

OTIMIZAÇÃO DE BRANQUEAMENTO DE ÓLEO DE FARELO DE ARROZ COM BLENDES DE ADSORVENTES

M. M. TRIEDER¹; V. S. de BORBA¹, C. P. PINHEIRO¹, e R. S. POHDORF¹, L. A. A. PINTO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos

E-mail para contato: dqmpinto@furg.br

RESUMO – O objetivo neste trabalho foi otimizar o branqueamento de óleo de farelo de arroz para a quantidade de adsorvente e a concentração de blendas de carvão ativado/terra ativada através de metodologia de superfície de resposta. O efeito linear da quantidade de adsorvente e o efeito quadrático da concentração carvão/terra foram os efeitos mais significativos tanto para carotenóides quanto para o índice de peróxidos. A análise dos efeitos indicou que a utilização de blendas de carvão ativado/terra ativada proporcionou uma redução no índice de peróxidos e um aumento no teor de carotenóides após o branqueamento. Uma redução de mais de 80% no índice de peróxidos foi obtida utilizando 1% de adsorvente e 8% de blenda de carvão/terra. Nesta condição o teor de carotenóides foi de $6,98 \pm 0,16$ meq kg⁻¹. Os modelos estatísticos gerados para descrever a variação no teor de carotenóides e o índice de peróxidos durante o branqueamento foram significativos e preditivos.

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oriza Sativa L.*) é um cereal consumido mundialmente e produzido principalmente no continente asiático e no sul da América do sul. O óleo de farelo de arroz (OFA) apresenta antioxidantes naturais como γ -orizanol, tocoferóis e tocotrienóis que estão associados à prevenção de doenças, devido sua ação antiinflamatória (Lerma-García *et al.*, 2009). Os principais ácidos graxos encontrados no OFA são o palmítico (19,8%), oléico (42,7%) e linoléico (32,4%), e o teor de insaponificáveis é de 5,4% (Van Hoed *et al.*, 2006). As etapas de refino de óleo de farelo de arroz normalmente incluem degomagem, neutralização, branqueamento, deceramento e desodorização (Pestana-Bauer *et al.*, 2012). Nestas etapas impurezas são removidas do óleo bruto para obtenção de um óleo refinado com características aceitáveis para consumo humano. Entretanto, as etapas do processo devem ser estudadas a fim maximizar a qualidade do óleo e minimizar as perdas de compostos de interesse nutricional.

Na etapa de branqueamento de óleos, a operação unitária de adsorção é utilizada para remover compostos indesejados, alterando a cor pela retirada de pigmentos e removendo produtos de oxidação como peróxidos, aldeídos e cetonas. Os fatores que mais interferem na etapa de branqueamento de óleos são a temperatura, pressão, agitação e concentração de adsorvente. A indústria de óleos utiliza largamente terra ativada como adsorvente devido seu baixo custo. Porém, o carvão ativado destaca-se pela elevada área superficial e porosidade. A

utilização de blendas de diferentes adsorventes ganha importância na busca por óleos branqueados com maior estabilidade oxidativa (Monte *et al.*, 2015).

O objetivo neste estudo foi otimizar a etapa de branqueamento de óleo de farelo de arroz utilizando metodologia de superfície de resposta. Os fatores de estudo foram a quantidade de adsorvente e a concentração de blendas de carvão ativado/terra ativada. O teor de carotenóides e o índice de peróxidos foram utilizados como resposta.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O óleo de farelo de arroz (OFA) neutralizado foi mantido à -20 °C para reduzir o processo oxidativo. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Foi utilizado terra ativada (Tonsil Supreme 110 FF) e carvão ativado como adsorventes comerciais nos ensaios de branqueamento.

2.2. Análise de carotenóides e peróxidos

O teor de carotenóides foi determinado por espectrofotômetro na região visível (Quimis, Q108, Brasil). Amostras de OFA foram diluídas em hexano (10% m/v) e filtradas. Leituras de absorbância foram realizadas à 446 nm e o teor de carotenóides foi expresso em mg kg⁻¹, de acordo com a Equação 1, segundo metodologia proposta em MPOB Test Method (2005),

$$C = \frac{383A_{446}}{Lc} \quad (1)$$

onde C é a concentração de carotenóides (mg kg⁻¹), A é a leitura de absorbância em 446 nm, L é o comprimento da cubeta (cm), c é a concentração da solução de óleo em hexano (g 100ml⁻¹) e 383 é o coeficiente de extinção para carotenóides. Os produtos de oxidação primária foram determinados através do índice de peróxidos (P) de acordo com o método Cd 8-53 da AOCS (1998), e expresso em meq kg⁻¹ óleo.

