

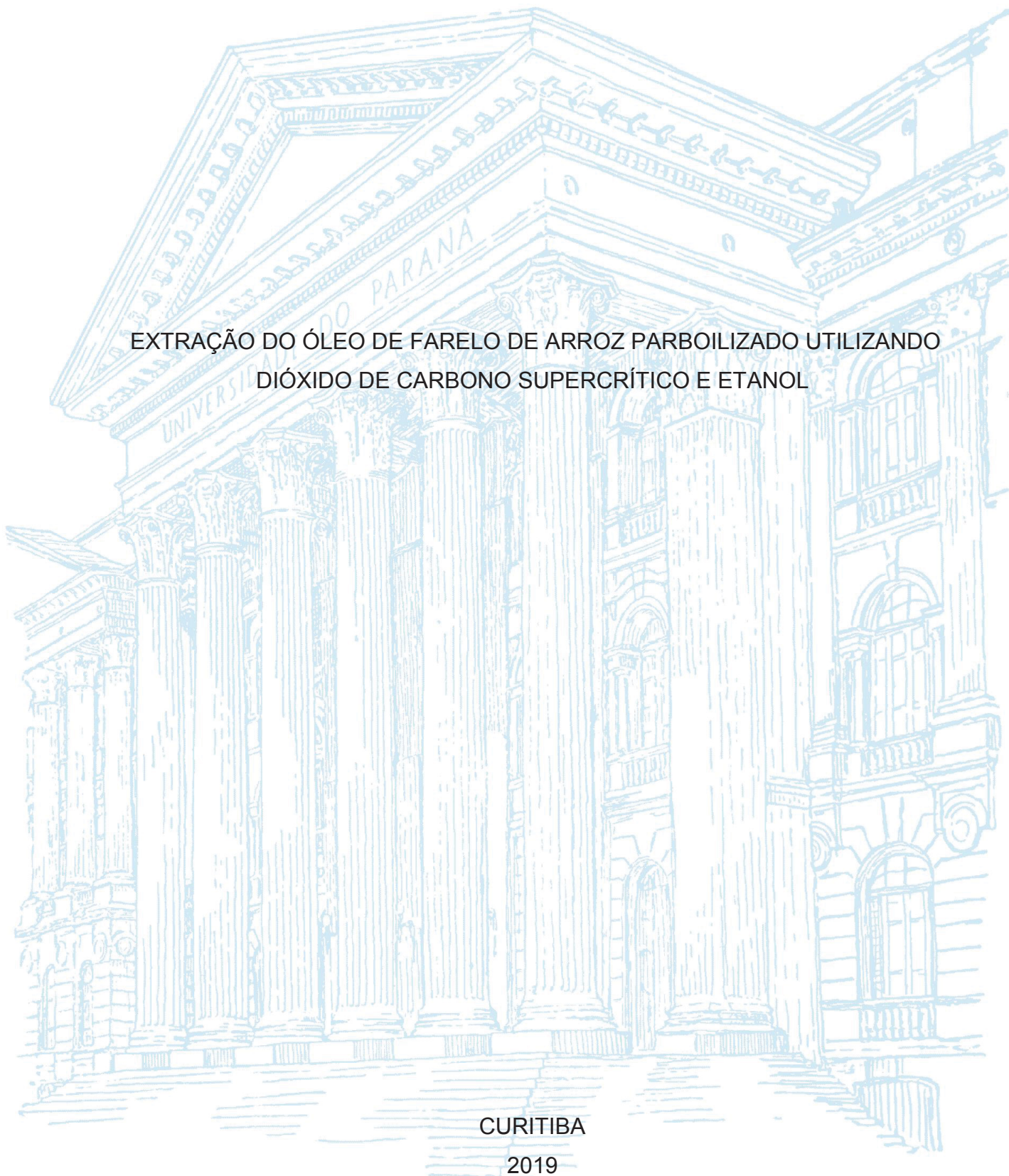
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PATRICIA TREVISANI JUCHEN

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ PARBOILIZADO UTILIZANDO
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E ETANOL

CURITIBA

2019



PATRICIA TREVISANI JUCHEN

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ PARBOILIZADO UTILIZANDO
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E ETANOL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

J91e

Juchen, Patricia Trevisani

Extração do óleo de farelo de arroz parboilizado utilizando dióxido de carbono supercrítico e etanol [recurso eletrônico] / Patricia Trevisani Juchen. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Orientador: Fernando Augusto Pedersen Voll – Coorientador: Marcos Lúcio Corazza.

1. Arroz parboilizado. 2. Óleo de arroz. 3. Farelo de arroz. 4. Dióxido de carbono. 5. Etanol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Voll, Fernando Augusto Pedersen. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Título.

CDD: 633.186

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **PATRICIA TREVISANI JUCHEN** intitulada: **Extração do óleo de farelo de arroz parboilizado utilizando dióxido de carbono supercrítico e etanol**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Fevereiro de 2019.

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UFPR)

EDSON ANTONIO DA SILVA

Avaliador Externo (UNIOESTE)

Dedico esta dissertação a meus pais, Carlos Roberto Juchen e Sandra Trevisani Juchen, pela motivação durante esta etapa da minha vida e pelo incentivo para seguir na carreira acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, amor e proteção.

Aos meus pais, Carlos Roberto Juchen e Sandra Trevisani Juchen, por me ajudarem na busca da realização dos meus sonhos, por sempre me incentivarem e acreditarem em mim.

Ao meu namorado Thiago Alex Hemkemeier, por sua paciência, apoio, compreensão, carinho e amor.

Ao Professor Dr. Fernando A. P. Voll pela orientação, ajuda e grande disponibilidade para auxiliar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcos L. Corazza pela coorientação e grande contribuição durante a realização do trabalho.

Aos Professores membros da banca examinadora por cada conselho, sugestão e correção durante minha defesa para melhorar a qualidade deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) e aos Professores do PPGEQ pela contribuição para meu crescimento profissional.

À Cooperativa de Juriti - Arroz Buriti por ceder gentilmente a matéria-prima para realização deste trabalho.

À Dra. Fabiane Hamerski por sua assistência na realização das análises deste trabalho, como também sua grande disponibilidade para auxiliar.

Às minhas amigas Micheli Nolasco Araujo e Ana Queren Paladonai Leandro Azevedo, pela amizade, colaboração na realização dos experimentos e pelos momentos de descontração, deixando o trabalho diário mais alegre e fácil.

Aos amigos do grupo do Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada da UFPR pela companhia e agradável convivência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecimentos à CAPES pelo suporte financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

"Se os teus sonhos não te assustam, eles não são grandes o suficiente."

Ellen Johnson Sirleaf

RESUMO

Neste estudo, foi investigada a técnica de extração combinando CO₂ em estado supercrítico e etanol (CO₂-SC+EtOH) para obter o óleo do farelo de arroz. As cinéticas de extração foram realizadas variando temperatura de 40-80 °C, pressão de 100-200 bar e relação mássica de co-solvente e farelo (R) entre 0:1 e 2:1. Os resultados indicaram que em condições isotérmicas os rendimentos obtidos foram maiores com o aumento da pressão utilizada, enquanto em condições isobáricas o aumento da temperatura teve efeito inverso e diminuiu o rendimento obtido. Além disso, os resultados mostraram que na pressão de 100 bar o CO₂-SC atuou como carreador do processo de extração, e nesta pressão quanto maior a quantidade de co-solvente aplicada, maior foi o rendimento de óleo alcançado. No entanto, na pressão de 200 bar o CO₂-SC atuou como agente extrator do processo. Na extração com CO₂-SC+EtOH o maior rendimento de 25,48% (massa de óleo extraído relacionado a massa inicial de farelo de arroz) foi obtido nas condições de 40 °C, 200 bar e R de 1:1, a extração durou 250 minutos e consumiu 46,46 g de CO₂ por g de farelo. Nas mesmas condições experimentais de temperatura e pressão, foram realizadas comparações entre uma extração com etanol pressurizado e uma extração sequencial. A extração com etanol pressurizado durou menos tempo (90 minutos), porém necessitou de grandes quantidades de etanol (21,09 g de etanol por g de farelo). A extração sequencial obteve rendimento de 26,32% utilizando pouca quantidade de etanol (2,12 g de etanol por g de farelo) comparado a extração com etanol pressurizado, e pouco CO₂ (18,82 g de CO₂ por g de farelo) comparado a extração com CO₂-SC+EtOH, sendo também um processo rápido (55 minutos). O período de extração dinâmica (PED) foi determinado em todas as extrações, a aplicação de co-solvente mostrou ser eficiente para reduzir o PED comparado com a extração utilizando somente CO₂-SC como solvente (R=0:1). A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do farelo mostrou que após a extração o aspecto das partículas do farelo se alterou, ocorrendo uma diminuição de tamanho devido a retirada do óleo da superfície interna. Neste estudo também foi realizada a caracterização do óleo obtido, dessa maneira, foram determinadas as propriedades físico-químicas, quantificação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante, e análise da estabilidade oxidativa. Os valores obtidos para índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração e percentagem de ácidos graxos livres variaram entre 103,75-105,05, 193,81-194,03 mg KOH g⁻¹, 1,4725-1,4750 e 4,01-4,91%, respectivamente. De modo geral, os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de etanol utilizada como co-solvente, maior foi a quantidade de compostos fenólicos extraídos. A atividade antioxidante, pelo método de sequestro do radical DPPH, foi maior para o óleo obtido na extração com CO₂-SC+EtOH (R=2:1, T= 80 °C, P=200 bar) equivalente a 3,95 µmol ET por g de amostra. Pelo método de sequestro do radical ABTS foi obtido o maior valor de 11,62 µmol ET por g de amostra na extração tipo Soxhlet com etanol. Por fim, as análises de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostraram que os óleos possuíam elevada estabilidade térmica, os quais degradaram com temperatura superior a 220 °C.

Palavras-chave: Subproduto. Dióxido de carbono supercrítico. Etanol. Co-solvente. Farelo de arroz.

ABSTRACT

In this study, the extraction technique combining supercritical CO₂ and ethanol (SC-CO₂+EtOH) was investigated to obtain the rice bran oil. The extraction kinetics were performed varying temperature of 40-80 °C, pressure of 100-200 bar and mass ratio of co-solvent and bran (R) between 0:1 and 2:1. The results indicated that under isothermal conditions the yields obtained were higher with the increase of the pressure used, while under isobaric conditions the increase of temperature had an inverse effect and decreased the yield obtained. Moreover, the results showed that at 100 bar of pressure the SC-CO₂ acted as the carrier of the extraction process, and at this pressure the higher the amount of co-solvent applied, the higher the oil yield achieved. However, at 200 bar the SC-CO₂ acted as agent extractor of the process. In the extraction with SC-CO₂+EtOH the highest yield of 25.48% (mass of extracted oil related to the initial mass of rice bran) was obtained under conditions of 40°C, 200 bar and R=1:1, the extraction lasted 250 minutes and spent 46.46 g of CO₂ per g of bran. Under the same experimental conditions of temperature and pressure, comparisons were made between a pressurized ethanol extraction and a sequential extraction. Extraction with pressurized ethanol lasted less time (90 minutes), but required large amounts of ethanol (21.09 g of ethanol per g of bran). Sequential extraction yielded 26.32% using low amount of ethanol (2.12 g of ethanol per g of bran) compared to pressurized ethanol extraction, and few CO₂ (18.82 g CO₂ per g of bran) compared to SC-CO₂+EtOH extraction, being also a fast process (55 minutes). The dynamic extraction period (DEP) was determined in all extractions, the co-solvent application showed to be efficient in reducing DEP compared to the extraction using only SC-CO₂ as solvent (R=0:1). The Scanning electron microscope (SEM) analyzes of the bran showed that after extraction the appearance of the bran particles changed, resulting in a size decrease due to removal of the oil from the inner surface. In this study, the characterization of the oil obtained was also performed, in this way, the physico-chemical properties, quantification of phenolic compounds and antioxidant activity and oxidative stability analysis were determined. The values obtained for iodine value, saponification value, refractive index and percentage of free fatty acids varied between 103.75-105.05, 193.81-194.03 mg KOH g⁻¹, 1.4725-1.4750 and 4.01-4.91%, respectively. In general, the results showed that the higher the amount of ethanol used as co-solvent, the higher the amount of phenolic compounds extracted. The antioxidant activity, by the DPPH radical sequestration method was higher for the oil obtained in the extraction with SC-CO₂+EtOH (R=2:1, T= 80 °C, P=200 bar) equivalent to 3.95 μmol ET per g of sample. By the ABTS radical sequestration method it was obtained the higher value of 11.62 μmol ET per g of sample in Soxhlet extraction with ethanol. Finally, the Thermogravimetry (TG) and Differential scanning calorimetry (DSC) analyzes showed that the oils had high thermal stability, which degraded with temperature higher than 220 °C.

Keywords: By-product. Supercritical carbon dioxide. Ethanol. Co-solvent. Rice bran.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DO ARROZ PARBOILIZADO	20
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ.....	22
FIGURA 3 – DIAGRAMA DE FASES PARA SUBSTÂNCIA PURA.....	31
FIGURA 4 – CURVA DE EXTRAÇÃO GLOBAL	32
FIGURA 5 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE EXTRAÇÃO.....	45
FIGURA 6 – EQUIPAMENTO DE AGITAÇÃO VERTICAL VIBRATÓRIA UTILIZADO PARA DETERMINAR O DIÂMETRO DE PARTÍCULA E FRAÇÕES DE MASSA RETIDAS NAS PENEIRAS DE a)14 MESH, b) 24 MESH, c) 28 MESH, d) 35 MESH, e) 48 MESH, f) 80 MESH	52
FIGURA 7 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH COMPARANDO TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 0, 15 E 30 MINUTOS (60 °C, 150 BAR E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1).....	59
FIGURA 8 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (40 °C E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1).....	60
FIGURA 9 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (60 °C E RELAÇÃO MÁSSICAS DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1)	61
FIGURA 10 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (80 °C E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1).....	61
FIGURA 11 –CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C, 100 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO- SOLVENTE E FARELO (R)	67
FIGURA 12 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C, 200 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO- SOLVENTE E FARELO (R)	69
FIGURA 13 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 80 °C, 100 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO- SOLVENTE E FARELO (R)	71
FIGURA 14 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 80 °C, 200 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO- SOLVENTE E FARELO (R)	72

FIGURA 15 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM ETANOL PRESSURIZADO UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES.....	75
FIGURA 16 – CURVAS DE EXTRAÇÃO CO ₂ -SC+EtOH SEQUENCIAL, ETANOL PRESSURIZADO E CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C E 200 BAR	78
FIGURA 17 – MEV COM AUMENTO DE 30X DO FARELO DE ARROZ a) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C c) APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL d) APÓS EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)	81
FIGURA 18 – MEV COM AUMENTO DE 50X DO FARELO DE ARROZ a) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C c) APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL d) APÓS EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)	81
FIGURA 19 – MEV COM AUMENTO DE 1000X DO FARELO DE ARROZ a) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C c) APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL d) APÓS EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)	82
FIGURA 20 – MEV COM AUMENTO DE 2000X DO FARELO DE ARROZ a) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE b) ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C c) APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL d) APÓS EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)	82
FIGURA 21 – COLORAÇÃO DOS ÓLEOS OBTIDOS COM a) HEXANO; b) ETANOL; c) CO ₂ -SC (R=0:1, T=40 °C, P=200 BAR); d) CO ₂ -SC+EtOH (R=1:1, T=40 °C, P=200 BAR); e) CO ₂ -SC+EtOH (R=1:1, T=80 °C, P=200 BAR).....	83
FIGURA 22 – CORRELAÇÃO ENTRE QUANTIDADE DE FENÓLICOS TOTAIS NOS EXTRATOS COM OS RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE NORMALIZADA.....	91
FIGURA 23 – CURVAS DE TG E DSC PARA O ÓLEO OBTIDO COM a) HEXANO (SOXHLET); b) ETANOL (SOXHLET); c) CO ₂ -SC+EtOH (R=2:1, T=40 °C, P=200 BAR); d) CO ₂ -SC (R=0:1, T=40 °C, P=200 BAR); e) CO ₂ -	

SC+EtOH (R=2:1, T=80 °C, P=200 BAR); **f**) CO₂-SC+EtOH (R=2:1,
T=40 °C, P=100 BAR)92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÕES PARA OS DIFERENTES TIPOS DE ARROZ PROCESSADOS	21
TABELA 2 – COMPONENTES DO ÓLEO DO FARELO DE ARROZ E SUAS RESPECTIVAS PORCENTAGENS	25
TABELA 3 – FAIXAS DE GRANDEZAS PARA DIVERSAS PROPRIEDADES DOS FLUIDOS.....	31
TABELA 4 – VALORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO SUPERCRÍTICA PARA DIFERENTES FLUIDOS	33
TABELA 5 – ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ.....	37
TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS REALIZADAS NA EXTRAÇÃO COM CO ₂ SUPERCRÍTICO E ETANOL COMO CO-SOLVENTE	46
TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS REALIZADAS COM ETANOL PRESSURIZADO	47
TABELA 8 – RESULTADOS DE DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE DO LEITO.....	54
TABELA 9 – RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DO TIPO SOXHLET	55
TABELA 10 – RESULTADOS DA EXTRAÇÃO NO SOXHLET COM HEXANO	57
TABELA 11 – RESULTADOS DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL E FARELO, QUANTIDADE DE CO ₂ UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE CO ₂ TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO CO ₂ PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC+EtOH.	64
TABELA 12 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS QUE AVALIARAM O EFEITO DO ETANOL COM CO-SOLVENTE, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL E FARELO, QUANTIDADE DE CO ₂ UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE CO ₂ TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO CO ₂ PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO	74
TABELA 13 – RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES COM ETANOL PRESSURIZADO, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED,	

QUANTIDADE DE ETANOL UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO ETANOL PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO	76
TABELA 14 – RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAL, ETANOL PRESSURIZADO E CO ₂ -SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C E 200 BAR, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL TOTAL UTILIZADO E FARELO E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO ₂ TOTAL UTILIZADO E FARELO	79
TABELA 15 –PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (%) DOS ÓLEOS OBTIDOS EM DIFERENTES EXTRAÇÕES	85
TABELA 16 –PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS OBTIDOS EM DIFERENTES EXTRAÇÕES E CONDIÇÕES	87
TABELA 17 – RESULTADO DOS FENÓLICOS TOTAIS E ANTIOXIDANTES DOS ÓLEOS DO FARELO DE ARROZ.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

ABTS	- 2,2- azino-bis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico
AGL%	- Percentagem de ácidos graxos livres
AOCS	- American Oil Chemists' Society
CO ₂ -SC	- Dióxido de carbono em estado supercrítico
CER	- Taxa de extração constante
DC	- Controlado por difusão
DPPH	- 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EAG	- Equivalente de ácido gálico
ED	- Extração dinâmica
EE	- Extração estática
ET	- Equivalentes de Trolox
EtOH	- Etanol
FER	- Taxa de extração decrescente
GLP	- Gás liquefeito de petróleo
HDL	- Lipoproteínas de alta densidade
LDL	- Lipoproteínas de baixa densidade
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
OEC	- Curvas globais de extração
P	- Pressão
PED	- Período de extração dinâmica
PHA	- Poly Hidroxi Alanoatos
R	- Relação mássica de co-solvente e farelo
Recup	- Recuperação
Rend	- Rendimento
T	- Temperatura
TG	- Termogravimetria
Trolox	- 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UNICAMP	- Universidade de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{D}	- Diâmetro médio das partículas
D_i	- Diâmetro médio de abertura da peneira
Δx_i	- Fração mássica retida na peneira
ε	- Porosidade do leito
m_0	- Massa do recipiente
m_1	- Massa do recipiente e da amostra antes da secagem
m_2	- Massa do recipiente e da amostra depois da secagem
$Massa_{\acute{o}leo}$	- Massa do óleo utilizada na titulação
$M_{Amostra}$	- Massa da amostra de farelo utilizada
M_{NaOH}	- Molaridade do NaOH
$M_{\acute{o}leo}$	- Massa de óleo obtido na extração
P_c	- Pressão crítica
ρ_a	- Densidade aparente
ρ_r	- Densidade real
T_c	- Temperatura crítica
V_{NaOH}	- Volume de NaOH utilizado na titulação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 O ARROZ.....	19
2.2 O FARELO DE ARROZ.....	22
2.3 ÓLEO DO FARELO DE ARROZ	24
2.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO.....	28
2.4.1 Solventes orgânicos	29
2.4.2 Fluido supercrítico	30
2.4.3 Co-solvente	34
2.5 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ	37
2.6 CONSIDERAÇÕES GERAIS	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1 MATÉRIA-PRIMA	41
3.1.1 Análise granulométrica	41
3.1.2 Seleção das partículas para as extrações.....	42
3.1.3 Umidade e matéria volátil	42
3.1.4 Densidade das partículas e porosidade do leito.....	42
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
3.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO.....	43
3.2.1 Extração Soxhlet	43
3.2.2 Extração com CO ₂ -SC e CO ₂ -SC+EtOH	44
3.2.3 Extração com etanol pressurizado	47
3.2.4 Extração com CO ₂ -SC+EtOH Sequencial	47
3.3 ANÁLISE DO ÓLEO OBTIDO	48
3.3.1 Ácidos graxos livres (%).....	48
3.3.2 Perfil de ácidos graxos	48
3.3.3 Índice de saponificação	49
3.3.4 Índice de iodo	49
3.3.5 Índice de refração.....	49

3.3.6 Fenólicos totais	49
3.3.7 Atividade antioxidante	50
3.3.7.1 Sequestro do radical DPPH.....	50
3.3.7.2 Sequestro do radical ABTS	50
3.3.8 Estabilidade oxidativa.....	51
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	52
4.1.1 Análise granulométrica, seleção das partículas e umidade.....	52
4.1.2 Densidade das partículas e porosidade do leito.....	54
4.2 EXTRAÇÃO SOXHLET	55
4.3 EXTRAÇÃO COM CO ₂ -SC E CO ₂ -SC+ETOH	58
4.3.1 Estudo do tempo de extração estática	58
4.3.2 Efeito da temperatura e pressão	60
4.3.3 Efeito do etanol como co-solvente	67
4.4 EXTRAÇÃO COM ETANOL PRESSURIZADO	75
4.5 EXTRAÇÃO CO ₂ -SC+ETOH SEQUECIAL	78
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO FARELO ANTES E DEPOIS DAS EXTRAÇÕES.....	80
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
4.7 ANÁLISES DOS ÓLEOS OBTIDOS.....	83
4.7.1 Propriedades físico-químicas	83
4.7.2 Análise dos compostos dos óleos	88
4.7.3 Estabilidade oxidativa.....	91
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

O farelo de arroz é um subproduto do processamento do arroz e anualmente 40 milhões de toneladas são produzidas (BALACHANDRAN et al., 2008), sendo geralmente destinado para produção de rações animais (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2001). Contudo, esse subproduto é pouco explorado mundialmente, assim investigar sua aplicabilidade é interessante por agregar valor a um subproduto desvalorizado pela indústria. Estudos mostram que os compostos extraídos desse subproduto têm características importantes e são aplicáveis em vários setores industriais.

Por exemplo, o óleo obtido do farelo de arroz pode ser utilizado na produção de fármacos, cosméticos, tintas, substituto de outros óleos vegetais comestíveis (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004a), produção de glicerina, fertilizantes, combustível de caldeira (CAPELLINI et al., 2017). Além de várias aplicações, o óleo do farelo de arroz é considerado um dos mais nutritivos e benéficos à saúde entre os óleos vegetais (MINGYAI et al., 2017). Diversos desses benefícios têm sido relacionados com a presença de gama-oryzanol e tocotrienóis nesse óleo.

O gama-oryzanol reduz o colesterol no sangue, melhora a capilaridade nos vasos sanguíneos, como também tem um efeito antienvhecimento (RAJAM et al., 2005), ajuda em processos inflamatórios, retarda aterosclerose no corpo humano (RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006) e alivia os sintomas como as ondas de calor da menopausa (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). Já os tocotrienóis tem propriedades que afetam tumores de câncer de mama (LAI et al., 2009) e estabilizam os radicais livres da pele quando são expostos a raios oxidativos, logo, protegem contra radiação solar e ajudam a evitar o envelhecimento da pele (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Devido à presença desses compostos no óleo do farelo de arroz, sua extração é muito atraente. A extração de óleos na indústria geralmente utiliza hexano como solvente, porém, ele apresenta desvantagens: é considerado um neurotoxina, gera poluição ao meio ambiente, tem origem não renovável (OLIVEIRA et al., 2012). Além disso, o hexano não é considerado seguro pela “US Food and Drug Administration” comparado aos solventes alcoólicos (CAPELLINI et al., 2017). Desta maneira, o solvente etanol tem sido empregado como alternativa para extração de óleos, sendo

considerado operacionalmente mais seguro, menos tóxico e gerado por fontes renováveis (CAPELLINI et al., 2017).

Outro método de extração que tem sido utilizado por suas vantagens é a extração com fluidos supercríticos. Esse tipo de extração gera produtos com melhor qualidade (RIERA et al., 2004), tem melhor controle sobre as propriedades de transferência de massa comparado a solventes líquidos (NAGENDRA PRASAD et al., 2011) e o fluido utilizado na extração pode ser reciclado e reutilizado em outras extrações (KIM et al., 1999). Dentre os solventes, o dióxido de carbono (CO_2) é o mais utilizado nas extrações supercríticas, pois além de conter as vantagens já descritas, ele é inerte, não é tóxico (SOUZA et al., 2018) e possui sua temperatura e pressão críticas baixas comparado a outros fluidos supercríticos (RIERA et al., 2004). Dessa maneira, evita a degradação de compostos sensíveis à temperatura elevada, como proteínas e antioxidantes (SPARKS et al., 2006).

A extração do óleo do farelo de arroz com CO_2 em estado supercrítico (CO_2 -SC) sem adição de co-solvente já foi realizada por SOARES et al. (2016). Na melhor condição de temperatura e pressão (40 °C, 250 bar) os autores utilizaram aproximadamente 48 g CO_2 por g farelo para atingir seu maior rendimento de óleo. Apesar do dióxido de carbono poder ser reutilizado, acredita-se que uma quantidade menor de CO_2 pode ser empregada para alcançar o mesmo rendimento com aplicação de co-solvente. O uso de co-solventes com CO_2 -SC otimiza a eficiência da extração devido ao aumento da solubilidade, que está relacionada com o aumento da densidade de solventes (SANTOS et al., 2017). Esse efeito pode ser chamado de efeito de arrastamento, no qual um co-solvente é adicionado em um fluido supercrítico (RUCKENSTEIN; SHULGIN, 2001). O etanol aplicado como co-solvente é interessante, porque ele aumenta a solubilidade de compostos polares, consequência das forças químicas relacionadas a pontes de hidrogênio (SOUZA et al., 2018).

Portanto, considerando a importância do óleo do farelo de arroz e poucos dados na literatura que estudaram sua extração com fluido supercrítico e co-solvente, o presente estudo tem como objetivo avaliar a técnica de extração combinando CO_2 -SC e etanol (CO_2 -SC+EtOH). Em particular, o estudo visa avaliar as condições de temperatura e pressão aplicando os solventes combinados, analisar a influência da quantidade de co-solvente utilizada e comparar as características dos óleos finais em diferentes condições experimentais. Além disso, o estudo tem como objetivo realizar comparações entre diferentes técnicas de extração oleica do farelo de arroz,

comparando a extração com: CO₂-SC puro, CO₂-SC+EtOH, etanol puro e extração sequencial (CO₂-SC+EtOH).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a técnica de extração do óleo do farelo de arroz parboilizado utilizando CO₂ supercrítico e etanol como co-solvente, adicionando-o em sistema batelada, e assim compreender como pressão, temperatura e relação mássica de co-solvente e farelo influenciam no processo de extração.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar os rendimentos das extrações do óleo proveniente do farelo de arroz empregando CO₂ supercrítico e etanol (co-solvente), e comparar com o método convencional;
- Analisar o rendimento total do óleo de farelo de arroz obtido com CO₂ supercrítico e etanol, investigando efeitos de temperatura, pressão e relação mássica de co-solvente e farelo;
- Obter curvas cinéticas de extração para cada condição estudada;
- Por meio das curvas cinéticas de extração analisar a quantidade gasta de solvente e comparar as curvas de extração empregando CO₂-SC, CO₂-SC+EtOH, etanol pressurizado e extração sequencial;
- Caracterizar os óleos obtidos nas diferentes condições dos experimentos, avaliando as propriedades físico-químicas, compostos fenólicos e antioxidantes;
- Caracterizar o farelo de arroz antes e após o processo de extração com a finalidade de analisar as modificações através de MEV;
- Analisar a estabilidade oxidativa do óleo pelo método DSC e TGA;

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O ARROZ

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos produtos agrícolas mais produzidos no mundo, representando 25% da produção de cereais e é considerado um alimento básico para mais da metade da população mundial (BHAT; RIAR, 2017; CAPELLINI et al., 2017; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). De acordo com USDA foram produzidos 486,4 milhões de toneladas de arroz de 2016 até 2017. Neste período a China produziu 144,9 milhões, a Índia 110,2 milhões de toneladas e o Brasil foi responsável por 8,4 milhões de toneladas (USDA, 2017). Deste modo, o Brasil está entre os dez principais produtores de arroz do mundo e tem grande importância por ser um grande produtor fora do continente asiático (CHAUD; ARRUDA; FELIPE, 2009). Os principais estados produtores de arroz no Brasil são: Rio grande do sul, Santa Catarina e Tocantins, sendo responsáveis por 80% da produção de arroz do país (CONAB, 2015).

