
<b>5.7.4 RMN .....</b>	<b>53</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Alimento base na mesa de grande parte da população mundial, o arroz é o terceiro cereal mais produzido no mundo, perdendo apenas para o milho e o trigo (STATISTA, 2019). Em âmbito nacional, a região sul é responsável pela maior parte da produção, onde na safra 2017 de um total de 12,4 milhões de toneladas produzidas, 10 milhões de toneladas foram produzidas na região sul do país. O Rio Grande do Sul é o maior produtor do Brasil, onde no mesmo ano atingiu a marca de 8,7 milhões de toneladas produzidas, equivalente a aproximadamente 70% da produção nacional (EMBRAPA, 2018).

No processamento do arroz, a camada externa denominada de farelo que constitui de 5 a 8% da massa total do grão é um subproduto que se torna matéria prima para a obtenção de novos produtos. Usualmente, o farelo é utilizado para extração de óleo ou destinado também as indústrias de fertilizantes e de ração animal (SOARES et al., 2018). Quando utilizado para a obtenção de óleo, este demanda de um refino a fim de remover compostos que podem atribuir ao óleo coloração, sabor e odor indesejáveis, além de acelerarem o processo de degradação (PRASAD, 2006). As etapas de refino são degomagem, neutralização, branqueamento, desodorização e winterização (ENGELMANN et al., 2017; PRASAD, 2006).

A winterização se baseia na separação dos triacilgliceróis pelo seu ponto de fusão, utilizando taxas de resfriamento para a cristalização da fração estearina constituída de lipídios com alto ponto de fusão, e da fração oleína formada de lipídios com baixo ponto de fusão (SOARES, 2010). Esse processo, também conhecido como fracionamento é utilizado para a concentração de ácidos graxos insaturados em óleos, removendo os saturados que são cristalizados (INSUMOS, 2015).

As propriedades físico-químicas e funcionais dos lipídios se dão pelo tipo de ácido graxo complexado ao glicerol e em qual carbono ocorre essa complexação (XIE; HU, 2016). Óleos apresentam em sua estrutura ácidos graxos insaturados, atribuindo assim a eles pontos de fusão baixo, o que acaba reduzindo a aplicabilidade industrial por se apresentar líquido a temperatura ambiente (RAMALHO; SUAREZ, 2013). Devido a isso, pesquisadores desenvolveram formas de modificações de lipídios a fim de alterar propriedades físicas, químicas e nutricionais. Algumas formas de modificação de lipídios são por hidrogenação, interesterificação e fracionamento (INSUMOS, 2015).

O processo de interesterificação química aplicada para obtenção de lipídios estruturados visa o rearranjo dos ácidos graxos na cadeia do glicerol de forma aleatória, possibilitando assim alterações das propriedades físico-químicas e térmicas do lipídio,

aumentando a utilização destes em diferentes processos industriais (ENGELMANN et al., 2018).

O Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) vem desde 1997 desenvolvendo estudos nessa linha de pesquisa, como estudo das condições de refino do óleo de farelo de arroz e na etapa de winterização (CUNHA; CREXI; PINTO, 2009; STRIEDER et al., 2017), bem como modificações de lipídios (ENGELMANN et al., 2018). Sendo assim, este trabalho representa uma continuidade dos estudos que já vem sendo realizados no LTI.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo da obtenção das frações oleína e estearina do óleo de farelo de arroz mediante processo de winterização via seca e via solvente, e utilizar as frações obtidas nas melhores condições para a obtenção de lipídios estruturados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar as operações de neutralização e branqueamento do óleo de farelo de arroz degomado;
- Realizar a winterização do óleo de farelo de arroz via seca e via solvente, obtendo as frações oleína e estearina, e separar estas frações por centrifugação refrigerada;
- Produzir lipídios estruturados por meio da interesterificação química entre as frações estearina e oleína obtidas do óleo de farelo de arroz na melhor condição de winterização;
- Produzir lipídio estruturado por meio da interesterificação química entre a fração oleína e banha suína;
- Caracterizar o óleo branqueado, as frações estearina e oleína, e os lipídios estruturados quanto à análises físico-químicas (massa específica, índice de iodo, saponificação, acidez, peróxidos, perfil de ácidos graxos e p-anisidina), térmicas (DSC, TGA e CGS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ARROZ

O arroz é uma gramínea do gênero *Oryza* que possui sete espécies (*barthii*, *glaberrima*, *latifolia*, *longistaminata*, *punctata*, *rufipogon* e *sativa*) (USDA, 2019). Atualmente, o arroz é o terceiro grão mais produzido mundialmente, perdendo apenas para o milho e o trigo (STATISTA, 2019).

Com uma área plantada de aproximadamente 1,8 milhões de hectares, em 2018 a produção nacional de arroz bateu a marca de 11,7 milhões de toneladas de acordo com os dados publicados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), fechando em uma redução de 5,7% com relação à safra de 2017 (ABISOLO, 2018; EMBRAPA, 2018; IBGE, 2019).

Mundialmente, o arroz é considerado alimento básico na dieta de mais de 50% da população global, tendo ainda mais enfoque aos países asiáticos e africanos (MARASENI et al., 2018). Quanto ao consumo, grande parte da produção se destina ao consumo dos grãos, sendo uma pequena parcela empregada como ingrediente para a obtenção de outros produtos (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

Devido a sua composição rica em carboidratos (Tabela 1), o arroz é considerado um alimento fonte de energia, apresentando também teores de proteínas, lipídios, vitaminas e minerais (ENGELMANN et al., 2017; WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

**Tabela 1** - Composição percentual do arroz integral e arroz branco polido.

Composto	Arroz integral	Arroz branco polido
Amido total	74,12	87,58
Fibra total	11,76	2,87
Proteína	10,46	8,94
Lipídios	2,52	0,36
Cinzas	1,15	0,30

Fonte: Adaptado de Walter, Marchezan e Avila (2008)

Os principais constituintes do arroz são os carboidratos, onde o amido corresponde a aproximadamente 90% em base seca do arroz polido. O farelo apresenta outra gama de composto, dentro eles, principalmente a fibra e os teores de lipídios. O teor lipídico do arroz

pode variar conforme suas características genotípicas, e a composição de ácidos graxos correspondentes a aproximadamente 95% dos ácidos graxos presentes na fração lipídica do arroz são os ácidos palmíticos (16:0), oleico (18:1) e linoleico (18:2) (MANO et al., 1999; WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

Estruturalmente, o arroz é composto pela casca, farelo e endosperma. A casca do arroz corresponde a aproximadamente 20% do peso do grão e após a sua remoção, obtém-se o arroz integral. O farelo de arroz pode variar entre 8,5 a 14,8% do peso do arroz integral, e no beneficiamento, o farelo é removido para a obtenção do arroz branco polido (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

### 3.2 BENEFICIAMENTO DE ARROZ

Após a colheita, o arroz segue para a indústria, onde inicialmente passa por um processo de limpeza para a retirada de galhos, folhas e terra. Após, sua umidade é determinada para saber da necessidade de passar por um processo de secagem antes de ser armazenado. Após seco, o arroz é geralmente armazenado em silos de forma a melhorar as características de cocção, sendo processado apenas depois de um tempo de armazenamento (EIFERT; ELIAS; FRANCO, 2019).

No beneficiamento, inicialmente ocorre a retirada da casca por dois rolos de borracha que giram em sentidos opostos causando uma torção no grão, separando-o da casca. Em seguida, a casca é removida por um sistema pneumático, restando apenas o grão com as camadas de revestimento (EIFERT, 2006). Na brunição ocorre a retirada das camadas externas do arroz (pericarpo, tegumento, camada de aleurona e germe) que dão origem ao farelo de arroz (PAUCAR-MENACHO et al., 2008). Após a separação do grão de arroz branco polido e do farelo de arroz, os grãos seguem para a classificação onde são separados para a comercialização (EIFERT, 2006).

### 3.3 EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

Como um dos subprodutos obtidos no beneficiamento do arroz, o farelo de arroz apresenta características favoráveis para a obtenção de outros produtos, como o alto teor lipídico nesse material, podendo atingir valores de aproximadamente 20% em massa seca, sendo assim uma ótima matéria prima para a obtenção de óleo (KAMIMURA; ARACAIVA; RODRIGUES, 2017).

O processo de extração pode ocorrer de duas formas, por prensagem mecânica e por solvente. No processo de prensagem mecânica, industrialmente são usadas prensas contínuas estilo rosca sem fim obtendo uma pasta, que posteriormente passa em filtros prensas para a obtenção do óleo, resultando também na torta de prensagem, onde na maioria das vezes é submetida a um processo de extração via solvente devido a quantidade de óleo que ainda fica retido na torta. O processo de extração via solvente consiste na passagem do solvente orgânico (usualmente empregando o hexano) para o arraste do óleo. Após a mistura óleo+solvente ser obtida, é realizada a recuperação do solvente via evaporação, resultando assim no óleo bruto (RAMALHO; SUAREZ, 2013; SOARES et al., 2018).

Devido à grande quantidade de compostos benéficos presentes no óleo de arroz, como os tocoferóis e o  $\gamma$ -orizanol, técnicas alternativas de extração do óleo de farelo de arroz vêm sendo estudadas de forma a não o degradar durante o processo de extração e refino, como geralmente ocorre pelos processos convencionais. O processo de extração por fluido supercrítico é uma alternativa, porém, devido aos altos custos operacionais, industrialmente ainda adota-se as formas convencionais de extração (SOARES et al., 2018).

### 3.4 REFINO DE ÓLEO DE ARROZ

O óleo de arroz, após a extração, apresenta uma diversidade de compostos onde nem todos são desejáveis, sendo assim necessário algumas etapas de refino para removê-los. A remoção dessas impurezas é necessária para tornar o óleo mais puro e adequá-lo aos parâmetros exigidos pela legislação (ENGELMANN et al., 2017; MÉNDEZ; CONCHA, 2018). Essas etapas de refinis são degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (SUSENO et al., 2017).

A presença de elevados teores de ácidos graxos saturados em alguns óleos podem não ser benéficos à saúde, sendo interessante a remoção deles, acrescentando assim às etapas de refino o processo de winterização (SUSENO et al., 2017). A primeira etapa no processo de refino do óleo é a degomagem. Neste processo, visa-se a retirada de fosfolipídios que pode ser realizada por meio ácido ou aquoso (ENGELMANN et al., 2017).

A degomagem ácida consiste na mistura com ácido cítrico ou ácido fosfórico a fim de tornar os fosfolipídios mais hidratáveis, aumentando a eficiência do processo de degomagem (SOUZA et al., 2008). Em contrapartida, o uso desses ácidos não é favorável quando se pretende reaproveitar os fosfolipídios extraídos visto a sua ampla utilidade como emulsificantes. A degomagem aquosa nesses casos, é mais recomendável, mesmo obtendo uma

eficiência do processo menor do que a citada anteriormente pela obtenção dos fosfolipídios puros (ENGELMANN et al., 2017).

Na neutralização, faz-se o uso de solução alcalina para a remoção de ácidos graxos livres a fim de reduzir a acidez do óleo. Nesta operação tem-se a formação de sabões (ENGELMANN et al., 2016). O teor de acidez inicial do óleo é um fator muito importante na decisão da forma como será realizada a neutralização. Em óleos com alto teor de ácidos graxos livres, a formação de sabão com solução alcalina não é desejada, visto que junto a borra de sabão se tem a perda de grande quantidade de óleo retido. Para esses casos, são utilizados sistemas de destilação, conhecidos como método físico de neutralização, removendo os ácidos graxos livres pelo ponto de ebulição, evitando assim a perda de óleo pela borra (ESSID; TRABELSI; FRIKHA, 2006).

A etapa de branqueamento consiste no processo de remoção de compostos primários e secundários de oxidação e pigmentos por meio de adsorção. São utilizados nesta operação adsorventes ativados porosos como carvão ativado, terras ativadas ou sílica sintética. O uso dos adsorventes ativados além de adsorverem os compostos citados anteriormente, também removem traços de metais e resíduos remanescentes das etapas anteriores, como fosfolipídios e sabões, deixando ao final do processo um óleo clarificado, com teor de oxidação muito reduzido. Estudos apontam que para a operação de branqueamento de óleos, misturas de adsorventes (terras ativadas e carvão ativado) apresentaram uma maior eficiência na operação de adsorção, sendo as proporções de carvão ativado utilizadas variando de 5% à 10% da quantidade total de adsorvente utilizado (MONTE et al., 2015).

A operação de desodorização é realizada a fim de remover compostos que atribuem ao óleo odores indesejáveis, sendo esta remoção feita por uma passagem de vapor superaquecido, ocorrendo o arraste desses compostos por evaporação. O processo é realizado sob vácuo para que não ocorra a oxidação devido ao emprego de altas temperaturas (D'ARCE, 2006; MANDARINO; ROESSING, 2001).

