



PEDRO MIGUEL ANTUNES RODRIGUES

Licenciado em Biotecnologia

VALORIZAÇÃO DE FARELO DE ARROZ EM CONTEXTO DE BIOREFINARIA

MESTRADO EM BIOENERGIA E TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS

Universidade NOVA de Lisboa

Novembro, 2023

VALORIZAÇÃO DE FARELO DE ARROZ EM CON- TEXTO DE BIOREFINARIA

PEDRO MIGUEL ANTUNES RODRIGUES

Licenciado em Biotecnologia

Orientadora: Doutora Maria Margarida Gonçalves
Professora Associada, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadores: Doutor Pedro Miguel Calado Simões,
Professor Associado, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutora Ana Luísa Fernando
Professora Associada, Universidade NOVA de Lisboa

Arguentes: Doutora Mónica Isabel Carvalheira

Orientadores: Doutora Maria Margarida Gonçalves
Professora Associada, Universidade NOVA de Lisboa
Doutor Pedro Miguel Calado Simões,
Professor Associado, Universidade NOVA de Lisboa

Valorização de Farelo de Arroz em contexto de Biorefinaria

Copyright © Pedro Miguel Rodrigues, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que

Este documento foi criado com o processador de texto Microsoft Word e o template NOVAThesis Word.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais, Laurindo Rodrigues e Casimira Rodrigues pelo apoio que me deram nos últimos cinco anos, possibilitando a concretização desta dissertação de mestrado.

De seguida quero agradecer à minha namorada, Joana Torres por me apoiar no dia-a-dia com todos os receios e incertezas e por me dar a força e a motivação para finalizar este percurso.

Quero agradecer aos meus orientadores, à Professora Margarida Gonçalves e ao Professor Pedro Simões por toda a ajuda e orientação durante este percurso.

Por último quero agradecer aos meus colegas de laboratório, o Andrei, a Catarina, a Yasmim, o Ângelo e a Sofia pelas conversas e pelos momentos partilhados que me ajudaram a crescer como colega e como pessoa.

“A DEUSA DA BOA SORTE FAVORECE OS HOMENS DE AÇÃO.”

- Provérbio babilónico.

RESUMO

O aumento populacional tem originado uma crescente pressão no sistema alimentar e energético. A valorização dos resíduos produzidos nas diferentes atividades humanas torna-se essencial para a preservação de recursos e para o desenvolvimento de uma economia circular.

O farelo de arroz é um subproduto do processamento do arroz. A sua valorização numa abordagem de biorefinaria permite produzir diversos produtos transacionáveis.

Nesta dissertação estudou-se a extração de óleo vegetal e a produção de extratos antioxidantes e hidrolisados ricos em açúcar a partir de farelo de arroz. O resíduo da extração foi caracterizado com vista à sua valorização como componente de reções animais.

A extração de óleo de farelo de arroz foi avaliada por três métodos: Soxhlet, aquecimento a refluxo e maceração, utilizando cinco solventes: éter de petróleo, acetona, etanol, isopropanol e butanol. Os rendimentos mais elevados de óleo vegetal foram obtidos na extração Soxhlet com os solventes acetona (21,9%), isopropanol (18,7%) e butanol (22,5%). Extratos com teores de fenólicos de 3,02% a 3,29% foram obtidos a partir do farelo desengordurado por maceração em acetona e etanol a 70%.

O farelo desengordurado foi extraído com água subcrítica às temperaturas de 120°C, 140°C, 160°C e 190°C. Concluiu-se que o rendimento de extração de açúcares aumenta com a temperatura de extração, obtendo-se o valor máximo de 53% a 190°C. Após a hidrólise com água subcrítica obteve-se um resíduo rico em proteínas. Aproximadamente 70% das proteínas do farelo desengordurado mantêm-se no resíduo de hidrólise.

Palavas chave: Biorefinaria, Farelo de arroz, Solventes hidrofílicos, Óleo de farelo de arroz, Água subcrítica, Açúcares.

ABSTRACT

Population growth has caused increasing pressure on the food and energy system. The valorisation of waste produced in different human activities becomes essential for the preservation of resources and the development of a circular economy.

Rice bran is a by-product of rice processing. Its valorisation in a biorefinery approach allows the production of several tradable products.

This dissertation studied the extraction of vegetable oil and the production of antioxidant extracts and hydrolysates rich in sugar from rice bran. The extraction residue was characterized with a view to its valorisation as a component of animal feed. The extraction of rice bran oil was evaluated by three methods: Soxhlet, reflux heating and maceration, using five solvents: petroleum ether, acetone, ethanol, isopropanol, and butanol. The highest yields of vegetable oil were obtained in Soxhlet extraction with acetone (21.9%), isopropanol (18.7%) and butanol (22.5%). Extracts with phenolic contents of 3.02% to 3.29% were obtained from defatted bran by maceration in 70% acetone and 70% ethanol.

The defatted bran was extracted with subcritical water at temperatures of 120°C, 140°C, 160°C and 190°C. It was concluded that sugar extraction yield increases with the extraction temperature, obtaining a maximum value of 53% at 190°C. After hydrolysis with subcritical water, a residue rich in proteins was obtained. Approximately 70% of the proteins in the defatted bran remain in the hydrolysis residue.

Keywords: Biorefinery, Rice bran, Hydrophilic solvents, Rice bran oil, Subcritical water, Sugars.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Crescimento Populacional – Necessidades energéticas e alimentares	1
1.1.1	Desenvolvimento sustentável.....	1
1.2	Biorefinaria de farelo de arroz.....	16
1.2.1	Farelo de arroz como matéria-prima.....	18
1.2.2	Bioprodutos de biorefinaria de farelo de arroz.....	24
1.3	Objetivos e estruturação da dissertação	29
2	MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1	Caracterização da matéria-prima.....	31
2.1.1	Análise elementar	31
2.1.2	Humidade	32
2.1.3	Cinzas.....	33
2.1.4	Composição mineral por ICP-MS.....	33
2.1.5	Gordura Total	34
2.1.6	Açúcares Totais.....	35
2.1.7	Proteína Total	36
2.1.8	Fenólicos totais.....	36
2.2	Métodos de Extração de óleo de farelo	37
2.2.1	Solventes	37
2.2.2	Maceração	37

2.2.3	Soxhlet.....	38
2.2.4	Aquecimento a refluxo.....	39
2.3	Caracterização do óleo obtido.....	40
2.3.1	Derivatização do óleo de Farelo de arroz.....	40
2.4	Caracterização do Farelo desengordurado	41
2.4.1	Extração de compostos Fenólicos	41
2.5	Hidrólise do farelo desengordurado	42
2.5.1	Hidrólise com água subcrítica.....	42
2.5.2	Caracterização dos produtos obtidos	43
3	DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	47
3.1	Caracterização da matéria-prima.....	47
3.2	Extração do Óleo de farelo de arroz.....	49
3.2.1	Maceração	52
3.2.2	Extração Soxhlet	56
3.2.3	Extração por aquecimento a refluxo.....	59
3.2.4	Comparação dos métodos de extração	61
3.2.1	Caracterização do óleo extraído.....	63
3.3	Caracterização de produtos obtidos.....	66
3.3.1	Caracterização do Farelo desengordurado	67
3.4	Hidrólise do farelo de arroz desengordurado com água subcrítica.....	71
3.4.1	Extração de açúcares	71
3.4.2	Extração de proteínas.....	75
3.4.3	Extração de compostos fenólicos	77
3.4.4	Composição mineral dos extratos	79
3.4.5	Balanço material	80
4	CONCLUSÃO	83
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