2.3. Experimentos de branqueamento

Amostras de 30 g de OFA neutralizado foram aquecidas a 120±1 °C sob agitação constante (40 RPM), utilizando um agitador magnético com aquecimento. A taxa de aquecimento foi de 7 °C min⁻¹ e o óleo foi mantido à pressão absoluta de 40 mmHg. Após atingir a temperatura, o adsorvente foi adicionado ao óleo de acordo com a matriz de planejamento experimental. O tempo de contato entre o adsorvente e o óleo durante o branqueamento foi de 20 min. O óleo foi separado do adsorvente por filtração à vácuo utilizando pré-capa com terra diatomácea durante 15 min, totalizando 35 min de experimento. Os experimentos foram realizados em réplica. As amostras foram analisadas quanto ao teor de carotenóides e índice de peróxidos.

2.4. Planejamento experimental e análise estatística

O estudo do branqueamento de OFA foi realizado por meio de um delineamento composto central rotacional (DCCR), incluindo 4 pontos axiais e 3 pontos centrais para geração do erro (Tabela 1). As variáveis estudadas foram a quantidade de adsorvente adicionada ao óleo (*Ad*) e a concentração de blendas de carvão ativado e terra ativada (*CT*). Análise de variância foi utilizada para validação dos modelos, verificando o coeficiente de determinação (R^2) e o teste F através do programa Statistic 7.0 (StatSoft, USA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta o teor de carotenóides e o índice de peróxidos para a matriz do planejamento experimental. O branqueamento de OFA foi responsável pela redução máxima de 65% dos carotenóides e 82% dos peróxidos, nos experimentos 8 e 4, respectivamente. Durante o branqueamento, os adsorventes interagem com compostos de maior afinidade no óleo, ocorrendo adsorção. Entretanto, a influência das altas temperaturas pode provocar reações de oxidação, gerando produtos de oxidação primária e secundária. Carotenóides possuem ação antioxidante, ou seja, sua retirada em excesso pode provocar a formação de produtos de oxidação (Monte *et al.*, 2015). Utilizando 1% de adsorvente e 8% da blenda carvão/terra (experimento 4), o índice de peróxidos apresentou o menor valor. Resultado semelhante foi encontrado por Morais *et al.* (2001), estudando o refino de óleo de pescado, onde o menor índice de peróxidos foi obtido adicionando 10% de carvão ativado na quantidade total de adsorvente.

Tabela 1 – Carotenóides e peróxidos em função das condições de branqueamento de OFA

Experimento	Adsorvente (%)	Carvão/Terra (%)	Carotenóides (mg kg ⁻¹)	Peróxidos (meq kg ⁻¹)
1	*-1 (0,50)	-1 (2,00)	8,83±0,03	4,57±0,11
2	-1 (0,50)	+1 (8,00)	9,03±0,20	5,07±0,20
3	+1 (1,00)	-1 (2,00)	7,28±0,12	2,71±0,08
4	+1 (1,00)	+1 (8,00)	6,98±0,16	2,22±0,10
5	0 (0,75)	-1,414 (0,77)	7,79±0,11	2,79±0,07
6	0 (0,75)	+1,414 (9,23)	8,40±0,06	3,67±0,18
7	-1,41 (0,40)	0 (5,00)	10,18±0,21	5,47±0,35
8	+1,41 (1,10)	0 (5,00)	5,72±0,08	3,57±0,35
9	0 (0,75)	0 (5,00)	6,45±0,13	4,31±0,06
10	0 (0,75)	0 (5,00)	6,60±0,12	4,27±0,01
11	0 (0,75)	0 (5,00)	6,59±0,08	4,25±0,05