### **3.4.1 Winterização**

A etapa de winterização visa a separação dos triacilgliceróis de pontos de fusão mais baixos (oleína), dos triacilgliceróis de pontos de fusão mais alto (estearina) por fracionamento, precipitando a estearina em forma de cristais através de controle dos parâmetros tempo, temperatura e agitação (CUNHA et al., 2002; SILVA et al., 2010). O ponto de fusão do triacilglicerol é dado pelos ácidos graxos complexados ao glicerol. Quanto mais ácidos graxos

insaturados menor o ponto de fusão, enquanto a presença de ácidos graxos saturados resultam em um ponto de fusão mais altos, apresentando-se sólidos à temperatura ambiente (gorduras) (RAMALHO; SUAREZ, 2013).

A operação de winterização é uma etapa opcional utilizada para o aumento da concentração de ácidos graxos insaturados do óleo, apresentando características nutricionais muito mais interessantes (MOGHANJOGHI et al., 2015). Esta operação pode ainda ocorrer de três maneiras: por via seca, via solvente e via detergente (CUNHA; CREXI; PINTO, 2009).

A winterização por via seca ocorre por taxas de resfriamento na presença ou não de agitação. Inicialmente, se tem uma taxa de resfriamento rápida para que ocorra a nucleação seguido então da taxa de resfriamento lenta, para a formação dos cristais, e posterior precipitação (CUNHA et al., 2002).

Para a winterização via solvente, são adicionados solventes orgânicos com o intuito de aumentar a eficiência da separação das frações, sendo o solvente adicionado ao óleo antes do resfriamento, e demandando uma recuperação do solvente que fica diluído na fração oleína ao final do processo (CUNHA; CREXI; PINTO, 2009).

#### 3.4.1.1 Estearina e Oleína

Em um processo de fracionamento, as partes obtidas por diferentes pontos de fusão podem ser chamadas de fração estearina (sólidos) e fração oleína (líquido). A estearina é composta por misturas de triacilgliceróis constituídos de uma maior fração de ácidos graxos saturados, tendo assim ponto de fusão mais elevados quando comparados aos ácidos graxos presentes no triacilglicerol da fração oleína, que são constituídos majoritariamente de ácidos graxos insaturados, que resulta em pontos de fusão mais baixos, apresentando-se na forma líquida (SOARES, 2010).

Podem ser dados diversos destinos a oleína e estearina através dos seus processamentos. Silva et al. (2010) obteve lipídios estruturados a partir de frações oleína e estearina de óleo de palma realizando processo de interesterificação. Trabalhos recentes com frações de oleína e estearina podem ser observados no Quadro 1.

Strieder et al. (2017) ao estudar o refino do óleo de farelo de arroz, caracterizou o óleo quanto a composição de ácidos graxos, determinando que aproximadamente 21% são ácidos graxos saturados e 79% são ácidos graxos insaturados. Desta forma, pode-se presumir que ao final da winterização, haja o rendimento de aproximadamente 80% de oleína e 20% de estearina.

**Quadro 1** - Aplicações de frações oleína e estearina

<b>Autores</b>	<b>Fração</b>	<b>Aplicação</b>
March, Fajardo e Anadón (2017)	Oleína	Adição de blendas de oleína de palma e gordura de caroço de manga para chocolates de revestimento
Ullah, Nadeem e Imran (2017)	Oleína	Adição de oleína de chia para aumento da estabilidade oxidativa em sorvetes
Podchong, Sonwai e Rousseau (2018)	Estearina	Produção de margarina a partir de óleo de arroz e estearina de palma
Prichapan, McClements, Klinkesorn (2017)	Estearina	Adição de estearina de farelo de arroz para melhorar estabilidade de emulsões água/óleo
Buscato et al. (2018)	Estearina	Adição de estearina de coco para retardar efeito <i>fat bloom</i> em chocolate amargo

Devido a composição de ácidos graxos saturados na fração estearina, a sua utilização para consumo não é desejada *in natura*, sendo assim a melhor opção a sua utilização como matéria prima para o desenvolvimento de outros produtos (LEÃO, 2009). A fração oleína, devido à grande quantidade de ácidos graxos insaturados é um produto de alto valor agregado no setor alimentício e farmacêutico (SOARES, 2010).

### 3.4.2 Lipídios Estruturados

O uso de óleos em formulações alimentícias tem uma grande restrição devido ao baixo ponto de fusão. Dessa forma, modificações físicas (fracionamento) ou químicas (interesterificação e hidrogenação) são feitas a fim de torná-los sólidos ou pastosos à temperatura ambiente, ampliando assim a sua aplicação (SILVA; GIOIELLI, 2006).

Os lipídios estruturados são ésteres de ácidos graxos, cuja estrutura foi modificada a fim de alterar as propriedades físicas, químicas e estruturais. São constituídos de triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol, sendo os dois últimos a maior parte dos compostos presentes (ENGELMANN et al., 2018). A modificação ocorre geralmente por

interesterificação, onde se tem a mudança de posição do ácido graxo na molécula do glicerol, ou ainda a inserção de ácidos graxos diferenciados, produzindo assim novos triacilgliceróis (SILVA et al., 2010).

Uma das diferenças desejadas entre os lipídios estruturados e gorduras é a composição dos ácidos graxos. Apesar da complexação de alguns ácidos graxos saturados para a alteração das propriedades físicas como o ponto de fusão, pelo ponto de vista nutricional, seria interessante a obtenção desses produtos com altos teores de ácidos graxos poli-insaturados (ABED et al., 2017).

A operação de interesterificação é uma alternativa a operação de hidrogenação na formação de lipídios modificados sem a produção de gorduras *trans*, que normalmente ocorre no processo de hidrogenação parcial (INSUMOS, 2015). Esse processo utiliza misturas de óleos e gorduras para a formação de lipídios com propriedades físico-químicas diferenciadas, aumentando a aplicação industrial (XIE; HU, 2016).

A interesterificação pode ainda ser classificada em química e enzimática. A interesterificação enzimática apresenta a vantagem de que determinadas enzimas atuam em uma posição específica na molécula do triacilglicerol, obtendo assim um maior controle na molécula a ser formada. A reação química, por outro lado, não tem a mesma especificidade, podendo agir nas três ligações do triacilglicerol, sendo mais vantajosa no aspecto econômico e na facilidade de aplicação em grande escala (ENGELMANN et al., 2018; SILVA et al., 2010). A interesterificação química é geralmente realizada na presença de catalisadores, sendo na maioria das vezes utilizado metóxido de sódio (XIE; HU, 2016).



## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATÉRIA-PRIMA**

Para a elaboração da pesquisa, foi utilizado o óleo de arroz degomado cedido por uma empresa de extração de óleo de arroz da cidade de Pelotas-RS, e a banha suína foi adquirida no comércio local da cidade de Rio Grande-RS.

### **4.2 METODOLOGIA**

Os métodos de refino e análises do óleo de arroz, bem como a obtenção de produtos a partir das frações oleína e estearina estão descritas nos tópicos a seguir.

#### **4.2.1 Metodologia Experimental**

##### **4.2.1.1 Refino do óleo de arroz**

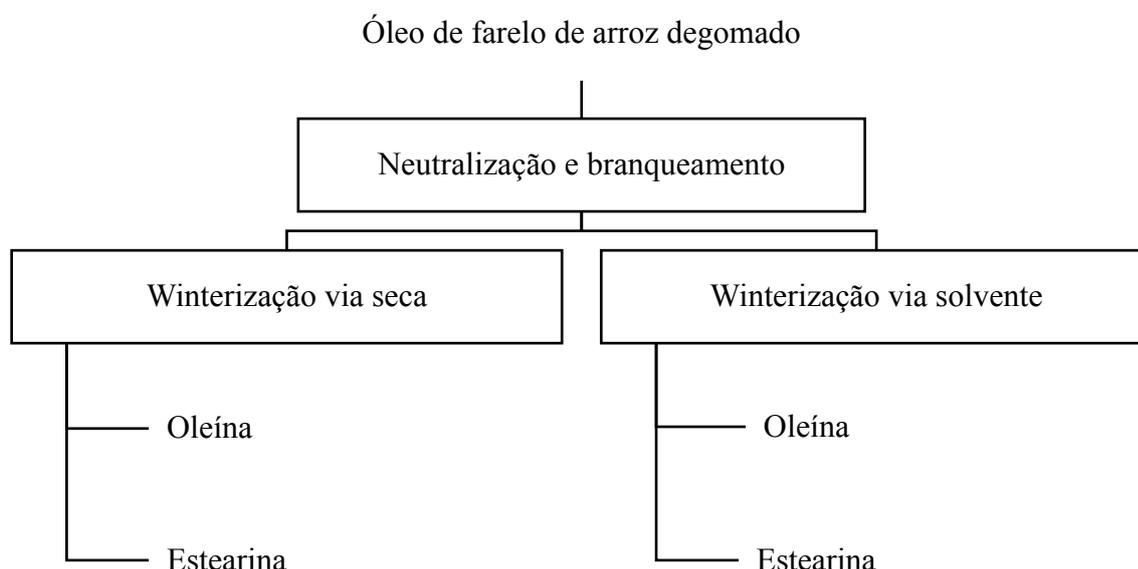
As etapas do refino (neutralização e branqueamento) foram realizadas de acordo com Crexi et al. (2010) e Monte et al. (2015), onde no processo de neutralização, o óleo de farelo de arroz foi aquecido até 40°C e em seguida foi utilizado solução de NaOH 20% m/m na quantidade necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, com acréscimo de 4% da massa para garantir a neutralidade. Após a adição do NaOH, o óleo foi aquecido à 80°C, facilitando assim a separação da borra. O óleo foi então resfriado a 35°C e em seguida, foi centrifugado para separar a borra do óleo. Após a separação, foi realizado a lavagem com água quente até o pH da água de lavagem atingir a neutralidade. Após este processo, o óleo foi submetido a filtração contendo sulfato anidro para a remoção de qualquer resquício de água que tenha permanecido na amostra.

O óleo neutralizado foi então para o processo de branqueamento, onde foi aquecido até 70°C e adicionado 2% m/m de mistura de terra ativada:carvão ativado na proporção 9:1 respectivamente, deixando por 20 min à temperatura constante e rotação de 40 rpm. Após o tempo de processo, o óleo+adsorventes passaram por uma filtração com pré-capa de terra diatomácea, resultando no óleo de farelo de arroz branqueado. As operações de neutralização e de degomagem foram realizadas sob vácuo de 700 mmHg.

#### 4.2.1.2 Winterização

Após a obtenção do óleo branqueado foram realizados os dois tipos de winterização: via seca conforme Strieder et al. (2017) com modificações nas temperaturas e taxas de resfriamento do processo; e via solvente de acordo com Cunha, Crexi e Pinto (2009). Após cada tipo de winterização, as amostras foram separadas em centrífuga refrigerada à temperatura final de cada um dos processos, resultando em 2 frações de estearina e 2 frações de oleína, conforme apresentado no esquema da Figura 1.

**Figura 1** - Fluxograma das etapas de winterização via seca e via solvente.



A winterização via solvente foi realizada em 3 estágios de resfriamento, empregando hexano como solvente na proporção de 40% em relação a massa de óleo a ser winterizada, e chegando a uma temperatura final de  $-5^{\circ}\text{C}$ . Nesse processo, a taxa de resfriamento foi controlada para cada estágio, bem como a agitação empregada. As condições do processo estão dispostas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Parâmetros da winterização via solvente de óleo de farelo de arroz

Condições	Estágios		
	1° estágio	2° estágio	3° estágio
Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	30	5	-4
Taxa de resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )	30	2,7	0,25

Agitação (rpm)	600	20	N/A
Temperatura final (°C)	5	-4	-5

N/A: não aplicável. Fonte: Cunha, Crexi, Pinto (2009).

A winterização via seca foi realizada em dois estágios, inicialmente foi aplicado uma taxa de resfriamento mais rápida, seguida de uma taxa de resfriamento lenta para endurecimento dos cristais formados, sendo a temperatura final do processo 4°C conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros da winterização via seca de óleo de farelo de arroz

Condições	Estágios	
	1° estágio	2° estágio
Temperatura inicial (°C)	20	10
Taxa de resfriamento (°C/h)	10	2
Temperatura final (°C)	10	4

Fonte: Strieder et al., (2017)

A separação das frações foi realizada por centrifugação ( $3500 \times g$  por 15 min). Através das análises de qualidade das frações oleína e estearina, em especial ao perfil de ácidos graxos de cada fração, foi determinado a melhor condição de winterização seguindo com as frações que melhor realizaram a separação.

#### 4.2.1.3 Produção de lipídios estruturados

Para a produção de lipídios estruturados foi utilizada metodologia proposta por Engelmann et al. (2018) e Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008), utilizando a fração estearina como fonte de ácidos graxos saturados e a fração oleína como fonte de ácidos graxos insaturados, ambas obtidas na winterização do óleo de arroz. Foram utilizadas as proporções conforme Tabela 4.

**Tabela 4** - Proporções de oleína e estearina para produção de lipídios estruturados

Fração	Proporção
Oleína (% m/m)	30%

Estearina (% m/m)	70%
Catalisador (metóxido de sódio) (% m/m)	1%

Fonte: Adaptado de Engelmann et al. (2018).

Nesse processo, foram adicionadas as frações de oleína e estearina nas devidas proporções e levada para aquecimento em balão sob atmosfera à vácuo de 710 mmHg e agitação de 100 rpm, conforme Figura 2.