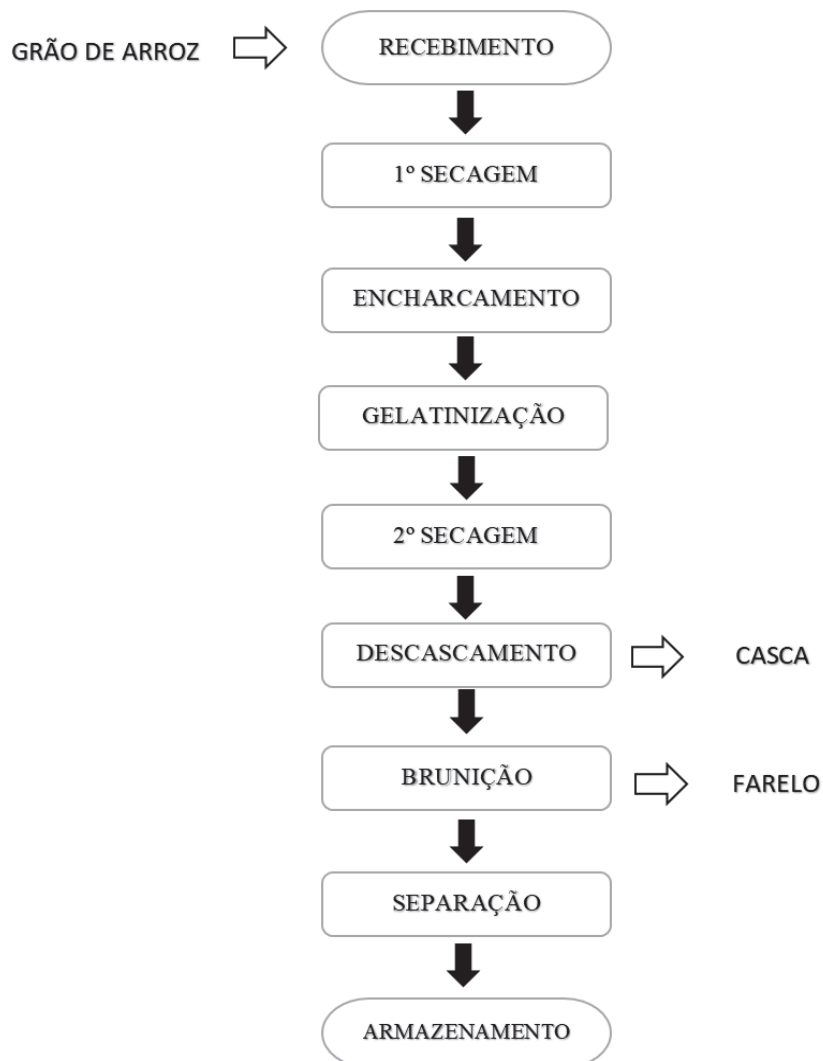
Para seu processamento, o arroz geralmente é recebido na moega e passa por uma pré-limpeza para a retirada de materiais indesejados em um conjunto de peneiras. Se a umidade do grão for superior a 12-13%, uma secagem é realizada para poder prosseguir para o armazenamento (EMBRAPA, 2008). O arroz parboilizado passa por um processo anterior ao beneficiamento, neste caso, o grão passa por um processo hidrotérmico, ou seja, é imerso em tanques de encharcamento. Depois o grão passa pelo processo de gelatinização, onde ocorre a transferência de calor por contato. Dependendo da umidade do grão, ele pode requerer uma secagem secundária (CONAB, 2015).

Posteriormente, o processo de beneficiamento se inicia, sendo a primeira etapa a separação da casca do restante do grão (descascamento), em seguida os cereais são selecionados e os com defeitos são descartados. Depois ocorre a etapa de brunição (polimento), nesta etapa a camada escura do arroz é separada do arroz branco, esta camada é chamada de farelo do arroz (EMBRAPA, 2008). O grão fica com aspecto opaco e branco ao passar pelo polimento, nesta etapa ocorre a retirada do gérmen (embrião), pericarpo, tegumento e parte do aleurona, restando somente o endosperma, ou seja, o arroz polido (CONAB, 2015; PESTANA; MENDONÇA;

ZAMBIAZI, 2008). Por último, os grãos são separados conforme seu tamanho, e finalmente o arroz está pronto para armazenagem para futuramente ser embalado.

O fluxograma abaixo (Figura 1) mostra as etapas do processamento do arroz parboilizado, e evidencia as etapas onde ocorre geração dos seus subprodutos.

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DO ARROZ PARBOILIZADO



FONTE: Do autor.

O processamento de arroz gera 70% de endosperma, 20% de casca, 8% de farelo e 2% de gérmen (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). O arroz é excelente fonte de carboidratos, contém aproximadamente 7% a 9% de proteínas, em torno de 12% de água, pequenas quantidades de cálcio, fósforo, tiamina, riboflavina e niacina (CASTRO et al., 1999).

O consumo dos grãos de arroz é indicado pelos nutricionistas e agências de saúde. Seu consumo é benéfico à saúde humana, pois ele possui compostos fitoquímicos bioativos que protegem contra danos celulares (BHAT; RIAR, 2017).

A composição do arroz pode ser diferenciada devido ao tipo de processamento. Por exemplo, o processo de parboilização é responsável por transferir vitaminas e minerais hidrossolúveis para o grão, os quais aumentam seu valor nutritivo (CONAB, 2015). A Tabela 1 lista uma comparação entre os diferentes tipos de arroz processados e suas composições.

TABELA 1 – COMPOSIÇÕES PARA OS DIFERENTES TIPOS DE ARROZ PROCESSADOS

	Arroz branco polido	Arroz parboilizado polido	Arroz integral
Amido total (%)	87,58	85,08	74,12
Proteínas (%)	8,94	9,44	10,46
Lipídios (%)	0,36	0,69	2,52
Cinzas (%)	0,30	0,67	1,15
Fibra total (%)	2,87	4,15	11,76

FONTE: CONAB (2015).

A Tabela 1 mostra que o arroz integral, ou seja, o grão composto de endosperma e farelo, contém maior quantidade de lipídios. Isso ocorre porque o arroz integral só tem a casca retirada, e assim o farelo, o qual contém óleo, é mantido junto ao endosperma (CONAB, 2015).

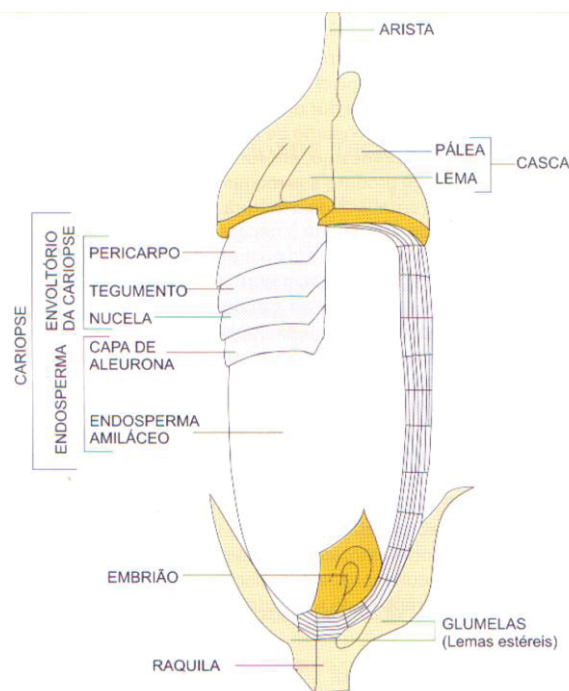
Enquanto o arroz integral mantém a camada de farelo, o arroz polido tem essa camada retirada. Como o farelo é constituído de fibras, lipídios, vitaminas e minerais, o valor nutritivo do arroz integral é maior se comparado ao arroz branco polido, logo, o polimento reduz os teores de nutrientes, com exceção do amido (CONAB, 2015).

No processo hidrotérmico do arroz parboilizado pode ocorrer a gelatinização total ou parcial do amido, e esse processo melhora a qualidade nutricional do arroz, pois ocorre a redistribuição de componentes do grão devido aos efeitos de temperatura e umidade (CASTRO et al., 1999). A parboilização além de resultar em um arroz com maiores níveis de lipídios, também é o método mais comum de estabilização para evitar a degradação do óleo do farelo (SPARKS et al., 2006).

2.2 O FARELO DE ARROZ

No processamento do arroz a casca e o farelo são os subprodutos gerados. A casca representa de 20 a 22% do peso total do grão de arroz, e o farelo de 8 a 10% (CASTRO et al., 1999). O farelo fica localizado entre a casca de arroz e o grão (AMARASINGHE & GANGODAVILAGE, 2004). Logo, o farelo é a camada marrom externa do grão de arroz (PODCHONG et al., 2018). Essa camada contém células cruzadas, pericarpo, partes do aleurona e da gérmen (embrião) (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; NAGENDRA PRASAD et al., 2011), e essas partes do grão de arroz podem ser visualizadas na Figura 2.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ



FONTE: CONAB (2015).

Geralmente, o farelo de arroz tem entre 16% a 32% de óleo, 4 a 6% de ácidos graxos livres, possui também quantidades de proteínas, carboidratos, minerais e vitaminas (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b; GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; MAZAHARI et al., 2018). Segundo CHEN et al. (2008) o farelo contém 34-62% de carboidratos, 7-11% de fibras, 7-10% de cinzas, 15-20% de lipídios e 11-15% de proteínas. Porém, suas características podem se diferenciar dependendo

da variação genotípica do arroz, do processamento/beneficiamento e condições climáticas de cultivo (AMARASINGHE & GANGODAVILAGE, 2004).

Compostos de grande importância para saúde são encontrados no grão de arroz, mais especificamente no farelo de arroz, como compostos fenólicos, tocóis, derivados de esteróis, os quais são compostos bioativos responsáveis por atividade antioxidante e anti-inflamatória (PANG et al., 2018). O farelo de arroz pode conter diversos tipos de antioxidantes, sendo os mais importantes os oryzanóis, tocoferóis e tocotrienóis (IQBAL; BHANGER; ANWAR, 2005).

O farelo do arroz parboilizado tem 20% a mais de óleo do que o farelo de arroz cru, isso pode ser resultado da transferência do óleo do aleurona e células germinativas para a camada de farelo (ORTHOEFER, 2005). Estudos de AMARASINGHE & GANGODAVILAGE (2004) revelaram que ocorre essa diferença entre farelo do arroz parboilizado e o que não passa pela parboilização. Os autores acreditam que isso ocorre porque o óleo no processo de parboilização se transfere do grão para as partes externas. Os tipos de farelo de arroz estudados obtiveram em média 16,3% de óleo para farelo de arroz sem processo de parboilização e 21,5% para o farelo de arroz parboilizado.

No estudo de KHOEI & CHEKIN (2016) o farelo de arroz proveniente da parboilização também obteve maior percentagem de óleo comparado ao farelo sem passar por este processo, esse efeito foi obtido tanto na extração aquosa quanto na extração com hexano.

Geralmente o farelo de arroz é usado em rações animais, extração de óleo e como ingrediente de alguns produtos alimentícios (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2001). Estudos revelam que o farelo pode ser uma grande fonte de proteína para o consumo humano, e possui capacidade de fração proteica superior à do trigo e milho. Devido a isso é usado em produtos de padaria e cereais matinais (CAPELLINI et al., 2017).

Além disso, o farelo de arroz pode ser utilizado como emulsificante em produtos com alto teor de gordura, estabilizantes e emulsificantes de molhos prontos (PESTANA; MENDONÇA; ZAMBIAZI, 2008). Também é aplicado como fertilizante orgânico e fonte de fibra dietética (SILVA; SANCHES; AMANTE, 2006). No Brasil esse farelo é adicionado na “multimistura” do programa social do país, o qual distribui farinha torrada com vários componentes para crianças de famílias carentes (SILVA; SANCHES; AMANTE, 2006). Para produção de produtos alimentícios sem glúten o

uso da farinha de arroz substitui a farinha de trigo, sendo assim, é um produto não alergênico para portadores da doença celíaca (CONAB, 2015).

A farinha de arroz também é utilizada para produção do “Rice Batter”, farinha utilizada em empanados que tem vantagens como a excelente propriedade de fritura e baixa absorção de óleo (EMBRAPA, 2008).

Estudos produziram Poly Hidroxi Alanoatos (PHA) utilizando o farelo de arroz extrusado, os PHA são parecidos com plásticos derivados da petroquímica, estes plásticos ecológicos tem propriedades de barreira gasosa, os quais são usados na fabricação de embalagem de alimentos e filmes de alumínio alternativos (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

2.3 ÓLEO DO FARELO DE ARROZ

O potencial de óleo no farelo de arroz é grande, mas ele é pouco explorado no mundo, acredita-se que de 5 a 8 milhões de toneladas desse óleo podem ser obtidos por ano, mas mundialmente a produção atinge apenas entre 0,7 e 1 milhão de toneladas (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). Os maiores produtores deste tipo de óleo são Índia, China e Japão, esses países são também os maiores consumidores deste óleo junto com Coreia, Tailândia, Taiwan e Paquistão (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006). Mas devido sua capacidade como alimento nutracêutico o interesse nesse óleo tem aumentado nos países ocidentais (RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006).

O óleo do farelo de arroz apresenta características como: gravidade específica entre 0,916 e 0,921, índice de refração a 40 °C de 1,465 a 1,468, índice de iodo de 99 a 108, índice de saponificação entre 181 e 189, e matéria não saponificável entre 3 a 5% (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). Sua temperatura de fusão é baixa entre -33 a -8 °C (PODCHONG et al., 2018).

O óleo do farelo de arroz é considerado um dos mais nutritivos e benéficos à saúde entre os óleos vegetais (MINGYAI et al., 2017). Alguns componentes desse óleo estão relatados na Tabela 2.

TABELA 2 – COMPONENTES DO ÓLEO DO FARELO DE ARROZ E SUAS RESPECTIVAS PORCENTAGENS

Componentes	Porcentagem (%)
Lipídios saponificáveis	90-96
Triacilgliceróis	83-86
Graxas	3-4
Glicolípido	6-7
Fosfolípido	4-5
Lipídios insaponificáveis	4

FONTE: Adaptado de GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA (2007).

O óleo do farelo de arroz contém 20,1% de lipídios totais, 89,2% de lipídios neutros, 6,8% de glicolípido e 4% de fosfolípido (ORTHOEFER, 2005). Porém, a quantidade de óleo obtida do farelo de arroz pode representar entre 16% e 32% dependendo da variedade do arroz (LIN et al., 2009).

Os materiais saponificáveis presentes no óleo são triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres e ceras, enquanto os materiais insaponificáveis são os esteróis, tocoferóis, tocotrienóis (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Alguns autores revelaram a presença de desmetilsteróis, monometilesteróis e dimetilesteróis nesse tipo de óleo, entre esses esteróis foi identificado um poderoso antioxidante, o oryzanol, numa quantidade de 115 a 787 mg por 100 g. Tocoferóis, tocotrienóis e vitamina B também foram detectados (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007; ORTHOEFER, 2005). Por conter tocoferóis e oryzanol o óleo do farelo de arroz apresenta alta estabilidade oxidativa (ORTHOEFER, 2005).

Segundo AMARASINGHE & GANGODAVILAGE (2004) o óleo do farelo de arroz possui grandes quantidades de lipídios neutros, sendo na maioria representados por triacilgliceróis. Além disso, os autores analisaram o perfil de ácidos graxos do óleo do farelo de arroz, e resultados mostraram que ácido linoleico (18:2), oleico (18:1) e palmítico (16:0) são os mais presentes. Os autores obtiveram um valor de iodo de 172,4 e porcentagem de ácidos graxos livres de 4,17% para o óleo cru contido no farelo, e após refinado apresentou valor de iodo igual a 96,2 e 0,07% de ácidos graxos livres.

A lipase é uma enzima que pode estar presente no farelo de arroz, e compromete a qualidade do óleo produzido. No farelo essa enzima promove a hidrólise do óleo e gera glicerol e ácidos graxos livres (ORTHOEFER, 2005). Geralmente após a moagem do farelo, o óleo contém 2 a 4% de ácidos graxos livres,

o desejado é conter acidez menor que 5%, pois alto valor deste gera perdas no refino (ORTHOEFER, 2005). Quando as enzimas como a lipase hidrolisam os triglicerídeos, ocorre um aumento de ácidos graxos e a quantidade de óleo neutro é reduzida, o que conseqüentemente dificulta o refino (PAUCAR-MENACHO et al., 2007).

Deste modo, após a separação do farelo do grão é necessário realizar rapidamente a extração do óleo do farelo devido a presença da lipase, evitando o aumento dos ácidos graxos livres, para assim diminuir os gastos de processamento do óleo (PROCTOR; BOWEN, 1996). Se o óleo do farelo de arroz não for processado rapidamente ele poderá conter entre 30 a 40% de ácidos graxos livres (DE; BHATTACHARYYA, 1999). Quando o farelo não passa por estabilização o óleo retirado do farelo sofre rápida degradação, e por isso pode ser destinado a produção de biocombustíveis (ZULLAIKAH et al., 2005).

Alguns métodos de estabilização são usados para estabilizar o farelo de arroz, tais como: aquecimento a seco, aquecimento úmido e extrusão, sendo que a inativação da lipase ocorre a 55 °C (ORTHOEFER, 2005). O processo de parboilização se encaixa na estabilização de calor úmido (ORTHOEFER, 2005). O arroz que não passa pelo processo de parboilização gera um farelo que tem grande probabilidade de tornar-se rançoso logo após sua produção (SILVA; SANCHES; AMANTE, 2006). Outros métodos de estabilização também utilizados são a estabilização química e a refrigeração (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b).

Os resultados de estudos mostraram que o farelo de arroz proveniente de um processo de parboilização ficou estável por quatro meses sem a necessidade de outro processo de estabilização (SILVA; SANCHES; AMANTE, 2006).

O óleo de farelo de arroz é um óleo comestível bastante consumido no Japão, Índia, China, Coreia e Indonésia, mas no Brasil sua produção está abaixo de seu potencial (OLIVEIRA et al., 2012). Em países desenvolvidos essa baixa exploração do óleo do farelo de arroz está relacionada a demora entre a moagem e a extração, a qual causa altos valores de ácidos graxos livres que configuram uma extração não econômica de óleo comestível (SAYRE; NAYYAR; SAUNDERS, 1985).

Na grande maioria o óleo é destinado para produção de sabão, porque seu refino é complexo, devido ao alto grau de degradação causado pela presença da lipase (RAJAN & KRISHNA, 2009). Porém, esse óleo quando refinado apresenta grande qualidade para ser usado na culinária (SHARMA, et al., 2001). No Japão é usado como óleo de fritura, pois tem um sabor preferível comparado a outros óleos

alternativos (ORTHOEFER, 2005). Estudos recentes mostraram que é possível utilizar o óleo do farelo de arroz para produção de margarinas (PODCHONG et al., 2018).

O óleo do farelo de arroz pode ser utilizado para produção de fármacos, cosméticos, tintas, sabões e detergentes e pode ser substituto de óleos vegetais comestíveis (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b). Produção de glicerina, fertilizantes, combustível de caldeira, produção de biodiesel, produção de ácidos graxos industriais são outras aplicações deste óleo (CAPELLINI et al., 2017; SHARMA; KHARE; GUPTA, 2001).

A presença de tocóis e oryzanol nesse óleo resulta em uma alta estabilidade oxidativa, por isso tem sido adicionado em óleo de fritura para estender seu tempo de uso (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007). Além disso, quando usado em alimentos, esses absorvem pequenas quantidades de óleo, reduzindo calorias digeridas, devido à baixa viscosidade do óleo (GHOSH, 2007).

No refino do óleo do farelo de arroz são produzidos resíduos como iodo, cera, sabão, os quais também podem ser reaproveitados porque contêm componentes nutracêuticos (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

O óleo do farelo de arroz após o refino é apropriado para consumo, além de ser estável (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). Esse óleo é considerado um dos mais nutritivos e saudáveis, pois contém: proteínas, vitaminas, minerais, ácidos graxos essenciais, fibra solúvel e insolúvel e fosfolipídios (BANERJEE et al., 2018; CAPELLINI et al., 2017). Além disso, o óleo do farelo de arroz traz benefícios para saúde, pois este consegue reduzir o colesterol prejudicial (LDL) sem afetar e diminuir o colesterol bom (HDL), e inibi agregação de plaquetas (GHOSH, 2007; PODCHONG et al., 2018). A presença de compostos insaponificáveis neste óleo é a maior responsável pela diminuição do colesterol LDL e não por causa do seu perfil de ácidos graxos (MOST et al., 2005). Além disso, outro benefício desse óleo está ligado com o seu bom tempo de prateleira comparado aos outros óleos de cozinha (GHOSH, 2007).

A presença de antioxidantes foi identificada neste óleo, sendo que eles propiciam benefícios à saúde (IQBAL, et al. 2005). Eles são importantes por prevenirem doenças e danos ao corpo, mais especificamente evitam a reação de radicais livres com biomoléculas (MINGYAI et al., 2017). De maneira quantitativa, esse óleo pode conter entre 0,1 a 0,14% de vitamina E, que engloba os tocoferóis e tocotrienóis, e de 0,9 a 2,9% de oryzanol (ARABA; ALEMZADEH; MAGHSOUDI,

2011). A importância das propriedades desses compostos é evidente e foi especificada em outros estudos.

O oryzanol é uma mistura de fitosteróis e ésteres do ácido felúrico (RAJAM et al., 2005). Ele reduz o colesterol no sangue, melhora a capilaridade nos vasos sanguíneos, como também tem um efeito anti-envelhecimento (RAJAM et al., 2005). Além disso, o gama-oryzanol ajuda em processos inflamatórios e retarda aterosclerose no corpo humano (RODRIGUES; ONOYAMA; MEIRELLES, 2006). Um teste mostrou que o gama-oryzanol é quatro vezes mais efetivo ao inibir a oxidação celular comparado a vitamina E (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). O oryzanol tem potencial para ser usado como agente de proteção solar, pois ele age contra a peroxidação lipídica induzida por luz ultravioleta (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). Outra aplicação farmacêutica deste composto são produtos capilares, pois o gama-oryzanol estimula o crescimento capilar (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). Ele também alivia os sintomas como as ondas de calor da menopausa e é usado como substância ergogênica por atletas (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Pertencentes a família da vitamina E, os tocotrienóis retardam várias doenças como: doenças cardiovasculares, câncer, doenças inflamatórias, doenças neurológicas, cataratas (RAJAM et al., 2005). Além disso, atividade anticâncer tem sido relacionada com tocotrienóis, eles têm propriedades que afetam tumores de câncer de mama (ARABA; ALEMZADEH; MAGHSOUDI, 2011; LAI et al., 2009). Os tocotrienóis estabilizam os radicais livres da pele quando são expostos a raios oxidativos, logo protegem contra radiação solar e ajudam a evitar o envelhecimento de pele (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

2.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO

Os óleos vegetais são gorduras (lipídios) que são extraídas de componentes das plantas, geralmente de sementes. Sua extração é possível devido sua característica química, pois são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. As tecnologias empregadas para extração são diversas como: prensagem mecânica, uso de solvente orgânico, uso de fluido supercrítico e enzimas.

2.4.1 Solventes orgânicos

Na extração com solventes a semente ou cereal que contém óleo é triturada para facilitar a penetração do solvente. Como o óleo tem mais afinidade com o solvente devido suas características químicas (apolar) se transfere para o solvente orgânico, posteriormente o solvente pode ser recuperado para ser reutilizado.

As operações unitárias geralmente utilizadas na extração industrial com solvente envolvem extração, a destilação do solvente e a recuperação da fase líquida (ORTHOEFER, 2005). Para construção desses extratores industriais é de grande utilidade saber os dados de solubilidade do sistema, ou seja, solubilidade entre fase refinada e fase de extrato (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b).

Na extração do óleo do farelo de arroz com solvente os processos principais se dividem em: mistura do solvente com os pellets do farelo de arroz, separação do extrato e fase refinada, e destilação (AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b). O solvente a ser escolhido na extração tem grande influência nos componentes contidos no extrato, por exemplo, a quantidade total de gama-oryzanol e tocoís dependem do solvente utilizado (OLIVEIRA et al., 2012).

No entanto, a extração por solvente orgânico apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, a temperatura usada tem que ser maior que a temperatura do ponto de ebulição do solvente, isso limita a faixa de aplicação de solubilidade e difusividade (KUK & DOWD, 1998). Além disso, alguns dos solventes usados contêm compostos tóxicos (MENDES, et al., 2003).

A extração de óleos na indústria geralmente utiliza hexano como solvente, porém seu uso exibe desvantagens, como ser tóxico, causar poluição ao meio ambiente, causar problemas de saúde quando liberado na atmosfera e ter origem não renovável (BALACHANDRAN et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2012; SPARKS et al., 2006). Além disso, o hexano não é considerado seguro pela “US Food and Drug Administration” comparado aos solventes alcoólicos (CAPELLINI et al., 2017). Ele também é preocupante, pois produz efeitos adversos ao sistema nervoso (ATTARD et al., 2018).

Considerando as preocupações que a extração com hexano gera, vários países têm limites para sua aplicabilidade, o hexano foi incluído na lista de substâncias tóxicas na lei de proteção ambiental canadense. A legislação da Europa considera hexano um solvente restrito para produtos alimentícios, e estabelece seu nível

máximo de resíduo permitido, o mesmo ocorreu no Japão, que tem especificações em aditivos alimentares. Nos Estados Unidos seu limite de 25 mg kg^{-1} é estabelecido no código de regulamentação federal (ATTARD et al., 2018).

Devido a isso, vários estudos tem sido realizados com o objetivo de substituir este solvente na extração do óleo de farelo de arroz por outros solventes como etanol, isopropanol (CAPELLINI et al., 2017), CO_2 supercrítico, GLP (SOARES et al., 2016), extração enzimática (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2001), extração aquosa assistida por ultra-som (KHOEI; CHEKIN, 2016), metanol, acetato de etila (LAI et al., 2009).

Um guia desenvolvido pela “Innovative Medicines Initiative” analisou vários tipos de solventes industriais e comparou eles baseados em critérios de segurança, saúde e ambiental. De acordo com esses critérios, acetato de etila e etanol foram os solventes recomendados, enquanto diclorometano, hexano e benzeno foram considerados solventes perigosos (ATTARD et al., 2018).

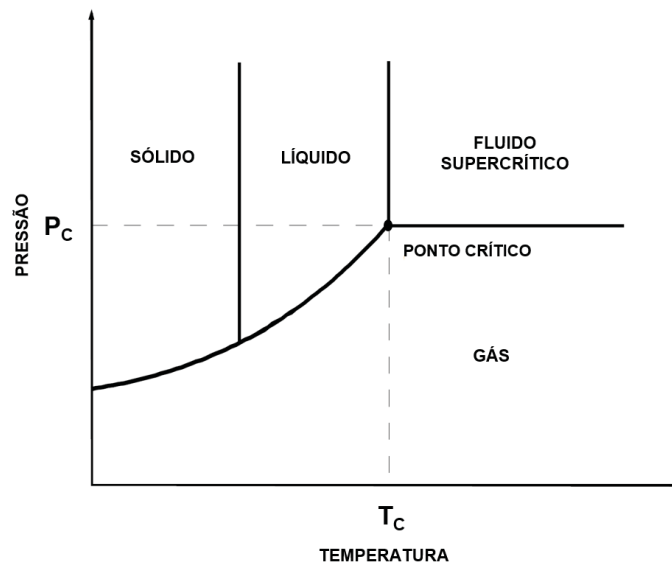
Os álcoois de cadeia curta como etanol e isopropanol são mais seguros e por isso têm sido utilizados como solventes alternativos (HU et al., 1996). Esses álcoois além de operacionalmente mais seguros, são menos tóxicos (CAPELLINI et al., 2017). Outra diferença ao extrair óleos com solventes alcoólicos é a capacidade de extrair mais fosfolipídios e material insaponificável comparado com a extração usando hexano, isso ocorre pois os solventes alcoólicos possuem uma polaridade maior (CAPELLINI et al., 2017).

Na extração com solvente o controle da solubilidade e da transferência de massa é limitado pelo ponto de ebulição do solvente, diminuindo as possibilidades de alteração de temperatura, porém quando usado um fluido supercrítico as possibilidades aumentam, sendo possível utilizar maiores faixas de temperatura e pressão, desde que estejam acima do ponto crítico (KUK; DOWD, 1998).

2.4.2 Fluido supercrítico

A aplicação de fluidos supercríticos tem aumentado nos últimos anos na área de extração, sendo um processo alternativo dos métodos de separação tradicional, e apresenta grande poder de dissolução que favorece o processo (RIERA et al., 2004). No diagrama de pressão e temperatura, esse fluido ocorre na região acima da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), como pode ser observado na Figura 3.

FIGURA 3 – DIAGRAMA DE FASES PARA SUBSTÂNCIA PURA



FONTE: Adaptado de RIERA et al. (2004)

O fluido supercrítico tem características interessantes por apresentar comportamento de gás e líquido. A densidade da fase fluida é sensível a pequenas alterações de temperatura e pressão na região do fluido supercrítico, sendo que a solubilidade do soluto no solvente é totalmente influenciada por essa densidade (MENDES et al., 2003). Quando o fluido estiver com densidades baixas, ou seja, similares a de um gás, o solvente se comporta como um solvente fraco, e tem comportamento forte quando tem densidades altas (MENDES et al., 2003).

O poder do solvente pode estar relacionado também com a viscosidade e a difusividade mássica (MENDES et al., 2003). Para fluidos supercríticos a densidade é similar à de líquidos, e a difusividade e viscosidade tem grandezas entre as de gases e líquidos (MENDES et al., 2003), como pode ser observado na Tabela 3. Assim sendo, baixa viscosidade e grande difusividade comparados a solventes líquidos são características do fluido supercrítico, o que facilita a sua penetração nos poros de sólidos (RIERA et al., 2004).