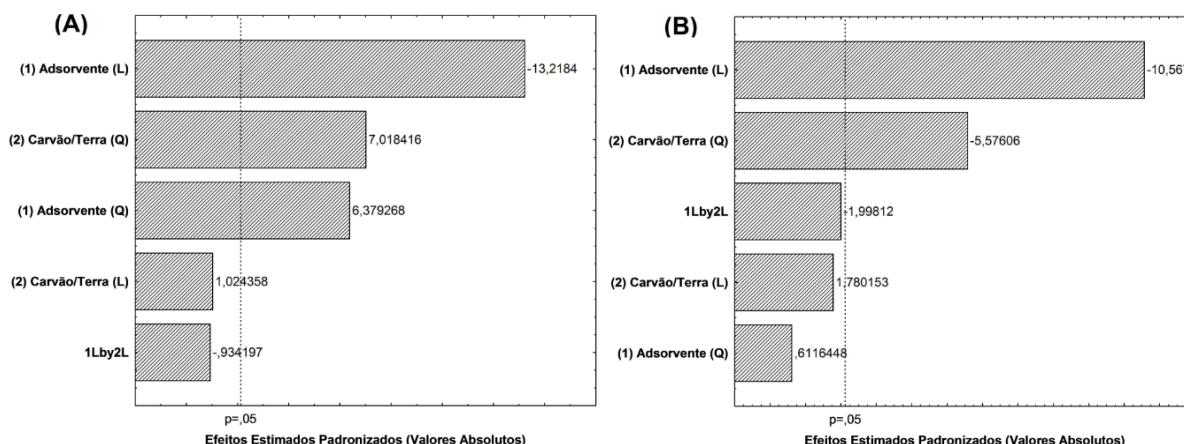
*valores codificados (valores reais)

A Figura 1 apresenta o diagrama de Pareto para os efeitos estimados das variáveis de processo estudadas. O efeito linear da quantidade de adsorvente adicionada ao óleo foi o fator que mais influenciou a variação de carotenóides (Figura 1A). Assim, à medida que se aumenta a quantidade de adsorvente, mais carotenóides são retirados do óleo, como era esperado. Os efeitos quadráticos da relação carvão/terra e da quantidade de adsorvente

também foram significativos ($p<0,05$). A análise dos efeitos indicou que a adição de carvão ativado na terra ativada favoreceu a permanência de carotenóides no óleo após o branqueamento.

O efeito linear da quantidade adsorvente e o efeito quadrático da relação carvão/terra foram significativos ($p<0,05$) no processo de adsorção de peróxidos (Figura 1B). Assim como ocorreu com o teor de carotenóides, o aumento da quantidade de adsorvente ao óleo durante o branqueamento favoreceu a diminuição no índice de peróxidos. Porém, a relação carvão/terra apresentou efeito quadrático negativo, evidenciando a importância da blenda com carvão ativado para remoção de produtos de oxidação.

Figure 1 – Diagrama de Pareto dos efeitos estimados das variáveis de processo no teor de carotenóides (A) e no índice de peróxidos (B).



Através do delineamento experimental foram gerados modelos estatísticos para avaliar o processo de branqueamento de FAO quanto ao teor de carotenóides e índice de peróxidos. A análise de variância dos modelos foi realizada utilizando os efeitos significativos das variáveis de processo. O modelo obtido para avaliar as mudanças no teor de carotenóides (C) durante o branqueamento (Equação 2) apresentou coeficiente de determinação $R^2= 0,93$, evidenciando que o modelo foi significativo. O teste F apresentou valor de 25,9, ou seja, o modelo é capaz de predizer a variação de carotenóides no processo de branqueamento de FAO, para os níveis estudados.

