

# COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE ARROZ REFINADO FISICAMENTE SUBMETIDO AO AQUECIMENTO CONTINUO A 100°C

Mariângela H. Bruscatto<sup>1</sup>; Vanessa Ribeiro Pestana-Bauer<sup>1</sup>; Fernanda Doring Krumreich<sup>2</sup>; Gerson Lübke Buss<sup>3</sup>; Rui Carlos Zambiazzi<sup>4</sup>;

Palavras-chave: Perfil de ácidos graxos, óleo de arroz, refino físico, temperatura 100°C,

## INTRODUÇÃO

Óleos vegetais constituem-se em um importante derivado de plantas oleaginosas. As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos e gorduras vegetais variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas. No Brasil, principalmente no sul do país é comum o emprego de óleo de arroz, que contém cerca de 19 % de ácidos graxos saturados, 42 % de ácido oléico, 36 % de ácido linolêico e 1,8 % de ácido linolênico. Além das propriedades nutracêuticas, os componentes bioativos presentes na matéria insaponificável desempenham um importante papel na estabilidade deste óleo (WILSON et al., 2007; CHOTIMARKORN; SILALAI, 2008; KIM et al., 2001; WARNER; NEFF; ELLER, 2003; HA et al., 2005; RODRIGUES et al., 2005; NYSTRÖM, 2006; BALACHANDRAN et al., 2008).

Os níveis de oxidação dos óleos dependem fundamentalmente das condições de armazenamento, principalmente da temperatura, presença de resíduos de metais, incidência de luz e disponibilidade de oxigênio. Os produtos primários da oxidação dos ácidos graxos são os mono-hidroperóxidos, que reagem posteriormente para formar uma variedade de produtos secundários, incluindo dímeros, polímeros e produtos de degradação voláteis e não voláteis (OLIVEIRA, 2003). Sob condições favoráveis, a oxidação ocorre rapidamente, pela formação de radical livre e subsequente ataque na molécula lipídica (KANAVOURAS; CERT; HERNANDEZ, 2005).

O óleo extraído do farelo de arroz para tornar-se propício ao consumo humano passa por processo de refino, onde o refino físico utiliza vapor seco sob vácuo para remover os ácidos graxos livres, os quais são arrastados por destilação. Este processo é vantajoso para manter fitoquímicos no óleo de arroz, que são perdidos quando utilizado o refino químico.

Este trabalho teve como objetivo determinar o perfil de ácidos graxos em óleos de arroz refinado fisicamente, quando submetidos à temperatura de 100°C.

## MATERIAL E MÉTODOS

O óleo de farelo arroz refinado fisicamente foi cedido pela indústria processadora de óleo de arroz - Helmut Tessmann (Camaquã/RS).

O óleo de arroz foi submetido ao aquecimento em estufa sem circulação de ar na ausência de luz. Para isto, três litros foram colocados separadamente em béquers abertos com capacidade de cinco litros. Os óleos foram previamente aquecidos em fogão até atingir à temperatura da estufa, e após colocados no interior da estufa na temperatura pré-

<sup>1</sup> Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário - Caixa Postal 354, CEP: 96010900 - Pelotas/RS - Brasil. [marianhbruscatto@yahoo.com.br](mailto:marianhbruscatto@yahoo.com.br); [yanessapestana@yahoo.com.br](mailto:yanessapestana@yahoo.com.br);

<sup>2</sup> Graduanda em Química de Alimentos - Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Pelotas - Campus Universitário. [nandaalimentos@gmail.com](mailto:nandaalimentos@gmail.com);

<sup>3</sup> Mestrando em Agronomia - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas - Campus Universitário. [gersonlubke@yahoo.com.br](mailto:gersonlubke@yahoo.com.br);

<sup>4</sup> Professor do Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Pelotas - Campus Universitário. [zambiazzi@gmail.com](mailto:zambiazzi@gmail.com)

determinada. O experimento foi conduzido na temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ .

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e armazenadas em frascos de cor âmbar, que foram congeladas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises.