6 ANEXOS.....	95
---------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Perspetivas de evolução da população mundial até 2100. Fonte: (United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2022).....	2
Figura 1.2 - Diferentes cenários propostos por Vollset et al. (2020), Unites nations department for economic and social affairs (2022) e European Commission, Joint Research Centre, (2018)4	
Figura 1.3 - Perspetivas de crescimento populacional por região do globo até 2100. Fonte: Adaptado de Population by world region, (2023)	5
Figura 1.4 - Emissões globais de CO ₂ por origem. Fonte: Adaptado de Global CO ₂ emissions from fossil fuels and land use change, (2023)	7
Figura 1.5 - Mapa de distribuição do índice global de fome. Fonte: Índice global da fome 2021, (2022)	12
Figura 1.6 - Distribuição geográfica da produção mundial de arroz Fonte: Principais países produtores de cereais. (2023)	15
Figura 1.7 - Representação das camadas presentes na constituição do bago de arroz.....	18
Figura 1.8 - Molécula de celulose	20
Figura 1.9 - Estrutura química dos principais constituintes do γ -orizanol do óleo de farelo de arroz. Fonte: (Lerma-García et al. 2009).....	23
Figura 2.1 - Matéria-prima Farelo de arroz bruto	31
Figura 2.2 - Ilustração da montagem de sistema de extração soxhlet utilizado	34
Figura 2.3 - Extração de óleo por maceração	38
Figura 2.4 - Conjunto de extração soxhlet.....	39
Figura 2.5 - Conjunto de montagem extração por aquecimento e refluxo	40
Figura 2.6 - Reator de hidrólise com água subcrítica	42
Figura 3.1 - Gráfico representativo do rendimento obtido para cada solvente utilizado.	54

Figura 3.2 - Óleos obtidos por maceração com os diferentes solventes. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos.	55
Figura 3.3 - Resíduos obtidos após a evaporação do solvente para recuperação de óleo em rotavapor. A e A1) Precipitados obtidos após a evaporação do Isopropanol B) Precipitado obtido na evaporação do Butanol C) Precipitado obtido na evaporação do Etanol.....	58
Figura 3.4 - Registo visual dos óleos obtidos por extração soxhlet. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos	59
Figura 3.5 - Registo visual dos óleos obtidos por extração soxhlet. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos.	61
Figura 3.6 - Comparação de rendimentos de métodos de extração	62
Figura 3.7 - Perfil de ácidos gordos obtidos pela caracterização do óleo farelo de arroz em GC-FID	66
Figura 3.8 - DTG do farelo de arroz desengordurado por maceração com éter de petróleo...	69
Figura 3.9 - Extratos obtidos da hidrólise com água subcrítica. A) 120 °C B) 140 °C C) 160 °C D) 190 °C	72
Figura 3.10 - Massa de proteína restante no resíduo de hidrólise e taxa de extração de proteína no hidrolisado.....	76
Figura 3.11 - Representação gráfica da extração de compostos fenólicos.....	77
Figura 3.12 - Massas de compostos minerais obtidas para o hidrolisado e para o resíduo a diferentes temperaturas.....	80
Figura 3.13 - Agregação de partículas no agitador do reator de hidrólise com água subcrítica	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Matérias-primas para a produção de biocombustíveis avançados 2ª geração.....	10
Tabela 1.2 - Tabela nutricional da composição média de farelo de arroz estabilizado por 100g de farelo. Fonte: Adaptado de Bhosale & Vijayalakshmi, (2015)	19
Tabela 1.3 - Principais ácidos gordos constituintes do óleo de farelo de arroz	22
Tabela 1.4 - Composição fitoquímica do óleo de farelo de arroz. Fonte: Adaptado de Narasinga, B.S. & Rao (2012).....	22
Tabela 1.5 - Principais estudos de extração de óleo de farelo de arroz por sistemas de extração sólido-líquido	26
Tabela 2.1 - Solventes utilizados na extração de óleo de farelo de arroz	37
Tabela 2.2 - Condições de hidrólise na gama de temperatura utilizada.....	43
Tabela 3.1 - Composição do farelo bruto	47
Tabela 3.2 - Composição mineral maioritária do farelo de arroz bruto	48
Tabela 3.3 - Comparação de rendimentos médio obtidos por amostra ¹	50
Tabela 3.4 - Análise de variância para a comparação dos diferentes métodos de extração.....	51
Tabela 3.5 - Rendimento médio de extração de óleo por solvente para todos os métodos de extração ¹	51
Tabela 3.6 - Rendimentos globais de maceração para cada solvente utilizado.....	52
Tabela 3.7 - Rendimentos de extração Soxhlet para cada solvente utilizado. Os dados abaixo referem-se ao rendimento global de óleo bruto.	56
Tabela 3.8 - Rendimentos de extração por aquecimento a refluxo para cada solvente utilizado. Os dados abaixo referem-se ao rendimento global de óleo bruto.	60
Tabela 3.9 - Composição de ácidos gordos de todas as extrações de óleo de farelo de arroz com os diferentes solventes.....	65

Tabela 3.10 - Composição do farelo de arroz desengordurado obtido por maceração com solventes.....	67
Tabela 3.11 - Análise elementar dos diferentes farelos desengordurados em comparação com o farelo de arroz bruto	68
Tabela 3.12 - Composição mineral maioritária do farelo de arroz bruto e farelo desengordurado por maceração com éter de petróleo	69
Tabela 3.13 - Teores de extração de fenólicos do farelo desengordurado.....	70
Tabela 3.14 - Teores de açúcares nos extratos de hidrólise e no farelo desengordurado.....	72
Tabela 3.15 - Rendimentos de extração de açúcares no hidrolisado	74
Tabela 3.16 - Concentração de açúcares presentes nos hidrolisados avaliados por HPLC	75
Tabela 3.17 - Atividade antioxidante pela avaliação da concentração de trolox equivalente no hidrolisado	78
Tabela 3.18 - Teor de cinzas no resíduo obtido de hidrólise	79
Tabela 3.19 - Massa de componente mineral obtida pela hidrólise com água subcrítica	79
Tabela 3.20 - Balanço mássico global do ensaio de hidrólise com água subcrítica a 140 °C...	81
Tabela 3.21 - Balanços mássicos por componente relativos ao ensaio de hidrólise a 140 °C..	82

SIGLAS

ONU	Organização das Nações Unidas.
UE	União Europeia.
JRC	Joint research center - Centro comum de investigação da União Europeia
IPCC	Painel intergovernamental para as alterações climáticas
FAO	Food and Agriculture Organization Of United Nations

INTRODUÇÃO

1.1 Crescimento Populacional – Necessidades energéticas e alimentares

1.1.1 Desenvolvimento sustentável

O crescimento populacional durante o último século, trouxe consigo um elevado desenvolvimento tecnológico, social e económico. Em 2022, o planeta atingiu o máximo de população até então registado, 8 mil milhões de habitantes em todo o mundo. Contudo, esse valor ainda se encontra bastante distante do valor estimado por Vollset et al. (2020) que conduziu um estudo complexo sobre o desenvolvimento da população até ao final do século.