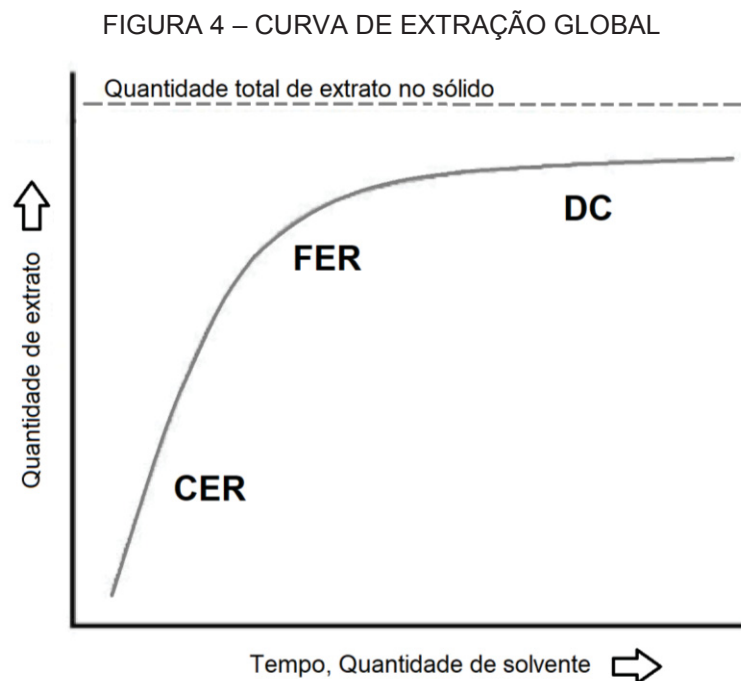
TABELA 3 – FAIXAS DE GRANDEZAS PARA DIVERSAS PROPRIEDADES DOS FLUIDOS

Estado do fluido	Densidade (kg m^{-3})	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Viscosidade (N s m^{-2})
Gás	1-100	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-4}$
Fluido supercrítico	250-800	$10^{-7} - 10^{-8}$	$10^{-4} - 10^{-3}$
Líquido	800-1200	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-3} - 10^{-2}$

FONTE: Adaptado de MENDES et al. (2003)

Conhecer as curvas globais de extração junto com as condições operacionais são de grande importância, pois permite desenvolver equipamentos e aumentá-los para escalas maiores (KITZBERGER et al., 2009)

As curvas globais de extração (OEC: Overall extraction curves) geralmente compreendem três períodos de extração: período de taxa de extração constante (CER), período de taxa de extração decrescente (FER) e período controlado por difusão (CAMPOS et al., 2005). Sendo que no primeiro período, a parte externa das partículas está coberta de soluto e o sistema é controlado por transporte convectivo. No segundo período, falhas na camada externa do óleo aparecem, estando presente os mecanismos de transferência de transporte convectivo e difusivo. No último período, a camada externa de óleo praticamente desaparece, ocorre assim a resistência de transferência de massa pela fase sólida, ocorrendo o mecanismo de transferência difusivo dentro das partículas sólidas do substrato (CAMPOS et al., 2005; MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009). A curva global de extração e seus períodos podem ser observados na Figura 4.



FONTE: Adaptado de (CORREA, 2016)

A extração usando fluido supercrítico apresenta vantagem em gerar produtos com melhor qualidade (RIERA, et al., 2004). O fluido supercrítico apresenta poder de penetração na matriz vegetal maior que um líquido, devido a difusividade e viscosidade dele serem grandezas intermediárias entre líquido e gás (MENDES et al., 2003).

Mudanças na temperatura e pressão dos fluidos supercríticos tem alterações diretas nas propriedades de densidade, viscosidade e difusividade (SANTOS et al., 2017). Por exemplo, aumentar a pressão e manter a temperatura constante aumenta a densidade do fluido, e aumentar a temperatura em pressão constante aumenta a difusividade do fluido supercrítico (SANTOS et al., 2017).

Os gastos para utilizar fluido supercrítico são muito baixos, pois é possível recuperar o solvente e reutilizá-lo (KIM et al., 1999). Os fluidos supercríticos são mais versáteis comparado aos solventes líquidos, eles apresentam um bom controle sobre a solubilidade de lipídios e das propriedades de transferência de massa (NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Dentre os fluidos supercríticos o dióxido de carbono (CO₂-SC) é muito utilizado por ter propriedades críticas baixas (T_C=304,2 K, P_C= 7,4 MPa) (RIERA et al., 2004). Para outras substâncias, condições mais elevadas podem ser requeridas para atingir o estado supercrítico. Na Tabela 4 esses valores de T_C e P_C de várias substâncias podem ser comparados.

TABELA 4 – VALORES DE TEMPERATURA E PRESSÃO SUPERCRÍTICA PARA DIFERENTES FLUIDOS

Fluido	T _C (K)	P _C (MPa)
Etileno	282,4	5,04
Dióxido de carbono	304,1	7,38
Etano	305,4	4,88
Óxido nitroso	309,6	7,24
Propano	369,8	4,25
Etanol	513,9	6,14
Benzeno	562,1	4,89
Tolueno	591,8	4,10
Água	674,3	22,12

FONTE: Adaptado de MENDES et al. (2003)

O CO₂-SC apresenta outras vantagens como não ser tóxico e inflamável, ser reutilizável, ter baixo custo, melhorar a qualidade do produto (MENDES et al., 2003; RIERA et al., 2004). Outra característica importante é o fato da extração resultar um

extrato sem solvente (ROVETTO; AIETA, 2017), diferente dos métodos tradicionais em que é necessário um processo posterior a extração com gasto energético para separação do solvente e extrato.

O CO₂ não é prejudicial ao meio ambiente e para produção de alimentos (ZHAO; SHISHDCURA, 1987). Outra vantagem do CO₂ supercrítico é que devido sua temperatura crítica baixa, isso reduz a degradação de compostos sensíveis a temperatura elevada como proteínas e antioxidantes (SPARKS et al., 2006).

Além do mais, o uso de CO₂-SC é ideal para ser aplicado em setores industriais que requerem produtos com alta pureza, como cosméticos e fármacos (VASAPOLLO et al., 2004). Isso ocorre porque o produto extraído fica isento de solvente devido ao CO₂-SC ser eliminado através de uma etapa de despressurização (ATTARD et al., 2018), e desta maneira impossibilita resíduos de solvente no produto extraído.

Além do uso de CO₂-SC ter ganhado atenção para extração de óleos essenciais e moléculas bio-ativas, novos estudos mostram interesse em utilizar essa técnica como parte do processo de uma biorefinaria (ATTARD et al., 2018). Sendo a extração supercrítica a etapa de pré-tratamento da biomassa responsável por extrair lipídios e ceras naturais (mistura de compostos hidrofóbicos) de maneira mais sustentável, para posteriormente empregar a biomassa residual para produção de biocombustíveis, açúcares e surfactantes (ATTARD et al., 2018).

Estudos mostraram que o óleo do farelo de arroz extraído com CO₂-SC apresenta qualidade superior ao óleo extraído com hexano (BALACHANDRAN, et al., 2008). Por exemplo, a extração do óleo do farelo de arroz usando extração com fluido supercrítico resultou em um óleo com características de sabor e odor superiores ao óleo extraído por Soxhlet com n-hexano (MENDES et al., 2003). Estudos também mostraram que a extração com CO₂-SC resultou em um óleo de farelo de arroz com mais oryzanol, cor mais clara, menor quantidade de fósforo e ácidos graxos livres (GHOSH, 2007).

2.4.3 Co-solvente

O CO₂ tem comportamento apolar, logo é um solvente de baixo poder na extração de compostos polares (MENDES et al., 2003). Uma pequena adição de uma substância polar na matriz pode melhorar a capacidade desse solvente, sendo que

essa substância adicionada tem uma volatilidade intermediária entre o extrato e o fluido supercrítico (MENDES et al., 2003).

O co-solvente volátil aplicado em pequenas quantidades junto com um fluido supercrítico aumenta a solubilidade do soluto e esse feito pode ser denominado efeito “entrainer” (QUEIROZ; CAJAIBA, 2016). Além disso, estudos mostraram que esse efeito aumenta o rendimento e seletividade de compostos de matrizes vegetais (QUEIROZ; CAJAIBA, 2016).

Portanto, a adição de uma substância polar é utilizada para aumentar o poder de extração dos compostos polares pelo CO₂-SC, essa substância modificadora pode ser denominada de co-solvente, podendo ser álcoois, água e ácidos (ROVETTO; AIETA, 2017).

A extração supercrítica com CO₂ pode requerer grande tempo de extração para extrair todo óleo contido no material. Por exemplo, o estudo de ÖZKAL; YENER, (2016) mostrou que ao adicionar co-solvente foi possível reduzir o tempo de extração, ou seja, a aplicação de co-solvente aumentou a taxa de extração.

A vantagem de usar co-solvente com CO₂-SC é a otimização do processo, pois aumenta a eficiência da extração devido ao aumento da solubilidade gerado pelas interações químicas ou físicas entre soluto e solvente (SANTOS et al., 2017). Esse aumento da eficiência pode também estar relacionado com o transporte de soluto dos poros internos para superfície através do inchaço (swell) da matriz sólida (SANTOS et al., 2017).

Estudos mostraram que a aplicação de óleo de avelã como co-solvente junto com CO₂ supercrítico ajudou a promover um maior rendimento e ainda protegeu o composto de interesse (licopeno) de se degradar (VASAPOLLO et al., 2004).

Ao utilizar co-solvente deve-se empregar pequena quantidade desse modificador para evitar um efeito indesejado, porque ao utilizar grandes quantidades podem ocorrer interações competitivas que minimizam a eficiência da interação entre soluto e co-solvente, como interação entre co-solvente e co-solvente, e CO₂ e co-solvente (SANTOS et al., 2017). Além disso, a quantidade de co-solvente usada é um parâmetro crítico, que deve ser estudado e limitado, porque, para propósitos alimentícios é necessário garantir que todos os solventes tenham sido eliminados do produto.

Um co-solvente interessante para ser usado na extração é o etanol, devido ao fato de ser menos tóxico, operacionalmente mais seguro, produzido por fontes renováveis e gerar extratos de maior qualidade (CAPELLINI et al., 2017).

Outra vantagem de se utilizar o etanol como co-solvente é a possibilidade de não necessitar de evaporação ou destilação após a extração. Pois, estudos mostraram que lipídios e o etanol em baixas temperaturas formam duas fases, resultando em uma retirada de solvente parcial (desolvatação), a qual é economicamente mais vantajosa, reduzindo o custo em 25% se comparado a extração com hexano que é necessário o uso de evaporação ou destilação para retirada do solvente (CAPELLINI et al., 2017).

O efeito positivo da aplicação de etanol junto com fluido supercrítico pode estar relacionado com o aumento da solubilidade, efeito da modificação da matriz ou encharcamento do substrato biológico (ARAUS et al., 2012). Sendo que, o primeiro efeito está relacionado a interação entre etanol, CO₂ e soluto, o segundo relacionado a interação entre etanol e o locais de ligação no substrato biológico e o terceiro relacionado a inundação induzida pelo etanol do substrato biológico, a qual facilita o transporte de soluto (ARAUS et al., 2012).

Além disso, o próprio etanol pode ser usado no refino do óleo, pois estudos revelaram que a extração líquido-líquido com etanol pode desacidificar o óleo do farelo de arroz (CAPELLINI et al., 2017). O etanol utilizado na extração também pode ser utilizado para produção de biodiesel, pois após a extração, o etanol pode ser utilizado na reação subsequente, ou seja, na reação de transesterificação para produzir o biodiesel, reusando assim o próprio agente extrator do processo para ser utilizado como reagente na etapa seguinte (CAPELLINI et al., 2017).

Estudos revelam que a utilização de etanol para extrair o óleo do farelo de arroz gera um óleo rico em tocoferol e vitamina B (NAGENDRA PRASAD et al., 2011). A utilização do etanol como solvente está relacionada com uma maior obtenção de açúcares, fosfatos, pigmentos e ceras (OLIVEIRA et al., 2012).

Além disso, estudos mostraram que o uso de etanol com CO₂ supercrítico foi útil por aumentar o rendimento de óleo ou de um componente específico. Por exemplo, foi possível aumentar a obtenção de: extratos canabinoides da Cannabis (ROVETTO; AIETA, 2017), óleo e α -bisabolol na extração de óleo de candeia (SANTOS et al., 2017), lycopene na extração do tomate (VASAPOLLO et al., 2004), cafeína na

extração de folhas de chá verde (BERMEJO et al., 2016), astaxantina na extração de semente de camelina (XIE et al., 2019).

2.5 ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

Considerando as vantagens dos solventes alcoólicos e CO₂ supercrítico já descritas, muitos estudos realizaram a extração do óleo do farelo de arroz considerando esses solventes e outros, como pode ser observado na Tabela 5.

TABELA 5 – ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

Objetivo	Técnica de Extração	Solvente	Condições experimentais	Rendimento obtido (%)	Autores
Determinar compostos da extração fracionada	Extração supercrítica	CO ₂ -SC	40 °C/150 - 350 kg/m ² G	18,6 – 22%	(ZHAO; SHISHDCURA, 1987)
Comparar rendimento da extração	Solvente orgânico	Hexano Isopropanol	T ambiente T ambiente	15,21% 16,28%	(PROCTOR; BOWEN, 1996)
Determinar rendimento e composição	Extração supercrítica Solvente orgânico	CO ₂ -SC Hexano	70 – 100 °C/7000 – 9000 psi 69 °C	19,0 – 20,4% 20,5%	(KUK; DOWD, 1998)
Extração do óleo	Extração aquosa assistida por enzimas	Água +Enzimas	Amylase + cellulase + protease/ 65 °C/ pH 7	77% ^a	(SHARMA; KHARE; GUPTA, 2001)
Extração do óleo com diferentes tipos de farelo	Solvente orgânico	Hexano	65 °C	15,3 – 29,8% ^b	(AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004b)
Comparar eficiência da extração	Extração supercrítica Solvente orgânico	CO ₂ -SC Hexano Propano	45 °C/35 MPa 100 °C/10,34 MPa T ambiente/ 0,76 MPa	22,2% 26,1% 22,4%	(SPARKS et al., 2006)
Extração e desacidificação do óleo	Extração supercrítica	CO ₂ -SC	313 K/ 300 bar	15,7%	(CHEN et al., 2008)
Otimizar parâmetros da extração	Extração supercrítica Solvente orgânico	CO ₂ -SC Hexano	60 °C/500 bar -	20% ^b 22,5% ^b	(BALACHANDRAN et al., 2008)
Quantificação de compostos do óleo	Solvente orgânico	Metanol Acetato de etila Hexano	T ambiente/ 3 horas	16,27% 12,91% 7,85%	(LAI et al., 2009)

Objetivo	Técnica de Extração	Solvente	Condições experimentais	Rendimento obtido (%)	Autores
Comparar atividade biológica	Maceração com solvente Extração supercrítica	Etanol	40 °C/200 bar	17,90%	(MANOSROI et al., 2010)
		CO ₂ -SC +EtOH (25% m/v)	40 °C/200 bar	11,21%	
Quantificação de compostos do óleo de dois tipos de farelo	Solvente orgânico	Metanol Etanol Acetato de etila	T ambiente/ 3 horas	8,8 – 20,16% 5,94 – 13,2% 7,64 – 15,95%	(ARABA; ALEMZADEH; MAGHSOUDI, 2011)
Avaliar efeitos da extração	Solvente orgânico	Etanol + Hidratação com água	60 °C-90 °C/ Adição de água 0-24%	8,56 – 20,05%	(OLIVEIRA et al., 2012)
Extração do óleo	Extração supercrítica Gás comprimido	CO ₂ -SC	40 °C/250 bar	12,68%	(SOARES et al., 2016)
		GLP	40 °C/25 bar	12,07%	
Extração do óleo	Extração aquosa assistida por ultrassom	Água	pH 12/ 45°C/ultrassom com 70 minutos e 25°C	20%	(KHOEI; CHEKIN, 2016)
Quantificação de compostos do óleo	Extração supercrítica	CO ₂ -SC +EtOH (10 % v/v)	43 °C, 5500 psi, 60 min	-	(SOOKWONG et al., 2016)
Extração do óleo e caracterização	Solvente orgânico	Etanol + Hidratação com água	50-80 °C/ Adição de água 0 – 6%	7,5 – 16%	(CAPELLINI et al., 2017)
		Isopropanol+ Hidratação com água	50-80 °C/ Adição de água 0 – 12%	9,5 – 16%	
Quantificação de compostos do óleo com diferentes farelos	Extração por prensagem a frio Solvente orgânico Extração supercrítica	-	-	3,2 – 6,2%	(MINGYAI et al., 2017)
		Hexano	3 horas	17,4 – 20,2%	
		CO ₂ -SC	60 °C/30 MPa	14,8 – 18,2%	
Extração do óleo	Solvente orgânico	Acetato de etila+Dicloro metano	Razão volumétrica da mistura: 0,11 - 9	69,42 – 88,04% ^a	(HUSSAIN; SHAFEEQ; ANJUM, 2018)

^aDado de recuperação do óleo, ^bFarelo de arroz parboilizado

A Tabela 5 revela que muitos estudos foram realizados com a finalidade de extrair óleo do farelo de arroz. A Tabela 5 também mostra que estes estudos se diferenciam pelo tipo de técnica utilizada para extrair o óleo, bem como as condições experimentais e também diferentes tipos de farelo foram empregados. Por isso, pode-se observar que uma grande faixa de rendimento de óleo foi obtida. Além disso, muitos estudos tiveram interesse não só na obtenção do óleo, mas na quantificação dos componentes contidos como antioxidantes, gama-oryzanol, tocóis, tocoferóis.

A aplicação de co-solvente na extração do óleo do farelo de arroz foi avaliada em pouco estudos. Por exemplo, MANOSROI et al. (2010) avaliaram a adição entre 10 e 35% m/v de etanol no CO₂-SC para avaliar as atividades biológicas dos extratos. Os autores selecionaram a porcentagem de 25% para dar continuidade no estudo, pois não se obteve diferença significativa na porcentagem dos rendimentos obtidos ao alterar a quantidade de co-solvente. Já no estudo de SOOKWONG et al. (2016) foi avaliado a adição de diferentes co-solventes com CO₂-SC, os autores avaliaram como a adição de 1%, 5% e 10% (v/v) de metanol, etanol e isopropanol no CO₂-SC afetaram na extração de compostos específicos. Os resultados mostraram que a adição de 10% de etanol foi a mais eficiente para obter maiores quantidades de vitamina E, gama-oryzanol e xantofilas.

2.6 CONSIDERAÇÕES GERAIS

No Brasil geralmente o farelo do arroz é destinado para produção de ração animal, e poucas indústrias realizam a extração do óleo deste farelo, logo, estudar sua aplicabilidade é de grande relevância para agregar valor a um subproduto desvalorizado pela indústria brasileira.

Levando em consideração a importância do óleo do farelo de arroz relatada na revisão da literatura deste trabalho, devido aos compostos nele contidos, e aos respectivos benefícios à saúde que esses constituintes promovem, é de fácil entendimento porque vários estudos foram realizados com a finalidade de estudar sua extração por meio de vários solventes, assim como determinar os compostos presentes em seu extrato.

Apesar de diversos estudos terem sido realizados para extrair o óleo do farelo de arroz, a técnica de empregar fluido supercrítico com adição de co-solvente tem sido pouco estudada, o estudo de MANOSROI et al. (2010) e SOOKWONG et al., (2016) avaliaram a quantidade de etanol como co-solvente junto com CO₂ supercrítico. Porém, os estudos avaliaram como a adição de co-solvente altera a obtenção de compostos específicos, dados de cinética de extração não foram estudados. Logo, não foi possível compreender como esses solventes combinados atuam no processo de extração deste tipo de óleo.

Portanto, o presente estudo tem como objetivo completar essa lacuna científica, obtendo dados experimentais que avaliam a cinética de extração do óleo de

farelo de arroz parboilizado, determinando como a pressão, temperatura e relação mássica de co-solvente e farelo (R) atuam nesse processo que combina CO₂-SC e etanol. Além disso, o estudo tem como foco o farelo de arroz parboilizado, pois este contém maior quantidade de óleo e apresenta estabilidade em longos períodos de tempo, devido a desativação da enzima lipase no processo de parboilização.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

O farelo de arroz foi cedido gentilmente pela Cooperativa de Juriti - Arroz Buriti (Massaranduba, SC, Brazil). Esse farelo não passou por processo de prensagem, sendo proveniente do processamento do arroz parboilizado. Assim, o arroz passou por processo hidrotérmico antes do seu beneficiamento. O grão foi imerso em tanques de encharcamento com água aquecida entre 65 e 70 °C por um período de 7 horas, atingindo umidade entre 28 e 32%. Depois o grão passou pelo processo de gelatinização, onde ocorreu a transferência de calor por contato, passando por cilindros metálicos com temperatura próxima a 500 °C, onde o grão atingiu uma temperatura em torno de 96 °C. Após o processo de parboilização o grão foi encaminhado para o beneficiamento onde o farelo foi retirado na etapa de brunimento. Para conservação do material, o farelo foi armazenado em sacos plásticos de polietileno à vácuo e mantidos em freezer à temperatura de - 5 °C.

3.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada utilizando um conjunto de série de peneiras Tyler (Bertel Industrial Metalurgia LTDA: 14, 24, 28, 35, 48, 80 MESH) com agitação vertical vibratória (Bertel) durante 15 minutos. Para calcular o diâmetro médio das partículas foi utilizada a metodologia de GOMIDE (1983), que utiliza a Equação (1) descrita a seguir:

$$\bar{D} = \sum \Delta x_i \cdot D_i \quad (1)$$

Sendo:

\bar{D} : Diâmetro médio das partículas (mm)

Δx_i : Fração mássica retida na peneira

D_i : Diâmetro médio de abertura da peneira (mm)

3.1.2 Seleção das partículas para as extrações

O material utilizado nas extrações foi separado para se obter uma granulometria específica, pois o equipamento operava com partículas com diâmetros maiores que 0,5 mm, o que evita o entupimento de válvulas. Dessa maneira, as partículas com diâmetro entre 0,71 mm (24 MESH) e 0,6 mm (28 MESH) foram selecionadas para serem usadas nas extrações, sendo que essa faixa atendia as especificações do equipamento e englobava grande parte do material.

3.1.3 Umidade e matéria volátil

A metodologia ISO 665 (ISO 665:2000, 2000) foi utilizada para determinar a umidade e matéria volátil no farelo de arroz. Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram aquecidos na estufa a 103 ± 2 °C por um período de 1 hora, posteriormente foram colocados no dessecador para resfriar e depois foram pesados. Em quadruplicada amostras de 5 g de farelo de arroz foram pesadas nos cadinhos e colocadas na estufa a 103 ± 2 °C. Depois de 3 horas as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas no dessecador, e após atingirem a temperatura ambiente foram pesadas, esse procedimento foi repetido a cada 1 hora até a massa permanecer constante.

O teor de umidade e matéria volátil foi calculado pela Equação (2):

$$\text{Teor de umidade e matéria volátil (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

m_0 : Massa do recipiente (g)

m_1 : Massa do recipiente e da amostra antes da secagem (g)

m_2 : Massa do recipiente e da amostra depois da secagem (g)

3.1.4 Densidade das partículas e porosidade do leito

A densidade aparente das partículas foi determinada utilizando a massa necessária para preencher o leito e o volume do extrator, sendo que este foi

preenchido até altura de 0,13 m e o restante foi preenchido com inerte. A densidade real das partículas foi determinada por picnômetro de gás hélio (Quantachrome Ultrapyc 1200e) pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, Brasil. A porosidade do leito foi calculada conforme a Equação (3).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (3)$$

Sendo:

ε : Porosidade do leito

ρ_a : Densidade aparente (g cm^{-3})

ρ_r : Densidade real (g cm^{-3})

3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV do farelo foi realizada pelo Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (Curitiba-PR) para avaliar as estruturas das partículas. Foi realizada a análise do farelo antes da extração, tanto para o farelo armazenado em temperatura ambiente quanto para o farelo conservado a $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Também foi realizado o MEV para o farelo após a extração em duas condições: extração tipo Soxhlet com etanol e extração com $\text{CO}_2\text{-SC+EtOH}$ ($40\text{ }^\circ\text{C}$, 200 bar, R=2:1).

Para realizar a análise de MEV as amostras foram secas a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, e posteriormente foram colocadas em suportes para realizar a metalização com ouro em pulverizador Balzers Union (Modelo SCD 030). Em seguida, as superfícies das partículas foram micrografadas sob vácuo com tensão de aceleração de 10 kV no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL (Modelo JSM 6360-LV).

3.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

3.2.1 Extração Soxhlet

Extrações com hexano e etanol (Neon, 99,8% de pureza) foram realizadas em extrator Soxhlet para determinar a quantidade de óleo contido no farelo de arroz,

seguindo a metodologia utilizada por FETZER et al. (2018) . Para isto, utilizou-se 5 g de farelo de arroz (diâmetro entre 0,71 mm e 0,6 mm) que foram colocados em contato com 150 mL do solvente no seu ponto de ebulição. O experimento foi realizado em triplicata, na pressão atmosférica (aproximadamente 1 bar) e o processo de extração foi realizado por 6 horas. Após esse período, o solvente foi evaporado usando um rotaevaporador a vácuo (IKA, Modelo RV 10). O óleo que ficou no balão volumétrico foi colocado em estufa com circulação (Nova Ética, modelo 400) em 70 °C (etanol) ou 65 °C (hexano) por um período de 24 horas para garantir a retirada de solvente residual. O óleo foi armazenado em frascos âmbar e foi conservado a - 5 °C para análises futuras. O rendimento de óleo obtido foi calculado sendo a porcentagem de óleo obtido da massa total de farelo, calculado utilizando a Equação (4):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_{\text{Óleo}}}{M_{\text{Amostra}}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

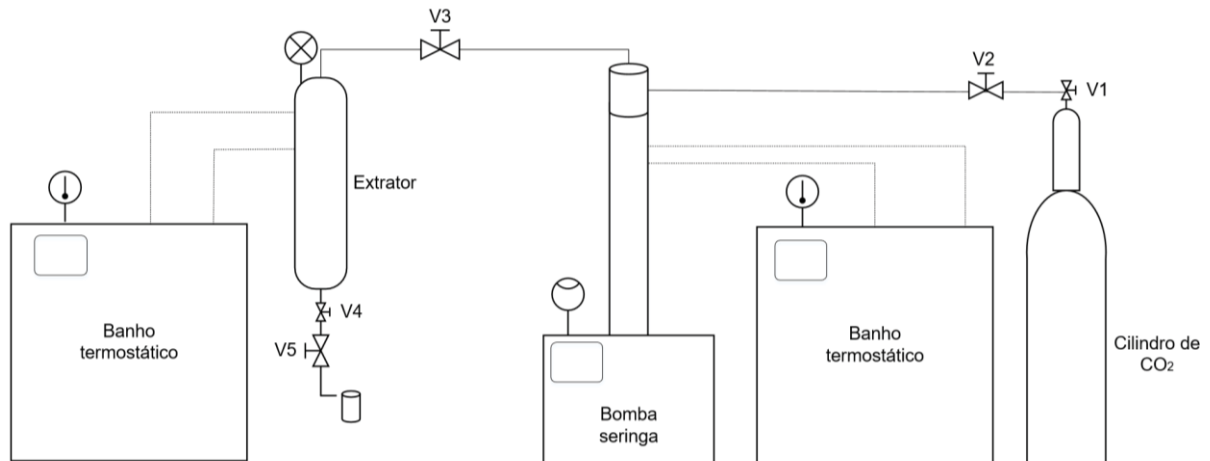
$M_{\text{Óleo}}$: Massa de óleo obtido na extração (g)

M_{Amostra} : Massa da amostra de farelo utilizada (g)

3.2.2 Extração com CO₂-SC e CO₂-SC+EtOH

Para realizar o procedimento experimental de extração com CO₂-SC e CO₂-SC+EtOH utilizou-se um extrator de alta pressão como mostra a Figura 5. A unidade experimental continha um extrator cilíndrico de volume interno com $7,98 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, comprimento de 0,16 m e diâmetro interno de $2,52 \times 10^{-2} \text{ m}$. O extrator teve a temperatura controlada por um banho termostático (Quimis, modelo Q214S2), e a pressão por uma bomba seringa de alta pressão (TELEDYNE ISCO, modelo 500D), a qual foi mantida a 10 °C por outro banho termostático (Sppencer). O módulo também continha válvulas para controle de fluxo (V1,V2,V3,V4,V5).

FIGURA 5 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE EXTRAÇÃO



FONTE: Do autor.

Foram utilizados nas extrações CO_2 (White Martins S.A., 99,5% de pureza) e etanol (Neon, 99,8% de pureza), o etanol foi utilizado com co-solvente. Primeiramente o farelo de arroz com frações de etanol foi adicionado no extrator. A altura do empacotamento do leito foi mantida constante e as relações mássicas de co-solvente e farelo (R) avaliadas foram: 0 g de etanol para 11 g de farelo ($R=0:1$), 5 g de etanol para 10 g de farelo ($R=0,5:1$), 12 g de etanol para 12 g de farelo ($R=1:1$), 32 g de etanol para 16 g de farelo ($R=2:1$). Após este procedimento, o CO_2 foi adicionado no extrator na pressão e temperatura desejada e o período de extração estática (EE) foi iniciado. Foi avaliada a influência desse período analisando 0, 15 e 30 minutos nas condições de extração de 60 °C, 150 bar e $R=1:1$. Após esse período, iniciou-se a extração dinâmica (ED), ou seja, CO_2 foi injetado no extrator com fluxo constante igual a 2 mL min^{-1} e em tempos pré-determinados amostras foram coletadas na saída do extrator em tubos de 10 mL. Foram avaliadas diversas condições de temperatura e pressão apresentadas na Tabela 6, para todas essas condições o tempo de extração estática usado foi de 30 min, o qual foi definido em testes preliminares. Após todo óleo ser coletado, com exceção da extração com $\text{CO}_2\text{-SC}$ ($R=0:1$), os tubos foram levados para estufa de circulação (Nova Ética, modelo 400) à temperatura de 70 °C por 24 horas para evaporação do etanol. Testes preliminares (70 °C) mostraram que o tempo de 24 horas evaporou uma quantidade de etanol conhecida misturada com óleo do farelo de arroz comercial, logo esse tempo mostrou garantir que todo solvente foi eliminado do produto final.

TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS REALIZADAS NA EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO E ÉTANOL COMO CO-SOLVENTE

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	R (g etanol: g farelo)
1	40	100	1:1
2	40	150	1:1
3	40	200	1:1
4	60	100	1:1
5	60	150	1:1
6	60	200	1:1
7	80	100	1:1
8	80	150	1:1
9	80	200	1:1
10	40	100	0:1
11	40	100	0,5:1
12	40	100	2:1
13	40	200	0:1
14	40	200	0,5:1
15	40	200	2:1
16	80	100	0:1
17	80	100	0,5:1
18	80	100	2:1
19	80	200	0:1
20	80	200	0,5:1
21	80	200	2:1

FONTE: Do autor.