O período de coleta das amostras foi realizado a cada 48 h até completar 432 h. Após este período as amostras foram coletadas em intervalos de 72 h até completar 576 h e após, foram coletadas a cada 120 h de aquecimento, até atingir 1368 h.

O perfil de ácidos graxos das amostras do óleo de arroz foi determinado segundo metodologia descrita por Zambiasi (1997), com pequenas modificações.

Pesou-se aproximadamente 45 mg de óleo em tubos de ensaio com tampa, dissolveu-se em um mL de éter de petróleo, adicionaram-se 12 mL de 0,5 N HCl em metanol, misturou-se no vortex e colocou-se em aquecimento em estufa a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  por uma hora. Após a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e adicionado 5 mL de isoctano e 6 mL de água destilada, seguida por uma homogeneização vigorosa em vortex. Removeu-se parte da fase superior e transferiu-se para frasco de 1,5 mL. Cerca de 1,5  $\mu\text{L}$  de amostra foi injetado manualmente com seringa (PerkinElmer) de capacidade de 10  $\mu\text{L}$  em cromatógrafo gasoso - CG (Shimadzu GC-14B), equipado com detector FID, utilizando split de 1:50.

Utilizou-se coluna capilar (J & W Scientific) de dimensão 30 m x 0,252 mm, revestida por filme 0,25  $\mu\text{m}$ , com fase líquida DB-225. As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; temperatura do detector de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; gradiente de temperatura do forno: temperatura inicial de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantida por 0,5 min, após passou para  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  com incremento linear de  $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantida por 0,5 min, seguindo a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  com incremento linear com  $1,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantida por 5 min, e finalmente a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  com incremento linear de  $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantida por 6 min, totalizando 58,25 min. Usou-se o nitrogênio como gás de arraste com fluxo de  $1,0\text{ mL.min}^{-1}$ . Os dados adquiridos foram processados com auxílio do software Glass-GC10 (Pestana et al., 2008).

A identificação dos ácidos graxos nas amostras de óleos foi realizada através dos picos identificados por comparação com a mistura de padrões.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se uma pequena variabilidade na proporção relativa do conteúdo de ácidos graxos do óleo de arroz durante o período de exposição ao aquecimento a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , envolvendo principalmente o conteúdo dos ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (tabela 1).

Tabela 1: Proporção relativa dos ácidos graxos majoritários no óleo de arroz refinado fisicamente submetido ao aquecimento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ácidos Graxos	Tempo de Aquecimento				
	0h	240h	432h	1.008h	1.368h
C16:0	21,3	21,9	22,4	22,3	22,7
C18:0	1,6	1,7	1,6	1,1	1,3
C18:1	36,9	38,6	39,4	40,7	40,6
C18:2	31,0	33,6	34,0	31,7	30,0
C18:3	1,8	0,9	0,7	1,1	0,99
*%AG Sat	27,5	26,0	25,3	25,2	24,7
*%AG ins	72,5	74,0	74,7	74,8	75,3

\*AG Sat=Ácido graxo saturado.

\*AG Ins = Ácido graxo insaturado

Observou-se uma tendência de aumento na proporção dos ácidos palmítico (C16:0) e oléico (C18:1), e uma redução do ácido linolênico (C18:3) e do esteárico (C18:0) durante o período de aquecimento a 100 °C. O conteúdo de ácido linoléico (18:2) apresentou um incremento na fase inicial do aquecimento, seguido de um decréscimo na fase final de aquecimento.

Em função destas variações, observou-se que ocorreram pequenas alterações na proporção do total de ácidos graxos saturados e insaturados ao final do período de exposição ao aquecimento. De acordo com Kalucka et al. (2005), estas variações na composição de ácidos graxos ocorrem apenas em etapas mais avançadas da oxidação lipídica.

Ao final do período de aquecimento a 100 °C do óleo refinado fisicamente observou-se que a proporção inicial de ácidos graxos insaturados/saturados foi de 2,64 e a final de 3,05. Com isto observou-se que, embora tenha ocorrido uma variabilidade no conteúdo de alguns ácidos graxos, a proporção relativa dos ácidos graxos insaturados/saturados permaneceu praticamente constante.