Este estudo teve como foco compreender como a população mundial se irá desenvolver até 2100 criando diversos cenários, tendo por base fatores como a taxa de natalidade e mortalidade e emigrações.

Segundo Vollset et al. (2020), analisando os diversos cenários previstos para a mortalidade, fertilidade e migração, este concluiu que em 2064 a população mundial irá atingir o seu pico com um número total de habitantes estimado em 9,73 mil milhões de habitantes. Nas décadas seguintes, a previsão será para a diminuição do crescimento populacional, atingindo em 2100 os 8,8 mil milhões de habitantes.

Outro estudo conduzido pela Organização das Nações Unidas (ONU), e divulgado no relatório de "Perspectivas da População Mundial 2022", apresenta um cenário onde existirá um maior crescimento populacional. Neste relatório, os principais indicadores avaliados são a taxa de

natalidade e mortalidade sendo propostos diversos cenários (United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2022).

Analisando cada um destes cenários e colocando numa perspetiva onde não existirá um aumento exagerado das taxas de fertilidade, e também não existirá um decréscimo acentuado, os dados presentes no relatório estimam que em 2100 existam no mundo um total aproximado de 10 mil milhões de habitantes, contudo esse valor pode variar entre os 6,5 mil milhões e os 14 mil milhões como é possível verificar pela Figura 1.1.

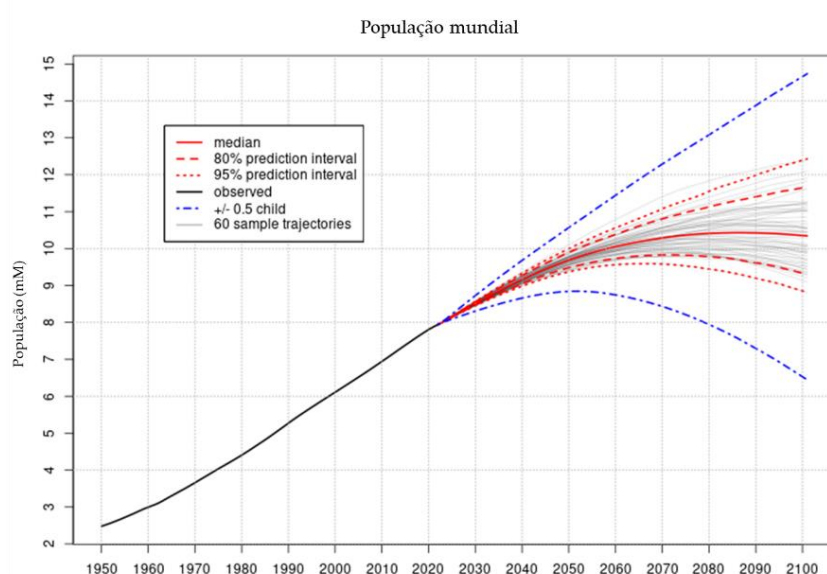


Figura 1.1 - Perspetivas de evolução da população mundial até 2100. Fonte: (United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2022)

A União Europeia (UE) através do centro comum de investigação (JRC) da Comissão Europeia também desenvolveu estudos de projeção a longo prazo de crescimento populacional.

No último estudo publicado por este organismo, intitulado "Demographic and human scenarios for the 21st century" foram criados diversos cenários tendo por base SSPS (Shared Socio-economic pathways) que refletem tendências futuras alternativas baseando-se nos desafios socioeconómicos para a mitigação e alteração climáticas e que estão presentes no Painel intergovernamental sobre as alterações climáticas (IPCC) (European Commission, Joint Research Centre, 2018.; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022).

Ao contrário dos estudos anteriormente efetuados, o cenário proposto recorrendo aos SSPs tem em conta não só as variáveis género, idade e educação, mas também variáveis que até então não eram aplicadas, como dados energéticos e variáveis económicos.

Neste estudo são apresentados cinco cenários desenvolvimento global, dos quais apenas três são analisados e designados de SSP1, SSP2 e SSP3.

Cada um deles representa uma condição de desenvolvimento demográfico global. O cenário SSP1 cujo nome é "Sustainability/Rapid Social Development", apresenta um cenário de desenvolvimento rápido e sustentável na educação e na saúde, um aumento das taxas de natalidade e diminuição da taxa de mortalidade representando um crescimento e fortalecimento do bem-estar humano.

O cenário SSP2, "Continuation/Medium Population Scenario" assume uma perspectiva de crescimento moderado baseado na continuação do tipo de desenvolvimento das últimas décadas. Está assente no progresso através do alcançar dos objetivos de desenvolvimento global através da redução da dependência e intensidade energética de combustíveis fósseis. Ao contrário do SSP1 neste cenário existirão países com um desenvolvimento mais acelerado enquanto outros ficarão para trás. Este modelo está associado a taxas de fertilidade, mortalidade e educação com crescimento médio.

O último cenário analisado neste estudo SSP3, "Fragmentation/Stalled Social Development" apresenta um cenário onde o mundo estará dividido por regiões onde por um lado existirá pobreza extrema e por outro lado existirá riqueza moderada.

A ênfase deste cenário é a segurança internacional em prol do desenvolvimento internacional estando assim associado a altas taxas de natalidade e mortalidade e baixa qualidade de serviços de escolares e saúde (European Commission, Joint Research Centre, 2018.; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022).