O término da extração foi considerado quando praticamente todo óleo havia sido extraído no processo, onde matematicamente este término foi considerado quando menos de 1% do rendimento era alterado entre dois pontos de coleta consecutivos. Após esta constatação, determinou-se o rendimento final da extração e o período de extração dinâmica (PED).

A quantidade de óleo obtida foi determinada por gravimetria e o rendimento de óleo obtido pela extração foi calculado pela Equação (4). A percentagem de recuperação de óleo foi calculada usando a Equação (5) que relaciona o óleo extraído com um rendimento de referência, o qual foi determinado na extração tipo Soxhlet com etanol.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Rendimento de óleo (\%)}}{\text{Rendimento de referência (\%)}} \times 100 \quad (5)$$

Sendo:

Rendimento de óleo: Rendimento de óleo calculado pela Equação (4) (%)

Rendimento de referência: Rendimento de óleo obtido na extração tipo Soxhlet com etanol (%)

3.2.3 Extração com etanol pressurizado

Os experimentos com etanol pressurizado foram realizados afim de comparar a quantidade gasta com etanol puro em relação a extração utilizando etanol como co-solvente. Para realizar o procedimento experimental de extração com etanol pressurizado foi utilizado o mesmo módulo experimental dos experimentos de extração com CO₂-SC+EtOH (Figura 5). Para isto, foi adicionado no extrator 11 g de farelo de arroz e como solvente foi utilizado somente etanol (Neon-99,8% de pureza). Após atingir a temperatura necessária, o etanol foi adicionado no extrator pela bomba seringa até atingir a pressão desejada. Quando o extrator atingiu essa pressão iniciou-se o tempo de extração estática (30 minutos). Após isso, o procedimento foi realizado da mesma forma que a extração com CO₂-SC+EtOH descrito na seção 3.2.2. As condições de temperatura e pressão utilizadas estão apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS REALIZADAS COM ETANOL PRESSURIZADO

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
22	40	100
23	40	200
24	80	100
25	80	200

FONTE: Do autor.

3.2.4 Extração com CO₂-SC+EtOH Sequencial

O experimento de extração sequencial foi realizado com o objetivo de comparar a cinética de extração com as outras cinéticas realizadas. Foi selecionada a condição experimental que se obteve grande rendimento de óleo nos experimentos de extração com CO₂-SC+EtOH. Para isso foi realizado uma extração sequencial nas seguintes condições: 12 g de farelo, 40 °C, 200 bar, 30 minutos de extração estática, R=1:1 (1° extração), R=1:1 (2° extração). O experimento foi realizado da mesma forma que a descrita na extração com CO₂-SC+EtOH, após 30 minutos de extração dinâmica o módulo foi despressurizado e adicionou-se novamente etanol na matriz sólida que estava dentro do extrator (Adição de 12 gramas de etanol, R=1:1). Em seguida, a extração foi retomada e realizada da mesma maneira que a extração com CO₂-SC+EtOH descrita na seção 3.2.2.

3.3 ANÁLISE DO ÓLEO OBTIDO

3.3.1 Ácidos graxos livres (%)

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres foi baseada no método Ca 5a-40 da AOCS (AOCS, 1997). Primeiramente o óleo foi aquecido para homogeneização, depois pesou-se 0,5 g de óleo em um erlenmeyer, adicionou-se 50 mL de etanol quente (Neon, 99,8% de pureza) e 2 mL de indicador (fenolftaleína). Realizou-se a titulação com solução de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 97% de pureza) de molaridade determinada pelo método de padronização. A titulação foi realizada sob agitação magnética constante até a coloração da mistura ficar levemente rosada. A titulação foi interrompida quando essa coloração persistiu por 30 segundos. Os experimentos foram realizados em triplicata para determinar a porcentagem de ácidos graxos livres, calculada pela Equação (6):

$$\text{Ácidos graxos livres (\%)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} \times \text{Peso médio}_{\text{Ácidos graxos livres}}}{\text{Massa}_{\text{Óleo}}} \quad (6)$$

Sendo:

V_{NaOH} : Volume de NaOH utilizado na titulação (L)

M_{NaOH} : Molaridade do NaOH (mol L^{-1})

$\text{Peso médio}_{\text{Ácidos graxos livres}}$: Peso médio proporcional ao perfil de ácidos graxos livres do farelo de arroz (g mol^{-1})

$\text{Massa}_{\text{Óleo}}$: Massa do óleo utilizada na titulação (g)

3.3.2 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo (GC-2010 *Plus*, Shimadzu) de coluna capilar polar (SH-Rtx-Wax, Shimadzu, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm), injeção de 1 μL a 240 °C, com razão do split de 10, detecção por ionização de chama (250 °C). A análise foi iniciada com a coluna a 100 °C permanecendo nesta temperatura durante 5 min. Em seguida, o forno foi aquecido até 240 °C a uma taxa de 4 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 5 min, totalizando um tempo de corrida de 45 minutos. O gás de arraste utilizado foi o

gás hélio com vazão total de $32,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Para o preparo da amostra seguiu-se o método Ce 2-66, da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1997). A identificação dos ácidos graxos foi realizada a partir da comparação entre os tempos de retenção dos padrões conhecidos de ésteres metílicos de ácidos graxos e os tempos de retenção dos ésteres metílicos provenientes das amostras. A quantificação foi realizada por normalização de área e os resultados foram expressos em percentual para cada ácido graxo presente na amostra.

3.3.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado utilizando o perfil de ácidos graxos de acordo com o método Cd 3a-94 da AOCS (AOCS, 1997).

3.3.4 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado utilizando o perfil de ácidos graxos conforme o método Cd 1c-85 da AOCS (AOCS, 1997).

3.3.5 Índice de refração

Os índices de refração dos óleos foram determinados conforme a metodologia da AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1997). Foi realizada a leitura das amostras de óleo na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ no refratômetro Abbe (Biobrix).

3.3.6 Fenólicos totais

Os fenólicos totais contidos nas amostras de óleo foram determinados conforme o método Folin–Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965; SONG et al., 2010). Utilizou-se 50 mg da amostra de óleo que foram adicionados a 1 mL de metanol (Panreac, 99,9% de pureza). Os extratos metanólicos ($500 \mu\text{L}$) foram misturados com 2,5 mL da solução de Folin-Ciocalteu ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Após 3 minutos, ao abrigo de luz, 2 mL de Na_2CO_3 20% (m/v) (Merck, 99,9% de pureza) foram adicionados na mistura reacional, e a reação ocorreu durante 120 minutos ao abrigo de luz à temperatura ambiente. Após a mistura ser centrifugada (2500 rpm) durante 10 minutos, a leitura

da absorbância do sobrenadante foi realizada em espectrofotômetro (Pró-análise, UV-1100) em 760 nm. A curva de calibração foi realizada com soluções de ácido gálico (Sigma-Aldrich, 98% de pureza), logo os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico por g de extrato (miligramas EAG por g de amostra).

3.3.7 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do óleo obtido foi determinada por dois métodos, pelo sequestro do radical DPPH e ABTS. Para essas análises todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a absorbância das amostras foram lidas no espectrofotômetro (Pró-análise, UV-1100).

3.3.7.1 Sequestro do radical DPPH

Esse método mede a atividade de sequestro do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), e foi realizado utilizando a metodologia baseada na descrita por KALANTZAKIS et al. (2006). Para realizar a análise 100 mg de óleo foram adicionados em 0,5 mL de metanol (Panreac, 99,9% de pureza). As amostras foram centrifugadas (2000 rpm) por 5 minutos, e uma alíquota (0,1 mL) do sobrenadante do extrato metanólico foi adicionada a 3,9 mL da solução com concentração $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DPPH (Sigma-Aldrich) sendo a mistura agitada vigorosamente. Os tubos foram mantidos no escuro por 60 minutos para que a reação ocorresse, tempo necessário para atingir o estado estacionário, ou seja, tempo no qual a absorbância se manteve constante. Após esse tempo, as amostras tiveram a absorbância lida em 515 nm. A concentração de DPPH (mmol L^{-1}) no meio reacional foi calculada conforme a curva de calibração determinada por regressão linear. Outra curva de calibração foi realizada com Trolox (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico), sendo um padrão externo. Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por grama de amostra do extrato ($\mu\text{mol ET g}^{-1}$).

3.3.7.2 Sequestro do radical ABTS

Esse método mede a atividade de sequestro do radical ABTS (2,2-azino-bis-3-etil-benzotiazolína-6-ácido sulfônico), e foi realizado utilizando a metodologia

baseada na descrita por RE et al. (1999). Os cátions de radical ABTS foram produzidos reagindo uma solução de ABTS 7 mmol L⁻¹ (Sigma-Aldrich, 98% de pureza) com solução de persulfato de potássio 140 mmol L⁻¹ (Neon, 99% de pureza), deixando a reação ocorrer à temperatura ambiente e na ausência de luz por no mínimo 16 horas antes do uso. A mistura foi diluída com etanol (Neon, 99,8% de pureza) até atingir uma absorvância de 0,7 no comprimento de onda de 734 nm. Após este procedimento, 100 mg de óleo foram adicionados em 0,5 mL de metanol (Panreac, 99,9% de pureza), e as amostras foram agitadas rigorosamente por 5 minutos para posteriormente serem centrifugadas (2000 rpm) por 5 minutos. Uma alíquota de 0,1 mL do sobrenadante foi adicionada a 3,9 mL da solução de radical ABTS de absorvância 0,7. A mistura foi homogeneizada e a reação foi realizada no escuro à temperatura ambiente por 6 minutos. Após, as leituras de absorvância das amostras foram realizadas em 734 nm. A curva padrão foi realizada com Trolox (6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico). Logo, os resultados revelaram a capacidade antioxidante expressa em μmol de equivalente de Trolox por grama de amostra do extrato ($\mu\text{mol ET g}^{-1}$).

3.3.8 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). As análises utilizaram $4 \pm 0,5$ mg das amostras de óleo. Foi realizada a estabilidade oxidativa de 6 tipos de amostras de extrações diferentes: Soxhlet com hexano, Soxhlet com etanol, CO₂-SC+EtOH a 40 °C, 200 bar e R=2:1, CO₂-SC+EtOH a 40 °C, 200 bar e R=0:1, CO₂-SC+EtOH a 80 °C, 200 bar e R=2:1 e CO₂-SC+EtOH a 40 °C, 100 bar e R=2:1. Para a análise foi utilizado o analisador térmico simultâneo (NETZSCH, modelo STA 449F3 Jupiter®), onde as amostras foram colocadas em uma panela de alumínio aberta e inseridas no compartimento de amostras do equipamento. O sistema foi submetido a um faixa de temperatura de 20 até 400 °C utilizando uma taxa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹. As análises foram realizadas utilizando ar sintético (White Martins S.A., 5.0 pureza e composição de $21 \pm 0,5\%$ O₂ e $79 \pm 0,5\%$ N₂) com fluxo de 50 cm³ min⁻¹ e uma panela de alumínio aberta foi utilizada como referência.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

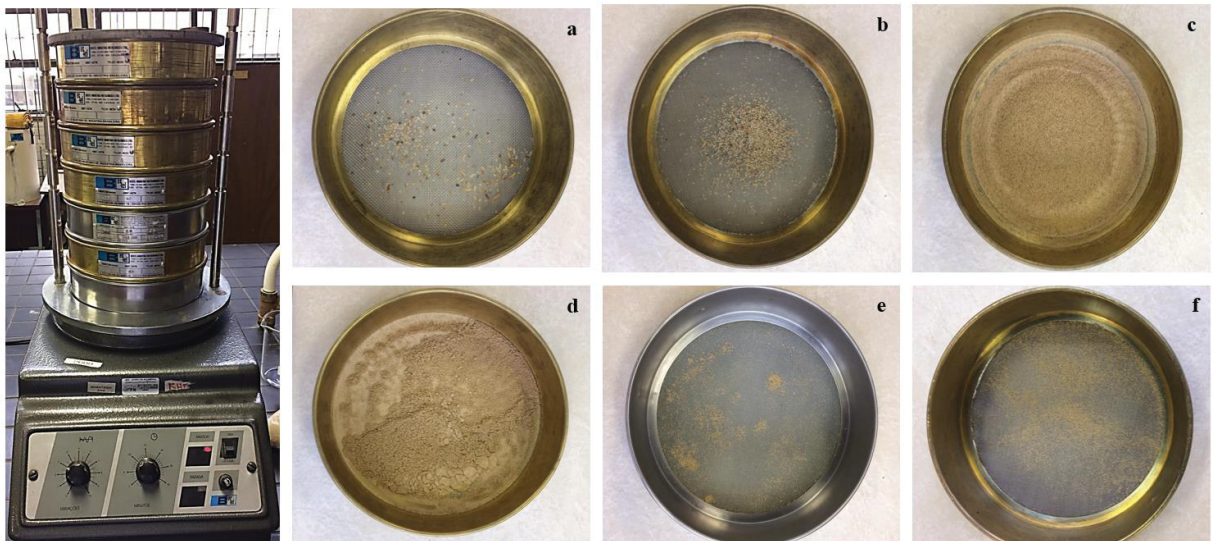
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Análise granulométrica, seleção das partículas e umidade

A análise granulométrica foi realizada para determinar o diâmetro médio das partículas do farelo de arroz. A porcentagem das frações de massas retidas em cada peneira foram: 4,21% (14 MESH), 6,67% (24 MESH), 40,11% (28 MESH), 46,65% (35 MESH), 0,70% (48 MESH), 1,39% (80 MESH). A maioria das partículas ficou retida na peneira de 35 MESH, ou seja, continham um diâmetro entre 0,6 mm e 0,425 mm, como pode ser visto na Figura 6. O resultado do cálculo do diâmetro médio aritmético das partículas foi igual a $0,57 \pm 0,03$ mm.

Porém, o equipamento de extração opera com partículas de diâmetro acima de 0,5 mm para evitar entupimento de válvulas, devido a isso foram selecionadas as partículas que passaram na peneira de 24 MESH e ficaram retidas na peneira com 28 MESH, ou seja, com diâmetro entre 0,71 mm e 0,6 mm (Diâmetro médio de 0,66 mm) para serem utilizadas nas extrações. Deste modo, foi selecionado o material com esse diâmetro médio porque englobava grande parte do material obtido diretamente da indústria e que também estava de acordo com as especificações do equipamento.

FIGURA 6 – EQUIPAMENTO DE AGITAÇÃO VERTICAL VIBRATÓRIA UTILIZADO PARA DETERMINAR O DIÂMETRO DE PARTÍCULA E FRAÇÕES DE MASSA RETIDAS NAS PENEIRAS DE a) 14 MESH, b) 24 MESH, c) 28 MESH, d) 35 MESH, e) 48 MESH, f) 80 MESH



FONTE: Do autor.

Determinar a umidade do material estudado é de grande importância, pois esse parâmetro pode influenciar nas extrações, as amostras de farelo de arroz do presente estudo continham $10,05 \pm 0,18$ % de umidade. Esse valor corrobora com o valor encontrado por GUNAWAN; VALI; JU (2006) que obtiveram umidade de $10,51 \pm 0,89$ %. Outros estudos também determinaram a umidade do farelo de arroz: 13% (PROCTOR; BOWEN, 1996), 8% (SPARKS et al., 2006), 11,22% (SOARES et al., 2016), 8,4% (KHOEI; CHEKIN, 2016), 7,8% (CAPELLINI et al., 2017), 9,5% (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010), 9% (HU et al., 1996), 8,71% (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2001).

A umidade do farelo pode variar dependendo do tipo de arroz utilizado, como também o processo que esse grão foi submetido. Por exemplo, SILVA; SANCHES; AMANTE (2006) determinaram a umidade do farelo de arroz parboilizado, sendo equivalente a 9,96%. Já o farelo que foi somente polido e não passou por parboilização obteve uma umidade de 7,96%.

No presente estudo foram utilizadas partículas com diâmetro médio de 0,66 mm, entretanto outros trabalhos como o de PROCTOR; BOWEN (1996) utilizaram partículas menores, o farelo foi moído e as partículas que passaram na peneira de 40 MESH foram utilizadas. SOARES et al. (2016) utilizaram partículas com diâmetro médio de 0,32 mm, HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN (2001) utilizaram partículas menores que 1 mm, KUK; DOWD (1998) usaram partículas com diâmetro menor que 0,297 mm e KIM et al. (1999) partículas de farelo com 0,5 mm de diâmetro.

Os dados de diâmetro de partícula são importantes, pois podem influenciar no processo de extração, como descrito no estudo de ZHAO; SHISHDCURA (1987) que obtiveram extrações diferentes devido ao diâmetro de partícula do farelo de arroz, e concluíram que partículas menores extraíram o óleo mais rapidamente, confirmando que o diâmetro da partícula afeta na eficiência da extração. No presente estudo não foi reduzido o tamanho de partículas, pois o tamanho reduzido poderia causar entupimento das válvulas do equipamento.

HUSSAIN; SHAFEEQ; ANJUM (2018) também analisaram a influência do tamanho de partícula na extração de óleo do farelo de arroz, utilizando como solventes misturas de acetato de etila e diclorometano. Ao reduzir os diâmetros das partículas a recuperação de óleo aumentou, assim os autores afirmaram que isso ocorreu porque ao utilizar partículas menores o solvente percorre uma distância menor para atingir o

óleo interno, e isso acaba facilitando a retirada do óleo (HUSSAIN; SHAFEEQ; ANJUM, 2018). Porém, ao diminuir ainda mais os diâmetros das partículas a recuperação de óleo começou a diminuir, pois segundo os autores isso ocorre porque ao diminuir muito os diâmetros das partículas elas começam a se aglomerar. Deste modo, energia é necessária para quebrar os aglomerados, e assim reduz a energia disponível para penetrar o material sólido, reduzindo a capacidade de recuperar óleo no farelo de arroz.

DANIELSKI et al. (2005) também avaliaram o diâmetro de partícula do farelo de arroz, seus resultados mostraram que a menor partícula com diâmetro de 0,25 mm obteve o maior rendimento.

4.1.2 Densidade das partículas e porosidade do leito

A densidade real das partículas obtida foi igual a $1,20 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$. Os valores de densidade aparente das partículas variaram conforme a massa de farelo utilizada no extrator. Esses valores calculados e os valores de porosidade do leito são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – RESULTADOS DE DENSIDADE APARENTE E POROSIDADE DO LEITO

R (g etanol:g farelo)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	Porosidade do leito (ϵ)
0:1	0,17	0,86
0,5:1	0,15	0,87
1:1	0,19	0,85
2:1	0,25	0,79

FONTE: Do autor.

No estudo de SOARES et al. (2016) a densidade real das partículas do farelo de arroz foi similar ao do presente estudo, sendo equivalente a $1,38 \text{ g cm}^{-3}$.

A porosidade do leito fixo apresentou valores de grande porosidade, outros autores também determinaram a porosidade do leito com outros materiais encontrando valores como 0,88 para raízes de gengibre (MESOMO et al., 2013), 0,752 para madeira de candeia (SANTOS et al., 2016), 0,90 para flores *Eupatorium intermedium* (CZAIKOSKI et al., 2015), 0,94 para raízes de bardana (RODRIGUEZ et al., 2018), 0,90 para folhas de *Arctium Lappa* (SOUZA et al., 2018), 0,78 para folhas de citronela (GUEDES et al., 2018).

4.2 EXTRAÇÃO SOXHLET

Os resultados dos rendimentos obtidos pela extração no Soxhlet são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – RESULTADOS DA EXTRAÇÃO DO TIPO SOXHLET

Solvente	Rendimento de óleo (%)	AGL (%)
Hexano	26,20 ± 0,08	4,00 ± 0,11
Etanol	27,61 ± 0,07	4,90 ± 0,14

FONTE: Do autor.

Comparando os rendimentos obtidos para os diferentes solventes observou-se que o etanol conseguiu obter maior quantidade de óleo. O etanol tem maior polaridade e por isso consegue extrair compostos mais polares comparado ao hexano, o qual é um solvente apolar. O mesmo ocorreu no estudo de MOREAU & POWELL & SINGH (2003), na qual o rendimento da extração do milho e aveia aumentaram com o aumento da polaridade dos solventes. No estudo de SANTOS et al. (2017) a extração do óleo da madeira de candeia obteve um maior rendimento utilizando o etanol (7,23%) comparado ao hexano (1,57%). No estudo de FETZER et al. (2018) foi obtido um rendimento do óleo da semente de bauru maior para o etanol comparado ao hexano, sendo 26,80% e 23,98% respectivamente, para tamanhos de partícula de 1,7 mm.

Outros estudos realizaram a extração do farelo de arroz utilizando hexano como solvente. SOARES et al. (2016) obtiveram um rendimento de óleo de 15,44%, KUK & DOWD (1998) obtiveram 20,5% e SPARKSA et al. (2006) 26,1%. No estudo de BALACHANDRAN et al. (2008) obteve-se um rendimento de 22,5% na extração com hexano utilizando farelo de arroz parboilizado. Na extração com hexano MINGYAI et al. (2017) alcançaram rendimento entre 17,4% e 20,2% dependendo da variedade do farelo utilizado. No estudo de ARABA; ALEMZADEH; MAGHSOUDI (2011) na extração utilizando etanol como solvente obtiveram-se diferentes rendimentos da extração para duas variedades de farelo de arroz, obtendo 5,94% para o farelo Tarem e 13,2% para o farelo Fajr. Portanto, o tipo de farelo de arroz e o processo de pré-tratamento do farelo influenciam na eficiência da extração.

Para exemplificar as diferenças do processamento de arroz, o estudo de AMARASINGHE & GANGODAVILAGE (2004) comparou o rendimento de óleo do

farelo de arroz parboilizado e o não parboilizado. O estudo mostrou que na extração com hexano o farelo proveniente do arroz parboilizado obteve rendimentos maiores, e estes variaram entre 15,28 e 29,79% dependendo da variedade do arroz que deu origem ao farelo. Porém, os farelos do processo não parboilizado obtiveram o rendimento de óleo entre 11,28 e 19,50%. Do mesmo modo KHOEI & CHEKIN (2016) realizaram uma comparação entre farelo de arroz sem e com parboilização, o farelo parboilizado obteve maior rendimento de óleo comparado ao sem ser parboilizado. Os autores justificaram que o processo de parboilização transfere o óleo de dentro do grão de arroz para as camadas de fora, ou seja, para o farelo. Deste modo, o rendimento superior obtido no presente estudo comparado a outros que realizaram a extração do farelo de arroz, é devido ao fato do farelo de arroz ser proveniente de um processo de parboilização.

Os resultados da extração Soxhlet demonstraram a eficiência do etanol como solvente para extrair os compostos do farelo de arroz, sendo portanto um agente extrator com eficiência maior que o hexano. Assim, esse solvente apresentou um maior potencial para ser empregado como um adequado co-solvente na extração do farelo de arroz.

A porcentagem de ácidos graxos livres (AGL%) obtida na extração tipo Soxhlet foi de 4,00% para hexano e 4,90% para etanol. Essa maior porcentagem para etanol do que para o hexano pode ser consequência de compostos mais polares, que por apresentarem mais acidez podem estar sendo extraídos no processo. No estudo de MINGYAI et al. (2017) foi avaliada a AGL% para três tipos de óleo bruto do farelo de arroz e três tipos de processo de extração. Na extração por prensagem a frio a porcentagem variou de 2,52% a 3,68% dependendo do tipo de farelo, na extração com hexano foram obtidos valores entre 3,01% a 5,83% e na extração com CO₂-SC entre 2,62% a 6,03%. Portanto, o valor da extração com hexano do presente estudo corroborou com a faixa de AGL% encontrada por MINGYAI et al. (2017).

Estudos de KUK; DOWD (1998) obtiveram AGL% de 3,5% no óleo do farelo de arroz obtido com hexano, mas na extração com CO₂-SC obtiveram valores entre 1,5 e 3%. DUNFORD; TEEL; KING (2003) avaliaram a deacidificação do óleo do farelo de arroz com AGL% igual a 5% e conseguiram reduzir para 2,5% após refino utilizando técnica de fracionamento com CO₂-SC em contracorrente.

Os trabalhos de KRISHNA et al. (2001) estudaram o refino de óleo do farelo de arroz com 6,8% de AGL% e avaliaram as perdas que acontecem ao refinar esse

óleo por processos diferentes. De acordo com ORTHOEFER (2005), é ideal quando o óleo contém AGL% abaixo de 5%, pois valores elevados deste parâmetro podem gerar grandes perdas no refino. Deste modo pode-se afirmar que os valores encontrados mostram que o farelo do presente estudo tem alta qualidade, pois o óleo obtido apresentou valores de AGL% abaixo de 5%.

Uma preocupação necessária ao trabalhar com farelo de arroz é a ação da lipase, a qual pode degradar o óleo contido neste material com o tempo. Deste modo, com a finalidade de analisar se o material estava sendo degradado por ação dessa enzima, acompanhou-se gradativamente a AGL% do óleo obtido na extração Soxhlet com hexano, como demonstrado na Tabela 10.

TABELA 10 – RESULTADOS DA EXTRAÇÃO NO SOXHLET COM HEXANO

Solvente	Tempo de armazenamento do farelo (dias) ^a	Rendimento de óleo (%)	AGL (%)
Hexano	0	24,28 ± 0,29	3,90 ± 0,23
	130	26,75 ± 0,17	4,09 ± 0,25
	190	26,75 ± 0,24	4,01 ± 0,34
	220	26,28 ± 0,40	4,12 ± 0,24
	380	26,20 ± 0,08	4,00 ± 0,11

^a Armazenado a -5 °C

FONTE: Do autor.

Observando os valores de AGL% no decorrer dos dias de armazenamento pôde-se perceber que não houve alteração significativa nos valores deste parâmetro. Logo, neste tempo de armazenamento, no qual foram realizados os experimentos, o material não foi degradado por ação de lipase.

Quando se obtêm valores muito altos de AGL% provavelmente a ação da lipase ocorreu no farelo. Por exemplo, no estudo de LIU et al. (2015) o óleo do farelo de arroz da extração com hexano obteve elevados teores de AGL% equivalente a 30,86%. No estudo de CAPELLINI et al. (2017) o óleo extraído com hexano obteve AGL% com 9,1%, o óleo extraído com etanol obteve 19,9% na extração usando 60 °C e 20,29% usando 80 °C. Os autores indicaram que esses altos valores de AGL% ocorreram devido a ação enzimática no farelo.

De acordo com RAJAN; KRISHNA (2009) geralmente quando a enzima lipase não atua sobre o óleo do farelo, o óleo contém teor de AGL% na faixa de 4 a 8%. No estudo desses autores o óleo bruto continha 6,5% de AGL% e após o refino a porcentagem foi reduzida para 0,4%. Além disso, o estudo mostrou que para os óleos

que tiveram degradação pela lipase o refino conseguiu reduzir a AGL%, porém não foi considerada uma redução suficiente para utilizar o óleo como produto alimentício (RAJAN; KRISHNA, 2009).

No estudo de AMARASINGHE & GANGODAVILAGE (2004), os autores obtiveram AGL% igual a 2,8% no primeiro dia de preservação do material, e após 70 dias o farelo de arroz conservado a 2 °C gerou um óleo com percentagem de 3,05%. Porém, o farelo não conservado obteve uma percentagem de 81,21% após os 70 dias, mostrando uma grande degradação.

Além disso, estudos também indicaram que o farelo do arroz parboilizado tem a enzima inativada no processo de parboilização. Por exemplo, o estudo de SILVA & SANCHES & AMANTE (2006) mostrou que a estabilização do farelo de arroz proveniente de um processo de parboilização ficou estável por quatro meses sem a necessidade de outro processo de estabilização. Sendo assim, nesse estudo o farelo apresentou uma pequena mudança de acidez solúvel em água de 1,17% para 1,94% em 112 dias de conservação.

Portanto, os valores de AGL% revelaram que o farelo utilizado no presente estudo não sofreu ação da enzima lipase, provavelmente devido a inativação da enzima no processo de parboilização. Os valores também indicaram que o material não foi degradado no decorrer do tempo devido a maneira adequada que o material foi conservado. Além disso, os valores mostraram que o óleo obtido tem alta qualidade, pois valores de AGL% abaixo de 10% são adequados para produção de óleo comestível (LIU et al., 2015).

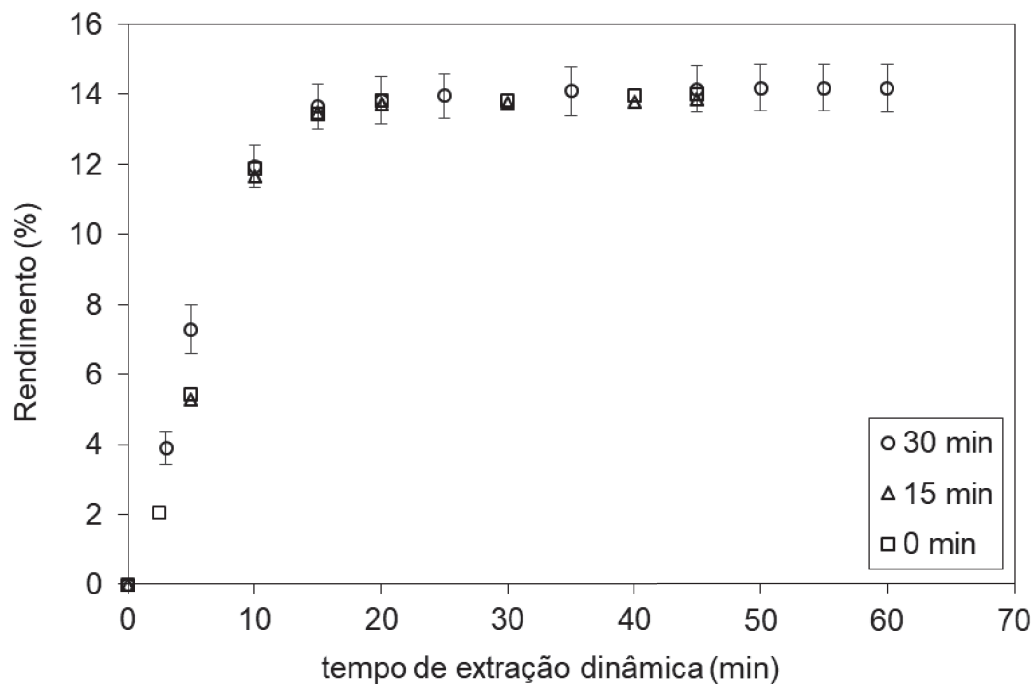
4.3 EXTRAÇÃO COM CO₂-SC E CO₂-SC+EtOH

4.3.1 Estudo do tempo de extração estática

O tempo de extração estática (tempo de confinamento) é o tempo que os solventes são colocados em contato com a matriz sólida e ficam interagindo, permitindo que os solventes entrem nos poros internos da matriz, para depois iniciar a extração dinâmica. Em outras palavras, o tempo de extração estática é o tempo antes de abrir a válvula de saída (TEIXEIRA et al., 2018). Um estudo preliminar do tempo de extração estática foi realizado para saber sua influência no processo, logo

foram analisados tempos de extrações estáticas de 0, 15 e 30 minutos, e os resultados são apresentados na Figura 7.