**Figura 2** - Reação de interesterificação química para obtenção do lipídio estruturado.



Ao atingir 60°C, adicionou-se o catalisador, permanecendo a reação por 1 h a esta temperatura. Após o tempo de reação, foram adicionados 10% de água destilada a 80°C para interromper a reação e a mistura foi vertida em funil de decantação, o qual foram realizadas sucessivas lavagens com água a 80°C para remoção do catalisador. Ao final, para a remoção da umidade, utilizou-se sulfato de sódio anidro, obtendo-se assim o lipídio estruturado. Para a obtenção do lipídio estruturado com a banha suína, utilizou-se a mesma metodologia e as mesmas proporções, apenas substituindo a estearina pela banha.

#### 4.2.2 Metodologia Analítica

O óleo de farelo de arroz branqueado, as frações de estearina e de oleína e os lipídios estruturados foram analisados por métodos físico-químicos e térmicos.

As análises químicas foram realizadas conforme metodologia oficial da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1980), sendo: índice de peróxidos (Cd 8-53), conteúdo de ácidos graxos livres em ácido oleico (Ca 5a-40) e p-anisidina (Cd 18-90). O Totox foi obtido através da soma de duas vezes o valor do índice de peróxido mais uma vez o valor obtido para p-anisidina. Os índices de iodo e de saponificação foram obtidos por análise de ressonância magnética nuclear conforme metodologia de Reda e Carneiro (2006)

Para as análises físicas, a determinação da massa específica foi realizada por picnometria conforme Cremasco (2012). Quanto as análises térmicas, foram realizadas a análise termogravimétrica (TGA/DTG) que relaciona a perda de massa em função da temperatura, conforme proposto por Garcia et al. (2004), e a calorimetria diferencial exploratória (DSC) para determinação do ponto de fusão com sistema de resfriamento contendo nitrogênio líquido, de acordo com a metodologia proposta por Huang e Sathivel (2008). O conteúdo de gordura sólida foi determinado pela integração das curvas de DSC de acordo com a metodologia de Kathon e Reddy (2005).

O perfil de ácidos graxos foi determinado através de cromatografia gasosa conforme metodologia de Metcalfe, Schimitz e Pelka (1966), onde as amostras foram derivatizadas inicialmente e, posteriormente, encaminhadas ao cromatógrafo (Shimadzu GCMSOP 2010 Plus, Tokyo, Japão), no qual foi utilizado uma coluna capilar de sílica de 100 metros com 0,25mm de diâmetro.

A análise de ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizada para determinação da quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados nas posições sn-1,3 e sn-2, onde os espectros foram gerados por um espectrômetro de campo elevado (Bruker, modelo Ascend 400MHz, Rheinstetten, Alemanha).

#### **4.2.3 Metodologia Estatística**

As análises químicas e físicas foram realizadas em triplicatas, e foi realizado um tratamento estatístico aplicando o teste Tukey com um nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ) para a comparação dos resultados obtidos.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

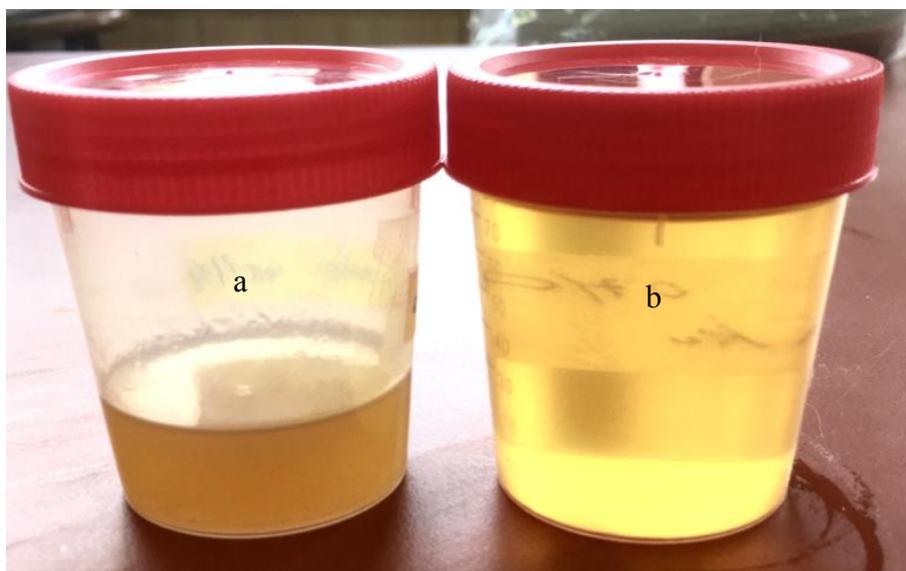
O refino do óleo de farelo de arroz degomado foi realizado, passando pelas etapas de neutralização e branqueamento, obtendo o óleo branqueado apresentado na Figura 3.

**Figura 3** - Óleo de farelo de arroz branqueado



Após a etapa de branqueamento, foi realizado a winterização, obtendo as frações estearina e oleína respectivamente conforme mostrado na Figura 4.

**Figura 4** - Frações estearina (a) e oleína (b).



Analisando-se as frações (Figura 4), observa-se uma transparência na fração oleína e uma turbidez na fração estearina. Esta turbidez está atribuída as ceras presentes no óleo de arroz, cujo ponto de fusão são mais altos, sendo elas solidificadas com a redução de temperatura e retidas na fração estearina quando centrifugadas (PRASAD, 2006).

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A partir do óleo de farelo de arroz branqueado, foram realizados os ensaios de winterização via seca e via solvente, resultando nas frações de estearina e oleína para ambos os ensaios. Foi realizado também as análises da banha suína, obtida em comercio local na cidade de Rio Grande. Os valores resultantes das análises físico-químicas estão descritos na Tabela 5.

Analisando o teor de acidez (expresso em percentagem de ácidos graxos livres – AGL), pode-se perceber valores baixos para todas as amostras, os quais se enquadraram na legislação de acordo com o especificado pelo FDA (2002), que estabelece uma acidez abaixo de 1%. Em relação a acidez do óleo branqueado, percebe-se que houve um leve aumento nas frações oleína e estearina via seca, e um aumento um pouco maior para as frações de oleína e estearina via solvente. Este aumento pode ser explicado devido ao óleo permanecer exposto ao ambiente durante a winterização, podendo assim ter resultado na hidrólise de ácidos graxos, gerando esse aumento no teor de AGL. Quanto ao índice de peróxido (IP), este também apresentou valores baixos, se adequando à legislação, que estipula o máximo de 10 meq<sub>peróxido</sub>/kg<sub>óleo</sub>, indicando assim que há uma baixa oxidação primária do óleo de farelo de arroz e as respectivas frações obtidas a partir da winterização, bem como da banha suína (FDA, 2002). O índice de p-anisidina foi determinado para indicar a oxidação secundária do óleo, e a oxidação total (Totox), calculada a partir dos valores do índice de peróxidos e do índice de anisidina. A legislação estabelece um limite de oxidação total de 26, sendo assim, todas as amostras analisadas se enquadraram ao exigido (FDA, 2002). Os valores do índice de iodo (II) não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre as amostras de óleo de farelo de arroz e suas respectivas frações oleína e estearina. A banha apresentou um II de aproximadamente 20% inferior aos das outras amostras devido a sua composição química, que apresenta nas cadeias do triacilglicerol uma maior quantidade de ácidos graxos saturados. De acordo com Prasad (2006), o óleo de farelo de arroz deve conter um índice de saponificação (IS) de 180 a 195, e o índice de iodo de 92 a 115. Os valores obtidos pra ambos os índices foram compatíveis com os descritos em trabalhos da literatura, e a banha suína também se enquadra aos parâmetros encontrados por Engelmann et al. (2018).

**Tabela 5** - Caracterização físico-química do óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina obtidas por via seca e via solvente, e banha suína (%).

	<b>Óleo branqueado</b>	<b>Oleína via seca</b>	<b>Estearina via seca</b>	<b>Oleína via solvente</b>	<b>Estearina via solvente</b>	<b>Banha suína</b>
AGL (%ácido oléico)	0,29 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,53 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,45 ± 0,01 <sup>c</sup>	0,60 ± 0,04 <sup>b</sup>	0,78 ± 0,02 <sup>d</sup>	0,45 ± 0,02 <sup>c</sup>
IP (meq <sub>peróxido</sub> kg <sup>-1</sup> óleo)	1,19 ± 0,12 <sup>a</sup>	0,85 ± 0,02 <sup>b</sup>	5,14 ± 0,04 <sup>c</sup>	1,70 ± 0,20 <sup>d</sup>	1,82 ± 0,21 <sup>d</sup>	2,67 ± 0,27 <sup>e</sup>
IAn	7,73 ± 0,11 <sup>a</sup>	8,57 ± 0,41 <sup>b</sup>	0,72 ± 0,08 <sup>c</sup>	10,61 ± 0,11 <sup>d</sup>	9,76 ± 0,07 <sup>e</sup>	0,85 ± 0,05 <sup>c</sup>
Totox	10,11 ± 0,15 <sup>a</sup>	10,27 ± 0,20 <sup>a</sup>	11,00 ± 0,05 <sup>b</sup>	11,81 ± 0,28 <sup>c</sup>	11,31 ± 0,37 <sup>c</sup>	6,20 ± 0,11 <sup>d</sup>
II (cg <sub>I<sub>2</sub></sub> g <sup>-1</sup> )	98 ± 2 <sup>a</sup>	99 ± 1 <sup>a</sup>	95 ± 2 <sup>b</sup>	98 ± 1 <sup>a</sup>	95 ± 1 <sup>b</sup>	74 ± 1 <sup>c</sup>
IS (mg <sub>KOH</sub> g <sup>-1</sup> )	195 ± 1 <sup>a</sup>	196 ± 2 <sup>a</sup>	195 ± 2 <sup>a</sup>	188 ± 1 <sup>b</sup>	186 ± 2 <sup>b</sup>	196 ± 2 <sup>a</sup>
ρ (kg m <sup>-3</sup> )	915 ± 2 <sup>a</sup>	915 ± 1 <sup>a</sup>	914 ± 1 <sup>a</sup>	910 ± 2 <sup>b</sup>	911 ± 1 <sup>b</sup>	901 ± 2 <sup>c</sup>

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).

## 5.2 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

Foi realizado a análise cromatográfica para determinar as composições de ácidos graxos do óleo branqueado, das frações oleína e estearina para a winterização via seca e via solvente e da banha suína. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Strieder et al. (2017) ao determinar o perfil de ácidos graxos de óleo de farelo de arroz, também encontraram valores muito semelhantes aos determinados neste trabalho. O teor de ácidos graxos insaturados elevado é muito interessante pelo ponto de vista nutricional, principalmente as grandes quantidades de ácido linoleico (C18:2), pois este é um ácido graxo essencial. De acordo com o somatório de ácidos graxos saturados e insaturados, pode-se perceber um aumento de AGI nas frações de oleína e, conseqüentemente, uma redução nos teores de AGS. Já nas frações de estearina, conseguiu-se uma melhor separação na winterização via seca, quase duplicando a quantidade de AGS.

Analisando os teores de AGS e AGI das frações oleína e estearina, tanto via seca quanto via solvente, pode-se perceber que o processo de winterização conseguiu realizar uma separação parcial, tornando a oleína ainda mais rica em AGI, e obtendo uma fração estearina com maiores teores de AGS, principalmente na via seca. Para ambos os processos, a oleína apresentou maiores quantidade de C18:1 (oleico), C18:2 (linoleico) e C16:0 (palmítico). Já a estearina via seca apresentou maiores quantidades de C18:1, C16:0 e C20:0 (eicosanóico) enquanto a estearina via solvente apresentou as maiores quantidades dos ácidos graxos presentes nas frações oleína.

Quanto aos rendimentos na obtenção das frações oleína e estearina via winterização, o processo via seca conseguiu um rendimento de aproximadamente 20% de fração estearina e 80% de fração oleína. Já no processo via solvente, o rendimento da fração estearina foi menor, de aproximadamente 7% da massa total de óleo utilizada, resultando em 93% de fração oleína. Os valores dos rendimentos apresentados das frações estearina e oleína das duas vias de winterização, estão de acordo com as diferenças apresentadas nos percentuais dos somatórios de ácidos graxos saturados (AGS) e de ácidos graxos insaturados (AGI), apresentados na Tabela 6. O processo de winterização via seca além de proporcionar uma melhor separação, é uma melhor opção pela não utilização de solventes orgânicos, sendo assim um processo mais ecologicamente sustentável pela não geração de resíduos.

**Tabela 6** - Perfil de ácidos graxos do óleo de farelo de arroz branqueado, fração oleína e estearina obtidas por via seca e via solvente e banha suína (%).