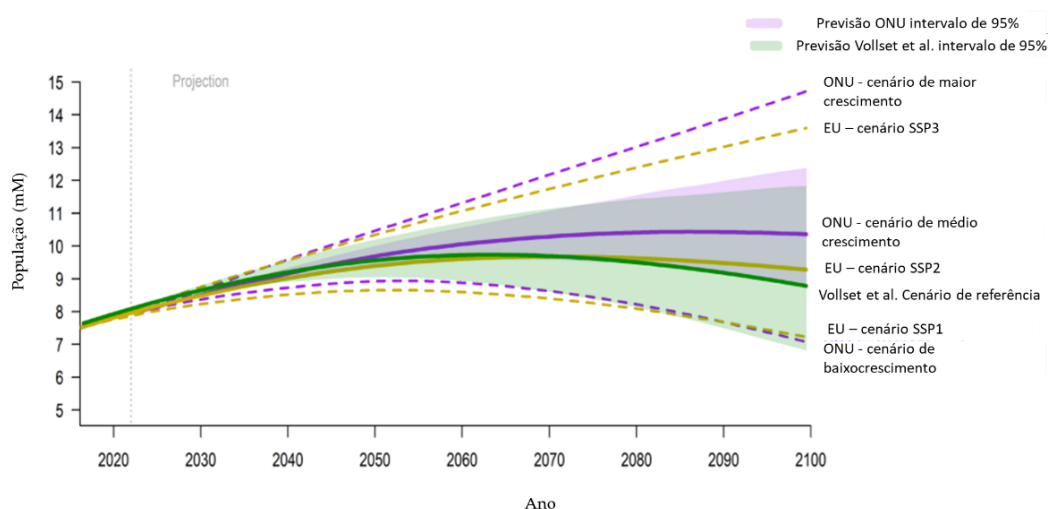


Figura 1.2 - Diferentes cenários propostos por Vollset et al. (2020), Unites nations department for economic and social affairs (2022) e European Commission, Joint Research Centre, (2018)

Fonte: Adaptado de United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2023)

De uma forma geral, todas as projeções indicam um crescimento da população global nas próximas décadas como é possível verificar pela Figura 1.2. Nos intervalos de projeção dos diferentes estudos, o menor valor apresentado são 7 mil milhões de habitantes em 2100, contudo esse valor registou um pico de população de aproximadamente 9 mil milhões de habitantes em 2064 (Vollset et al. 2020). Por outro lado, uma perspetiva mais otimista representando um cenário com elevados investimentos em saúde e educação, e um desenvolvimento internacional sustentável atingindo os diferentes objetivos globais aponta para um crescente da população global até 2100, estando neste ano em aproximadamente 13 mil milhões de habitantes (European Commission, Joint Research Centre, 2018; United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2023).

Contudo é importante perceber que em qualquer dos cenários apresentados o aumento populacional será liderado por países que se encontram em desenvolvimento, como é o caso de países do continente asiático, a China, a Índia ou a Indonésia e ainda países do continente africano como a República Democrática do Congo, o Níger, o Egito e a Etiópia.

Por outro lado, os países atualmente considerados desenvolvidos irão sofrer uma queda na sua natalidade originando um envelhecimento da sua população Figura 1.3.

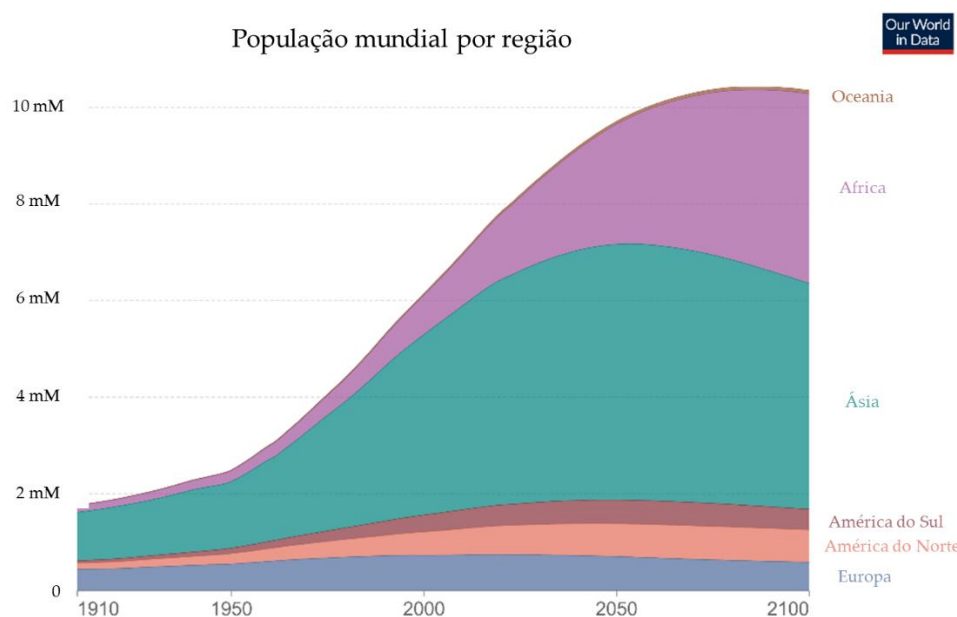


Figura 1.3 - Perspectivas de crescimento populacional por região do globo até 2100. Fonte: Adaptado de Population by world region, (2023)

O crescimento da população nos países em desenvolvimento e a estagnação nos países desenvolvidos demonstram as diferentes etapas do desenvolvimento social e económico de cada região e são afetados por diversos fatores socioeconómicos.

De um ponto de vista pessoal, parece-me que a projeção mais realista será a que apresentar uma evolução do crescimento populacional mediano, onde existirão investimentos em saúde e educação, onde o rácio entre o número de nascimentos e o número de mortes será superior a um, mas também onde terá de existir um papel fundamental dos diversos governos mundiais para que se façam cumprir as metas traçadas nos objetivos de desenvolvimento sustentável e os objetivos climáticos definidos em 2015 pela ONU na agenda de desenvolvimento sustentável para 2030.

Neste documento estão presentes os principais objetivos de desenvolvimento sustentável, social, económico e ambiental (United Nations, 2015a).

A lista é constituída por 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) que são a visão comum para a Humanidade. O crescimento populacional e o desenvolvimento das sociedades têm de estar em concordância com esses objetivos da qual destaco os:

"Objetivo 1: Erradicar a pobreza em todas as suas formas, em todos os lugares.

"Objetivo 3: Garantir o acesso à saúde de qualidade e promover o bem-estar para todos, em todas as idades."

"Objetivo 4: Garantir o acesso à educação inclusiva, de qualidade e equitativa, e promover oportunidades de aprendizagem ao longo da vida para todos."

1.1.1.1 Desenvolvimento energético sustentável

A relação entre a atividade humana e as alterações climáticas está provada há muito tempo. É difícil prever qual será o impacto ambiental que o crescimento populacional terá no futuro, pois tudo dependerá da quantidade de pessoas que existirão, mas já estamos a enfrentar o impacto das atividades que desenvolvemos no passado.

Durante o último século, toda a nossa sociedade se desenvolveu tendo por base a energia fóssil.

Toda a economia como a conhecemos consome energia, seja na forma de eletricidade ou na forma de combustíveis líquidos. A utilização de energia está intrínseca na nossa sociedade, e é proporcional ao seu desenvolvimento.

Historicamente os países desenvolvidos representavam economias com elevadas emissões de CO₂. No Protocolo de Quioto, assinado em 1997 no seguimento da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática, estabeleceu-se um limite obrigatório de emissões de gases com efeito estufa para os países considerados desenvolvidos e economias em transição. Nos últimos anos, temos assistido a um aumento das emissões de gases com efeito estufa por parte dos países que se encontravam em desenvolvimento graças ao desenvolvimento industrial e agrícola desses países (United Nations Framework Convention on Climate Change, 1997).