FIGURA 7 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH COMPARANDO TEMPOS DE EXTRAÇÃO ESTÁTICA DE 0, 15 E 30 MINUTOS (60 °C, 150 BAR E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1)



FONTE: Do autor.

As curvas da Figura 7 mostram que os comportamentos das cinéticas de extração foram muito similares, ou seja, o tempo de extração estática não teve influência significativa no processo nas condições estudadas. Esse comportamento semelhante ocorreu provavelmente porque o óleo contido no farelo estava facilmente disponível, ou seja, a matriz sólida não apresentava resistência para retirada do óleo. Sendo assim, o etanol e CO₂ entraram no extrator e começaram a interagir imediatamente com o óleo disponível, não sendo necessários tempos maiores para que esses solventes entrassem dentro dos poros da matriz e carregassem o óleo para parte externa. É importante destacar que neste experimento de extração estática foi desconsiderado o tempo necessário para realizar a pressurização do equipamento, logo, o tempo de zero minutos de extração estática teve alguns instantes de contato com o CO₂-SC. Os resultados demonstraram que não é necessário um tempo de extração estática grande para solventes e extrato interagirem. Para dar continuidade nos experimentos foi utilizado um período de extração estática de 30 minutos para

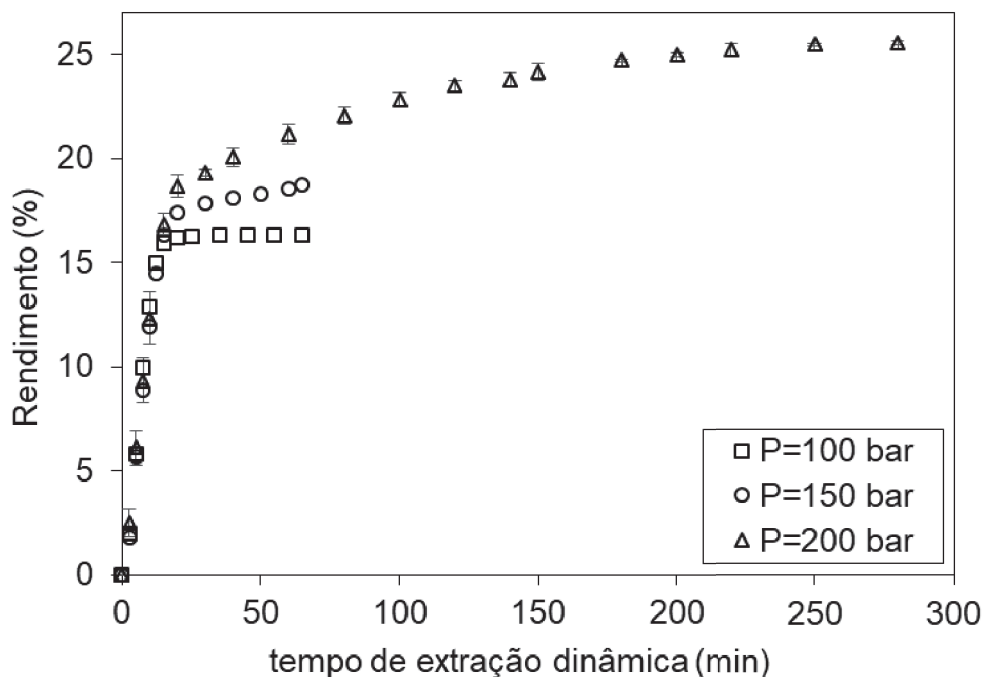
todas as extrações. Esse tempo foi escolhido com a finalidade de evitar uma possível influência do tempo de extração estática em outras condições de extração que pudessem ser mais lentas e influenciadas.

Outros estudos também utilizaram extração estática antes de se realizar a extração dinâmica, deste modo, 60 minutos foram utilizados por SANTOS et al. (2016) e SOUZA et al. (2018). BERMEJO et al. (2016) utilizaram 30 minutos e XIE et al. (2019) utilizaram 20 minutos. RODRIGUEZ et al. (2018) avaliaram o tempo de extração estática de 60 e 120 minutos na extração de raízes de bardana. Os autores observaram que o tempo maior influenciou na obtenção de um rendimento maior, porém um tempo de extração estática maior não é vantajoso, pois aumenta o custo total da operação, devido a isso os autores optaram por utilizar um tempo de 60 minutos nos experimentos.

4.3.2 Efeito da temperatura e pressão

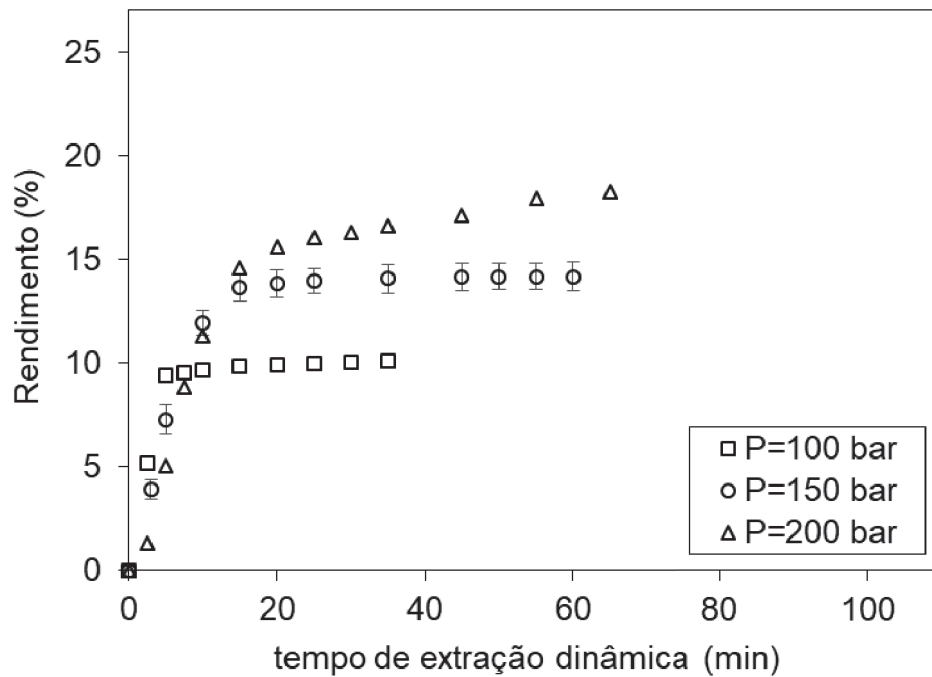
Os experimentos realizados para analisar o efeito da temperatura e pressão na extração com CO₂-SC+EtOH estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10.

FIGURA 8 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH (40 °C E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1)



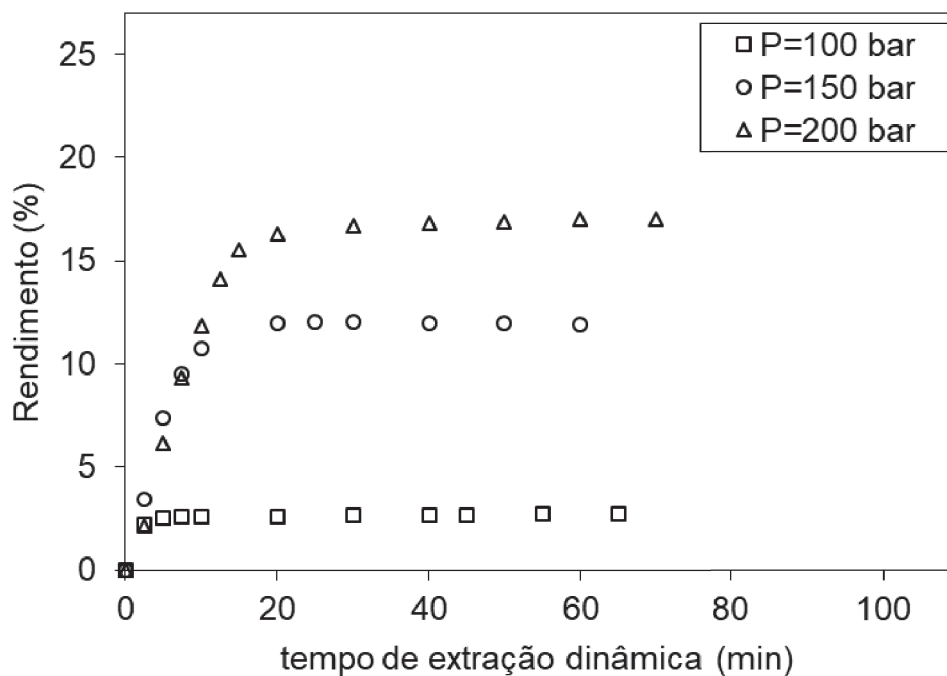
FONTE: Do autor.

FIGURA 9 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH (60 °C E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1)



FONTE: Do autor.

FIGURA 10 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH (80 °C E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO-SOLVENTE E FARELO DE 1:1)



FONTE: Do autor.

Em geral, foi possível observar nas Figuras 8, 9 e 10 as etapas das curvas globais de extração. Essas curvas foram compostas inicialmente pelo período de taxa

de extração constante (CER), depois pelo período de taxa de extração decrescente (FER) e no final pelo período controlado por difusão (CAMPOS et al., 2005). As curvas com 60 °C, 200 bar e 40 °C, 150 bar não obtiveram esgotamento do óleo na matriz, logo não exibiram a etapa final controlada exclusivamente pela difusão do óleo no sólido (CAMPOS et al., 2005; RODRIGUEZ et al., 2018).

As Figuras 8, 9 e 10 também mostram que a pressão e temperatura tiveram grande influência no processo, variando o rendimento de óleo entre 2,60% a 25,48%. Nestas Figuras pode-se observar que a pressão teve efeito positivo, pois aumentou o rendimento da extração em condições isotérmicas. Por exemplo, na Figura 8 a temperatura de 40 °C foi mantida constante, e a pressão foi alterada, com o aumento da pressão de 100 bar para 200 bar o rendimento aumentou de 16,26% para 25,48%. Logo, a pressão auxiliou na retirada de soluto da matriz. O mesmo comportamento ocorreu nas outras temperaturas de 60 °C (Figura 9) e 80 °C (Figura 10). Comparando as curvas de extração em condições isobáricas notou-se que a temperatura teve um efeito inverso ao da pressão, quanto maior a temperatura utilizada menor foi o rendimento de óleo obtido. Por exemplo, nas condições isobáricas de 100 bar obteve-se um rendimento de 16,26%, 9,92%, 2,60% para temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C, respectivamente. O mesmo fenômeno ocorreu nas outras pressões estudadas.

Além do mais, as curvas de extração obtidas mostraram que temperaturas elevadas e pressões baixas influenciaram a fase inicial da extração. Logo, estas condições auxiliaram na velocidade do processo de extração, ou seja, a extração atingiu o seu máximo potencial mais rapidamente. Porém, temperaturas baixas e pressões altas ajudaram na fase final da extração, resultando em maiores rendimentos.

Outros estudos obtiveram o mesmo comportamento na extração do óleo do farelo de arroz com CO₂-SC sem a adição de co-solvente. Por exemplo, SOARES et al. (2016) mostraram que em temperaturas constantes a quantidade de óleo obtida aumentou com o aumento da pressão. Na temperatura de 40 °C, obteve-se 9,89% de rendimento em 150 bar e 12,68% em 250 bar. Na temperatura de 80 °C o aumento da pressão também auxiliou na obtenção de maior rendimento. Em se tratando de temperatura, o aumento de 40 °C para 80 °C diminuiu o rendimento, tanto na pressão de 150 bar como na pressão de 250 bar. Os estudos de BALACHANDRAN et al. (2008) e DANIELSKI et al. (2005) também obtiveram maior rendimento do óleo do farelo de arroz com o aumento da pressão em processos isotérmicos.

Porém, no estudo de BALACHANDRAN et al. (2008) o rendimento aumentou com aumento da temperatura, variando pressões entre 350 e 500 bar. Os autores afirmaram que isso ocorreu, devido ao fato que o aumento da temperatura aumenta a difusividade. No estudo de KUK; DOWD (1998), o qual avaliou pressões entre 483 bar e 621 bar, obteve-se rendimentos maiores com o aumento da temperatura. Esses resultados não corroboram com o obtido no presente estudo, porque esse fenômeno da temperatura é relativo a faixa de pressão utilizada. TOMITA et al. (2014) obtiveram aumento do rendimento com a diminuição da temperatura quando utilizado 20 MPa (200 bar), porém quanto utilizadas pressões de 30 e 40 MPa (300 e 400 bar) o aumento da temperatura auxiliou na obtenção de maiores rendimentos.

WANG et al. (2008) afirmaram que isso é possível porque quando se aplica pressões menores que 270 bar a densidade do CO₂ domina o processo. Porém, quando se trabalha com pressões acima de 270 bar a pressão de vapor dos componentes do óleo do farelo de arroz comandam a eficiência da extração. Dessa maneira, em pressões acima de 270 bar o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor, paralelamente aumenta a volatilidade dos solutos e favorece a extração dos compostos, enquanto em pressões abaixo de 270 bar o aumento da temperatura desfavorece a eficiência da extração, pois diminui a densidade do solvente. Portanto, o presente estudo avaliou pressões abaixo de 270 bar, logo as reduções de temperatura, paralelamente com o aumento da densidade do CO₂, aumentaram o rendimento da extração.

Como a densidade do CO₂ pode ter grande influência no processo, o resultado das extrações com CO₂-SC+EtOH realizadas utilizando relação mássica de co-solvente e farelo (R) de 1:1 e as respectivas densidades de CO₂ puro estão relatadas na Tabela 11.

TABELA 11 – RESULTADOS DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL E FARELO, QUANTIDADE DE CO₂ UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE CO₂ TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO CO₂ PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH.

T (°C)	P (bar)	Rend (%)	Recup (%)	PED (min)	$\frac{g \text{ Etanol}}{g \text{ farelo}}$ na EE	CO ₂ utilizado na EE (g)	CO ₂ utilizado na ED (g)	CO ₂ utilizado total (g)	$\frac{g \text{ CO}_2 \text{ Total}}{g \text{ farelo}}$	Densidade CO ₂ puro (g mL ⁻¹) ^a
40	100	16,26	58,89	25	1,04	65,92	45,62	111,54	9,48	0,63
40	150	18,72*	67,80	65	1,05	70,57	122,24	192,81	16,43	0,78
40	200	25,48	92,26	250	1,03	72,26	477,27	549,53	46,46	0,84
60	100	9,92	35,92	20	1,01	32,59	37,58	70,18	5,93	0,29
60	150	13,96	50,55	25	1,01	61,36	48,59	109,96	9,13	0,60
60	200	18,28*	66,19	65	1,04	69,73	125,97	195,70	16,63	0,72
80	100	2,60	9,42	10	1,04	30,56	16,96	47,52	4,04	0,22
80	150	12,04	43,61	25	1,03	54,86	48,09	102,95	8,89	0,43
80	200	16,86	61,04	50	1,05	57,83	96,86	154,69	12,97	0,59

Nota: *Processos que não atingiram a estabilização da extração dinâmica; ^a Fonte NIST (NIST, 2017); Rend: Rendimento (%); Recup: Recuperação (%); PED: Período de extração dinâmica; EE: Extração estática; ED: Extração dinâmica.
 FONTE: Do autor.

Na Tabela 11 pode-se observar que o maior rendimento foi obtido em 40 °C e 200 bar, equivalente a 25,48%, e o menor rendimento foi obtido na temperatura de 80 °C e pressão de 100 bar, igual a 2,60%. Também nesta tabela é possível notar grande impacto da densidade nos rendimentos obtidos. Em todas as condições isotérmicas a densidade de CO₂ aumentou com o aumento da pressão, e isso tem um efeito direto nas maiores quantidades de rendimento.

Os rendimentos mais baixos ocorreram quando a densidade de CO₂ foi menor. Isso ocorreu porque quando a densidade do CO₂ é muito baixa ocorre a diminuição da solubilidade do extrato e a redução das taxas de transferência de massa na extração (MESOMO et al., 2012).

Outros estudos que avaliaram a extração do farelo de arroz com CO₂-SC sem adição de co-solvente também justificaram os rendimentos obtidos conforme a densidade do solvente. SOARES et al. (2016) mostraram que a quantidade de óleo obtida aumentou com o aumento da pressão, e justificaram que esse efeito foi resultado do aumento da densidade do solvente, juntamente com seu poder de solvatação que consequentemente aumentaram a solubilidade do óleo no CO₂. Segundo os autores o aumento da temperatura diminuiu o rendimento, isso ocorreu devido a diminuição da densidade do solvente, e paralelamente diminuiu a solubilidade do óleo no CO₂. SPARKSA et al. (2006) também observaram que a eficiência da extração do óleo do farelo de arroz parboilizado foi proporcional a pressão e inversamente proporcional a temperatura. Os autores indicaram que nesse processo que utilizou somente CO₂ supercrítico a solubilidade foi controlada pela densidade deste solvente, a qual aumentou com o aumento da pressão e diminuição da temperatura. No estudo desses autores o maior rendimento com CO₂-SC foi 22,2% obtido utilizando 350 bar e 45 °C.

O poder da extração pode estar relacionado com a densidade do solvente, mas outras propriedades também estão envolvidas, como a difusividade mássica e viscosidade (MENDES et al., 2003). Por exemplo, um resultado interessante foi obtido na condição isobárica de 100 bar, na temperatura de 60 °C obteve-se um rendimento de 9,92%, e na temperatura de 80 °C um rendimento de 2,60%. Nessas condições as densidades do CO₂ foram próximas, mas os rendimentos obtidos foram muito diferentes, ou seja, na temperatura mais elevada o rendimento foi muito mais baixo comparado a temperatura menor, isso pode ter sido efeito das outras propriedades envolvidas no processo. Nesta condição isobárica (100 bar) na temperatura de 60 °C

e 80 °C, a densidade do CO₂ é igual a 0,29 g mL⁻¹ e 0,22 g mL⁻¹ respectivamente, sendo densidades mais baixas que a densidade crítica do CO₂ que é 0,47 g mL⁻¹ (NIST, 2017). Dessa maneira, apesar do fluido estar em estado supercrítico nessas condições, suas densidades são muito baixas e o CO₂ não conseguiu solubilizar óleo efetivamente e extrair os compostos.

Outros parâmetros de operação da extração que foram analisados são o tempo de extração dinâmica e a quantidade de solventes utilizados. Pelos resultados da Tabela 11 observou-se que as condições que favoreceram o rendimento maior causaram também o maior período de extração dinâmica e gasto com CO₂, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo que pôde ser extraído, maiores foram os períodos necessários para extraí-lo. Dessa maneira, as condições que influenciaram a obtenção de rendimento menores atingiram a estabilização da extração mais rapidamente. Por exemplo, a temperatura mais alta (80 °C) favoreceu o alcance do fim da extração mais rapidamente do que a temperatura mais baixa (40 °C). Na pressão de 200 bar o processo a 80 °C obteve 16,86% de rendimento em 50 minutos, enquanto na mesma pressão e temperatura de 40 °C a extração alcançou um maior rendimento igual a 25,48%, porém com um tempo de operação de 250 minutos. Pode-se concluir que quanto maior foi o período de extração dinâmica consequentemente maior foi o gasto de CO₂ total no processo, por exemplo, em 200 bar e 80 °C foi utilizado 12,97 g CO₂ por g de farelo e em 200 bar e 40 °C foram necessários 46,46 g de CO₂ por g de farelo.

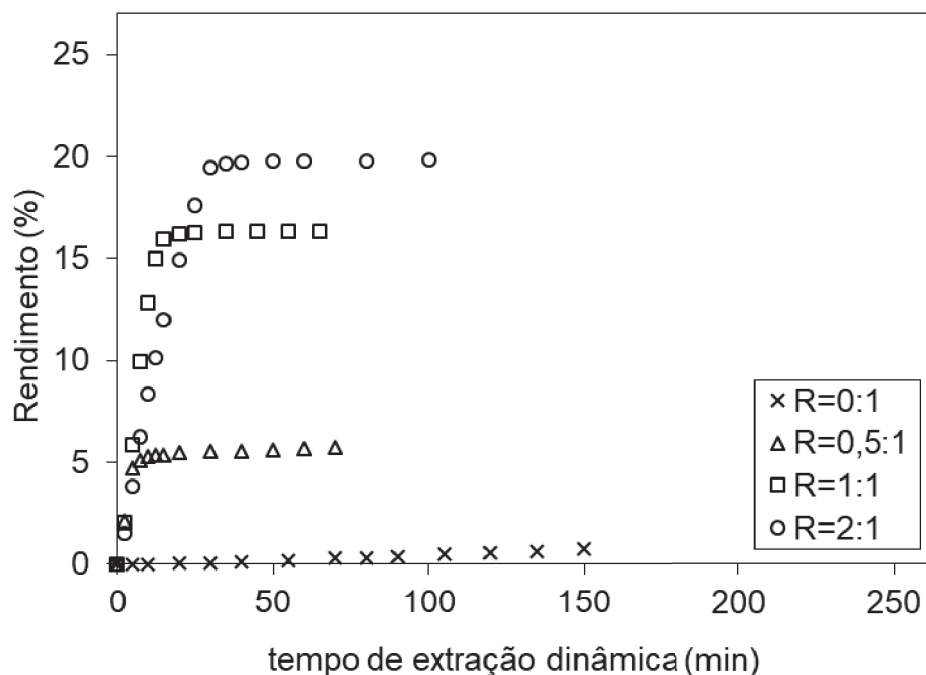
No estudo de BALACHANDRAN et al. (2008) os autores observaram que na menor pressão e temperatura utilizada (350 bar e 50 °C) um tempo de extração maior foi necessário para a obtenção de maior rendimento se comparado as outras condições estudadas. No estudo de SOARES et al. (2016) foi utilizado somente CO₂ na extração do óleo do farelo de arroz, sendo que a maior recuperação obtida foi de 82,12% nas condições de 40 °C e 250 bar e utilizou-se aproximadamente 48 g CO₂ por g farelo. No presente estudo obteve-se recuperação de 92,26% utilizado 46,46 g CO₂ por g farelo, 40 °C e 200 bar. Portanto, pode-se afirmar que é possível obter uma recuperação de óleo maior utilizando aproximadamente a mesma quantidade de CO₂ por grama de farelo. Essa eficiência em conseguir extrair quantidades maiores de óleo utilizando menor quantidade de CO₂ se deve a presença do co-solvente, o qual auxilia a extrair o soluto em maior quantidade, demonstrando assim porque é interessante combinar co-solvente com CO₂ supercrítico.

A presença de co-solvente auxiliou na obtenção de uma maior quantidade de extratos comparado a um processo que só utiliza CO₂ supercrítico na extração. Portanto, é interessante entender como a quantidade de co-solvente atua no sistema, para isso foram realizados vários experimentos em várias condições de temperatura e pressão e alterando também a relação mássica de co-solvente e farelo (R).

4.3.3 Efeito do etanol como co-solvente

Os experimentos realizados para análise da influência da quantidade de co-solvente empregada no processo estão apresentados nas Figuras 11, 12, 13 e 14.

FIGURA 11 –CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C, 100 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO-SOLVENTE E FARELO (R)



FONTE: Do autor.

A Figura 11 mostra os resultados da extração na temperatura de 40 °C e pressão de 100 bar, e pode-se observar que o rendimento obtido no final aumentou com o aumento da fração de etanol utilizada. Nessas condições observa-se que quando somente o CO₂ era aplicado como solvente (R=0:1) ele conseguiu retirar uma quantidade muito pequena de óleo. Logo, o CO₂ apresentou pouco poder de retirada do óleo da matriz, revelando que nessa condição esse solvente agiu como carreador do extrato, enquanto o co-solvente etanol extraiu os compostos. Além disso, ao

realizar o experimento, observou-se na coleta do extrato que poucas quantidades foram obtidas depois que a quantidade de etanol empregada terminava, isso também mostrou que o CO₂ estava sendo somente carreador do processo nessas condições. Por isso, quanto mais etanol foi utilizado maior foi o rendimento obtido, pois o responsável pela extração em 40 °C e 100 bar foi o co-solvente etanol.

Na Figura 11, na condição R=1:1 o co-solvente retirou o óleo da matriz ao mesmo tempo que foi drenado do extrator, porém na condição R=2:1 o processo foi mais lento, como pode ser visto pela inclinação da curva. Isso ocorre devido a inundação do leito, a quantidade de co-solvente presente no meio era maior do que a matriz necessitava para realizar a retirada do óleo, então o processo demorou mais para drenar o etanol contido no extrator juntamente com o óleo. Portanto, a maior quantidade de etanol foi interessante para obter uma maior quantidade de óleo no final do processo, mas reduziu a taxa inicial da extração.

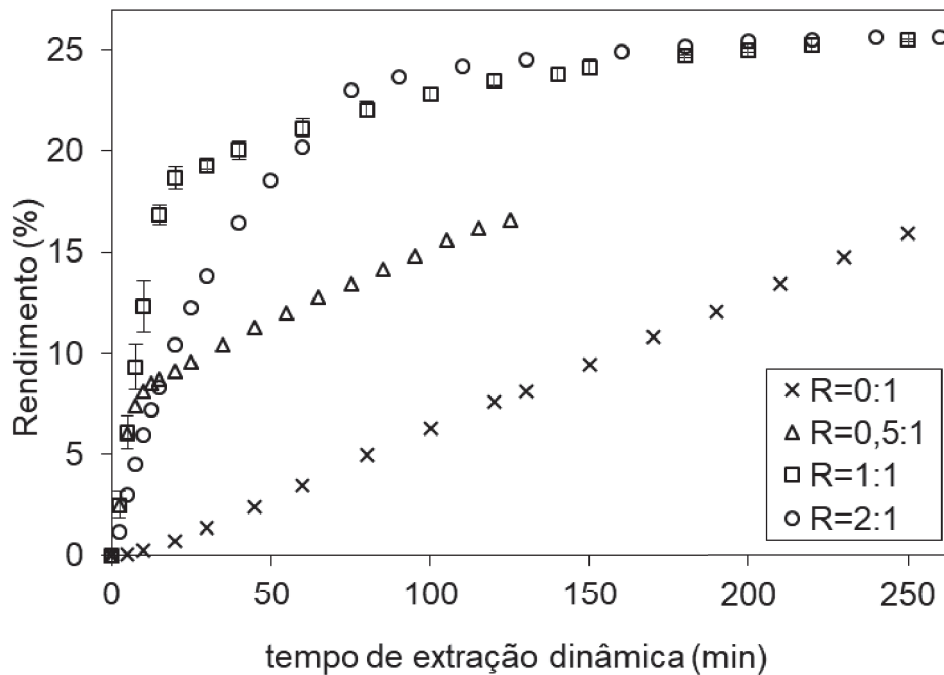
O estudo de RODRIGUEZ et al. (2018) realizou a análise de adição de co-solvente na extração de raízes de bardana com CO₂ supercrítico, e o co-solvente utilizado foi metanol. O estudo avaliou a relação mássica de metanol e a matéria prima de 0,5:1, 1:1, 2:1 e 4:1. Os resultados tiveram comportamentos semelhantes com os mostrados na Figura 11. A cinética de extração mostrou que com o aumento da quantidade de co-solvente maiores rendimentos de óleos foram obtidos utilizando temperatura de 333,15 K e pressão de 15 MPa.

SANTOS et al. (2017) estudaram a aplicação de etanol e acetato de etila como co-solventes na extração com CO₂-SC do óleo de candeia. Os resultados mostraram que o rendimento de óleo aumentou com o aumento da quantidade de etanol adicionada na extração. Utilizando CO₂ puro o rendimento foi 1,55%, e aplicando etanol como co-solvente os rendimentos foram 1,66%, 1,95%, 2,35% para adição de 1%, 3% e 5% de etanol em modo contínuo, respectivamente. Além disso, os autores mostraram que a adição de co-solvente aumentava a densidade da mistura de solvente, como também a solubilidade do óleo na mistura.

A Figura 12 mostra os resultados da extração em 40 °C e 200 bar, nela foi obtido um comportamento diferente da Figura 11. No processo que utiliza somente CO₂-SC (R=0:1) ocorreu extração dos compostos contidos no farelo de arroz, ou seja, nessas condições o CO₂-SC penetrou na matriz e conseguiu retirar óleo. Isso ocorreu porque em 40 °C e 200 bar a densidade do CO₂ era maior comparado a condição de 40 °C e 100 bar, sendo 0,84 g mL⁻¹ e 0,63 g mL⁻¹ respectivamente (NIST, 2017). Logo,

com uma densidade maior o poder de extração do solvente aumentou como já discutido na seção anterior. Portanto, nesse caso o CO₂ não estava agindo somente como carreador, mas como agente extrator do processo.

FIGURA 12 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C, 200 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO-SOLVENTE E FARELO (R)



FONTE: Do autor.

Na Figura 12 as curvas com R=1:1 e 2:1 aumentaram o rendimento com o tempo, até atingirem um máximo rendimento. Para as condições R=0:1 e 0,5:1 as curvas também aumentam o rendimento com o tempo, mas elas não atingiram a estabilização da extração dinâmica, logo, o rendimento máximo não foi atingido.