## CONCLUSÃO

Ao final de 1368h de aquecimento o óleo de arroz refinado fisicamente apresentou pequenas alterações na proporção do total de ácidos graxos saturados e insaturados, porém a proporção relativa destes permaneceu praticamente constante.

## AGRADECIMENTOS

DCA e DCTA pelos laboratórios e reagentes disponibilizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALACHANDRAN, C.; MAYAMOL, P.N. THOMAS, S.; SUKUMAR, D.; SUNDARESAN, A. An ecofriendly approach to process rice bran for high quality rice bran oil using supercritical carbon dioxide for nutraceutical applications. *Bioresource Technology*, v.99, p.2905 - 2912, 2008.
- CHOTIMARKORN, C. SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage. *Food Research International*, v.16, p.1 - 10, 2008.
- HA, T.Y.; HAN, S.; KIM, S.R.; KIM, I.H.; LEE, H.Y.; KIM, H.K. Bioactive components in rice bran oil improve lipid profiles in rats fed a high-cholesterol diet. *Nutrition Research*, v. 25, p. 597 - 606, 2005.
- KALUCKA, M.N.; KORCZAK, J.; ELMADFA, I.; WAGNER, K.H. Effect of  $\alpha$ - and  $\delta$ -tocopherol on the oxidative stability of a mixed hydrogenated fat under frying conditions. *European Food Research Technology*. v.221, p.291 - 297, 2005.
- KANAVOURAS, A.; CERT, A.; HERNANDEZ,R.J. Oxidation of Olive Oil under Still Air. *Food Sci Tech Int*; v.11, n.3, p.183 - 189, 2005.
- KIM, J.; GODBER, J.; KING, J.; PRIYAWIWATKUL, W. Inhibition of cholesterol autoxidation by the nonsaponifiable fraction in rice bran in an aqueous model system. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v.78, n. 7, p. 685 - 689, 2001.
- NYSTRÖM, L.; ACHRENIUS, T.; LAMPI, A.M.; MOREAU, R.A. PIIRONEN, V. A comparison of the antioxidant properties of steryl ferulates with tocopherol at high temperatures. *Food Chemistry*, v.46, n.2, p.1 - 8, 2006.
- OLIVEIRA, Janaína Tavares Goulart de Sá Belchior de. Melhor dose e dose econômica de TBHQ nos óleos de milho e canola, Piracicaba – SP. 92f. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" Universidade de São Paulo.
- PESTANA, V. R., ZAMBIAZI, Rui Carlos, MENDONÇA, Carla R B, BRUSCATTO, Mariângela Hoffmann, Lerma-Garcia, M.J., RAMIS-RAMOS, G. Quality Changes and Tocopherols and  $\gamma$ -Orizanol Concentrations in Rice Bran Oil During the Refining Process. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.85, p.113 - 119, 2008.
- RODRIGUES, C.E.C.; ONOYAMA, M.M.; MEIRELLES, A.J.A. Optimization of the rice bran oil

deacidification process by liquid-liquid extraction. Journal of food engineering. Brazil, v. 73, n. 4, p. 370 - 378, 2005.

WARNER, K.; NEFF, W. E.; ELLER, F.J. Enhancing quality and oxidative stability of aged fried food with  $\gamma$ -tocopherol. Journal Food Chemistry, v.51, n. 3, p.623 - 627, 2003.

WILSON, T.A.; NICOLOSI, R. J.; WOOLFREY, B.; KRITCHEVSKY, D. Rice bran oil and oryzanol reduce plasma lipid and lipoprotein cholesterol concentrations and aortic cholesterol éster accumulation to a greater extent than ferulic acid in hypercholesterolemic hamsters. Journal of Nutritional Biochemistry, v. 3, n.18, p.105 - 112, 2007.

ZAMBIAZI, R.Z. The role of endogenous lipid components on vegetable oil stability. Manitoba/Canadá, 1997. 304p. Tese (Doutorado em Fisiologia), Food as end Nutritional Sciences Interdepartmental Program, University of Manitoba