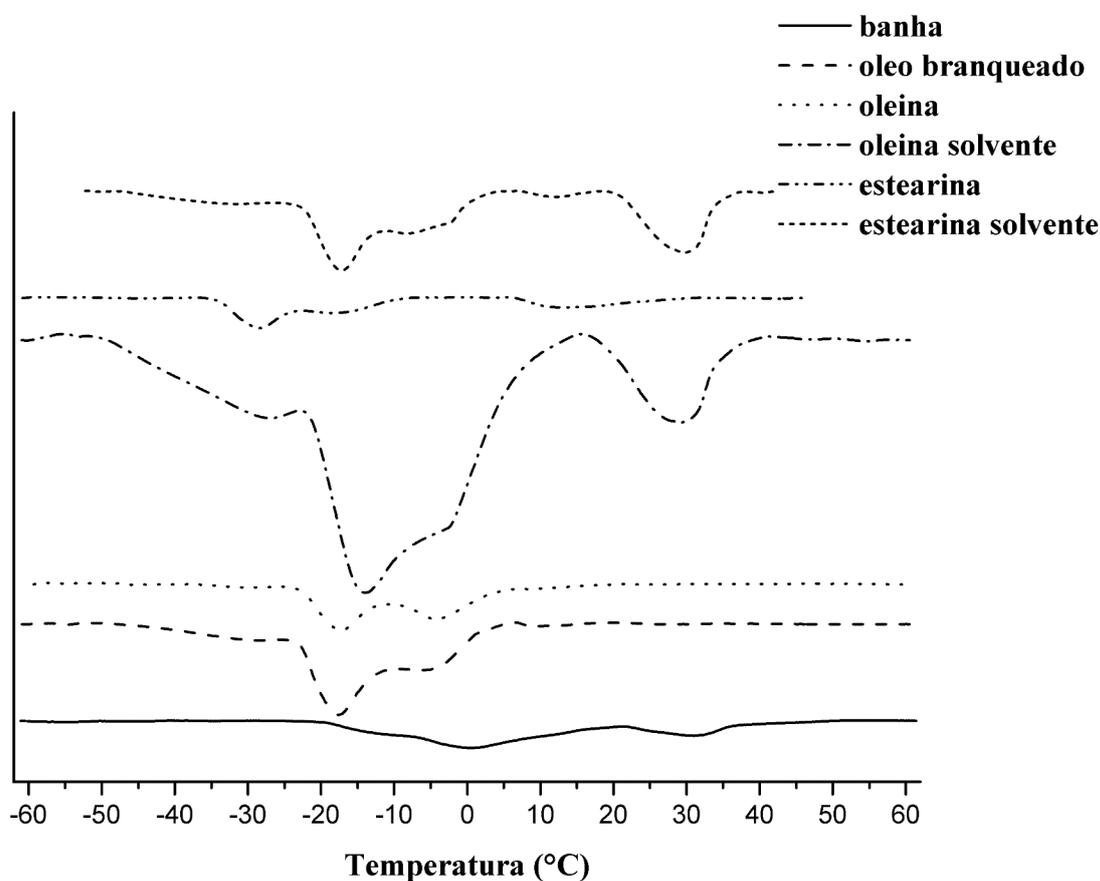
	<b>Óleo branqueado</b>	<b>Oleína via seca</b>	<b>Estearina via seca</b>	<b>Oleína via solvente</b>	<b>Estearina via solvente</b>	<b>Banha suína</b>
C 14:0	1,95 ± 0,03 <sup>a</sup>	NI	1,32 ± 0,01 <sup>b</sup>	NI	NI	NI
C 16:0	19,78 ± 0,12 <sup>b</sup>	16,85 ± 0,20 <sup>c</sup>	20,81 ± 0,04 <sup>a</sup>	17,06 ± 0,20 <sup>c</sup>	20,2 ± 0,11 <sup>d</sup>	19,68 ± 0,22 <sup>b</sup>
C 16:1	1,20 ± 0,04 <sup>d</sup>	2,85 ± 0,11 <sup>b</sup>	6,34 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,59 ± 0,11 <sup>e</sup>	1,31 ± 0,07 <sup>d</sup>	2,05 ± 0,04 <sup>c</sup>
C 18:0	1,89 ± 0,15 <sup>c</sup>	2,13 ± 0,20 <sup>c</sup>	4,77 ± 0,05 <sup>b</sup>	1,41 ± 0,21 <sup>d</sup>	1,27 ± 0,21 <sup>d</sup>	12,41 ± 0,22 <sup>a</sup>
C 18:1	34,88 ± 1,27 <sup>b</sup>	40,09 ± 1,43 <sup>a</sup>	41,54 ± 1,78 <sup>a</sup>	36,97 ± 1,55 <sup>b</sup>	33,2 ± 1,32 <sup>b</sup>	40,62 ± 1,31 <sup>a</sup>
C 18:2	35,65 ± 1,33 <sup>a</sup>	34,37 ± 0,29 <sup>a</sup>	18,41 ± 0,24 <sup>c</sup>	37,79 ± 0,33 <sup>a</sup>	33,83 ± 1,12 <sup>b</sup>	21,54 ± 0,25 <sup>c</sup>
C 18:3	2,27 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,83 ± 0,03 <sup>b</sup>	NI	2,27 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,80 ± 0,02 <sup>c</sup>	NI
C 20:0	0,72 ± 0,02 <sup>c</sup>	NI	4,21 ± 0,15 <sup>a</sup>	NI	1,20 ± 0,02 <sup>b</sup>	NI
C 22:0	NI	NI	0,61 ± 0,02 <sup>a</sup>	NI	NI	NI
C 24:0	0,21 ± 0,01 <sup>d</sup>	NI	0,93 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,30 ± 0,01 <sup>d</sup>	7,05 ± 0,12 <sup>a</sup>	2,02 ± 0,09 <sup>b</sup>
ΣNI	1,45 ± 0,11	1,88 ± 0,15	1,06 ± 0,09	3,6 ± 0,08	1,13 ± 0,04	1,68 ± 0,05
ΣAGI	74,00 ± 1,26 <sup>b</sup>	79,14 ± 1,11 <sup>a</sup>	66,29 ± 2,01 <sup>bc</sup>	77,62 ± 2,21 <sup>a</sup>	69,14 ± 1,44 <sup>c</sup>	64,21 ± 2,33 <sup>d</sup>
ΣAGS	24,55 ± 2,01 <sup>c</sup>	18,98 ± 1,15 <sup>d</sup>	32,65 ± 2,24 <sup>ab</sup>	18,77 ± 1,13 <sup>d</sup>	29,72 ± 1,02 <sup>b</sup>	34,11 ± 1,42 <sup>a</sup>

Valor médio ± desvio padrão (n=3). NI: não identificados; ΣNI: somatório de não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados, ΣAGI: somatório de ácidos graxos insaturados. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (p < 0,05).

### 5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para determinação do ponto de fusão das amostras, além de identificar outras reações que possam ocorrer dentro da faixa de temperatura analisada. Os picos endotérmicos, caracterizados como o pico principal voltando para baixo, podem ser observados nas curvas geradas pelo equipamento (Figura 5).

**Figura 5** - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da banha suína, óleo branqueado e frações oleína e estearina (via seca e via solvente).



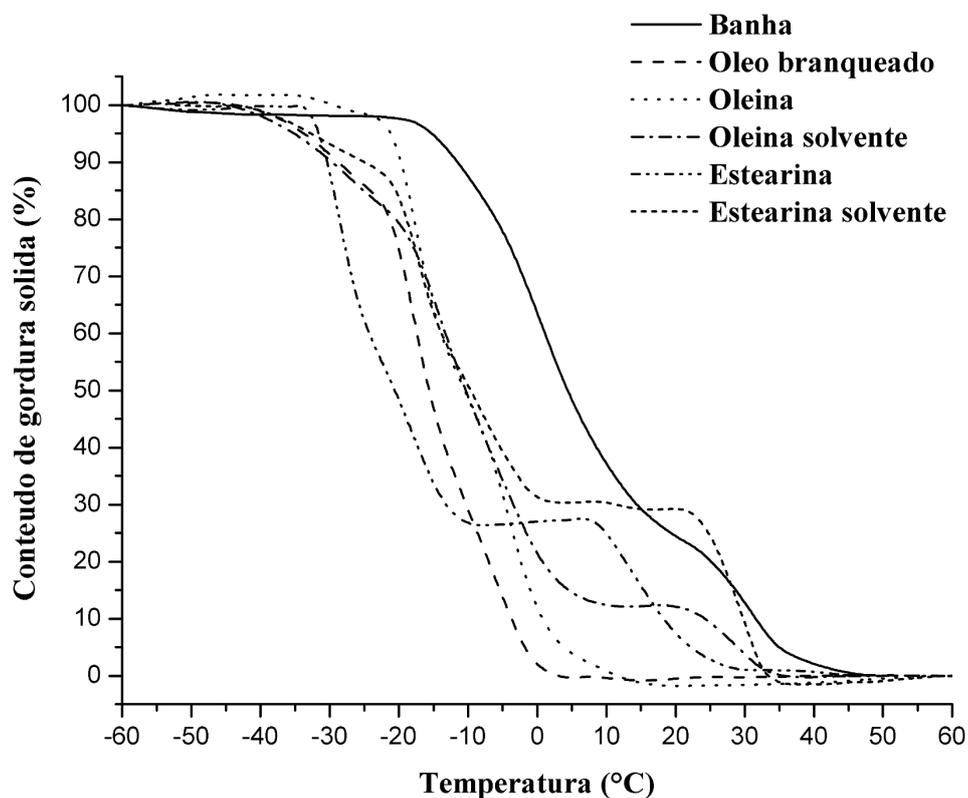
Analisando os picos endotérmicos, as amostras de óleo de farelo de arroz branqueado, a fração oleína e estearina via seca e estearina via solvente apresentaram picos endotérmico a uma faixa de temperatura muito semelhante, por volta de  $-18^{\circ}\text{C}$ , característicos dos ácidos graxos insaturados. Estes valores foram similares aos encontrados por Strieder et al. (2017) ao caracterizarem termicamente amostras de óleo de farelo de arroz em diferentes etapas de refino. Já a oleína via solvente, apresentou um pico endotérmico a uma temperatura um pouco acima, em torno de  $-14^{\circ}\text{C}$ , também respectivo aos ácidos graxos insaturados presentes

na amostra. Tanto para a oleína e estearina via solvente, quanto para a banha suína, estas apresentaram um segundo pico endotérmico em torno de 30°C, característico pela presença do ácido graxo palmítico (ENGELMANN et al., 2018).

#### 5.4 CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (CGS)

A partir dos gráficos obtidos pela análise de DSC, foram integradas as curvas, obtendo assim as curvas de conteúdo de gordura sólida, de acordo com a Figura 6.

**Figura 6** - Conteúdo de gordura sólida (CGS) do óleo de farelo de arroz branqueado, frações estearina e oleína via seca e via solvente e banha suína.



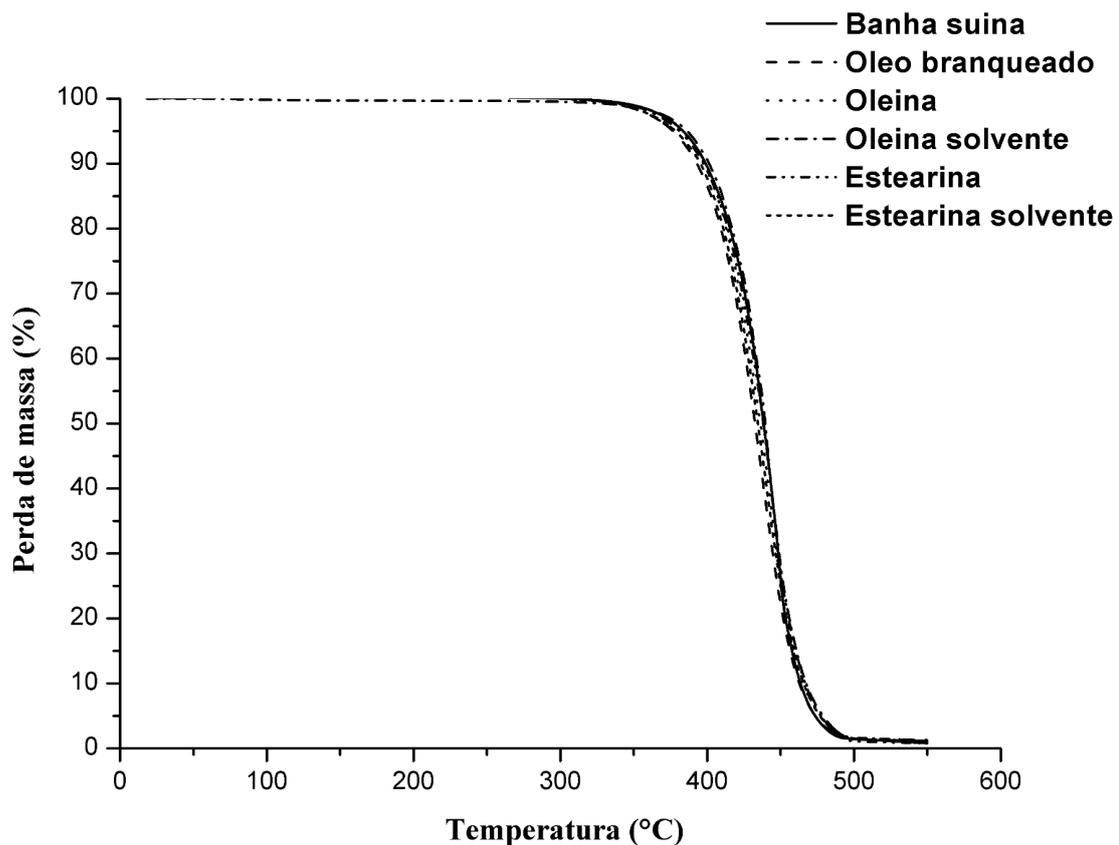
Analisando as curvas de CGS, observa-se que a temperatura de 10°C, o CGS do óleo branqueado e da fração oleína (via seca) já chega a zero, estando a amostra 100% em estado líquido. A oleína via solvente apresentou a esta mesma temperatura um CGS de aproximadamente 13%. As frações de estearina via seca e via solvente apresentaram valores de CGS de 28% e 30%, enquanto a banha suína apresentou aproximadamente 37% de CGS. De acordo com D'Agostini, (2001) um CGS abaixo de 32% a 10°C é imprescindível para a obtenção de uma ótima espalhabilidade à temperatura de refrigeração.