Além disso, foi possível observar que o etanol utilizado como co-solvente auxiliou a extração a se estabilizar mais rapidamente, ou seja, o rendimento máximo foi obtido mais rápido ao adicionar maiores quantidades de co-solvente. As curvas mostram que ocorreu um aumento da taxa de extração inicial ao adicionar co-solvente comparado ao processo que utiliza somente CO₂-SC. Isso revela que o uso de co-solvente foi viável para agilizar o processo. Porém, ao adicionar muito etanol no início, a taxa de extração inicial é afetada como pode ser visto ao comparar as inclinações das curvas com R=2:1 e R=1:1. No início do processo, percebe-se que a cinética de extração para R=2:1 é mais lenta comparada a curva com R=1:1. Logo, o processo foi mais lento inicialmente quando foram utilizadas grandes quantidades de etanol,

isso possivelmente ocorre devido ao fato de que após uma certa quantidade de etanol, ele acaba inundando o leito, e a fase etanólica contém quantidades de óleo de maneira mais diluída devido ao maior volume de etanol utilizado. No decorrer da extração o CO₂-SC drena o etanol e óleo, esse fenômeno também ocorreu na Figura 11.

Analisando o final da extração o processo ficou mais rápido para a curva com R=2:1 comparado com R=1:1, porque quando a taxa de extração começou a ficar mais lenta para curva com R=1:1 a quantidade de co-solvente estava reduzida, e dessa maneira somente o CO₂-SC ficou responsável pela extração, sendo um agente extrator mais lento. Como a curva com R=2:1 continha mais etanol, isso auxiliou a taxa de extração ser mais rápida do que R=1:1 no final da curva de extração.

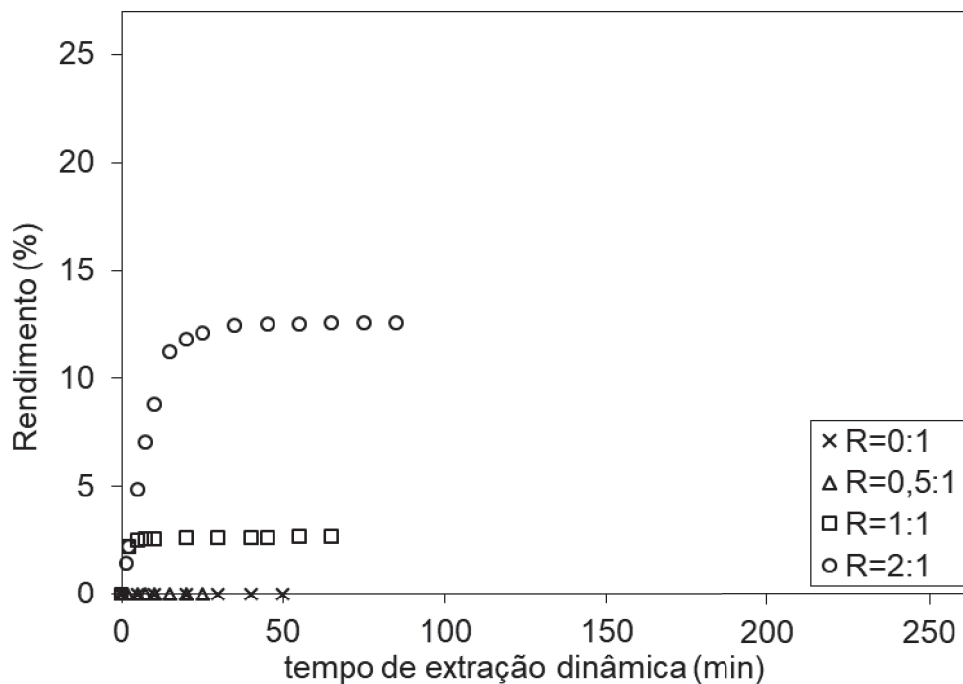
OZKAL; YENER; BAYINDIRLI (2005) também obtiveram resultados semelhantes com CO₂-SC e etanol como co-solvente, aplicando-o de forma contínua, na extração de óleo de semente de damasco. Os autores mostraram que para atingir o rendimento final o tempo de extração foi reduzido de 55 minutos para 35 minutos ao aplicar 3% de etanol no processo.

ROVETTO; AIETA, (2017) realizaram a extração de canabinoides de *Cannabis sativa L.*, os autores avaliaram o uso de etanol como co-solvente, utilizando aplicação de maneira contínua. A taxa de extração (inclinação da curva) obteve uma melhora quando foi adicionado 5% e 10% de etanol como co-solvente comparado a curva de extração utilizando somente CO₂. XIE et al. (2019) também avaliaram o uso do etanol como co-solvente, sendo que os autores realizaram a extração de astaxantina das sementes de *Camelina sativa*. O rendimento de óleo foi aumentado conforme aumentava-se a concentração do co-solvente, deste modo obteve-se 25,5% utilizando 15% de etanol e na extração utilizando somente CO₂-SC obteve-se 18,1%. Os autores também observaram um aumento da taxa de extração com adição de etanol, sendo indicado pela inclinação da curva de extração (região linear).

Nas curvas de extração da Figura 12 foi possível observar um comportamento interessante, principalmente na curva com R=0,5:1. Após determinado tempo de extração dinâmica a quantidade de co-solvente terminou, e assim o CO₂-SC parou de atuar como carreador e começou a atuar como agente da extração. O etanol extraiu uma grande quantidade de óleo no início do processo, estando presente no início da curva de extração onde o processo ocorreu rapidamente, e quando a quantidade de etanol terminou o processo ficou lento. As curvas mostraram esse comportamento, no início a curva se comportou praticamente linearmente, nessa parte o etanol estava

agindo, e depois o etanol acabou. Posteriormente, a curva teve velocidade de extração reduzida, momento em que o CO₂-SC começou a efetivamente atuar na extração, sendo um agente extrator mais lento. A velocidade de extração para R=0,5:1 neste novo período foi similar a velocidade da extração da curva com R=0:1, pois somente CO₂-SC estava atuando como agente extrator.

FIGURA 13 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 80 °C, 100 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO-SOLVENTE E FARELO (R)



FONTE: Do autor.

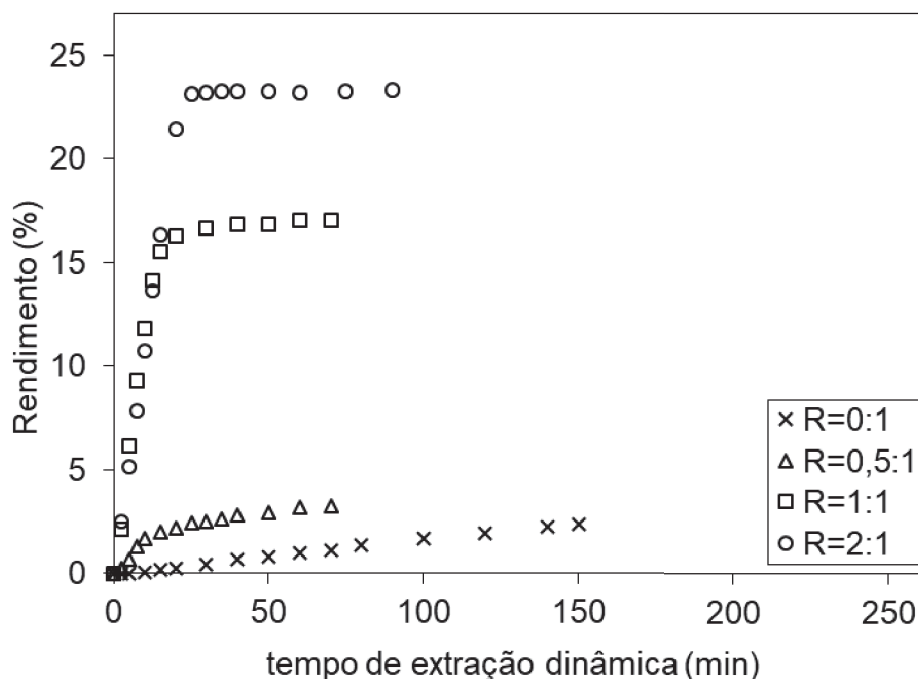
A Figura 13 mostra as curvas de extração quando foram empregados 80 °C e 100 bar. Nesta Figura, observou-se que quando foi utilizado etanol como co-solvente quantidades de óleo foram retiradas da matriz, porém quando utilizada pouca quantidade ou nenhuma do co-solvente (R=0,5:1 e R=0:1) não foram obtidas quantidades de óleo, isso sugere que nessas condições de temperatura e pressão o CO₂-SC estava atuando como carreador e o etanol como agente extrator. Portanto, nessas condições foram obtidas maiores quantidades de óleo para maiores quantidades de etanol utilizadas, e após terminar a fração mássica de etanol adicionada no processo, a extração também terminava.

No estudo de SOUZA et al. (2018) o rendimento também foi aumentado conforme aumentava a quantidade de co-solvente empregado no processo. O estudo aplicou etanol com co-solvente com CO₂-SC na extração de folhas de *Arctium Lappa*.

Nas condições de 20 MPa e 333,15 K os autores obtiveram 1,39 % de rendimento sem adição de co-solvente, e com adição de co-solvente (0,85 gramas de etanol por grama de CO₂) foi obtido 4,84% de rendimento.

SILVA, C. M. Da et al. (2018) realizaram a extração de óleo de *Elaeis spp.*, utilizando propano e etanol como co-solvente. A eficiência da extração do óleo foi aumentada pela presença do co-solvente, que segundo os autores isso ocorreu devido as ligações de hidrogênio entre etanol e triglicerídeos.

FIGURA 14 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 80 °C, 200 BAR E DIFERENTES RELAÇÕES MÁSSICAS DE CO-SOLVENTE E FARELO (R)



FONTE: Do autor.

A Figura 14 mostra as curvas de extração utilizando 80 °C e 200 bar. Na curva com R=0:1 pode-se observar que óleo foi extraído, logo nessas condições de temperatura e pressão o CO₂-SC atuou como extrator e não somente como carreador. Portanto, em pressões mais elevadas (200 bar) o CO₂ teve poder de extração, enquanto em condições mais baixas de pressão (100 bar) atuou como carreador independente se a temperatura utilizada foi de 40 °C ou 80 °C (Figura 11 e 13).

A Figura 14 mostra que no início da extração as inclinações das curvas para as condições R=2:1 foram semelhantes as curvas com R=1:1, um comportamento diferente das curvas obtidas para temperatura de 40 °C (Figura 11 e 12). Isso ocorreu devido ao aumento da temperatura, pois ela foi responsável por aumentar a

difusividade do meio e conseqüentemente a transferência de massa (KUK; DOWD, 1998; SILVA et al., 2018), auxiliando na velocidade da extração. Portanto, nesse caso mesmo aumentando a quantidade de etanol no processo a velocidade de extração inicial não foi afetada. Na temperatura de 40 °C o processo ficou mais lento no início da extração com R=2:1 (Figura 11 e 12) porque o óleo não foi totalmente solubilizado no etanol, porém ao aumentar a temperatura, aumentou-se a difusividade e assim a solubilidade do óleo no etanol aumentou, facilitando a extração.

Na Figura 13 e 14 também pode ser observado que os tempos de extração dinâmica necessários foram menores se comparados aos das Figura 11 e 12, nas quais foram utilizadas temperaturas menores (40 °C). Portanto, o aumento de temperatura auxiliou a obter um tempo de operação menor. Na Figura 14 a curva de extração com R=2:1 apresentou uma eficiência grande comparada as outras condições, pois obteve um alto rendimento igual a 23,20% em um tempo de operação pequeno de 30 minutos, equivalente ao uso de 5,87 g CO₂ por g de farelo.

De forma geral, as curvas de extração obtidas na Figuras 11-14 mostram que a utilização de etanol como co-solvente foi efetiva para obter maiores quantidade de óleo em condições que o CO₂-SC teve pouco poder de extração, devido sua baixa densidade e também ao seu comportamento apolar que reduz a solubilidade de extratos polares na fase fluida. Porém, em condições onde o CO₂-SC atuou como agente extrator, as curvas mostraram que a aplicação de co-solvente auxiliou a diminuir o tempo de operação necessário para atingir a estabilização da extração.

Avaliar os dados de relação mássica entre solvente e amostra de farelo utilizados é interessante por possibilitar a comparação das condições estudadas. Na Tabela 12 as razões entre co-solvente utilizado e massa de farelo estão apresentadas, como também as razões entre o solvente CO₂ e massa de farelo.

TABELA 12 – RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS QUE AVALIARAM O EFEITO DO ETANOL COM CO-SOLVENTE, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL E FARELO, QUANTIDADE DE CO₂ UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE CO₂ TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO CO₂ PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

T (°C)	P (bar)	R (g etanol:g farelo)	Rend (%)	Recup (%)	PED (min)	$\frac{g \text{ Etanol}}{g \text{ farelo}}$ na EE	CO ₂ utilizado na EE (g)	CO ₂ utilizado na ED (g)	CO ₂ utilizado total (g)	$\frac{g \text{ CO}_2 \text{ Total}}{g \text{ farelo}}$	Densidade CO ₂ puro (g mL ⁻¹) ^a
40	100	0:1	0,72	2,60	150*	0	71,46	275,99	347,46	31,56	0,63
40	100	0,5:1	5,51	19,94	30	0,50	69,59	55,28	124,87	12,47	0,63
40	100	1:1	16,26	58,89	25	1,04	65,92	45,62	111,54	9,48	0,63
40	100	2:1	19,66	71,21	35	2,02	43,61	64,75	108,36	6,79	0,63
40	200	0:1	18,36	66,49	290*	0	86,54	569,58	656,12	58,67	0,84
40	200	0,5:1	16,60	60,11	125*	0,50	78,05	245,82	323,87	32,18	0,84
40	200	1:1	25,48	92,26	250	1,03	72,26	477,27	549,53	46,46	0,84
40	200	2:1	25,43	92,11	200	2,03	49,53	393,05	442,58	27,86	0,84
80	100	0:1	0	0	50	0	27,95	91,36	119,31	10,84	0,22
80	100	0,5:1	0	0	25	0,52	32,28	46,79	79,07	8,01	0,22
80	100	1:1	2,60	9,42	10	1,04	30,56	16,96	47,52	4,04	0,22
80	100	2:1	12,55	45,44	45	2,03	19,37	83,21	102,58	6,47	0,22
80	200	0:1	2,38	8,63	150*	0	66,22	293,38	359,60	32,71	0,59
80	200	0,5:1	3,28	11,86	70*	0,52	63,06	136,89	199,96	20,04	0,59
80	200	1:1	16,86	61,04	50	1,05	57,83	96,86	154,69	12,97	0,59
80	200	2:1	23,20	84,01	30	2,03	33,88	59,31	93,20	5,87	0,59

Nota: *Processos que não atingiram a estabilização da extração dinâmica; ^a Fonte NIST (NIST, 2017); Rend: Rendimento (%); Recup: Recuperação (%); PED: Período de extração dinâmica; EE: Extração estática; ED: Extração dinâmica.

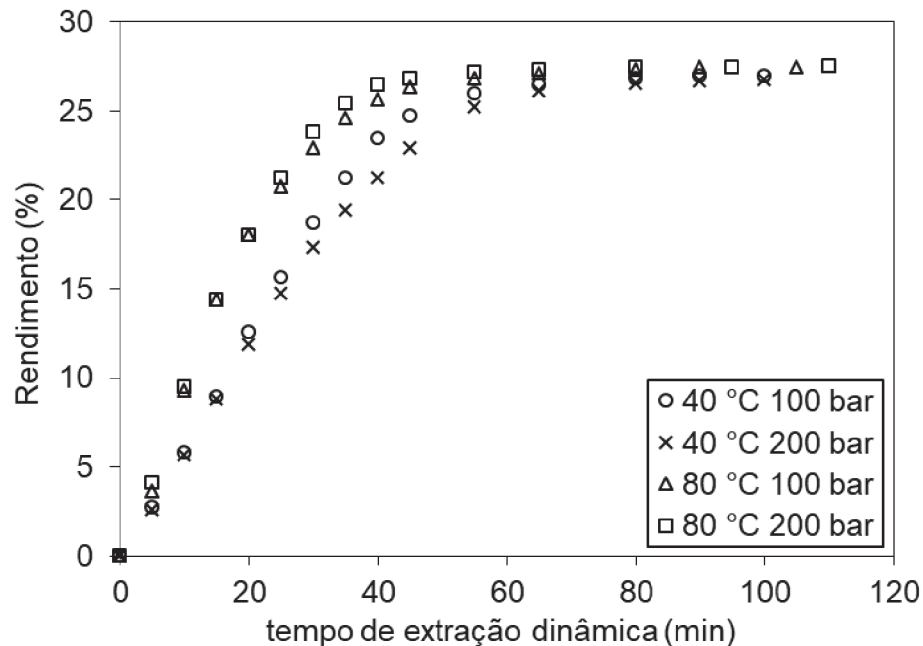
FONTE: Do autor.

Na Tabela 12, os valores da relação entre massa de CO₂ utilizada e massa de farelo diminuíram conforme aumentou-se a quantidade de co-solvente utilizada no processo, levando em consideração somente os processos que atingiram a estabilização da extração. No estudo de ROVETTO; AIETA (2017) os autores também indicaram que o uso de co-solvente teve a vantagem de reduzir a razão entre solvente e matéria-prima alimentada no processo.

4.4 EXTRAÇÃO COM ETANOL PRESSURIZADO

As curvas das extrações utilizando etanol pressurizado estão reveladas na Figura 15.

FIGURA 15 – CURVAS DE EXTRAÇÃO COM ETANOL PRESSURIZADO UTILIZANDO DIFERENTES TEMPERATURAS E PRESSÕES



FONTE: Do autor.

Na Figura 15 observou-se que nas condições estudadas, os rendimentos obtidos no final da extração foram semelhantes. No início da extração pode-se perceber que a curva com temperatura de 40 °C foi mais lenta, enquanto a extração utilizando 80 °C teve taxa de extração mais rápida. Além disso, as curvas mostraram que a pressão não teve grande influência no rendimento da extração.

Os resultados das cinéticas com etanol pressurizado e densidade do etanol nas condições avaliadas estão revelados na Tabela 13.

TABELA 13 – RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES COM ETANOL PRESSURIZADO, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, QUANTIDADE DE ETANOL UTILIZADO NA EXTRAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL TOTAL E FARELO E DENSIDADE DO ETANOL PURO NAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

T (°C)	P (bar)	Rend (%)	Recup (%)	PED (min)	$\frac{g \text{ Etanol}}{g \text{ farelo}}$ na EE	Etanol utilizado na EE (g)	Etanol utilizado na ED (g)	Etanol utilizado total (g)	$\frac{g \text{ Etanol Total}}{g \text{ farelo}}$	Densidade Etanol puro (g mL ⁻¹) ^a
40	100	26,97	97,66	90	7,60	83,46	144,36	227,82	20,75	0,7802
40	200	26,69	96,66	90	7,92	87,21	145,09	232,30	21,09	0,7868
80	100	27,36	99,07	80	7,61	84,54	127,44	211,98	19,08	0,7423
80	200	27,31	98,89	65	7,52	83,94	104,90	188,84	16,91	0,7503

Nota: ^a Fonte GREEN & PERRY (2008); Rend: Rendimento (%); Recup: Recuperação (%); PED: Período de extração dinâmica; EE: Extração estática; ED: Extração dinâmica.

FONTE: Do autor

Os dados da Tabela 13 mostraram que as densidades do etanol puro foram semelhantes nas condições estudadas, pois essa propriedade é pouco afetada pela pressão e temperatura em líquidos. Nota-se também que foi utilizada grande quantidade de etanol para se atingir a estabilização da extração, variando entre 16,91 e 21,09 g de etanol por g de farelo utilizado. Foi possível observar que nas extrações com CO₂-SC+EtOH o gasto com etanol foi expressivamente inferior para atingir rendimentos similares, porém, nessas extrações foram utilizadas grandes quantidades de CO₂.

A extração com etanol pressurizado nas condições de 80 °C e 200 bar utilizou 16,91 g de etanol por g de farelo em 65 minutos para obter um rendimento de 27,31%. Nas mesmas condições de pressão e temperatura a extração com CO₂-SC+EtOH (R=2:1) obteve um rendimento um pouco inferior igual a 23,20% (Tabela 12), mas essa extração gastou quantidades menores de etanol, equivalente a 2,03 g de etanol por g de farelo, além de ser mais rápida (30 minutos). Além disso, a extração com CO₂-SC+EtOH consumiu menor quantidade de CO₂ (5,87 g de CO₂ por g de farelo) comparado com a extração com CO₂-SC (R=0:1) nas mesmas condições de temperatura e pressão, a qual gastou 32,71 g de CO₂ por g de farelo para obter um rendimento de 2,38%. Portanto, a extração com CO₂-SC+EtOH (80 °C, 200 bar, R=2:1) é uma condição promissora pra uma otimização do processo, levando em consideração alto rendimento, menor tempo de extração e menor gasto de solventes.

Também é possível notar na Tabela 13 que os valores de tempo de operação da extração foram reduzidos ao aumentar a temperatura. Na temperatura de 80 °C o aumento da pressão de 100 bar para 200 bar reduziu o tempo de operação, sendo necessário 65 minutos para atingir a estabilização da extração.

No estudo de OLIVEIRA et al. (2012) foi avaliado em um sistema batelada a extração com etanol do óleo do farelo de arroz. Os resultados desse estudo mostraram que a adição de água no solvente influenciou os rendimentos obtidos. Além disso, o aumento da temperatura promoveu a extração de sólidos solúveis somente nos solventes pouco hidratados, o efeito da temperatura foi minimizado nas amostras com grandes quantidades de água adicionada ao etanol. Um rendimento de 20,05% foi obtido na extração com etanol utilizando 82,5 °C em 3 horas de extração.

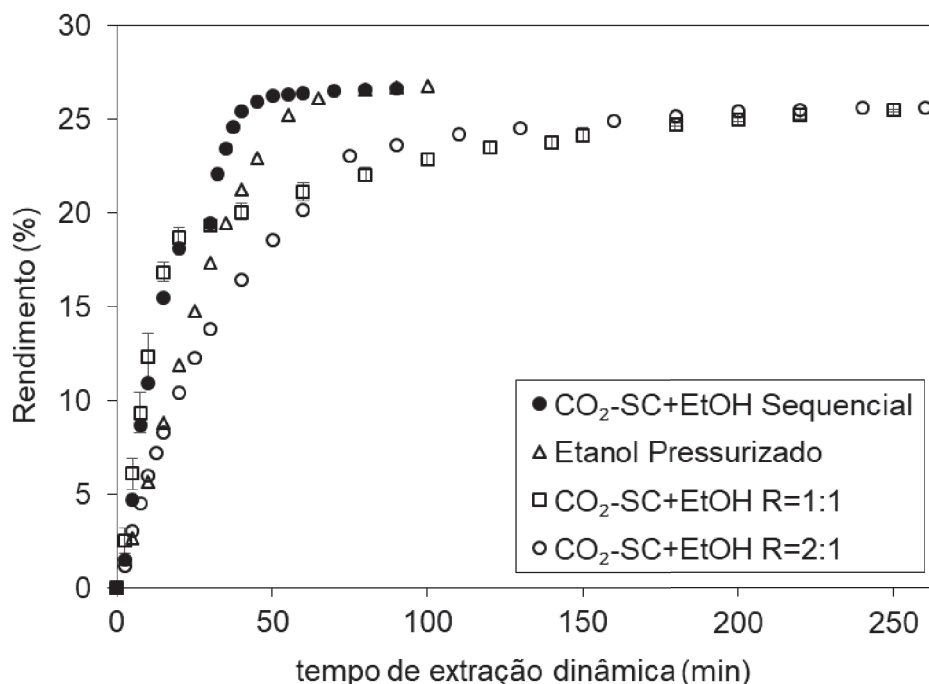
CAPELLINI et al. (2017) avaliaram a extração sólido-líquido do óleo de farelo de arroz utilizando etanol como solvente. Foram analisadas diferentes temperaturas (50, 60, 70 e 80 °C) em extrações com tempo fixo de uma hora em sistema batelada.

Os resultados mostraram maiores obtenções de rendimento com o aumento da temperatura. No presente estudo, ao avaliar os rendimentos obtidos no mesmo tempo de extração (60 minutos), a temperatura maior resultou em maior rendimento, mas os valores não foram significativamente diferentes. No final da curva de extração nota-se que o rendimento em temperatura inferior (40 °C) pôde atingir rendimento igual a temperatura superior (80 °C) utilizando um maior tempo de extração.

4.5 EXTRAÇÃO CO₂-SC+EtOH SEQUECIAL

Os resultados da extração CO₂-SC+EtOH sequencial estão apresentados na Figura 16, e as curvas de extração com CO₂-SC+EtOH e etanol pressurizado nas mesmas condições operacionais (40 °C e 200 bar) foram incluídas na figura para facilitar comparações. Na Figura 16 nota-se que a extração sequencial conseguiu atingir o rendimento de 26,32%, semelhante ao obtido na extração com etanol pressurizado de 26,69%. Sendo esses rendimentos maiores que os obtidos na extração CO₂-SC+EtOH realizada em 1 etapa (25,48% de rendimento). Além disso, ao realizar a extração sequencial a estabilização do processo de extração foi atingida rapidamente em 55 minutos.

FIGURA 16 – CURVAS DE EXTRAÇÃO CO₂-SC+EtOH SEQUECIAL, ETANOL PRESSURIZADO E CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C E 200 BAR



FONTE: Do autor.

A curva de extração sequencial mostrou a vantagem da reaplicação do etanol na mesma amostra de farelo, pois conseguiu atingir grandes quantidades de óleo mais rapidamente. Em comparação a extração sequencial, o processo de extração com CO₂-SC+EtOH revelou ser uma extração mais lenta. O processo de extração com etanol pressurizado mostrou ser mais rápido que a extração com CO₂-SC+EtOH, porém utilizou grandes quantidades do solvente etanol. Para evidenciar essas comparações a Tabela 14 mostra os gastos totais de solventes nos processos.

A Tabela 14 mostra que na extração sequencial o gasto total com etanol foi menor que a quantidade utilizada na extração com etanol pressurizado, e o gasto total com CO₂ foi menor que as extrações com CO₂-SC+EtOH, indicando a eficiência do processo realizado em duas etapas. Portanto, a extração sequencial foi útil para atingir grandes quantidades de óleo em um menor tempo. Lembrando que para realizar a segunda etapa da extração sequencial foi necessário despressurizar o extrator e depois pressurizar o equipamento novamente, e esse tempo não foi contabilizado no PED, pois neste foi considerado somente o tempo utilizado na extração dinâmica. Portanto, a possível aplicação de co-solvente diretamente na matriz sem necessidade de despressurizar o equipamento pode ser muito vantajosa e deve ser estudada.

TABELA 14 – RESULTADOS DAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAL, ETANOL PRESSURIZADO E CO₂-SC+EtOH UTILIZANDO 40 °C E 200 BAR, VALORES DE RENDIMENTO, RECUPERAÇÃO, PED, RELAÇÃO MÁSSICA DE ETANOL TOTAL UTILIZADO E FARELO E RELAÇÃO MÁSSICA DE CO₂ TOTAL UTILIZADO E FARELO

EXTRAÇÃO	R (g etanol:g farelo)	Rend (%)	Recup (%)	PED (min)	$\frac{g \text{ Etanol Total}}{g \text{ farelo}}$	$\frac{g \text{ CO}_2 \text{ Total}}{g \text{ farelo}}$
CO ₂ -SC+EtOH SEQUENCIAL	1:1 (1 ^a) 1:1 (2 ^a)	26,32	95,33	55	2,12	18,82
ETANOL PRESSURIZADO	-	26,69	96,66	90	21,09	0
CO ₂ -SC+EtOH	1:1	25,48	92,26	250	1,03	46,46
CO ₂ -SC+EtOH	2:1	25,43	92,11	200	2,03	27,86

Nota: Rend: Rendimento (%); Recup: Recuperação (%); PED: Período de extração dinâmica;
FONTE: Do autor

Por exemplo, a aplicação de etanol como co-solvente e a redução de sua quantidade foi estudada por ROVETTO & AIETA (2017). Neste estudo a aplicação do co-solvente foi realizada em forma de pulso diretamente na amostra em diferentes intervalos. Ao utilizar o regime de pulso conseguiu-se economizar 33% do consumo

de etanol para atingir o mesmo rendimento que a extração com adição de co-solvente em fluxo constante.

Estudos recentes realizaram extrações sequenciais com objetivo diferente do presente trabalho, foram aplicados diferentes solventes em cada etapa visando obter diferentes compostos. PAULA et al. (2014) realizaram a extração sequencial de folhas de *Arrabidaea chica* Verlot, na primeira etapa a extração foi realizada com CO₂-SC, depois com etanol acidificado e por último água acidificada. BITENCOURT et al. (2014) realizaram a extração sequencial para obtenção de saponinas de raízes de *Pfaffia glomerata* e *Hebanthe eriantha*. Foram realizadas 4 etapas de extração, a primeira utilizou CO₂-SC como solvente do processo, depois CO₂-SC com etanol, seguindo de etanol e finalmente água. E concluiu que a etapa com CO₂-SC e etanol mostrou ser a melhor etapa para extrair as saponinas com menor polaridade.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO FARELO ANTES E DEPOIS DAS EXTRAÇÕES

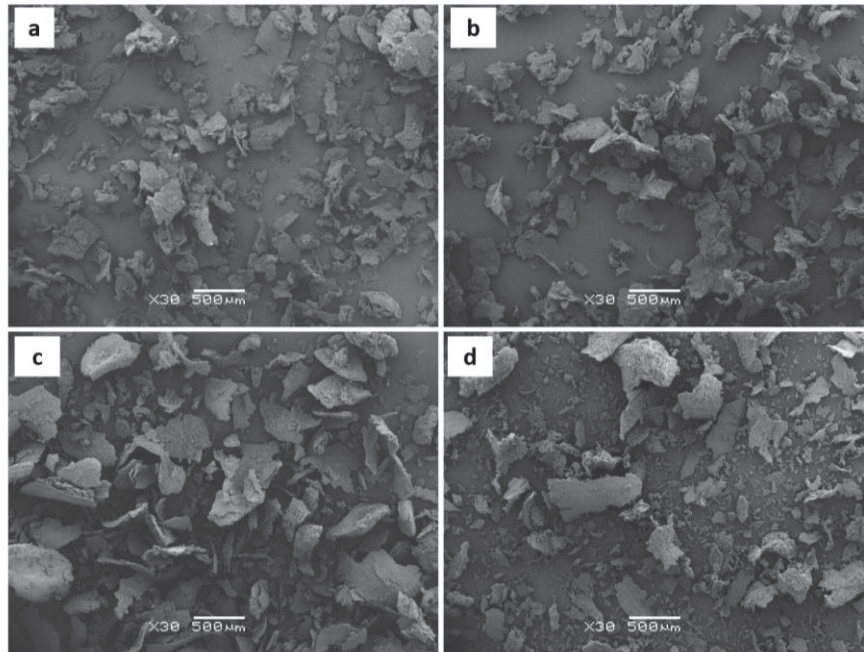
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados das imagens obtidas por MEV estão revelados nas Figuras 17, 18, 19 e 20.