Os objetivos estabelecidos no Acordo de Copenhaga e no Acordo de Paris definiam objetivos comuns de limitação do aquecimento global em 1,5 °C ou a limitação do aquecimento em 2 °C (United Nations, 2015b; (United Nations Framework Convention on Climate Change, 2009). O relatório sobre o aquecimento global divulgado pelo IPCC em 2018, afirmava que as atividades humanas tinham causado até aquele ano um aumento de cerca de 1,0 °C de aquecimento acima dos níveis pré-industriais, e que iríamos atingir o 1.5 °C de aquecimento global entre 2030 e 2052, caso continuasse a aumentar ao ritmo que estava (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022).

No mais recente relatório, divulgado em 2022, a estimativa será atingir o aumento de 1,5 °C a curto prazo, 2021-2040, uma diminuição de 15 anos em relação ao prazo estimado de 2018, o que indica que não só mantivemos o ritmo de emissões de gases com efeito estufa como aumentámos (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018). Na Figura 1.4 está representada a evolução das emissões globais nas últimas décadas, mostrando que tem existido um aumento exponencial destas emissões.

O aumento do aquecimento global causa um aumento do perigo climático, existindo um crescimento dos eventos climáticos severos e com maior periodicidade.

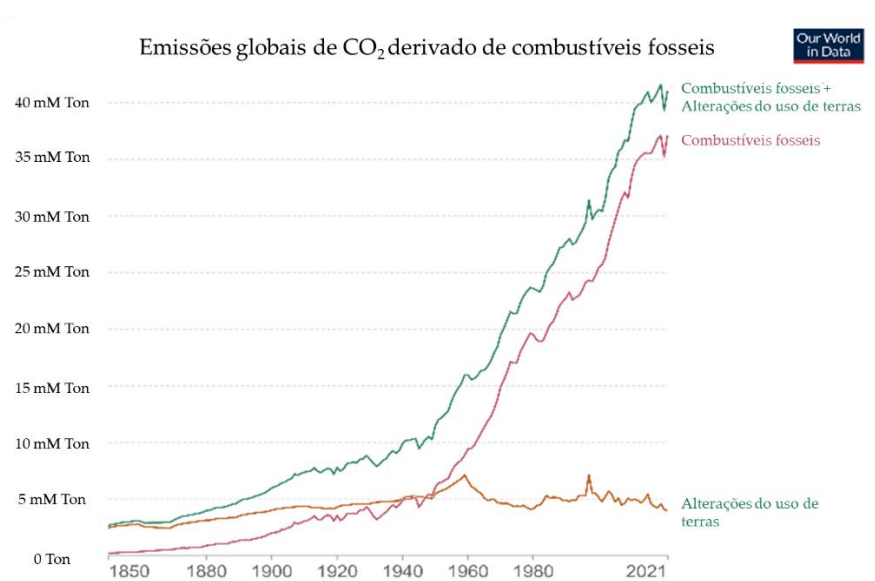


Figura 1.4 - Emissões globais de CO₂ por origem. Fonte: Adaptado de Global CO₂ emissions from fossil fuels and land use change, (2023)

No mesmo relatório do IPCC de 2022, são feitas análises a riscos de médio a longo prazo. Segundo este estudo, após 2040 e dependendo do nível de aquecimento global que se irá atingir, as alterações climáticas vão ser responsáveis por elevadas alterações causando grandes riscos nos ecossistemas naturais e nos sistemas humanos.

A magnitude destes impactos e os riscos para a sociedade dependerão das ações de mitigação e de adaptação que os diferentes governos irão implementar como medida para uma diminuição dos impactos, sabendo que já é tarde demais para evitar que todas estas mudanças ocorram (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2022).

Objetivos de desenvolvimento sustentável da ONU.

"Objetivo 13: Adotar medidas urgentes para combater as alterações climáticas e os seus impactos"

A substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis de baixo carbono é uma das principais medidas que devem ser aplicadas a curto prazo e que terão maior impacto na redução das emissões de CO₂ na atmosfera.

Atualmente existe um enorme investimento em energias renováveis, como a eólica e a solar. A mudança de visão e o apoio dos governos ao investimento privado e público é fundamental para que estas tecnologias consigam proliferar e serem parte da contribuição para a redução das emissões. Porém, existem diversos setores económicos e industriais, onde a alteração para energias renováveis não compete com os atuais combustíveis fósseis em termos económicos e de eficiência, ou mesmo setores onde esse tipo de tecnologia ainda não se encontra num estado de maturação em que seja possível aplicá-la.

Os biocombustíveis apresentam-se então, como a principal alternativa aos combustíveis fósseis sendo estes considerados uma energia renovável. Setores como o transporte marítimo, aviação, siderurgias entre outras, são setores fundamentais para o funcionamento da sociedade e em que não existem alternativas que apresentem a mesma eficácia que os combustíveis fósseis ou os biocombustíveis.

Objetivo 7: Energias renováveis e acessíveis.

"Até 2030, reforçar a cooperação internacional para facilitar o acesso à investigação e tecnologias de energia limpa, incluindo energias renováveis, eficiência energética e tecnologias de combustíveis fósseis avançadas e mais limpas, e promover o investimento em infraestrutura de energia e em tecnologias de energia limpa."

A União Europeia tem sido um dos pioneiros globais na aplicação de medidas efetivas de transição energética. Ao nível dos biocombustíveis a UE implementou em 2003 a Diretiva 2003/30/CE. Esta diretiva trazia uma abordagem de promoção da utilização de biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis no setor dos transportes, incentivando os diferentes

países a estabelecer cotas de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis comercializados.

Em 2009, a diretiva anterior foi repostada pela Diretiva 2009/28/CE também conhecida como RED I. A implementação desta diretiva é particularmente interessante, uma vez que a partir deste momento os objetivos de transição energética deixaram de ser voluntários, tendo cada país de estabelecer uma meta vinculativa para a incorporação de energias renováveis no seu *mix* energético até 2020. Os biocombustíveis adotaram a designação de biocombustíveis de 1ª geração uma vez que são produzidos a partir de culturas agrícolas que se apresentavam como potenciais matérias-primas para a produção de biocombustíveis. No caso do milho, e da cana-de-açúcar, a sua elevada concentração em amido e açúcares respetivamente permitiam a obtenção de bioetanol. No caso do óleo de palma, o elevado teor de óleo permitia a obtenção de biodiesel.

Com a utilização de culturas alimentares para a produção de biocombustíveis surge um problema de competição entre ambas. À época, o destino da produção de culturas alimentares estava a ser os biocombustíveis ao invés de ser a alimentação. Esta alteração no destino final dado às matérias-primas estava a causar problemas socioeconómicos em todo o mundo sendo o principal o aumento do preço dos alimentos (Almeida, C. 2007).

Por outro lado, a alteração do uso de terras que anteriormente estavam destinadas a usos agrícolas ou florestas e que passaram a ser utilizadas como áreas para produção de matéria-prima para biocombustíveis ao invés de alimentos constituiu também um grande problema social e ambiental. Surge então em 2015, a diretiva 2015/1513/UE que estabeleceu critérios de sustentabilidade na produção e uso das terras para biocombustíveis. Com a aplicação desta diretiva, a união europeia teve como principal objetivo garantir que a produção de biocombustíveis fosse feita de forma sustentável.