A temperatura ambiente (25°C), percebe-se que além do óleo branqueado e a oleína via seca, a estearina via seca também se apresenta praticamente 100% em estado líquido. Já a oleína via solvente apresenta um CGS de aproximadamente 10%. A banha e a estearina via solvente apresentaram CGS acima de 20% à temperatura ambiente, sendo mais adequadas em processos de panificação de acordo com Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008).

## 5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

Foram realizadas as análises termogravimétricas de todas as amostras a fim de determinar as suas estabilidades térmicas. Os gráficos obtidos estão representados na Figura 7.

**Figura 7** - Análise Termogravimétrica (TGA) das amostras de banha suína, óleo branqueado, oleína e estearina via seca e via solvente.

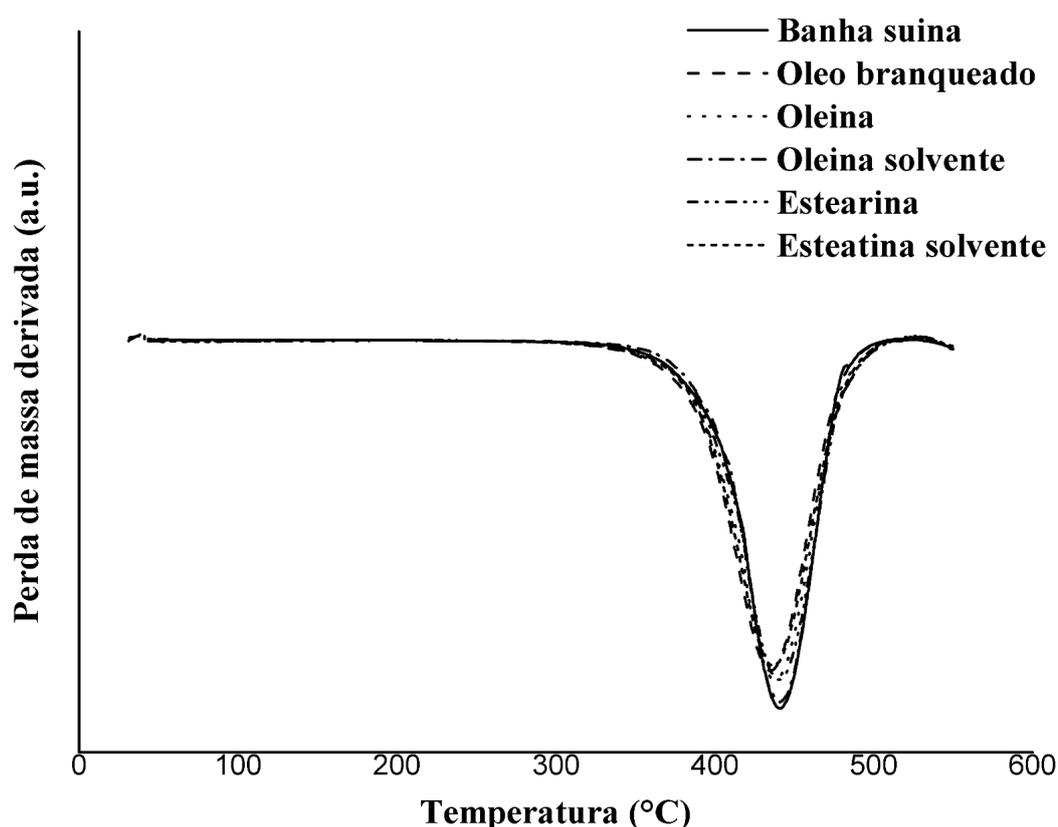


Analisando as curvas geradas, percebe-se a semelhança na estabilidade térmica de todas as amostras, que mantém uma curva de degradação praticamente igual. Nguyen et al., (2019), utilizaram óleo de farelo de arroz para produção de biocombustível e caracterizaram a amostra

termicamente, encontrando uma curva de estabilidade térmica semelhante à obtida neste trabalho. Rani, Joy e Nair (2015) na avaliação das propriedades fisiológicas do óleo de farelo de arroz como potencial produto para empresas de lubrificantes, o termograma gerado na análise de termogravimetria também foi compatível com o obtido neste trabalho, onde o início da degradação do óleo e suas respectivas frações começou em aproximadamente 350°C, chegando a uma degradação de aproximadamente 80% da amostra até 450°C.

Esses valores podem ser certificados pela derivada da curva, onde esta indica os picos de máxima degradação térmica das amostras, onde todas as amostras apresentaram gráficos de degradação máxima próxima aos 450°C, como pode ser observado na Figura 8.

**Figura 8** - Curva DTG do óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina via seca e via solvente e banha suína.

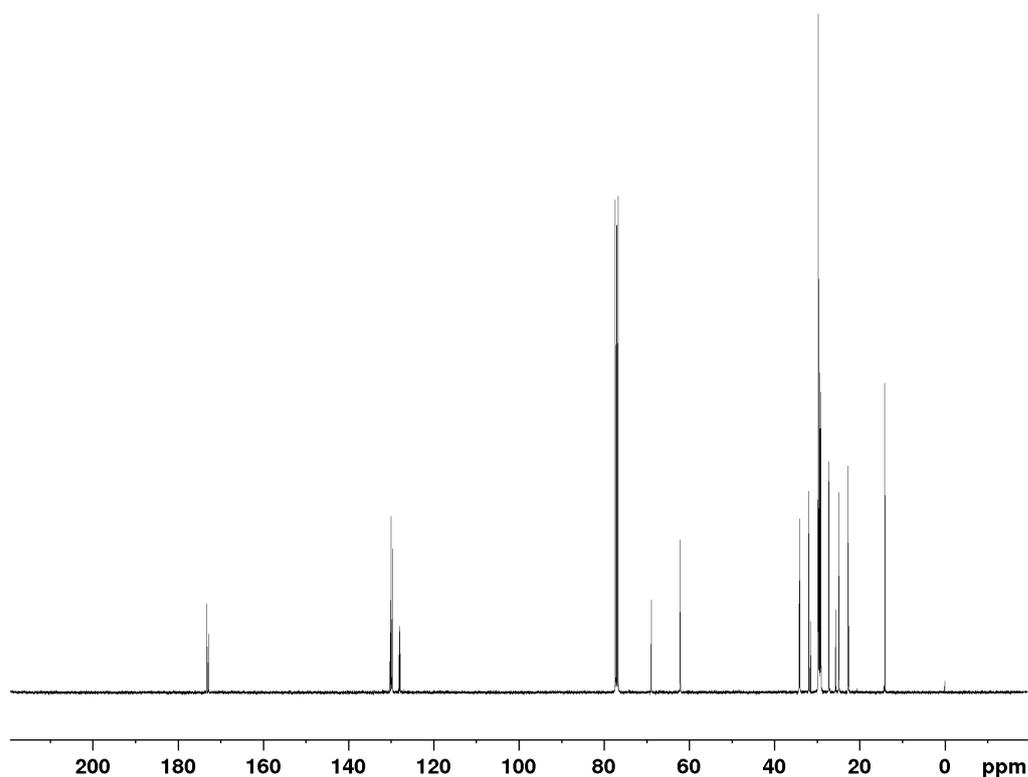


## 5.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A partir da análise de ressonância magnética nuclear, é possível determinar detalhes da estrutura do triacilglicerol, como a quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados

presentes nas posições sn-1,3 e sn-2. Na Figura 9 tem-se um exemplo do espectro inteiro gerado pelo equipamento para a banha suína. Nele pode-se ver uma grande quantidade de picos, porém o pico de interesse se encontra na faixa de 172,5 a 173,5 ppm, onde por meio de integração dos picos gerados, pode-se determinar os AG complexados em cada posição do triacilglicerol.

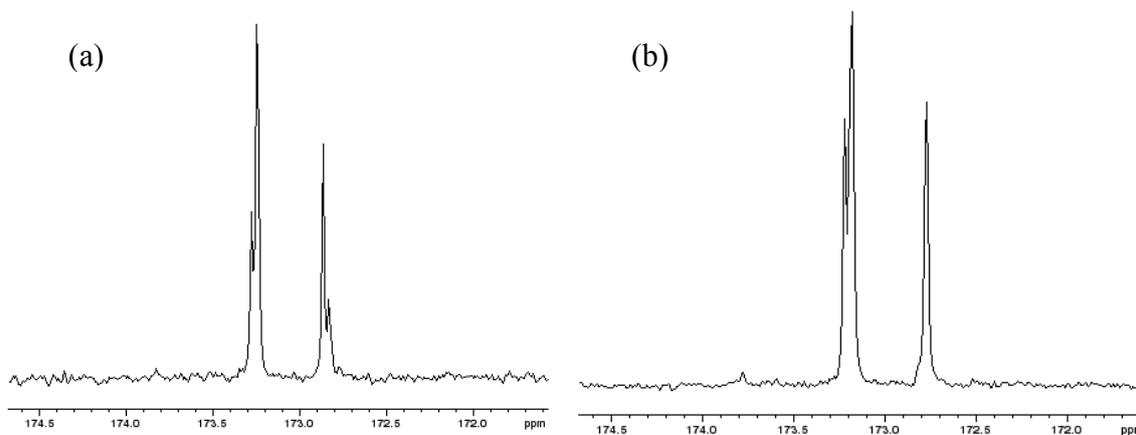
**Figura 9** - Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da banha suína.



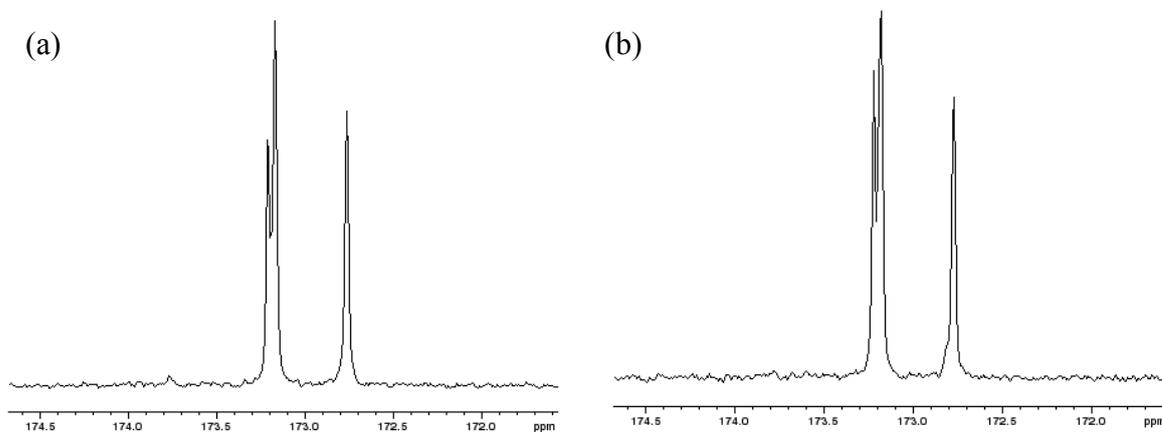
A partir da aproximação dos espectros na faixa necessária, pôde-se analisar com maior precisão os picos gerados que possibilitam a determinação dos AG nas posições, onde o primeiro pico da esquerda para a direita corresponde a posição sn-1,3 e o segundo pico a posição sn-2. Analisando os picos individualmente, ambos apresentam dois picos, sendo o primeiro pico sempre representados pelos AGS e o segundo pico pelos AGI.

A seguir, tem-se os espectros aproximados das amostras de banha suína (Figura 10a), óleo de farelo de arroz branqueado (Figura 10b), oleína via seca (Figura 11a), estearina via seca (Figura 11b), oleína via solvente (Figura 12a) e estearina via solvente (Figura 12b).