As Figuras 17 e 18 mostram a superfície externa das partículas do farelo de arroz. Essas imagens revelaram que as partículas contidas no farelo não eram homogêneas, pois continham tamanhos diferentes. Ao comparar as micrografias antes da extração (a e b) com as imagens depois da extração (c e d) das Figuras 17 e 18 percebeu-se que ocorreu um espalhamento de partículas após a extração, como também um aumento na presença partículas menores, sendo que isso se deve porque na extração as partículas tiveram seu óleo retirado, logo tiveram seu tamanho reduzido.

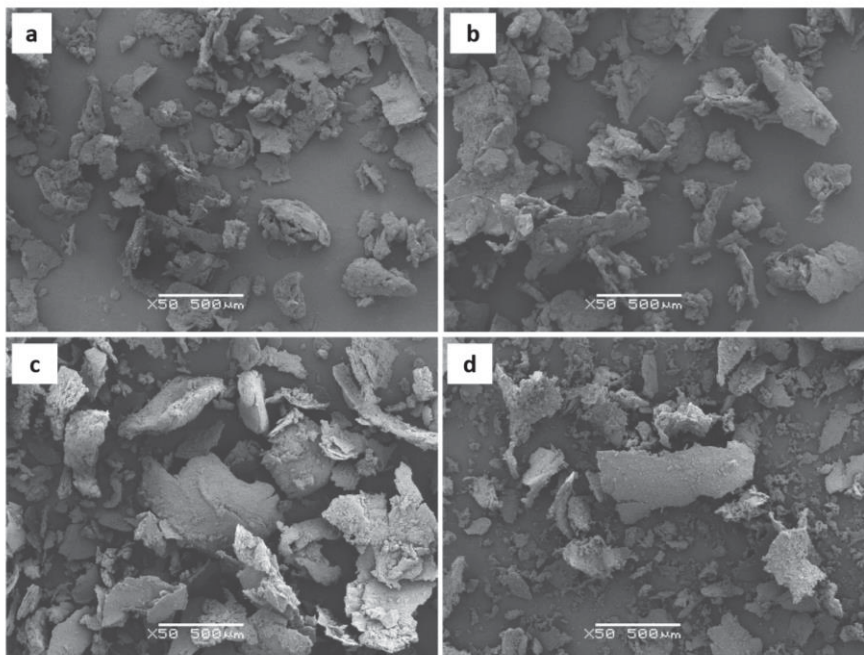
As Figuras 19 e 20 mostram o aspecto da estrutura interna das partículas do farelo de arroz. Comparando as micrografias a e b (Figura 19 e 20), notou-se um aspecto interno semelhante, logo isso mostrou que ao conservar o material em temperaturas baixas não ocorreu modificação da estrutura do farelo. Além disso, observou-se nessas imagens uma aparência característica de estruturas oleosas, as quais tem a superfície formada por uma sequência de camadas de óleo distribuídas uniformemente (RAI; MOHANTY; BHARGAVA, 2016).

FIGURA 17 – MEV COM AUMENTO DE 30X DO FARELO DE ARROZ **a)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE **b)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ **c)** APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL **d)** APÓS EXTRAÇÃO COM $\text{CO}_2\text{-SC+EtOH}$ ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 BAR, R=2:1)



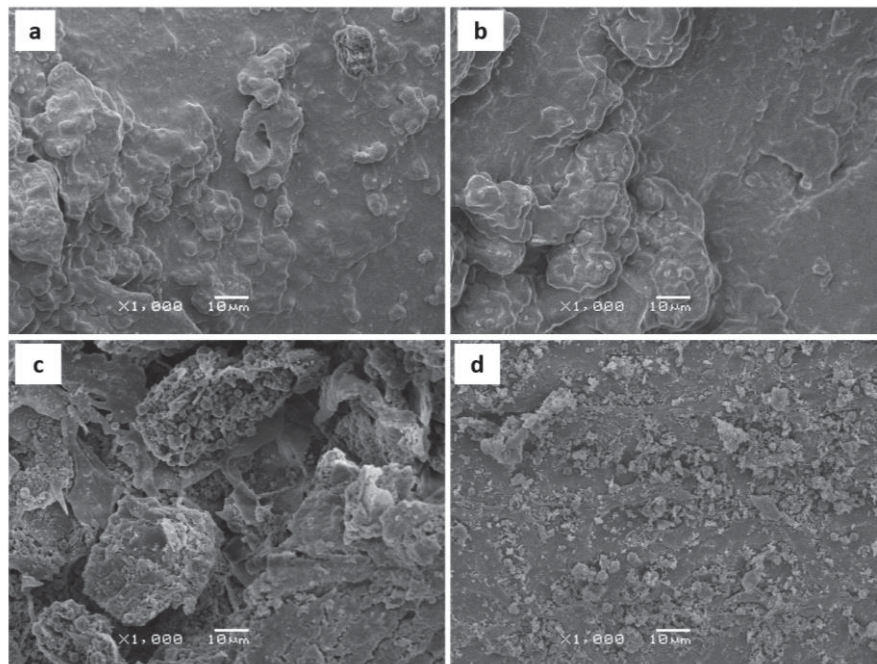
FONTE: Do autor

FIGURA 18 – MEV COM AUMENTO DE 50X DO FARELO DE ARROZ **a)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE **b)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ **c)** APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL **d)** APÓS EXTRAÇÃO COM $\text{CO}_2\text{-SC+EtOH}$ ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 200 BAR, R=2:1)



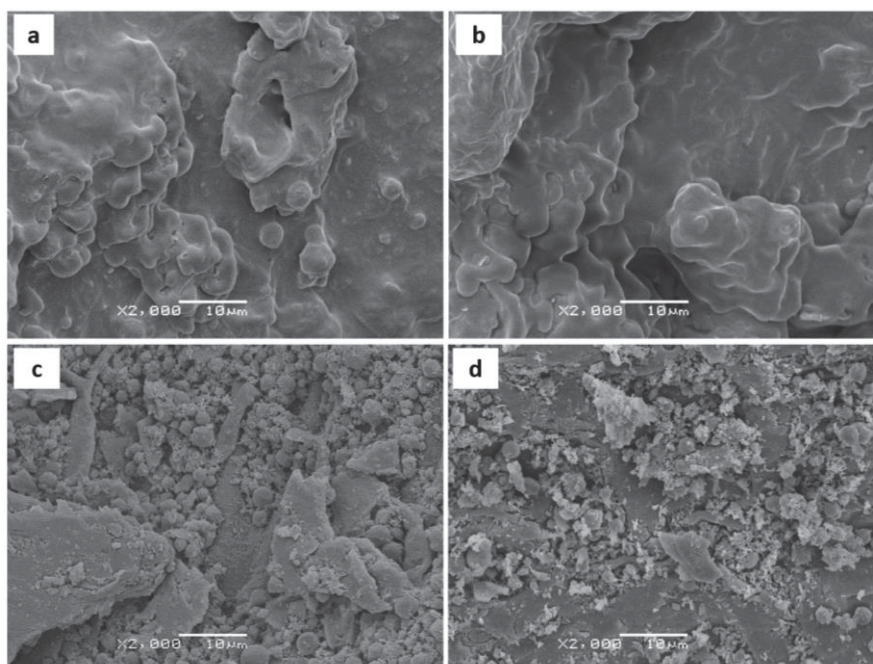
FONTE: Do autor

FIGURA 19 – MEV COM AUMENTO DE 1000X DO FARELO DE ARROZ **a)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE **b)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C **c)** APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL **d)** APÓS EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)



FONTE: Do autor.

FIGURA 20 – MEV COM AUMENTO DE 2000X DO FARELO DE ARROZ **a)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO À TEMPERATURA AMBIENTE **b)** ANTES DA EXTRAÇÃO ARMAZENADO A – 5 °C **c)** APÓS EXTRAÇÃO SOXHLET COM ETANOL **d)** APÓS EXTRAÇÃO COM CO₂-SC+EtOH (40 °C, 200 BAR, R=2:1)



FONTE: Do autor.

Porém, observando as micrografias c e d (Figura 19 e 20), as quais apresentam a estrutura interna após a extração, as morfologias se diferem das obtidas antes da extração. As imagens mostraram que o tecido interno da partícula parece ter passado por um processo de desgaste ou desestruturação, sendo que esses fragmentos são características de um processo de lavagem e retirada de óleo, promovido pelo processo de extração. O solvente foi responsável por deslocar micropartículas de dentro matriz vegetal para superfície, e assim, danificou a parede celular (SANTOS et al., 2015).

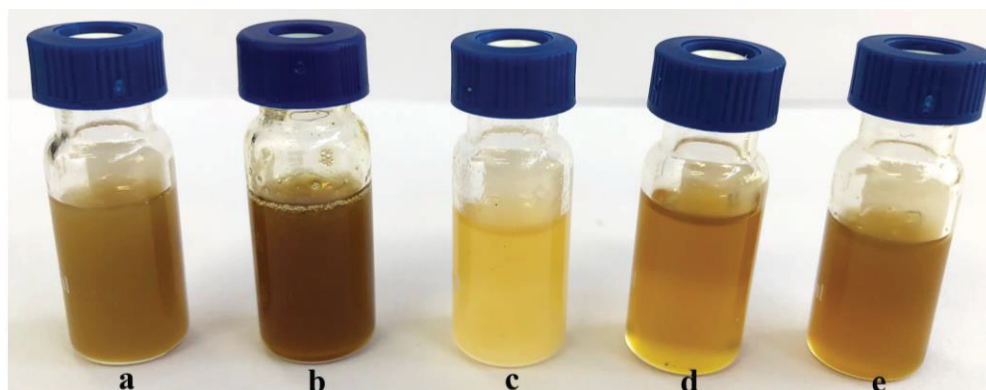
Outros estudos obtiveram micrografias parecidas com a obtida no presente estudo, as quais compararam a estrutura antes e depois da extração de semente de girassol (RAI; MOHANTY; BHARGAVA, 2016), pimenta malagueta (SANTOS et al., 2015) e gengibre (BALACHANDRAN et al., 2006).

4.7 ANÁLISES DOS ÓLEOS OBTIDOS

4.7.1 Propriedades físico-químicas

Os óleos obtidos apresentaram colorações diferenciadas como mostra a Figura 21.

FIGURA 21 – COLORAÇÃO DOS ÓLEOS OBTIDOS COM **a)** HEXANO; **b)** ETANOL; **c)** CO₂-SC (R=0:1, T=40 °C, P=200 BAR); **d)** CO₂-SC+EtOH (R=1:1, T=40 °C, P=200 BAR); **e)** CO₂-SC+EtOH (R=1:1, T=80 °C, P=200 BAR)



FONTE: Do autor

O óleo do hexano obteve uma coloração mais clara comparado ao obtido com o etanol, essas colorações diferentes sugerem que compostos com pigmentos diferentes foram extraídos, sendo que o etanol extrai compostos mais polares devido

a maior polaridade do solvente. O hexano tem característica apolar e o etanol, devido sua característica mais polar, consegue extrair compostos diferentes além da mistura de triacilglicerol (óleo) (FETZER et al., 2018). Além disso, os óleos extraídos com álcool apresentam em sua composição maior quantidade de fosfatídeos e compostos insaponificáveis (HU et al., 1996).

KUK & DOWD (1998) realizaram a quantificação da coloração dos óleos do farelo de arroz, os autores mediram a coloração amarela e vermelha dos óleos. Eles indicaram que os valores de coloração vermelha foram maiores para o produto da extração com hexano comparados com os obtidos com CO₂-SC. Resultados similares com a coloração obtida no presente estudo, em que a extração com hexano apresentou uma coloração mais próxima do vermelho do que a coloração do obtido com CO₂-SC. No estudo desses autores também foi mostrado que a quantidade extraída de fósforo com hexano foi superior ao óleo obtido com CO₂-SC.

A coloração clara do óleo da extração com CO₂-SC e a cor escura do obtido com hexano também foram observadas por ZHAO; SHISHDCURA (1987). Esses autores indicaram que a coloração mais clara é ideal para o processo de óleo comestível, pois cores mais escuras podem dificultar a etapa do refino (bleaching).

No estudo de MINGYAI et al. (2017) a coloração dos óleos refinados do farelo de arroz obtidos por extração com prensagem a frio, com solvente (hexano) e com CO₂-SC foram determinadas. As colorações vermelha, amarela, azul e neutra foram medidas. Nenhuma das amostras apresentaram coloração azul, e todas as amostras obtiveram coloração dentro do padrão estabelecido pelo "Codex Alimentarius" (MINGYAI et al., 2017). O óleo obtido com CO₂-SC teve os valores de coloração mais baixos, segundo os autores isso representa uma alta qualidade referente a coloração, corroborando com a coloração encontrada no presente estudo onde foi obtido o óleo mais claro na extração com CO₂-SC.

Além disso, a Figura 21 mostra que ao adicionar o co-solvente etanol na extração com CO₂-SC o produto obtido adquiriu uma coloração mais escura, sendo resultado da aplicação de etanol, pois o óleo obtido a partir deste solvente apresentou coloração mais escura comparado aos outros solventes utilizados.

As análises dos perfis de ácidos graxos foram realizadas em condições de extrações diferentes conforme mostra a Tabela 15. Os valores da Tabela 15 mostram que os perfis de ácidos graxos foram similares nos óleos obtidos em diferentes

condições experimentais e diferentes procedimentos de extração, logo, não influenciaram nas composições dos ácidos graxos.

O perfil obtido corroborou com os valores de MANOSROI et al. (2010), sendo entre 12-26% de ácido palmítico, 35-46% para ácido oleico, 25-38% para o ácido linoleico (C18:2) e 0,4-3,8% para o ácido linolênico (C18:3). Os valores também foram similares aos valores obtidos por BALACHANDRAN et al. (2008), esses autores observaram que os perfis não foram alterados devido as condições experimentais de pressão e temperatura para os óleos obtidos com CO₂-SC e hexano.

TABELA 15 –PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS (%) DOS ÓLEOS OBTIDOS EM DIFERENTES EXTRAÇÕES

Condições experimentais				Ácido graxo (%)				
Solvente (Equipamento)	P (bar)	T (°C)	R (g etanol:g de farelo)	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido linolênico (C18:3)
Hexano (Soxhlet)	1	68	-	19,79	1,78	43,37	32,92	2,14
Etanol (Soxhlet)	1	78	-	19,70	1,73	43,53	32,87	2,17
Etanol (Extrator)	200	80	-	19,31	1,90	44,03	33,02	1,74
	100	40	1:1	19,83	1,61	43,50	33,26	1,80
	100	40	2:1	19,50	1,63	44,05	32,98	1,84
	100	80	1:1	19,51	1,70	43,79	33,08	1,92
	100	80	2:1	19,77	1,67	43,46	33,25	1,85
CO ₂ -SC + EtOH (Extrator)	200	40	0:1	20,28	1,72	42,30	33,37	2,33
	200	40	0,5:1	20,35	1,52	42,78	33,07	2,28
	200	40	1:1	20,00	1,75	43,09	33,08	2,08
	200	40	2:1	19,76	1,61	43,50	32,80	2,33
	200	80	1:1	20,32	2,12	42,32	33,15	2,09
	200	80	2:1	19,57	1,63	43,53	33,00	2,27

FONTE: Do autor

Além disso, o perfil demonstrou que os óleos continuam predominantemente ácidos graxos insaturados, sendo representados pelo ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2). É interessante notar que quando foi realizada extração somente com CO₂-SC (R=0:1) foi obtida maior quantidade do ácido linoleico (33,37%) e menor quantidade do ácido oleico (42,30%). O ácido linoleico é considerado um ácido graxo apropriado para ser utilizado na alimentação, pois previne doenças de coração (AKINTAYO, 2004). Os ácidos graxos poli-insaturados previnem contra arteriosclerose e infarto do miocárdio, pois eles diminuírem os níveis de colesterol no sangue (KIM et al., 1999). Os óleos com ácidos graxos insaturados são benéficos e

por isso são adicionados em fórmula infantil e suplementos nutracêuticos (BOZAN; TEMELLI, 2008).

O consumo de ácidos graxos saturados como ácido palmítico e mirístico são relacionados com doenças cardiovasculares segundo a Organização Mundial de Saúde (OLIVEIRA et al., 2012). Óleos para fins alimentícios são considerado ideais por apresentarem grandes quantidades de ácidos graxos insaturados e pequenas quantidades de saturados (PEREIRA et al., 2017). De acordo com OLIVEIRA et al. (2012) o perfil de ácidos graxos do óleo do farelo de arroz é adequado, pois apresenta equilíbrio entre a razão de ácidos graxos insaturados e saturados.

O perfil encontrado no presente estudo é também similar ao encontrado por MINGYAI et al. (2017). Os autores mostraram que a quantidade de ácidos graxos insaturados foi maior que ácidos graxos saturados, logo promovem benefícios à saúde, pois os ácidos graxos insaturados previnem doenças relacionadas com colesterol (MINGYAI et al., 2017).

Porém, MOST et al. (2005) compararam a dieta com óleo do farelo de arroz com outro óleo com perfil de ácidos graxos semelhante, os autores afirmam que a diminuição do colesterol total e LDL foi efeito dos componentes insaponificáveis presentes nesse óleo e não devido seu perfil de ácidos graxos.

Para caracterizar os óleos obtidos e avaliar comparações, foram realizadas as análises de índice de iodo, índice de saponificação, percentual de ácidos graxos livres e índice de refração, os valores encontrados estão mostrados na Tabela 16.

Os valores apresentados na Tabela 16 mostram que os índices de iodo dos óleos obtidos variaram entre 103,75 e 105,05. Estes valores obtidos estão na faixa dos índices obtidos por OLIVEIRA et al. (2012). Esses autores realizaram a extração do óleo do farelo de arroz utilizando etanol como solvente e variaram as condições experimentais como hidratação do solvente, temperatura e velocidade de agitação, os valores de índice de iodo variaram entre 95,1 a 114,4.

O índice de iodo é utilizado para indicar o grau de instauração do óleo de farelo de arroz (MINGYAI et al., 2017). Óleos que contém ácidos graxos livres insaturados consequentemente têm maior índice de iodo (MAMAT et al., 2005). Quando os valores de índice de iodo estão entre 100 e 120 indicam que o óleo é insaturado (CHEIKH-ROUHOU et al., 2007). Portanto, os valores de índice de iodo obtidos corroboram com a quantidade predominante de ácidos graxos insaturados obtidos e discutidos anteriormente.

TABELA 16 –PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS OBTIDOS EM DIFERENTES EXTRAÇÕES E CONDIÇÕES

Condições experimentais				Propriedades			
Solvente	P (bar)	T (°C)	R (g etanol:g de farelo)	Índice de iodo	Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹ amostra)	Ácidos graxos livres (%)	Índice de refração
Hexano (Soxhlet)	1	68	-	104,42	193,92	4,01	1,4740
Etanol (Soxhlet)	1	78	-	104,54	193,91	4,90	1,4749
Etanol Pressurizado	200	80	-	104,09	193,83	4,42	1,4750
	100	40	1:1	104,21	193,93	4,88	1,4745
	100	40	2:1	104,31	193,87	4,69	1,4745
	100	80	2:1	104,30	193,92	4,91	1,4745
CO ₂ -SC + EtOH	200	40	0:1	104,78	194,02	4,68	1,4725
	200	40	0,5:1	104,53	194,03	4,76	1,4736
	200	40	1:1	104,27	193,96	4,12	1,4740
	200	40	2:1	104,83	193,92	4,35	1,4737
	200	80	1:1	103,75	194,01	4,79	1,4745
	200	80	2:1	105,05	193,89	4,39	1,4745
CO ₂ -SC + EtOH Sequencial	200	40	1:1 (1 ^a) 1:1 (2 ^a)	104,36	193,81	4,38	1,4740

FONTE: Do autor

A Tabela 16 também mostra que os valores de índice de saponificação e índice de refração variaram entre 193,81-194,03 mg KOH por g amostra e 1,4725 - 1,4750, respectivamente. Os valores de índice de saponificação obtidos foram diferentes dos valores obtidos por HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN (2001), que realizaram a extração enzimática do óleo do farelo de arroz obtendo valor igual a 188,72 e na extração com hexano valor de 187,60.

Geralmente a porcentagem de ácidos graxos livres do farelo de arroz varia entre 2% e 5%, dependendo da qualidade do farelo (BHATTACHARYYA; BHATTACHARYYA, 1989). Sendo que, o desejado é ter acidez menor que 5%, pois alto valor deste gera perdas no refino (ORTHOEFER, 2005). Os valores de ácidos graxos livres obtidos nesse estudo variaram entre 4,01% e 4,91%, sendo que esses valores estão na faixa encontrada no estudo de MINGYAI et al., (2017), que realizaram a extração do óleo do farelo de arroz por vários métodos e obtiveram uma porcentagem entre 2,52% e 6,03%. Após refinar o óleo os autores obtiveram a porcentagem entre 2,22% e 4,74%. Segundo estes autores quando a porcentagem encontrada tem valores maiores que 5% é consequência da qualidade do farelo que não foi estabilizado antes de realizar a extração, e dessa maneira ocorre atividade da lipase que deteriora o material.

No estudo de AMARASINGHE; GANGODAVILAGE (2004) o valor encontrado para a percentagem de ácido graxos livres foi parecido com o encontrado no presente estudo sendo igual a 4,17%, a extração do óleo foi realizada com hexano e após o refino do óleo esse percentual de ácidos graxos diminuiu para 0,07%.

Óleos do farelo de arroz que apresentam uma percentagem de ácidos graxos livres entre 4% até 8% podem atingir 0,12% até 0,60% após realizado seu refino (RAJAN; KRISHNA, 2009). Na Índia o valor de percentagem de ácidos graxos livres para o óleo refinado comestível do farelo de arroz deve ser menor que 0,35% (RAJAN; KRISHNA, 2009). Se o óleo ter percentagens maiores (36%) dificilmente conseguirá abaixar essa percentagem abaixo de 2,4%(RAJAN; KRISHNA, 2009).

No estudo de CAPELLINI et al. (2017), que avaliaram a extração do farelo de arroz com solventes alcoólicos, a porcentagem de ácidos graxos livres não foi alterada pelo tipo de solvente alcoólico utilizado na temperatura de 60 °C. Entretanto, com o aumento da temperatura a porcentagem de ácidos graxos livres diminuiu quando foi utilizado o solvente isopropanol.

4.7.2 Análise dos compostos dos óleos

Os resultados dos compostos contidos nos óleos estão apresentados na Tabela 17.

TABELA 17 – RESULTADO DOS FENÓLICOS TOTAIS E ANTIOXIDANTES DOS ÓLEOS DO FARELO DE ARROZ

Solvente	P (bar)	T (°C)	R (g etanol:g de farelo)	Fenólicos totais (mg EAG g ⁻¹ de extrato)	Antioxidantes DPPH (µmol ET g ⁻¹ de extrato)	Antioxidantes ABTS (µmol ET g ⁻¹ de extrato)
Hexano (Soxhlet)	1	68	-	0,80	2,17	3,25
Etanol (Soxhlet)	1	78	-	1,65	3,72	11,62
Etanol Pressurizado	200	80	-	1,73	3,89	11,53
	100	40	1:1	1,22	2,71	7,82
	100	40	2:1	1,29	3,29	8,89
	100	80	2:1	1,55	3,74	11,56
	200	40	0:1	0,44	1,77	2,49
CO ₂ -SC + EtOH	200	40	0,5:1	1,00	2,69	5,75
	200	40	1:1	1,01	2,52	5,16
	200	40	2:1	0,95	2,78	6,91
	200	80	1:1	1,10	3,26	8,69
	200	80	2:1	1,50	3,95	10,06
CO ₂ -SC + EtOH Sequencial	200	40	1:1 (1 ^a) 1:1 (2 ^a)	1,18	3,40	7,54

Nota: EAG – Equivalente de ácido gálico; ET - Equivalentes de Trolox

FONTE: Do autor

A Tabela 17 mostra que os compostos fenólicos variaram entre 0,44 e 1,73 mg EAG por g de extrato. A extração com R=0:1, ou seja, que só utilizou CO₂-SC como solvente apresentou a mais baixa extração de compostos fenólicos, e a extração que utilizou etanol pressurizado (200 bar, 80 °C) obteve a maior extração de compostos fenólicos. Em geral, os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de etanol utilizada como co-solvente maior a quantidade de compostos fenólicos extraída. Além disso, o aumento da extração de compostos fenólicos foi maior ao aumentar a temperatura mantendo as outras condições constantes (P e R), entretanto, o aumento da pressão diminuiu a quantidade de compostos fenólicos extraídos, considerando condições de T e R constantes.

No estudo de FETZER et al. (2018), o aumento da pressão também foi responsável por diminuir as quantidades dos compostos totais fenólicos na extração da semente de bauru com CO₂-SC+EtOH.

LAI et al. (2009) investigaram a quantidade de compostos fenólicos dos óleos do farelo de arroz *Japonica*. Os óleos obtiveram 2,55, 2,54 e 1,15 mg EAG por g de extrato na extração com metanol, acetato de etila e hexano, respectivamente. Comparado com o presente estudo esses valores são maiores, devido a utilização de outros solventes, porém na extração com hexano o valor também foi superior e essa diferença se deve ao procedimento de extração ser diferente. Pois, no estudo de LAI et al. (2009) foram colocados em contato direto o farelo e o solvente em um sistema de agitação, após isso o resíduo foi filtrado e utilizado novamente na extração por mais duas vezes.

Outro fator que pode influenciar nas maiores quantidades obtidas de compostos fenólicos é o tipo de arroz utilizado. Por exemplo, no estudo de BHAT; RIAR (2017) os óleos do farelo de arroz extraídos com etanol obtiveram quantidade de fenólicos totais que variaram entre 1,044 a 4,275 mg EAG por g de amostra. Essa variação ocorreu devido ao tipo farelo de arroz utilizado, sendo que o estudo mostrou que arroz com coloração vermelha apresentou compostos fenólicos maiores que os arrozes cultivados sem coloração. Portanto, o estudo mostrou que o tipo de arroz pode influenciar na quantidade de compostos fenólicos contidos no óleo do farelo. Os farelos provenientes de tipos de arroz sem coloração resultaram em óleos com compostos fenólicos com 1,044 e 1,075 mg EAG por g de amostra, portanto, similares com o obtido no presente estudo.

No estudo de MINGYAI et al. (2017) foram determinados os fenólicos totais de óleos obtidos com diferentes métodos de extração. Os farelos possuíam colorações diferentes, sendo vermelho, branco e preto. As quantidades de compostos fenólicos totais variaram entre 6,63 e 10,22 mg EAG por g de óleo, sendo portanto quantidades maiores que o obtido no presente estudo.

No estudo de IQBAL; BHANGER; ANWAR (2005) foi realizada a extração do farelo de arroz com metanol 80% e posteriormente foram realizadas mais duas extrações com o mesmo farelo utilizado metanol 80% e HCl 0,15%. Os compostos fenólicos totais variaram entre 2,52 e 3,59 mg EAG por g de extrato do farelo, sendo essa variação devido à variedade do farelo utilizado.

No estudo de MANOSROI et al. (2010) a quantidade de fenólicos foi próxima da obtida no presente estudo. Para a extração com CO₂-SC com 25% de etanol (m/v) em 40 °C e 200 bar, foi obtido 0,65 mg EAG por g de extrato, e 0,51 mg EAG por g de extrato na extração com método de maceração com etanol à temperatura ambiente.

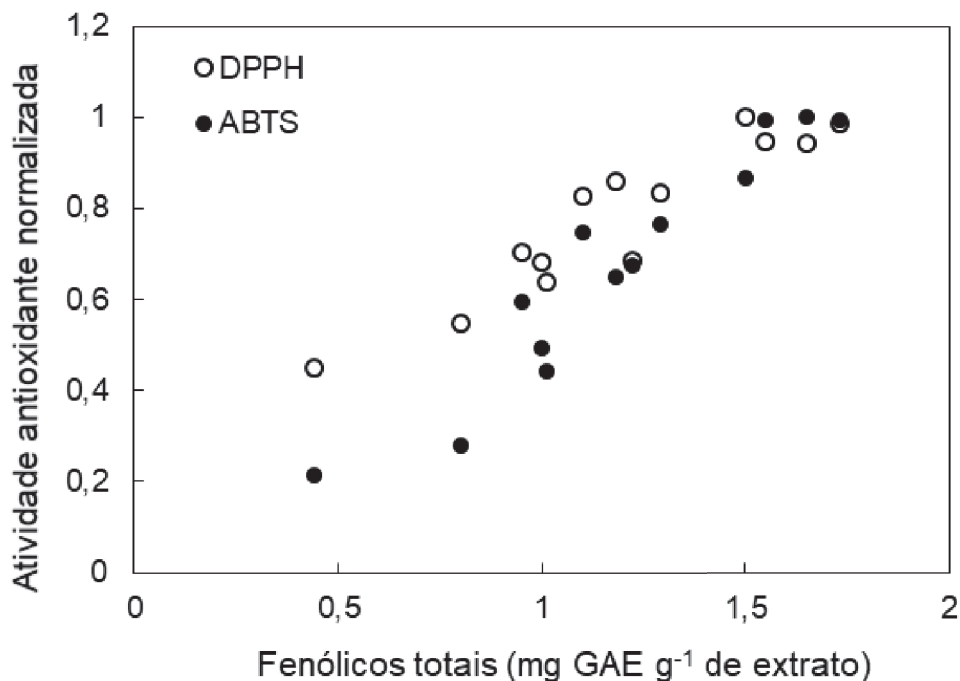
Na Tabela 17, os valores de atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical DPPH variaram entre 1,77 e 3,95 µmol ET por g de amostra. O menor valor foi obtido na extração com SC-CO₂ sem etanol como co-solvente (R=0:1, T= 40 °C, P=200 bar) e o maior valor foi obtido na extração CO₂-SC + EtOH (R=2:1, T= 80 °C, P=200 bar). Além disso, os valores de atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical ABTS variaram entre 2,49 µmol ET por g de amostra e 11,62 µmol ET por g de amostra, obtidos na extração com SC-CO₂ sem etanol como co-solvente (R=0:1, T= 40 °C, P= 200 bar) e na extração com Etanol no Soxhlet, respectivamente.