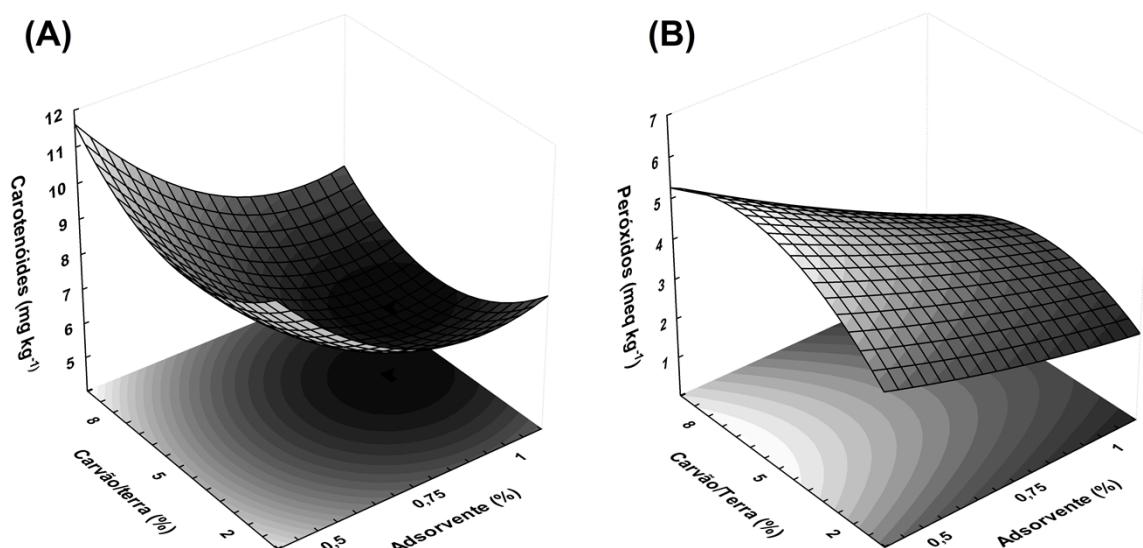
$$C = 6,53 - 1,24Ad + 0,71Ad^2 + 0,78CT^2 \quad (2)$$

O modelo obtido para descrever as variação no índice de peróxidos (P) durante o branqueamento de FAO é apresentado na Equação 3. A análise de variância deste modelo sugere um coeficiente de determinação $R^2=0,91$ e valor de teste $F=16,95$. Consequentemente, o modelo além de significativo é preditivo.

$$P = 4,33 - 0,92Ad - 0,60CT^2 \quad (3)$$

Através da análise das superfícies de resposta, observou-se que a utilização de 0,5% de adsorvente manteve elevado o teor de carotenóides no óleo durante o branqueamento (Figura 2A). Entretanto, a diminuição em excesso da quantidade de adsorvente (<0,75%) provoca a baixa adsorção de peróxidos, conforme é observado na Figura 2B. Utilizando 0,75% de adsorvente e aproximadamente 10% da blenda carvão/terra o índice de peróxidos foi reduzido quase 70% do óleo neutralizado para o óleo branqueado. Carotenóides residuais podem ser degradados termicamente durante a etapa de desodorização, assim, é importante a remoção principalmente de produtos de oxidação durante o branqueamento.

Figure 2 – Superfícies de resposta do branqueamento de FAO para o teor de carotenóides (A) e índice de peróxidos (B).



4. CONCLUSÃO

O branqueamento de óleo de farelo de arroz foi otimizado quanto a quantidade de adsorvente e a concentração das blendas de carvão/terra. A otimização do branqueamento foi realizada através da metodologia de superfície de resposta. A melhor condição de branqueamento foi obtida utilizando 1% de adsorvente e 8% de blenda carvão/terra, removendo mais de 80% dos produtos de oxidação primária e 40% de carotenóides. Ambos os modelos gerados para avaliar o teor de carotenóides e o índice de peróxidos durante o branqueamento foram significativos e preditivos.

5. REFERÊNCIAS

AOCS. *Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society*. Chicago, USA: American Oil Chemists' Society Press, 1998.

LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; MENDONÇA, C. R. B.; RAMIS-RAMOS, G. Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. *Food Chem.*, v. 115, p. 389-404, 2009.

MONTE, M. L., MONTE, M. L., POHDNDRF, R. S., CREXI, V. T. AND PINTO, L. A. A. Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, in press, 2015.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 60, p.23-33, 2001.

MPOB Test Method. *Determination of Carotene Content*. Malaysian Palm Oil Board, Method nº. p 2.6, p. 194-197, 2005.

PESTANA-BAUER, V. R.; ZAMBIAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B.; BENEITO-CAMBRA, M.; RAMIS-RAMOS, G. γ -oryzanol and tocopherol contents in residues of rice bran oil refining. *Food Chem.*, v. 134, p. 1479-1483, 2012.

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. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 83, p. 315-321, 2006.