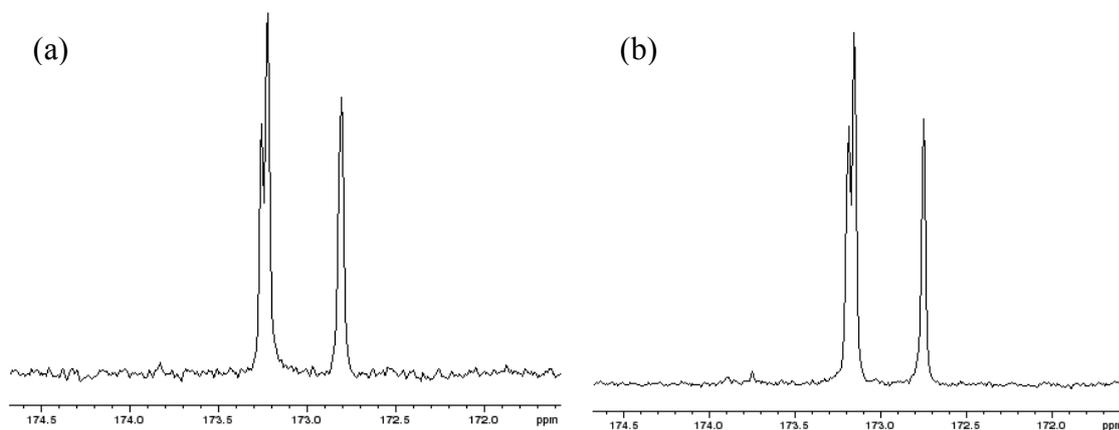
**Figura 10** - Espectros aproximados da banha suína (a) e do óleo de farelo de arroz branqueado (b).



**Figura 11** - Espectros aproximado da oleína (a) e da estearina (b) via seca.



**Figura 12** - Espectros aproximado da oleína (a) e da estearina (b) via solvente.



A partir da integração dos respectivos picos de cada amostra, tem-se os valores calculados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 da banha suína, óleo de farelo de arroz branqueado, frações oleína e estearina via seca e via solvente.

Amostras	sn-1,3		sn-2	
	Saturado (%)	Insaturado (%)	Saturado (%)	Insaturado (%)
Banha	23,66	76,33	72,3	27,69
Óleo branqueado	34,26	65,73	7,14	92,85
Oleína via seca	36,84	63,16	6,66	93,83
Estearina via seca	37,24	62,73	7,14	92,85
Oleína via solvente	35,25	64,75	2,90	97,10
Estearina via solvente	36,36	63,64	6,84	93,15

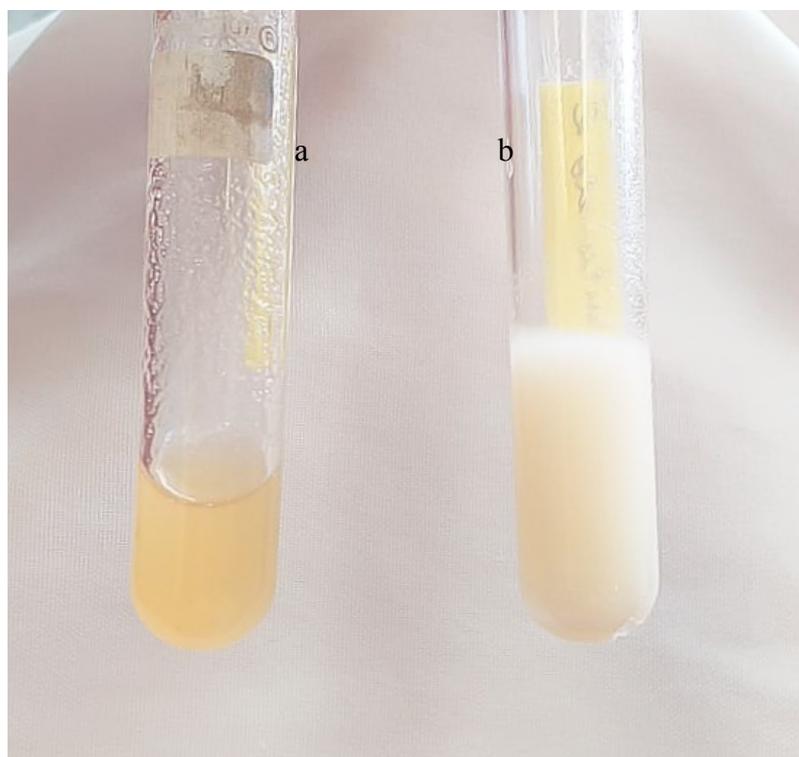
Observando os resultados encontrados, percebe-se que não existiram alterações muito distintas entre as frações oleína e estearina e o óleo de farelo de arroz branqueado. Isso se dá porque não houve uma reação química que mudasse tais posições, apenas uma separação física dos triacilgliceróis com maior ponto de fusão daqueles de menor ponto de fusão. Ao determinar a porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 da banha suína, Engelmann et al., (2018), encontrou resultados similares ao encontrado neste trabalho.

Analisando todos os resultados obtidos, foi escolhido as frações oleína e estearina obtidas por winterização via seca para a produção do lipídio estruturado (estruturado 1), visto que a fração estearina apresentou uma melhor separação que foi determinada pela cromatografia, onde aumentou-se os teores de ácidos graxos saturados na fração estearina e reduziu a porcentagem dos ácidos graxos insaturados, característico da fração obtida. Foi realizado também a produção de um lipídio estruturado a partir da fração oleína obtida com a winterização via seca juntamente com banha suína, onde foi denominado de lipídio estruturado 2.

### 5.7 LIPÍDIOS ESTRUTURADOS

A partir do processo de interesterificação química, foram obtidos os lipídios estruturados 1 (Figura 13a), constituído de estearina e oleína na fração de 70:30 (m/m), e o lipídio estruturado 2 (Figura 13b), constituído de banha suína e oleína na mesma fração.

**Figura 13** - Lipídios estruturados 1 e 2



Os lipídios estruturados obtidos foram caracterizados físico-quimicamente e termicamente, além de serem realizadas análise cromatográfica para a determinação da

composição de ácidos graxos e RMN para determinação das posições dos ácidos graxos na cadeia do glicerol.

### 5.7.1 Caracterização físico-química dos lipídios estruturados

Os lipídios estruturados obtidos via interesterificação química foram caracterizados quanto as análises físico-químicas e os resultados estão mostrados na Tabela 8.

De acordo com os parâmetros físico-químicos analisados, todos apresentaram valores de acordo com os estabelecidos pela legislação (FDA, 2002) e, também encontrados em outros trabalhos na literatura. O índice de iodo (II) do lipídio estruturado 2 foi menor do que o do lipídio estruturado 1, pela utilização da banha suína, que tem um II menor devido a maior quantidade de ácidos graxos saturados na sua composição, como o ácido esteárico.

**Tabela 8** - Caracterização físico-química dos lipídios estruturados

	<b>Estruturado 1</b>	<b>Estruturado 2</b>
AGL (%ácido oléico)	0,48 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,34 ± 0,02 <sup>b</sup>
IP (meq <sub>peróxido</sub> kg <sup>-1</sup> óleo)	2,82 ± 0,15 <sup>a</sup>	1,96 ± 0,04 <sup>b</sup>
Ian	2,56 ± 0,17 <sup>a</sup>	2,42 ± 0,12 <sup>a</sup>
Totox	8,20 ± 0,11 <sup>a</sup>	4,59 ± 0,18 <sup>b</sup>
II (cg <sub>I2</sub> g <sup>-1</sup> )	96 ± 2 <sup>a</sup>	81 ± 1 <sup>b</sup>
IS (mg <sub>KOH</sub> g <sup>-1</sup> )	193 ± 3 <sup>a</sup>	195 ± 2 <sup>a</sup>
ρ (kg m <sup>-3</sup> )	914 ± 2 <sup>a</sup>	917 ± 1 <sup>a</sup>

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).

### 5.7.2 Perfil de ácidos graxos

Foram determinados o perfil de ácido graxo dos lipídios estruturados 1 e 2, de acordo com a Tabela 9.

Analisando os valores obtidos, observa-se que as maiores diferenças entre os dois lipídios estruturados produzidos foram quanto a quantidade do ácido graxo esteárico (C 18:0),

que no lipídio estruturado 2 tem-se aproximadamente 5 vezes mais do que no lipídio estruturado 1. Isso se dá pelo uso da banha suína, que é rica em C 18:0. Outro valor que se destacou foi a quantidade de ácido linoleico (C 18:2), que apresenta aproximadamente 23% a mais no lipídio estruturado 1 em relação ao lipídio estruturado 2.

**Tabela 9** - Perfil de ácidos graxos dos lipídios estruturados.

	<b>Estruturado 1</b>	<b>Estruturado 2</b>
C 14:0	NI	NI
C 16:0	18,75 ± 0,12 <sup>b</sup>	21,02 ± 0,02 <sup>a</sup>
C 16:1	2,85 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,67 ± 0,11 <sup>b</sup>
C 18:0	1,54 ± 0,15 <sup>b</sup>	7,93 ± 0,20 <sup>a</sup>
C 18:1	36,48 ± 1,27 <sup>a</sup>	37,48 ± 1,43 <sup>a</sup>
C 18:2	36,18 ± 1,33 <sup>a</sup>	27,58 ± 0,29 <sup>b</sup>
C 18:3	2,25 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,3 ± 0,03 <sup>b</sup>
C 20:0	0,52 ± 0,02 <sup>a</sup>	NI
C 22:0	NI	NI
C 24:0	NI	NI
ΣNI	1,43 ± 0,11	3,01 ± 0,15
ΣAGI	77,76 ± 1,26 <sup>a</sup>	68,03 ± 1,11 <sup>b</sup>
ΣAGS	20,81 ± 2,01 <sup>b</sup>	28,95 ± 1,15 <sup>a</sup>

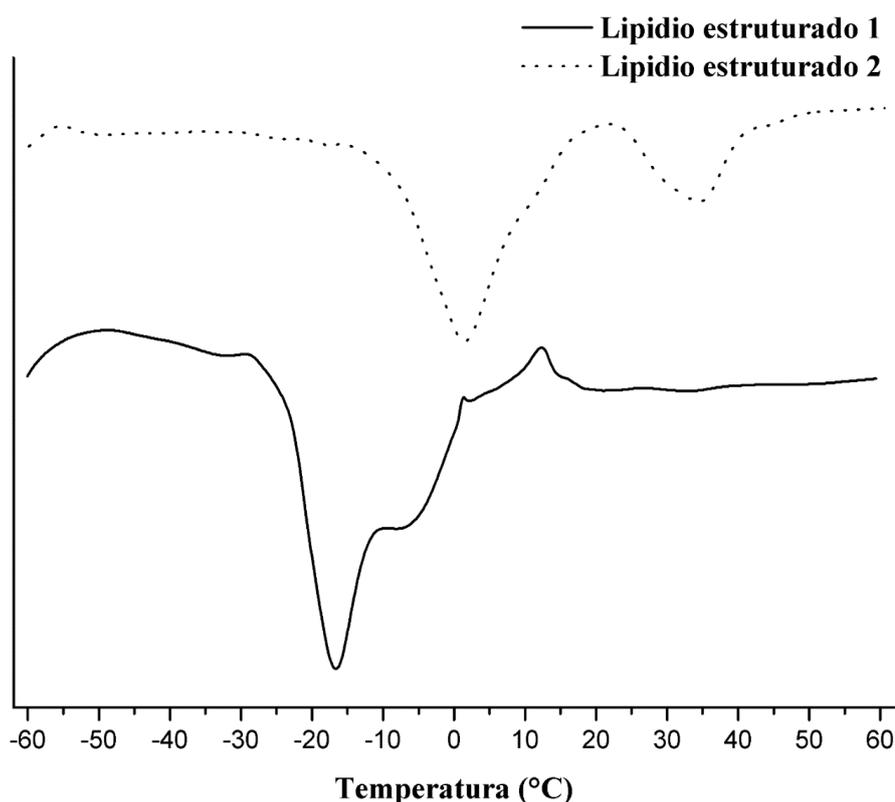
Valor médio ± desvio padrão (n=2). NI: não identificados; ΣNI: somatório de não identificados; ΣAGS: somatório de ácidos graxos saturados, ΣAGI: somatório de ácidos graxos insaturados. Letras com sobrescritos diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa (p < 0,05).

De forma geral, o lipídio estruturado 1 apresentou maiores teores de AGI e, conseqüentemente, menores teores de AGS, apresentando-se à temperatura ambiente com uma textura menos viscosa do que o lipídio estruturado 2. Esta composição corrobora com o II determinado na Tabela 8, que apresentou valores inferiores para o lipídio estruturado 2, devido a maior quantidade de AGS.

### 5.7.3 Análises térmicas

Foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial (Figura 14) dos lipídios estruturados, obtendo o gráfico a seguir.