De modo geral, percebeu-se que o aumento da quantidade de etanol como co-solvente influenciou no aumento da quantidade de antioxidantes pelos métodos de sequestro do radical DPPH e ABTS. É interessante notar que a extração com etanol em Soxhlet e etanol pressurizado obtiveram grandes quantidades de compostos fenólicos e antioxidantes, devido ao uso de grandes quantidades de etanol comparado a extração com CO₂-SC+EtOH. Por exemplo, PEREIRA et al. (2017) realizaram extração do óleo da semente de maracujá utilizando etanol e hexano, e os resultados também obtiveram maiores atividades antioxidantes na extração Soxhlet com etanol comparado com hexano, os autores explicam que isso acontece devido à afinidade do solvente com maior polaridade com os compostos antioxidantes.

Considerando os dois métodos estudados de atividades antioxidantes, e comparando as extrações com CO₂-SC+EtOH, percebeu-se que o aumento da temperatura aumentou a quantidade de antioxidantes extraídos e o aumento da pressão diminuiu a quantidade extraída destes compostos. No estudo de FETZER et al. (2018) a pressão mais baixa também foi responsável por obter as maiores quantidades de antioxidantes na extração da semente de bauru com CO₂-SC+EtOH.

A Figura 22 mostra a correlação da quantidade total de compostos fenólicos nos extratos com os resultados da atividade antioxidante normalizada. Pode-se notar nesta figura que existe uma correlação entre fenólicos totais e atividade antioxidante normalizada. Esse resultado sugere que nos extratos obtidos os fenólicos totais são compostos que atuam expressivamente nas propriedades antioxidantes, desde que estão diretamente correlacionados com a atividade antioxidante obtida pelos métodos DPPH e ABTS.

FIGURA 22 – CORRELAÇÃO ENTRE QUANTIDADE DE FENÓLICOS TOTAIS NOS EXTRATOS COM OS RESULTADOS DE ATIVIDADE ANTIOXIDANTE NORMALIZADA

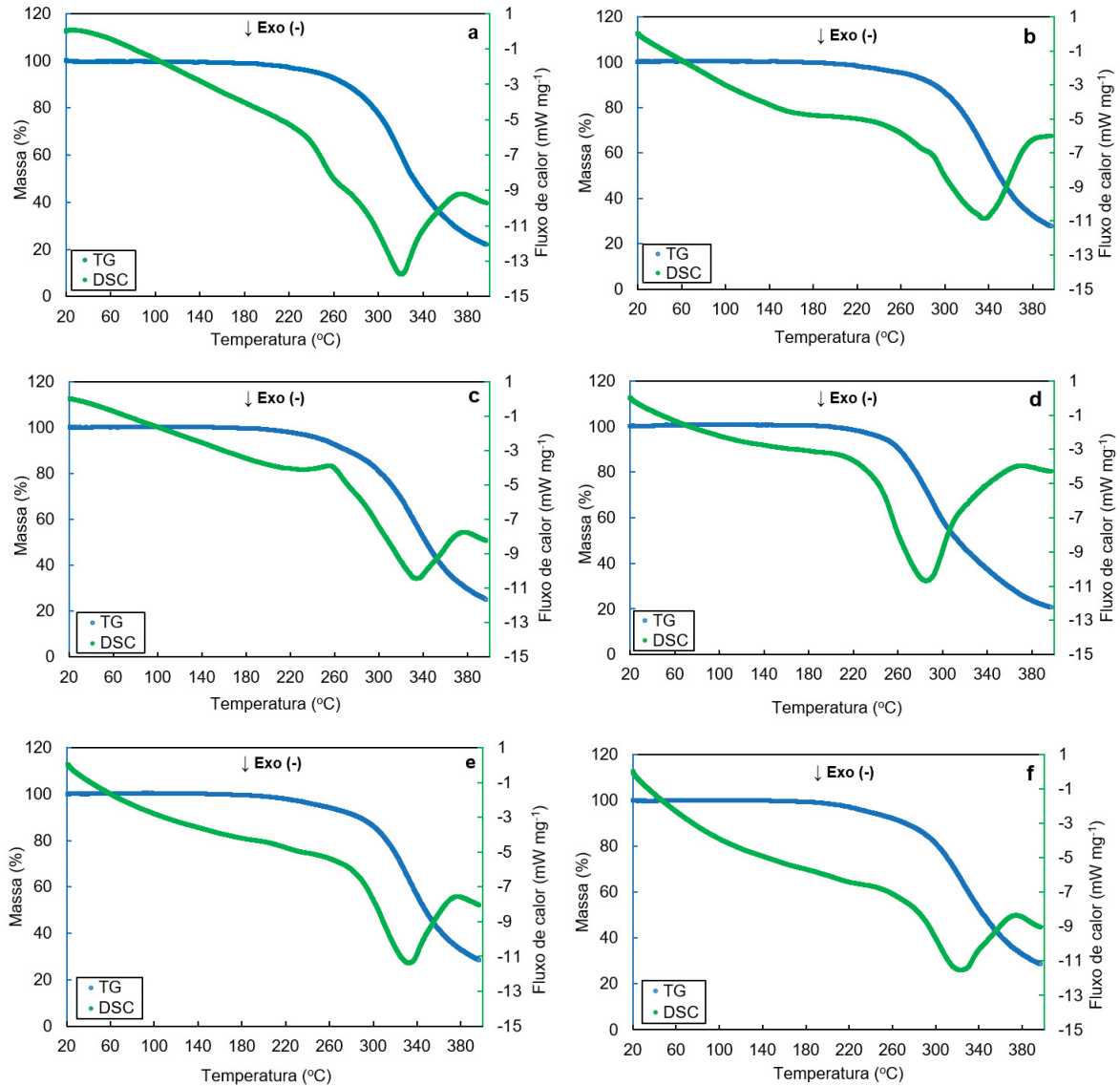


FONTE: Do autor

4.7.3 Estabilidade oxidativa

As curvas termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os óleos obtidos estão demonstradas na Figura 23.

FIGURA 23 – CURVAS DE TG E DSC PARA O ÓLEO OBTIDO COM **a)** HEXANO (SOXHLET); **b)** ETANOL (SOXHLET); **c)** CO₂-SC+EtOH (R=2:1, T=40 °C, P=200 BAR); **d)** CO₂-SC (R=0:1, T=40 °C, P=200 BAR); **e)** CO₂-SC+EtOH (R=2:1, T=80 °C, P=200 BAR); **f)** CO₂-SC+EtOH (R=2:1, T=40 °C, P=100 BAR)



FONTE: Do autor

Na Figura 23 observa-se que as curvas termogravimétricas (TG) indicam que os perfis de decomposição dos óleos foram semelhantes e apresentaram uma estabilidade térmica até 220 °C, após essa temperatura ocorre uma intensa perda de massa no óleo. Essas curvas obtidas corroboram com a curva encontrada no estudo de RANI; JOY; NAIR (2015) para o óleo do farelo de arroz. De acordo com FETZER et al. (2018) a perda de massa na curva TG pode ocorrer em etapas que englobam a degradação de ácidos graxos mono e poli saturados seguidas da volatilização de produtos.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidas também apresentam semelhanças entre si. Nessas curvas os picos representam transições de primeira ordem onde ocorrem variações de entalpia endotérmica ou exotérmicas. As amostras dos óleos obtiveram um pico exotérmico entre 300 e 340 °C, com exceção da curva para extração com CO₂-SC (R=0:1, T=40 °C, P=200 bar- Figura 23-d), na qual o pico ocorreu anteriormente entre 260 e 300 °C. Deste modo, o óleo extraído somente com CO₂-SC apresentou uma menor estabilidade oxidativa comparado com os outros óleos analisados. Além disso, um pico endotérmico ocorreu de forma mais evidente na extração CO₂-SC+ EtOH (R=2:1, T=40 °C, P=200 bar-Figura 23-c), sendo que os picos endotérmicos podem estar relacionados com a perda de massa da amostra.

Na degradação dos óleos poli-insaturados, os ácidos graxos poli-insaturados degradam e geram radicais livres, os quais são responsáveis por afetar as propriedades nutricionais (BOZAN; TEMELLI, 2008). A estabilidade oxidativa é importante para óleos que são utilizados para realizar frituras, óleos com ácidos graxos monoinsaturados resistem mais a oxidação em relação a óleos com ácidos graxos poli-insaturados (PEREIRA et al., 2017). Como visto anteriormente, os óleos obtidos apresentaram predominância de ácidos graxos monoinsaturados variando entre 42,30% e 44,05% devido ao tipo de extração e condições aplicadas. Logo, a grande quantidade de ácido graxo monoinsaturado (Ácido oleico-C18:1) explica a alta resistência a oxidação obtida pelos óleos deste estudo.

Além disso, compostos que ajudam a evitar a degradação de ácidos graxos livres insaturados por oxidação são componentes antioxidantes como tocoferóis, tocotrienóis e fenólicos (BOZAN; TEMELLI, 2008). Logo, a alta estabilidade oxidativa dos óleos obtidos pode ser explicada também pelos compostos fenólicos e antioxidantes encontrados nestes óleos, os quais foram quantificados anteriormente neste estudo.

Portanto, as curvas termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que os óleos obtidos podem ser utilizados como óleo de fritura ou ser utilizado em outros processos em temperaturas abaixo de 220 °C sem sofrerem degradação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, CO₂ supercrítico usado com solvente foi combinado com etanol (co-solvente) para obtenção do óleo do farelo de arroz. A temperatura, pressão, quantidade de co-solvente foram analisadas na extração com CO₂-SC+EtOH afim de compreender como afetam o processo de extração. Os resultados mostraram que o aumento da pressão resultou em maiores valores de rendimento em condições isotérmicas, enquanto o aumento da temperatura afetou uma diminuição do rendimento em condições isobáricas. Esse fenômeno mostrou estar relacionado com a densidade do CO₂ que predominou sobre o efeito da pressão de vapor.

Além disso, as cinéticas de extração indicaram que quando aplicada a pressão de 100 bar, o CO₂-SC teve pouco poder de extração e atuou como carreador, enquanto o co-solvente agiu como agente extrator do processo. Dessa maneira, ao aplicar maiores quantidades do co-solvente etanol houve um aumento no rendimento de óleo obtido. Porém, utilizando uma pressão de 200 bar o CO₂-SC atuou como agente extrator do processo, fato associado ao aumento da densidade desse solvente nesta pressão, que deixou o solvente mais efetivo na retirada de óleo da matriz. O maior rendimento de 25,48% foi obtido nas condições de 40 °C, 200 bar e R=1:1, a extração durou 250 minutos e gastou 46,46 g de CO₂ por g de farelo. Os resultados também mostraram que quanto maior o rendimento obtido paralelamente maior foi o período de extração dinâmica (PED).

A aplicação de co-solvente mostrou ser efetiva, pois sua utilização agilizou o processo de extração comparada a extração que utilizou somente CO₂-SC (R=0:1). As inclinações das curvas revelaram que no início da extração e em condições de temperatura mais baixa (40 °C), uma grande quantidade de co-solvente causa uma taxa de extração inicial mais lenta. Porém, em temperatura mais elevada (80 °C) isso não ocorreu, e a taxa de extração inicial se manteve, mesmo aumentando a quantidade de co-solvente, porque em temperatura mais elevada a difusividade era maior, auxiliando na transferência de massa e velocidade da extração.

A comparação entre as extrações com CO₂-SC+EtOH, somente etanol pressurizado e CO₂-SC+EtOH sequencial, indicaram que a extração com etanol pressurizado durou 90 minutos, tempo menor que a extração com CO₂-SC+EtOH, porém teve grande gasto de etanol (21,09 g de etanol por g de farelo). Já a extração sequencial obteve rendimento de 26,32% utilizando pouca quantidade de etanol (2,12

g de etanol por g de farelo) comparado a extração com etanol pressurizado, e pouco CO₂ (18,82 g de CO₂ por g de farelo) comparado a extração com CO₂-SC+EtOH, sendo também um processo rápido (55 minutos).

Neste estudo também foi realizada a caracterização do óleo obtido, dessa maneira foram determinados o perfil de ácidos graxos e as propriedades físico-químicas. Os óleos obtidos em diferentes condições experimentais apresentaram perfis de ácidos graxos similares, contendo predominantemente ácidos graxos insaturados representados pelo ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2). Os valores obtidos para índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração e percentagem de ácidos graxos livres dos óleos variaram entre 103,75-105,05, 193,81-194,03 mg KOH g⁻¹, 1,4725-1,4750 e 4,01- 4,91%, respectivamente.

Os óleos do farelo de arroz obtidos apresentaram entre 0,44 e 1,73 mg EAG g⁻¹ de amostra de compostos fenólicos totais. A atividade antioxidante variou entre 1,77 e 3,95 μmol ET por g de amostra pelo método de sequestro do radical DPPH, sendo que o menor valor foi obtido na extração com SC-CO₂ sem etanol como co-solvente (R=0:1, T= 40 °C, P=200 bar) e o maior valor foi obtido na extração CO₂-SC +EtOH (R=2:1, T= 80 °C, P=200 bar). Pelo método de sequestro do radical ABTS a atividade antioxidante variou entre 2,49 μmol ET por g de amostra e 11,62 μmol ET por g de amostra, obtidos na extração com SC-CO₂ (R=0:1, T= 40 °C, P= 200 bar) e na extração com Etanol no Soxhlet, respectivamente. De modo geral, os resultados mostraram que quanto maior foi a quantidade de etanol utilizada como co-solvente maior foi a quantidade extraída de compostos fenólicos e antioxidantes.

As curvas termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que os óleos obtidos continham alta estabilidade térmica, podendo ser utilizados em temperaturas abaixo de 220 °C sem sofrerem degradação. Essa alta resistência a oxidação pode estar relacionada a presença de compostos fenólicos e antioxidantes contidos nesses óleos.

Portanto, este estudo mostrou que o farelo de arroz parboilizado é um subproduto que deve ser mais explorado no Brasil, devido à grande qualidade do óleo contido neste farelo, além de agregar valor a este subproduto. Além disso, os resultados mostraram que a técnica de extração sequencial pode ser útil para reduzir o gasto de solvente na extração do óleo de farelo de arroz parboilizado. Este estudo também é de grande importância, pois foi o primeiro a realizar a cinética de extração do óleo do farelo de arroz com CO₂-SC e adição de co-solvente em batelada.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar a modelagem matemática da cinética de extração com CO₂-SC+EtOH do farelo de arroz;
- Estudar o comportamento cinético de outros tipos de co-solventes;
- Realizar extração sequencial com aplicação direta de co-solvente sem necessidade de despressurização do extrator, e assim efetuar a análise da aplicação de co-solvente de duas formas: aplicação em fluxo constante e aplicação em forma de pulso;
- Analisar a diferença na composição do óleo obtido em cada etapa da extração sequencial;
- Realizar uma otimização do processo de extração levando-se em consideração aspectos de custo energético e gastos com solventes;

REFERÊNCIAS

- AKINTAYO, E. T. Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 307–310, 2004.
- AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; GANGODAVILAGE, N. C. RICE BRAN OIL EXTRACTION IN SRI LANKA. **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, n. March, p. 54–59, 2004a.
- AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; GANGODAVILAGE, N. C. Rice bran oil extraction in Sri Lanka data for process equipment design. **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, n. 1, p. 54–59, 2004b.
- AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society- Método Ce 2-66** Champaign, Illinois AOCS Press, , 1997.
- ARABA, F.; ALEMZADEH, I.; MAGHSOUDI, V. Determination of antioxidant component and activity of rice bran extract. **Scientia Iranica**, v. 18, n. 6, p. 1402–1406, 2011.
- ARAUS, K. A. et al. Effect of triolein addition on the solubility of capsanthin in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 51, p. 190–194, 2012.
- ATTARD, T. M. et al. Supercritical extraction of waxes and lipids from biomass : A valuable first step towards an integrated biorefinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 684–698, 2018.
- BALACHANDRAN, C. et al. An ecofriendly approach to process rice bran for high quality rice bran oil using supercritical carbon dioxide for nutraceutical applications. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2905–2912, 2008.
- BALACHANDRAN, S. et al. Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 6, p. 471–479, 2006.
- BANERJEE, N. et al. Rice bran oil consumption: Cardiovascular disease and obesity risk reduction. **Journal of Pharmacy Research**, v. 12, n. 3, p. 402–407, 2018.
- BERMEJO, D. V. et al. Effect of cosolvents (ethyl lactate, ethyl acetate and ethanol) on the supercritical CO₂ extraction of caffeine from green tea. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 507–512, 2016.
- BHAT, F. M.; RIAR, C. S. Extraction, identification and assessment of antioxidative compounds of bran extracts of traditional rice cultivars: An analytical approach. **Food Chemistry**, v. 237, p. 264–274, 2017.
- BHATTACHARYYA, S.; BHATTACHARYYA, D. K. Biorefining of high acid rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 12, p. 1809–1811, 1989.
- BITENCOURT, R. G. et al. Fractionated extraction of saponins from Brazilian ginseng by sequential process using supercritical CO₂, ethanol and water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 272–281, 2014.
- BOZAN, B.; TEMELLI, F. Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6354–6359, 2008.
- CAMPOS, L. M. A. S. et al. Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*) oleoresin. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2 SPEC. ISS., p. 163–170, 2005.
- CAPELLINI, M. C. et al. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v. 104, n. March, p. 133–143, 2017.

- CASTRO, E. D. M. DE et al. Qualidade de grãos em arroz. **Embrapa**, v. 34, p. 1–30, 1999.
- CHAUD, L. C. S.; ARRUDA, P. V.; FELIPE, M. DAS G. DE A. POTENCIAL DO FARELO DE ARROZ PARA UTILIZAÇÃO EM BIOPROCESSOS. **Nucleus**, v. 6, n. 2, p. 33–46, 2009.
- CHEIKH-ROUHO, S. et al. Nigella sativa L.: Chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 673–681, 2007.
- CHEN, C.-R. et al. Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, p. 322–331, 2008.
- CONAB. **A cultura do arroz**. [s.l.: s.n.].
- CORREA, M. DE S. **EXTRAÇÃO DE INFLORESCÊNCIA DA BANANEIRA (Musa paradisíaca L .) UTILIZANDO CO 2 SUPERCRÍTICO E PROPANO COMPRIMIDO**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2016.
- CZAIKOSKI, K. et al. Kinetics, composition and biological activity of Eupatorium intermedium flower extracts obtained from scCO₂ and compressed propane. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, p. 145–153, 2015.
- DANIELSKI, L. et al. A process line for the production of raffinated rice oil from rice bran. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, n. 2 SPEC. ISS., p. 133–141, 2005.
- DE, B. K.; BHATTACHARYYA, D. K. Deacidification of high-acid rice bran oil by reesterification with monoglyceride. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 10, p. 1243–1246, 1999.
- DUNFORD, N. T.; TEEL, J. A.; KING, J. W. A continuous countercurrent supercritical fluid deacidification process for phytosterol ester fortification in rice bran oil. **Food Research International**, v. 36, n. 2, p. 175–181, 2003.
- EMBRAPA. **Informações técnicas para a cultura do arroz irrigado no Estado do Tocantins**. Santo Antônio de Goiás, GO: [s.n.].
- FETZER, D. L. et al. Extraction of baru (Dipteryx alata vogel) seed oil using compressed solvents technology. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, n. January, p. 23–33, 2018.
- GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 4, p. 315–324, 2007.
- GOMIDE, R. **Operações com sistemas sólidos granulares**. 1st. ed. São Paulo: [s.n.].
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. ed. [s.l.: s.n.].
- GUEDES, A. R. et al. Extraction of citronella grass solutes with supercritical CO₂, compressed propane and ethanol as cosolvent: Kinetics modeling and total phenolic assessment. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, n. January, p. 16–22, 2018.
- GUNAWAN, S.; VALI, S. R.; JU, Y.-H. Purification and identification of rice bran oil fatty acid steryl and wax esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 5, p. 449–456, 2006.
- GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The Lipid Handbook with CD-ROM**. 3rd. ed. [s.l.] CRC press, 2007.
- HANMOUNGJAI, P.; PYLE, D. L.; NIRANJAN, K. Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 8, p. 817–821, 2001.
- HU, W. et al. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 12, p. 1653–1656, 1996.

- HUSSAIN, S.; SHAFEEQ, A.; ANJUM, U. Solid liquid extraction of rice bran oil using binary mixture of ethyl acetate and dichloromethane. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 83, n. 7–8, p. 911–921, 2018.
- IQBAL, S.; BHANGER, M. I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 265–272, 2005.
- ISO 665:2000. **Oilseeds - Determination of moisture and volatile matter content** English. [s.l: s.n.].
- KALANTZAKIS, G. et al. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329–335, 2006.
- KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, v. 194, p. 503–507, 2016.
- KIM, H. et al. Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process. **Separation and Purification Technology**, v. 5866, n. 98, 1999.
- KITZBERGER, C. S. G. et al. Supercritical fluid extraction of shiitake oil: Curve modeling and extract composition. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 1, p. 35–43, 2009.
- KRISHNA, A. G. G. et al. Effect of Refining of Crude Rice Bran Oil on the Retention of Oryzanol in the Refined Oil. **JAOCS**, v. 78, p. 127–128, 2001.
- KUK, M. S.; DOWD, M. K. Supercritical CO₂ Extraction of Rice Bran. **JAOCS**, v. 75, n. 5, p. 623–628, 1998.
- LAI, P. et al. Phytochemicals and antioxidant properties of solvent extracts from Japonica rice bran. **Food Chemistry**, v. 117, n. 3, p. 538–544, dez. 2009.
- LIN, L. et al. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 5, p. 681–688, 2009.
- LIU, H. M. et al. Subcritical butane and propane extraction of oil from rice bran. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 4652–4662, 2015.
- MAMAT, H. et al. Physicochemical characteristics of palm oil and sunflower oil blends fractionated at different temperatures. **Food Chemistry**, v. 91, n. 4, p. 731–736, 2005.
- MANOSROI, A. et al. Biological activities of the rice bran extract and physical characteristics of its entrapment in niosomes by supercritical carbon dioxide fluid. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 2, p. 137–144, 2010.
- MAZAHERI, H. et al. Rice bran oil based biodiesel production using calcium oxide catalyst derived from *Chicoreus brunneus* shell. **Energy**, v. 144, p. 10–19, 2018.
- MENDES, R. L. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. **Inorganica Chimica Acta**, v. 356, p. 328–334, 2003.
- MESOMO, M. C. et al. Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: Kinetics and antioxidant activity evaluation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 71, p. 102–109, 2012.
- MESOMO, M. C. et al. Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 44–49, 2013.
- MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 1, p. 10–16, 2009.

- MINGYAI, S. et al. Physicochemical and antioxidant properties of rice bran oils produced from colored rice using different extraction methods. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 6, p. 565–572, 2017.
- MOREAU, R. A.; POWELL, M. J.; SINGH, V. Pressurized Liquid Extraction of Polar and Nonpolar Lipids in Corn and Oats with Hexane, Methylene Chloride, Isopropanol, and Ethanol. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 11, p. 1063–1067, 2003.
- MOST, M. M. . et al. Rice Bran Oil, Not Fiber, Lower Cholesterol in Humans. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 81, n. 7, p. 64–68, 2005.
- NAGENDRA PRASAD, M. N. et al. Health Benefits of Rice Bran - A Review. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v. 1, n. 3, 2011.
- NIST. **NIST Standard Reference Data**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>.
- OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 22–31, 2012.
- ORTHOEFER, F. T. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products - Edible oil and fat products: edible oils**. 6th. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. v. 2
- ÖZKAL, S. G.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of flaxseed oil: Effect of extraction parameters and mass transfer modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 76–80, 2016.
- OZKAL, S. G.; YENER, M. E.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, p. 119–127, 2005.
- PANG, Y. et al. Bound phenolic compounds and antioxidant properties of whole grain and bran of white, red and black rice. **Food Chemistry**, v. 240, n. January 2017, p. 212–221, 2018.
- PAUCAR-MENACHO, L. M. et al. Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) em condições brandas para preservação do gama-orizanol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, p. 45–53, 2007.
- PAULA, J. T. et al. Extraction of anthocyanins and luteolin from *Arrabidaea chica* by sequential extraction in fixed bed using supercritical CO₂, ethanol and water as solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 86, p. 100–107, 2014.
- PEREIRA, M. G. et al. Assessment of subcritical propane, ultrasound-assisted and Soxhlet extraction of oil from sweet passion fruit (*Passiflora alata* Curtis) seeds. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, n. January, p. 338–348, 2017.
- PESTANA, V. R.; MENDONÇA, C. R. B.; ZAMBIAZI, R. C. Farelo De Arroz : Características farelo Arroz : Características. **B.CEPPA**, v. 26, n. 1, p. 29–40, 2008.
- PODCHONG, P. et al. Margarines Produced From Rice Bran Oil and Fractionated Palm Stearin and Their Characteristics During Storage. **J Am Oil Chem Soc**, n. May, p. 433–445, 2018.
- PROCTOR, A.; BOWEN, D. J. Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 6, p. 811–813, 1996.
- QUEIROZ, A.; CAJAIBA, J. A sustainable process for (-)- α -bisabolol extraction from *Eremanthus erythropappus* using supercritical CO₂ and ethanol as co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 110, p. 39–46, 2016.
- RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. **Food Chemistry**, v. 192, p. 647–659, 2016.

- RAJAM, L. et al. A novel process for physically refining Rice Bran Oil Through Simultaneous Degumming and Dewaxing. **JAOCS**, v. 82, 2005.
- RAJAN, R. G. . R.; KRISHNA, A. G. G. REFINING OF HIGH FREE FATTY ACID RICE BRAN OIL AND ITS QUALITY CHARACTERISTICS. **Journal of Food Lipids**, v. 16, p. 589–604, 2009.
- RANI, S.; JOY, M. L.; NAIR, K. P. Evaluation of physiochemical 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.
- RE, R. et al. Antioxidant Activity Applying an Improved Absorbance Radical Cation Decolorization Assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231–1237, 1999.
- RIERA, E. et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 3–4, p. 241–244, 2004.
- RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 4, p. 370–378, 2006.
- RODRIGUES, C. E. DA C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.
- RODRIGUEZ, J. M. F. et al. Kinetics, composition and antioxidant activity of burdock (*Arctium lappa*) root extracts obtained with supercritical CO₂ and co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 135, p. 25–33, 2018.
- ROVETTO, L. J.; AIETA, N. V. The Journal of Supercritical Fluids Supercritical carbon dioxide extraction of cannabinoids from Cannabis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 129, p. 16–27, 2017.
- RUCKENSTEIN, E.; SHULGIN, I. Entrainer effect in supercritical mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 180, n. 1–2, p. 345–359, 2001.
- SANTOS, K. A. et al. Wood and industrial residue of candeia (*Eremanthus erythropappus*): Supercritical CO₂ oil extraction, composition, antioxidant activity and mathematical modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 114, p. 1–8, 2016.
- SANTOS, K. A. et al. Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil extraction using supercritical CO₂ with ethanol and ethyl acetate cosolvents. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, n. January, p. 323–330, 2017.
- SANTOS, P. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 78–88, 2015.
- SAYRE, R. N.; NAYYAR, D. K.; SAUNDERS, R. M. Extraction and Refining of Edible Oil from Extrusion-Stabilized Rice Bran. **JAOCS**, v. 62, n. 6, p. 1040–1043, 1985.
- SHARMA, A.; KHARE, S. K.; GUPTA, M. N. Enzyme-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 9, p. 949–951, 2001.
- SILVA, C. M. DA et al. Extraction of oil from *Elaeis* spp. using subcritical propane and cosolvent: Experimental and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. November 2017, p. 401–410, 2018.
- SILVA, M. A. DA; SANCHES, C.; AMANTE, E. R. Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 487–491, 2006.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

- SOARES, J. F. et al. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 58–63, 2016.
- SONG, F. L. et al. Total phenolic contents and antioxidant capacities of selected chinese medicinal plants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 6, p. 2362–2372, 2010.
- SOOKWONG, P. et al. Simultaneous quantification of vitamin E, γ-oryzanol and xanthophylls from rice bran essences extracted by supercritical CO₂. **Food Chemistry**, v. 211, p. 140–147, 2016.
- SOUZA, A. R. C. DE et al. Extraction of Arctium Lappa Leaves using Supercritical CO₂ + Ethanol: Kinetics, Chemical Composition, and Bioactivity Assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2018.
- SPARKS, D. et al. Extraction of Rice Bran Oil Using Supercritical Carbon Dioxide and Propane. **JAOCs**, v. 83, n. 10, p. 10–16, 2006.
- TEIXEIRA, G. L. et al. Assessment of subcritical propane, supercritical CO₂ and Soxhlet extraction of oil from sapucaia (*Lecythis pisonis*) nuts. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. October 2017, p. 122–132, 2018.
- TOMITA, K. et al. Extraction of rice bran oil by supercritical carbon dioxide and solubility consideration. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 319–325, 2014.
- USDA. **World Agricultural Production Circular Series May 2014**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:
<<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf%5Cnhttp://www.fao.org/faostat/en/#data>>.
- VASAPOLLO, G. et al. Innovative supercritical CO₂ extraction of lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 29, n. 1–2, p. 87–96, 2004.
- WANG, C.-H. et al. Designing supercritical carbon dioxide extraction of rice bran oil that contain oryzanol using response surface methodology. **Journal of Separation Science**, v. 31, n. 8, p. 1399–1407, 2008.
- XIE, L. et al. Extraction of astaxanthin from engineered *Camelina sativa* seed using ethanol-modified supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 143, p. 171–178, 2019.
- ZHAO, W.; SHISHDCURA, A. Fractional Extraction of Rice Bran Oil with Supercritical Carbon Dioxide pretreatment readily impairs the quality of from the. **Agricultural and Biological Chemistry ISSN:**, v. 51, n. 7, p. 1773–1777, 1987.
- ZULLAIKAH, S. et al. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 17, p. 1889–1896, 2005.