Mais recentemente, em 2018 foi implementada a RED II que ainda se encontra em aplicação atualmente. Nesta diretiva foram estabelecidas novas metas vinculativas para os diferentes estados-membros que consistem em alcançar pelo menos um consumo bruto final conjunto até 2030 de 32% de energias renováveis e ainda metas individuais com base no seu potencial de aplicação das diferentes medidas. Esta diretiva aborda ainda questões como a utilização de energias renováveis para aquecimento e refrigeração de habitações e edifícios e a implementação da produção de energias renováveis *in situ* por cada cidadão.

Ao nível dos biocombustíveis, foi utilizada pela primeira vez o conceito biocombustíveis avançados que representa a diferença entre os combustíveis de 1ª geração e os de 2ª geração.

Foi evidente a mudança de paradigma. O objetivo será continuar com o uso de biocombustíveis com base nas tecnologias que já se encontram maduras (biocombustíveis de 1ª geração) mas incentivar o desenvolvimento tecnológico para a produção de biocombustíveis de 2ª geração provenientes de matérias não alimentares ou resíduos, reduzindo o desperdício e contribuindo para um menor impacto ambiental, como é possível verificar no Anexo IX da Diretiva de 2018 (Tabela 1) que descreve algumas das principais matérias-primas que devem ser utilizadas na produção de biocombustíveis de 2ª geração.

Tabela 1.1 - Matérias-primas para a produção de biocombustíveis avançados 2ª geração.

Parte A - Matérias-primas para a produção de biogás para transporte e biocombustíveis avançados

Algas, cultivadas em terra ou em fotobiorreatores
Fração de biomassa de resíduos urbanos mistos, mas não resíduos domésticos sujeitos a metas de reciclagem
Fração de biomassa de resíduos industriais não apropriada para uso na cadeia alimentar humana ou animal
Estrume de animal e lamas de depuração
Efluentes da produção de óleo de palma e cachos de frutos de palma vazios
Bagaço de uvas e borras de vinho
Fração de biomassa de resíduos provenientes da silvicultura e de indústria conexas
Outros materiais celulósicos não alimentares

O principal problema da implementação dos biocombustíveis é o seu custo de produção quando comparado aos atuais combustíveis fósseis. Tal como referi, toda a economia global no último século desenvolveu-se com base nos combustíveis fósseis, sendo esta uma tecnologia que está num estado de maturação bastante avançado. A produção destes biocombustíveis através de tecnologias de produção avançada necessita de incentivos fiscais para uma implementação eficaz.

Os últimos acontecimentos globais, desde a pandemia de Covid-19 e a guerra na Ucrânia, criaram um conjunto de desafios aos diferentes países. A obtenção da independência energética tornou-se um objetivo fundamental para os diferentes países.

Até aqui, algumas das maiores economias do mundo estavam completamente dependentes de fontes de energia externa, como o caso da Alemanha com o gás natural proveniente da Rússia. Esta limitação da circulação de energia ligada a questões geopolíticas, fazendo aumentar os preços dos combustíveis a nível mundial, trouxe à tona inúmeras questões energéticas e no caso europeu uma forte precessão dos biocombustíveis como parte da solução para atingir a independência energética.

Os biocombustíveis são assim parte de uma solução para os diversos problemas climáticos e energéticos. É necessário que os governos mundiais unam esforços para que os objetivos sejam atingidos. A maioria das ações têm sido tomadas de uma forma tardia. O aquecimento global devido às fortes emissões de CO₂ está presente há décadas, são necessárias medidas efetivas para travar estas alterações, que segundo as projeções apresentadas, serão catastróficas.

1.1.1.2 Desenvolvimento alimentar sustentável

Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization Of United Nations), e seguindo as previsões de aumento populacional prevê-se que o mundo terá de aumentar a sua produção mundial de alimentos em cerca de 70% até 2050. O mesmo mundo que, estima-se, em 2022 tenha desperdiçado aproximadamente 14% dos alimentos produzidos entre a colheita o processamento e o armazenamento e ainda 17% entre a distribuição e consumo, onde aproximadamente 30% de todos os alimentos produzidos no mundo são desperdiçados e 815 milhões de pessoas passam fome (Dia Internacional de Conscientização sobre Perda e Desperdício de Alimentos 2022, 2022; Peralta, H. C. 2021).

O desperdício alimentar levanta questões ambientais, económicas, sociais e éticas. A Declaração Universal dos Direitos Humanos, adotada em 1974 refere que *"Cada homem, mulher e criança tem o direito inalienável de estar livre da fome e má nutrição a fim de desenvolver em pleno e de manter as suas faculdades físicas e 4 mentais"*, o que na prática não é o que está a acontecer no mundo (United Nations General Assembly, 1974, p. 3.4).

O mesmo se reflete na Agenda de 2030, onde as principais metas deste acordo referem objetivos ambiciosos dos quais passo a citar o primeiro e o segundo objetivo:

"Até 2030, acabar com a fome e garantir o acesso de todas as pessoas, em particular os mais pobres e pessoas em situações vulnerável, incluindo crianças, a uma alimentação de qualidade, nutritiva e suficiente durante todo o ano"

"Até 2030, acabar com todas as formas de desnutrição, incluindo atingir, até 2025, as metas acordadas internacionalmente sobre nanismo e caquexia em crianças menores de cinco anos, e atender às necessidades nutricionais dos adolescentes, mulheres grávidas e lactantes e pessoas idosas"

Relativamente a estes objetivos apresentados na agenda de 2030 como metas para erradicar a fome até 2030, têm sido desenvolvidos alguns esforços, mas que não têm sido de todo suficientes, uma vez que ano após ano a fome e a subnutrição têm aumentado na Ásia e em África. (United Nations, 2015a)

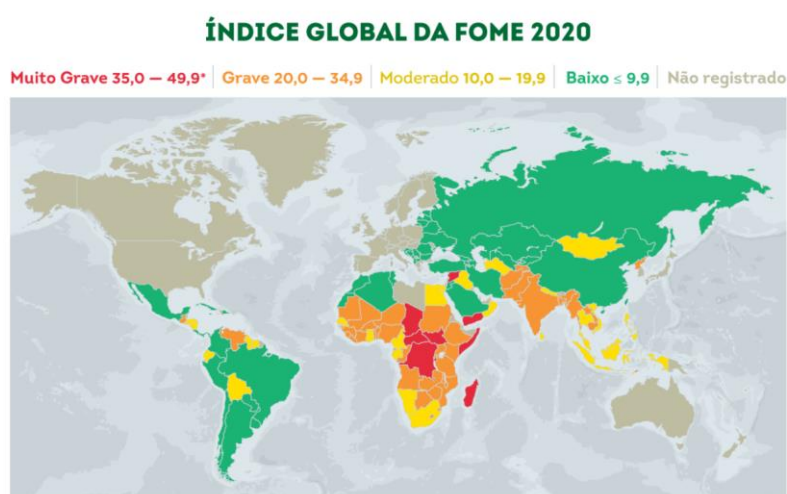


Figura 1.5 - Mapa de distribuição do índice global de fome. Fonte: Índice global da fome 2021, (2022)

O índice global da fome (Figura 1.5) é um retrato das desigualdades entre regiões e países. Enquanto nos países em desenvolvimento as populações deparam-se com situações de fome grave a muito grave, nos países desenvolvidos as sociedades deparam-se com um aumento dos problemas de obesidade e doenças cardiovasculares (Von Grebmer et al. 2021; Crop life brasil 2020).