**Figura 14** - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos lipídios estruturados.



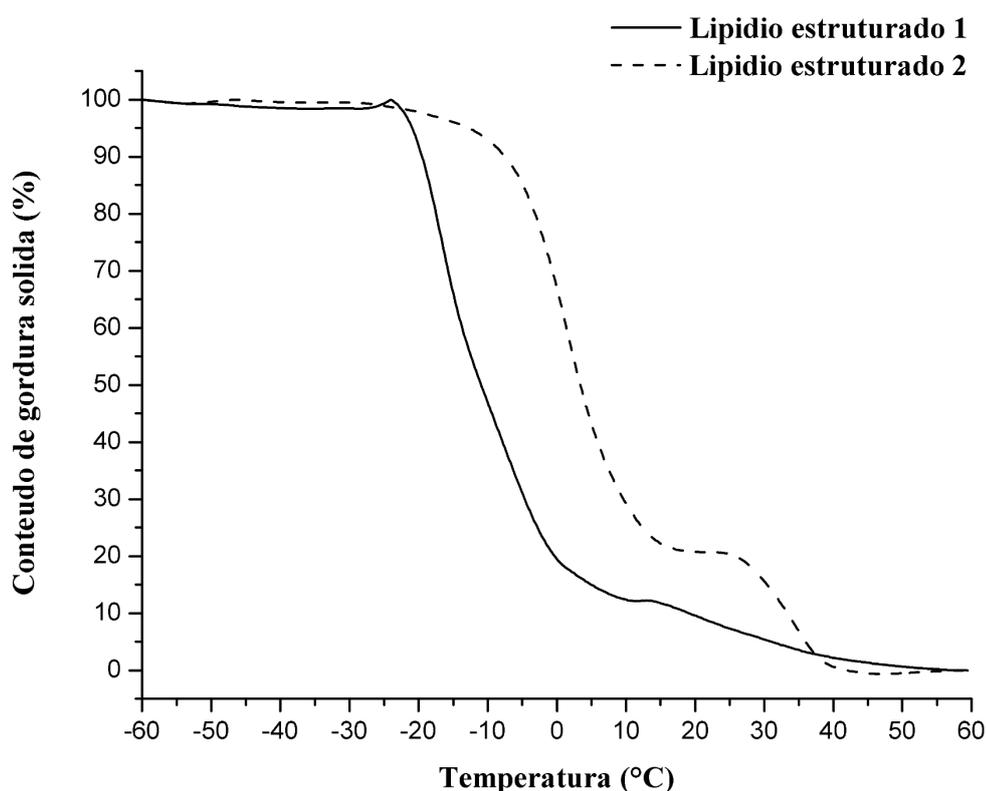
Analisando os picos endotérmicos gerados no gráfico, pode-se perceber que não houve grandes alterações quanto ao primeiro pico de fusão do lipídio estruturado 1, sendo este em torno de  $-17^{\circ}\text{C}$ , característico dos AGI. Quanto ao lipídio estruturado 2, este apresentou alteração no primeiro pico de fusão quando comparado a banha suína, sendo definido como aproximadamente  $2^{\circ}\text{C}$  devido aos AGI presentes no lipídio. O segundo pico de fusão apresentado em torno de  $35^{\circ}\text{C}$  se refere aos AGS presentes na amostra, representado em sua maioria pelo ácido palmítico.

A partir da integração da curva gerada na análise de DSC, obteve-se o conteúdo de gordura sólida (CGS), de acordo com a Figura 15.

Analisando as curvas obtidas, observa-se que ambos os lipídios estruturados apresentam-se em boas condições de espalhabilidade em temperatura de refrigeração ( $10^{\circ}\text{C}$ )

por apresentarem um CGS inferior a 32% a esta temperatura (D'AGOSTINI, 2001). De acordo com o mesmo autor, a temperatura de 22°C, um CGS inferior a 10% implica que o lipídio tem baixa estabilidade a processos exsudativos. Observando as curvas de ambos os lipídios estruturados obtidos, observa-se CGS superior a 10% para ambos os lipídios, indicando uma estabilidade frente a esses processos.

**Figura 15** - Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) dos lipídios estruturados.

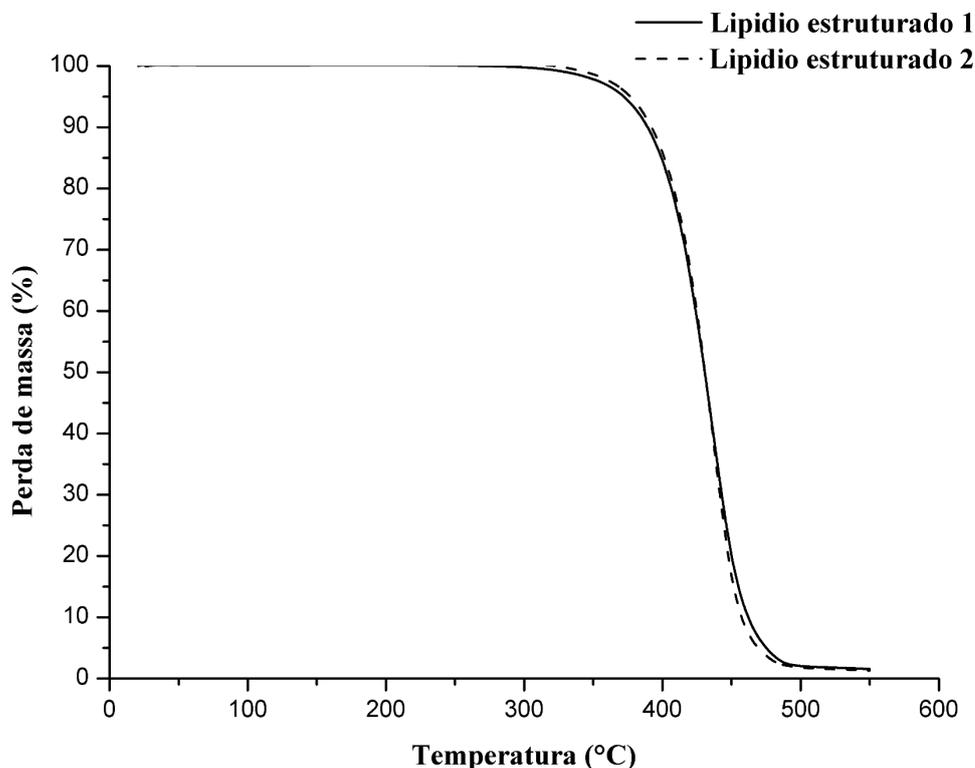


A temperatura de 25°C, o lipídio estruturado 1 apresenta um CGS inferior a 10%, se apresentando praticamente em estado líquido. Desta forma, de acordo com Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008), o lipídio estruturado 1 poderá ser aplicado para a elaboração de condimentos e frituras.

O lipídio estruturado 2, devido ao maior teor de CGS à temperatura ambiente e ainda assim bem inferior aos 32%, garante uma ótima espalhabilidade, além de uma melhora nas características reológicas como a plasticidade, se tornando ideais em processos de panificação (CHIU; GIOIELLI; GRIMALDI, 2008; ENGELMANN et al., 2018; MARANGONI; ROUSSEAU, 1998).

Foi realizado a análise termogravimétrica nos lipídios estruturados, obtendo assim a perda de massa em função do aumento da temperatura (Figura 16).

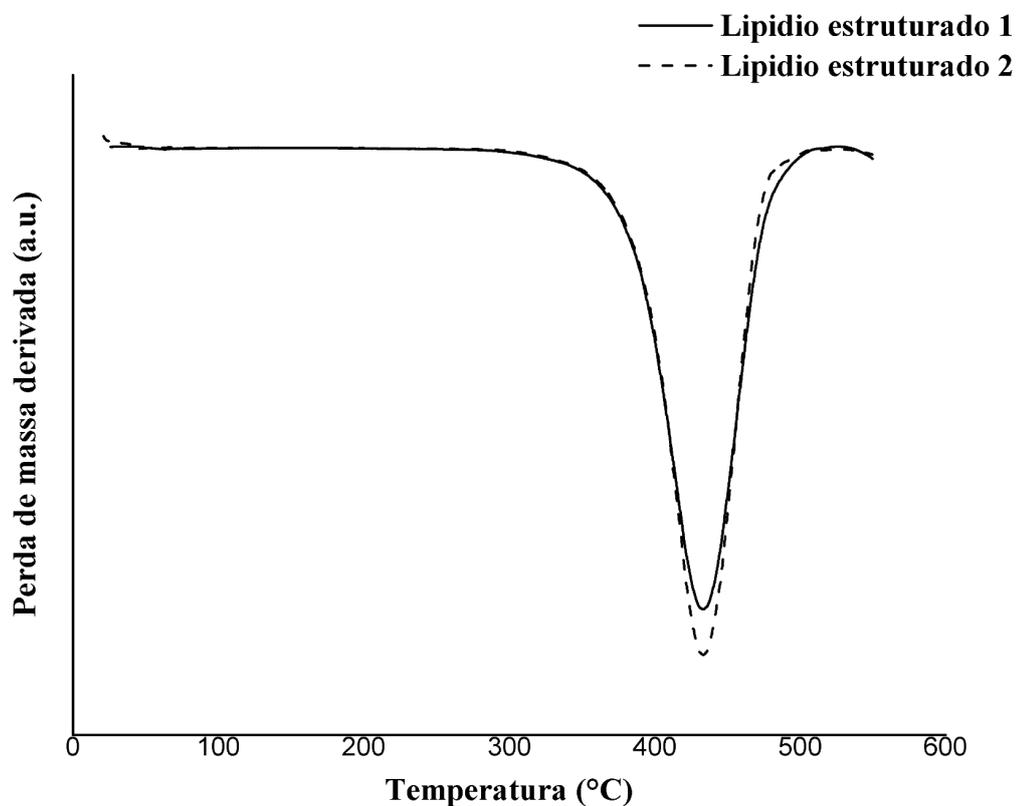
**Figura 16** - Análise Termogravimétrica (TGA) dos lipídios estruturados



Pode-se perceber pela curva gerada que os lipídios começam a degradar apenas após 350°C, chegando a 20% de massa em torno de 450°C. Tal comportamento se mostrou semelhante aos expressos na Figura 7 mantendo, então, as mesmas estabilidades térmicas.

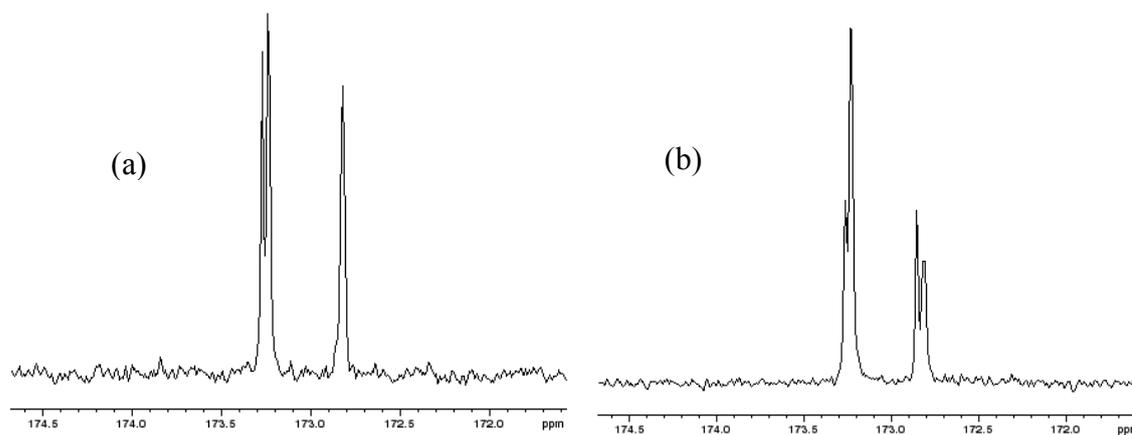
Assim como as amostras originais, os lipídios estruturados apresentaram curvas de DTG (Figura 17) com degradação máxima em temperaturas semelhantes, aproximadamente 437°C para o lipídio estruturado 1 e 443°C para o lipídio estruturado 2.

Valores semelhantes foram encontrados por Engelmann et al. (2018) ao produzir lipídios estruturados a partir de banha suína e óleo de pescado, onde foi determinado um pico de degradação máxima acima de 400°C e abaixo de 450°C.

**Figura 17** - Curva DTG dos lipídios estruturados.

#### 5.7.4 RMN

A partir do espectro gerado pela análise de ressonância magnética nuclear (Figura 18), pode-se determinar a porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados nas posições sn-1,3 e sn-2 (Tabela 10).

**Figura 18** - Espectros aproximado do lipídio estruturado 1 (a) e do lipídio estruturado 2 (b).

**Tabela 10** - Porcentagem de ácidos graxos presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 dos lipídios estruturados

Amostras	sn-1,3		sn-2	
	Saturado	Insaturado	Saturado	Insaturado
Estruturado 1	41,66	58,33	7,50	92,42
Estruturado 2	26,90	73,10	50,00	50,00

Analisando e comparando o resultado obtido com os resultados das matérias primas utilizadas na produção dos lipídios estruturados, observa-se que para o lipídio estruturado 1, houve um aumento da quantidade de AGS na posição sn-1,3 e, conseqüentemente, uma redução na quantidade de AGI; na posição sn-2 houve pouca alteração.

Quanto ao lipídio estruturado 2, observa-se um aumento na quantidade de AGS na posição sn-1,3 e, conseqüente redução de AGI. Na posição sn-2 foram encontradas maiores alterações, reduzindo o teor de AGS em 30% com relação a banha suína presente em maior proporção, e um aumento de AGI de aproximadamente 86%. Engelmann et al., (2018) ao desenvolver um lipídio estruturado a partir de banha suína e óleo de pescado branqueado, também encontrou maiores alterações na posição sn-2.

## 6 CONCLUSÃO

As amostras utilizadas foram caracterizadas quimicamente e fisicamente, obtendo valores de acidez (ácidos graxos livres – AGL), índice de peróxido (IP) e Totox de acordo com os estabelecidos pela legislação. Comparando os valores dos índices de iodo (II) e de saponificação (IS), a banha suína se diferenciou das outras amostras, certificando que esta apresentava diferenças na composição de ácidos graxos, conforme pôde ser verificado pela análise cromatográfica.