Uma das principais causas para o incumprimento destas metas deve-se aos diversos conflitos que têm decorrido nos últimos anos nestas regiões, causando um aumento do número de

refugiados e retirando a estabilidade a estes territórios. Outra das razões para o retrocesso nos esforços para alcançar o segundo objetivo são as alterações climáticas, uma vez que os diversos fenómenos climáticos extremos responsáveis pelo aumento da seca e das inundações tem sido um dos principais responsáveis pela incapacidade de produção de alimentos e inacessibilidade dos mesmos às diferentes populações (FAO, IFAD, UNICEF, WFP e WHO, 2022; Krupenski, 2018, p. 8-9).

Existe então a necessidade de se implementar sistemas que permitam o desenvolvimento alimentar sustentável. Contudo, não será possível atingir este objetivo sem que a fome, a desnutrição e a insegurança alimentar sejam erradicadas e se garanta o acesso de todas as pessoas a uma alimentação de qualidade e nutritiva, uma vez que estes fatores comprometem o desenvolvimento humano e das sociedades, bem como o desenvolvimento e crescimento económicos dos países (Magalhães Ferreira. P, 2018).

Segundo o livro da autoria de Magalhães Ferreira. P (2018), até 2050 será necessário um investimento de mais de 2 mil milhões de dólares no setor da energia, agricultura e segurança alimentar para que seja possível uma transição do sistema alimentar global de forma a atingir um desenvolvimento sustentável.

É preocupante perceber as desigualdades que enfrentamos hoje no mundo. Os governos propõem-se à concretização de metas para atingir objetivos de desenvolvimento sustentável coletivo, e passados alguns anos os investimentos não foram concretizados.

Estamos a enfrentar atualmente os maiores efeitos das alterações climáticas. O setor agrícola convencional, caracterizado por monoculturas, aplicação de elevadas quantidades de produtos inseticidas e fertilizantes, representa um impacto ambiental de aproximadamente 25% das emissões mundiais de gases com efeito de estufa, e ainda contribui para a poluição dos aquíferos, desflorestação e perda de biodiversidade (Magalhães Ferreira. P, 2018).

Urge então a necessidade de implementar novos sistemas de agricultura sustentável que permitam a produção das diversas culturas utilizando menos recursos como água, combustíveis e fertilizantes que consigam resistir a novas pragas e a fenómenos climáticos. A contribuição positiva para a diminuição destes problemas será alcançada através de sistemas baseados em: agricultura biológica que não utiliza pesticidas e adubos químicos, sistemas de hidroponia que através da utilização eficiente de água e nutrientes promovem a sustentabilidade agrícola ou sistemas integrados que consistem na produção agrícola combinada com a criação de animais, compostagem e produção de energia renovável. Qualquer uma destas abordagens é um desafio que permite alcançar maiores produtividades rentabilizando espaço e recursos naturais.

Sendo então urgente a implementação de sistemas de agricultura sustentável, esta aplicação deve ser efetuada em culturas que apresentem um impacto elevado na economia e no desenvolvimento base das sociedades, sendo um exemplo destas culturas os cereais (FAO - News Article: Maize, rice, wheat farming must become more sustainable, 2014).

Os cereais são a base da alimentação global e estão presentes na alimentação humana e animal. A nível mundial, as principais culturas de cereais são o milho com 36,3%, o trigo com 26,3%, o arroz 16,9% e a soja com 12,2%. A importância dos cereais na alimentação humana deve-se à sua ampla variedade de aplicações que se entendem desde a produção de farinhas utilizadas no fabrico de pão, massa, farinhas e bolachas e ainda pela sua importância nutricional, uma vez que constituem a principal fonte de fibra e hidratos de carbono nas dietas humanas (Olugbire et al. 2021; principais países produtores de cereais, 2023).

De acordo com as previsões da FAO em 2022/23 espera-se que sejam produzidos no mundo aproximadamente 2,7 mil milhões de toneladas de cereais (FAO Cereal Supply and Demand Brief 2023).

1.1.1.2.1 O caso do Arroz

O arroz é uma das 5 culturas que apresenta maior impacto na sociedade global. Este é uma das bases da alimentação e, por esse motivo, um dos alimentos mais consumidos no mundo pela maioria da população, destacando-se os países em desenvolvimento. O cultivo agrícola de arroz (orizicultura), ocupa atualmente 9% de toda a área cultivável do planeta (164 milhões de hectares) e a sua produção está centrada em países da Ásia Oriental como a China, a Índia e a Indonésia que produzem anualmente 743 Megatoneladas de arroz como é possível verificar pela Figura 1.6 (Muhammad S et al. 2015).

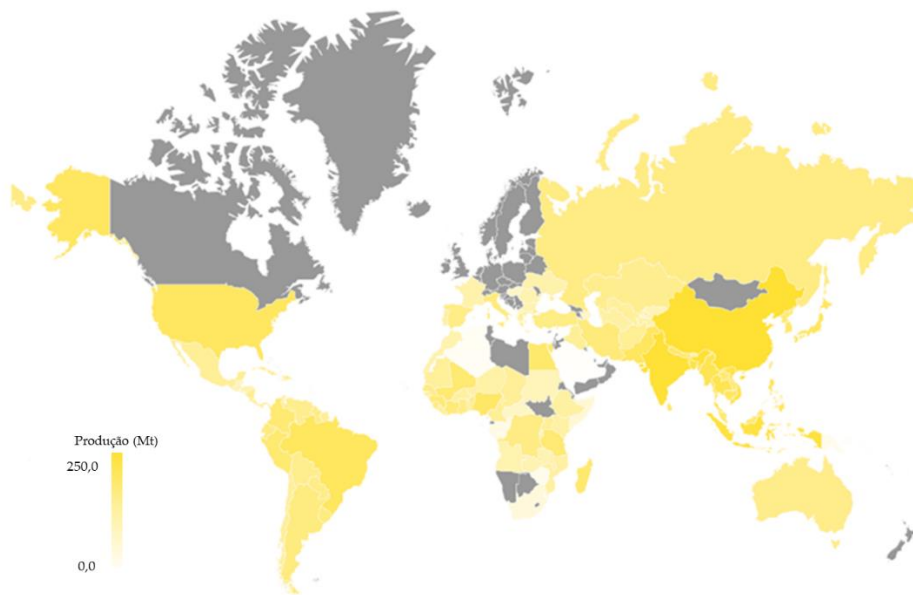


Figura 1.6 - Distribuição geográfica da produção mundial de arroz Fonte: Principais países produtores de cereais. (2023)

A produção de arroz no mundo é feita na sua maioria recorrendo ao método de irrigação que consiste no desenvolvimento das plantas numa área que se encontra alagada. O método convencional de produção de arroz é um dos principais contribuintes das emissões de CO₂ associadas ao setor agrícola e à utilização de recursos hídricos em elevadas quantidades. Por outro lado, a produção de culturas de forma insustentável contribui para o risco de insegurança alimentar. Em 2011 foi criada a SRP (Standard for Sustainable Rice Cultivation) que consiste num consórcio entre empresas do setor público e privado que uniram esforços para o desenvolvimento de práticas sustentáveis na produção de arroz. Esta plataforma que juntou diversas entidades, desenvolveu guias de produção sustentável que servem de base para a certificação de arroz (Why Choose SRP-Verified Rice? - SRP, 2023).