A winterização via seca se apresentou como uma melhor forma de separação da fração estearina e oleína, obtendo ainda um maior rendimento destas frações. Este processo, além de proporcionar uma melhor separação, é uma melhor opção pela não utilização de solventes orgânicos, sendo assim um processo mais ecologicamente sustentável pela não geração de resíduos. Para a separação das frações após a winterização, utilizou-se uma centrífuga refrigerada, de forma com que os cristais se precipitassem e o sobrenadante, que é a fração oleína, pudessem assim ser separados.

De acordo com as análises térmicas, as amostras apresentaram picos endotérmicos em aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$  característicos dos ácidos graxos insaturados. A banha apresentou também um pico endotérmico na temperatura de aproximadamente  $30^{\circ}\text{C}$  característico do ácido palmítico. Quando a degradação térmica, todas as amostras apresentaram uma temperatura de máxima degradação térmica entre  $400^{\circ}\text{C}$  e  $455^{\circ}\text{C}$ , valores estes também compatíveis com encontrados em outros trabalhos.

A ressonância magnética nuclear permitiu a identificação da porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nas posições sn-1,3 e sn-2 da cadeia, e observou-se uma predominância de ácidos graxos insaturados na posição sn-1,3 tanto para a banha suína como para o óleo branqueado e as respectivas frações oleína e estearina. Na posição sn-2, a banha apresentou maiores valores de ácidos graxos saturados (72%) e menores de ácidos graxos insaturados (28%), enquanto o óleo de farelo de arroz branqueado e as respectivas frações oleína e estearina obtidas a partir dele apresentaram valores inversos, tendo de 3% a 7% de ácidos graxos saturados na posição sn-2, e de 93% a 97% de ácidos graxos insaturados.

Foram obtidos ainda os lipídios estruturados a partir da relação estearina:oleína (70:30) e de banha:oleína (70:30) pelo processo de interesterificação química, os quais foram analisados físico-quimicamente e apresentaram diferenças quanto ao índice de iodo, devido ao uso da banha suína para a produção do lipídio estruturado 2. O índice de seponificação foi

semelhante para os dois lipídios produzidos, e os parâmetros de qualidade (ácidos graxos livres, índice de peróxido e Totox) se apresentaram dentro dos valores estabelecidos pela legislação.

Ambos os lipídios estruturados apresentaram maiores teores de AGI, e menores de AGS. Quanto a porcentagem de cada um nas posições sn-1,3 e sn-2, o lipídio estruturado 1 apresentou um aumento na quantidade de AGS na posição sn-1,3, passando de 37% para 41%, e uma redução de 63% de AGI para 58%. Na posição sn-2, o lipídio estruturado 1 não apresentou diferença, já o lipídio estruturado 2 apresentou maiores diferenças nessa posição, reduzindo 30% de AGS e aumentando 80% de AGI em relação a banha suína, matéria prima utilizada em maior proporção para a sua produção.

De acordo com o conteúdo de gordura sólida (CGS) dos lipídios estruturados, cada um se apresentou mais adequado para um tipo de processo. Por se apresentar de forma mais líquida em temperaturas ambientes, o lipídio estruturado 1 obtido a partir da estearina e da oleína, de acordo com as suas propriedades, podem ser mais adequados para a elaboração de condimentos. Já o lipídio estruturado 2, devido a maior quantidade de CGS será mais enquadrado para a utilização em processos de panificação.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da taxa de resfriamento no processo de winterização para a obtenção das frações oleína e estearina.
- Aplicar os lipídios estruturados obtidos para a elaboração de *shortenings* e analisar as mudanças que a aplicação destes causaram no produto.
- Elaboração de lipídios estruturados via processo supercrítico
- Encapsulamento da fração oleína



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABED, S. M.; ZOU, X.; ALI, A. H.; JIN, Q.; WANG, X.. Synthesis of 1,3-dioleoyl-2-arachidonoylglycerol-rich structured lipids by lipase-catalyzed acidolysis of microbial oil from *Mortierella alpina*. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 448–456, 2017.

ABISOLO. **IBGE: safra 2018 de arroz diminui 5,7% ante 2017; café e trigo aumentam - ABISOLO – Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal**. Disponível em: <<https://abisolo.com.br/2018/02/15/ibge-safra-2018-de-arroz-diminui-57-ante-2017-cafe-e-trigo-aumentam/>>. Acesso em: 2 abr. 2019.

AOCS. American Oil Chemists Society. Official and Tentative Methods of American Oil Chemistry Society. v. 5 ed., Champaign. IL: AOCS. 1980.

BUSCATO, M. H. M.; HARA, L. M.; BONOMI, E. C.; CALLIGARIS, G. A.; CARDOSO, L. P.; GRIMALDI, R.; KIECKBUSCH, T. G.. Delaying fat bloom formation in dark chocolate by adding sorbitan monostearate or cocoa butter stearin. **Food Chemistry**, v. 256, p. 390–396, 2018.

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.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, 2012.

CREXI, V. T.; MONTE, M. L. SOARES, L. A. S.; PINTO, L. A. A. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. **Food Chemistry**, v. 119, n. 3, p. 945–950, 2010.

CUNHA, D. C.; SARAIVA, D. P.; DAOUD, R.; PINTO, L. A. A. Estudo do Fracionamento Físico do Óleo de Pescado via “ Winterização ”. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 183–188, 2002.

CUNHA, D. C.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Winterization of fish oil with solvent. “Winterização” de óleo de pescado via solvente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 207–213, 2009.

D’AGOSTINI, D.; GIOIELLI, L. Obtenção de lipídios estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 38, n. 3, p 345–354, 2001.

D’ARCE, M. A. B. R. Extração e refino de óleos vegetais: Preparo do grão. In: OETTERER, M.; D’ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, p. 300–351, 2006.

EIFERT, C. Secagem, Armazenamento e Beneficiamento. in: BARRIGOSSO, J. A. F. **Recomendações Técnicas para a Cultura do Arroz Irrigado no Mato Grosso do Sul. Empraba Arroz e Feijão**. p. 129–134, 2009.

EIFERT, E. C.; ELIAS, M. C.; FRANCO, D. F. **Beneficiamento de arroz**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5pu0flzl6.html>>. Acesso em: 5 abr. 2019.

EMBRAPA. **Socioeconomia para Arroz e Feijão**. Disponível em: <<http://www.cnpaf.embrapa.br/socioeconomia/index.htm>>. Acesso em: 2 abr. 2019.

ENGELMANN, J. I.; PERES, P.; COSTA, J. F.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Obtenção de óleo de pescada a partir de resíduos do beneficiamento da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). **Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, n. September, 2016.

ENGELMANN, J. I.; RAMOS, L. P.; CREXI, V. T.; MORAIS, M. M. Degumming and neutralization of rice bran oil. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 2, 2017.

ENGELMANN, J. I.; SILVA, P. P.; IGANSI, A. V.; POHNDORF, R. S.; CADAVAL Jr, T. R. S.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Structured lipids by swine lard interesterification with oil and esters from common carp viscera. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 4, p. 1–9, 2018.

ESSID, K.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Effects of neutralization with lime on the quality of acid olive oil. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 879–884, 2006.

GARCIA, J. U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, 29, n. 2, 41–46, 2004.

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, p. 105–111, 2008.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola | Estatísticas | IBGE**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 2 abr. 2019.

INSUMOS. Lipídios : Hidrogenação, Interesterificação E Fracionamento. In: **Revista Aditivos e Ingredientes**. p. 41–51, 2015.

KAMIMURA, J. A. A. M.; ARACAVAL, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Experimental data and modeling of rice bran oil extraction kinetics using ethanol as solvent. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 52, n. 12, p. 1921–1928, 2017.

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, p. 786–791, 2005.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ,

2009.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: **Embrapa Soja**, 2001.

MANO, Y.; KAWAMINAMI, K.; KOJIMA, M.; OHNISHI, M.; ITO, S. Comparative composition of brown rice lipids (lipid fractions) of Indica and Japonica rices. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 63, n. 4, p. 619–626, 1999.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems 1. Melting and crystallization. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 10, p. 1265–1271, 1998.

MARCH, N. M. F.; FAJARDO, G. C. C.; ANADÓN, C. E. L. Rheological, fat bloom, and sensory acceptability effects of mango kernel fat and palm olein blends on chocolate-flavored coatings. **Acta Agronómica**, v. 66, n. 4, p. 506–511, 2017.

MÉNDEZ, J. R. B.; CONCHA, J. L. H. Methods of extraction, refining and concentration of fish oil as a source of omega-3 fatty acids. **Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria**, v. 19, n. 3, p. 645–668, 2018.

METCALFE, L. D.; SCHIMITZ, A. A.; PELKA, J. R. An apparatus for the rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 43, n. 10, p. 600–600, 1966.

MOGHANJOGHI, A. A. M.; HASHEMI, G.; GHARACHORLOO, M.; TAVAKOLI, H. R. The effects of refining steps on Kilka (*Clupeonella delicatula*) fish oil quality. **Iranian Journal of Fisheries Sciences**, v. 14, n. 2, p. 382–392, 2015.

MONTE, M. L.; MONTE, M. L.; POHNDORF, R. S.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 117, n. 6, p. 829–836, 2015.

MARASENI, T. N.; DEO, R. C.; QU, J.; GENTLE, O.; NEUPANE, P. R. An international comparison of rice consumption behaviours and greenhouse gas emissions from rice production. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–13, 2018.

NGUYEN, D. D.; DHARMARAJA, J.; SHOBANA, S.; SUNDARAM, A.; CHANG, S. W.; KUMAR, G.; SHIN, H.; SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D. Transesterification and fuel characterization of rice bran oil: A biorefinery path. **Fuel**, v. 253, n. May, p. 975–987, 2019.

PAUCAR-MENACHO, L. M.; SILVA, L. H.; SANTANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do  $\gamma$ -orizanól. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 45–53, 2008.

PODCHONG, P.; SONWAI, S.; ROUSSEAU, D. Margarines produced from rice bran oil and fractionated palm stearin and their characteristics during storage. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 4, p. 433–445, 2018.

PRASAD, R. B. N. Refining of rice bran oil. **Lipid Technology**, v. 18, n. 12, p. 275–279, dez. 2006.

PRICHAPAN, N.; MCCLEMENTS, D. J.; KLINKESORN, U. Influence of rice bran stearin on stability, properties and encapsulation efficiency of polyglycerol polyricinoleate (PGPR)-stabilized water-in-rice bran oil emulsions. **Food Research International**, v. 93, p. 26–32, 2017.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. The chemistry of oils and fats and their extraction and refining processes. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 2–15, 2013.

RANI, S.; JOY, M. L.; NAIR, K. P. Evaluation of physicochemical and tribological properties of rice bran oil - Biodegradable and potential base stock for industrial lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 328–333, 2015.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Physicochemical parameters of maize oil *in natura* and after heating calculated by means of the Proteus RMN H1 program. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias** v. 12, n. 2, p. 31–36, 2006.

SILVA, R. C. DA; GIOIELLI, L. A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 223–235, 2006.

SILVA, R. C.; SOARES, D. F.; LOURENÇO, M. B.; SOARES, F. A. S. M.; SILVA, K. G.; GONÇALVES, M. I. A.; GIOIELLI, L. A. Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 5, p. 752–758, jun. 2010.

SOARES, F. A. S. DE M. **Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico- químicas de misturas de estearina e oleína de palma**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

SOARES, J. F.; PRÁ, V. D.; BARRALES, F. M.; SANTOS, F.; KUHN, R. C.; REZENDE, C. A.; MARTINEZ, J.; MAZUTTI, M. A. Extraction of rice bran oil using supercritical CO<sub>2</sub> combined with ultrasound. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 785–794, 2018.

SOUZA, M. P.; PETRUS, J. C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 4, p. 557–564, 2008.

STATISTA. **Grain production worldwide by type, 2018/19 | Statistic**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263977/world-grain-production-by-type/>>. Acesso em: 1 abr. 2019.

STRIEDER, M. M.; PINHEIRO, C. P.; BORBA, V. S.; POHNDORF, R. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Bleaching optimization and winterization step evaluation in the refinement of rice bran oil. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 72–78, 2017.

SUSENO, S. H.; SINTOKO, E. D. P.; JACOB, A. M.; FITRIANA, M. Sardine oil purification with winterization. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 3150–3159, 2017.

ULLAH, R.; NADEEM, M.; IMRAN, M. Omega-3 fatty acids and oxidative stability of ice cream supplemented with olein fraction of chia (*Salvia hispanica* L.) oil. **Lipids in Health and Disease**, v. 16, n. 1, p. 1–8, 2017.

USDA. **Classification | USDA PLANTS**. Disponível em:  
<<https://plants.usda.gov/java/ClassificationServlet?source=display&classid=ORYZA>>.  
Acesso em: 5 abr. 2019.

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

XIE, W.; HU, L. Biguanide-functionalized mesoporous SBA-15 silica as an efficient solid catalyst for interesterification of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 197, p. 92–99, abr. 2016.