Na UE, a produção de arroz constitui apenas 0,55% da produção mundial, o que corresponde a aproximadamente 4,4 Megatoneladas. Em Portugal, a produção de arroz tem um grande impacto na economia do país. Portugal é o quarto maior produtor de arroz da UE, ocupando uma área agrícola de 28,000 hectares e apresentando uma produção média anual de 0,17 Mt anuais.

Segundo o projeto "*Sustainable EU rice*" a produção de arroz nos quatro maiores países produtores de arroz da europa, Itália, Portugal França e Alemanha é já feita de forma sustentável utilizando técnicas que preservam a biodiversidade dos ecossistemas, a diminuição dos

fertilizantes químicos resultando num produto certificado que garante a segurança alimentar e características organoléticas (Sustainable EU Rice, 2023).

As principais normas de certificação de arroz concentram-se na certificação da produção agrícola sustentável desde a plantação até à obtenção do produto final, garantindo que o arroz comercializado se encontra dentro dos diferentes requisitos associados a cada certificação.

Estas certificações abordam o tema da valorização de subprodutos ou resíduos de uma forma sustentável, mas que não acrescenta grande valor para estes produtos que na sua maioria são ricos em diferentes composições. Assim, não só a abordagem de agricultura sustentável com a preservação dos ecossistemas é importante como também uma abordagem de sistema integrado onde existe não só um tratamento, mas uma valorização das diversas frações que permitem gerar produtos de valor acrescentado.

1.2 Biorefinaria de farelo de arroz

Em 2012 e atualizado em 2018 no "*A bioeconomy strategy for Europe*", a comissão europeia elucidou a necessidade de serem feitos investimentos na área da bioeconomia como forma de obter uma economia sustentável e neutra em carbono, atingindo os objetivos de desenvolvimento sustentável de 2030 e ainda diminuindo os impactos negativos no clima e a dependência de recursos fósseis (European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, 2012).

A bioeconomia pode ser definida, de uma forma simplificada, como um modelo económico que promove a utilização dos recursos biológicos em cascata de forma circular, de modo a obter uma variada gama de produtos, privilegiando os produtos de valor acrescentado de base biológica, diminuindo o consumo de recursos fósseis substituindo-os por recursos renováveis de base biológica (Gabinete de planeamento políticas e administração geral & INIAV - Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, 2021).

Para além de ser um setor económico bastante importante no panorama nacional e europeu, com um volume de negócios bastante acentuado, este modelo económico transcende os fatores económicos e procura dar resposta a um desenvolvimento contínuo da sociedade, tendo por base os limites naturais dos ecossistemas terrestres abrangendo diversas áreas do setor primário como a agricultura, pecuária, florestas e pescas (Plano de Ação para a Bioeconomia Sustentável - Horizonte 2025, 2021).

As biorefinarias apresentam um papel fundamental na estratégia da UE para a transição para uma bioeconomia, uma vez que potenciam o uso de biomassa (resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos) como matéria-prima para obtenção de novos produtos com valor económico e, por sua vez, reduzindo a pegada ecológica (Projeto 3i Bioeconomia, 2019).

As biorefinarias consistem assim em instalações industriais de conversão sustentável de matérias-primas em produtos de valor acrescentado, assemelham-se a refinarias petroquímicas uma vez que o ideal de funcionamento é semelhante, partir de uma única matéria-prima com um elevado potencial, e produzir o maior número de produtos possíveis sendo a principal diferença entre ambas a origem da matéria-prima.

De uma forma geral, as biorefinarias são indústrias que produzem uma diversa gama de produtos, sendo classificadas de acordo com o seu produto alvo principal. No caso de uma biorefinaria de base energética, o seu principal produto são os biocombustíveis. No caso de uma biorefinaria de base não-energética, o seu principal produto são bioprodutos (biomoléculas, químicos intermédios, proteínas, substâncias bioativas e biomateriais) sendo os biocombustíveis uma percentagem minoritária desta produção (Plano Nacional para a Promoção de Biorefinarias, 2017; Projeto 3i Bioeconomia, 2019).

As biorefinarias têm um papel muito importante na bioeconomia, uma vez que representam uma abordagem integral na conversão de resíduos em produtos de valor acrescentado. Através desta abordagem estas indústrias permitem a recirculação de resíduos contribuindo para a neutralidade carbónica e para a economia circular (Biorefinarias, 2023; Plano de Ação para a Bioeconomia Sustentável - Horizonte 2025, 2021).

Em 2017 foi definido em Portugal o Plano Nacional para a Promoção de Biorefinarias (PNPB). Neste plano estão definidos os principais objetivos para a promoção da utilização sustentável de biomassas endógenas com vista a uma valorização e obtenção de recursos renováveis como alternativa aos recursos de origem fóssil promovendo a bioeconomia e indo ao encontro dos compromissos assumidos pelo país nas diretivas europeia REDII.

Neste documento foram identificadas quais as principais biomassas residuais, provenientes do setor agroindustrial disponíveis ao longo do território nacional, sendo identificados três subprodutos do qual destaco os subprodutos do arroz como o principal resíduo da indústria agroalimentar presente na área metropolitana de Lisboa (Plano Nacional para a Promoção de Biorefinarias, 2017).

1.2.1 Farelo de arroz como matéria-prima

1.2.1.1 Composição do farelo de arroz

O farelo de arroz é um subproduto agroindustrial proveniente do processamento do arroz e é constituído pela camada externa que envolve o grão de arroz, o qual representa entre 8% a 12% da massa do grão de arroz com casca (Saunders, 1985). A camada externa do grão de arroz é constituída por diferentes camadas que protegem a parte interior do grão, a casca e o farelo. O farelo de arroz é composto por três camadas, o aleurona, o tegumento e o pericarpo (Figura 1.7).

O farelo de arroz é obtido durante o processamento do grão de arroz. A maioria do arroz comercializado a nível mundial é arroz branco e o processo de branqueamento do arroz consiste na remoção das camadas externas através de um processo designado de polimento.

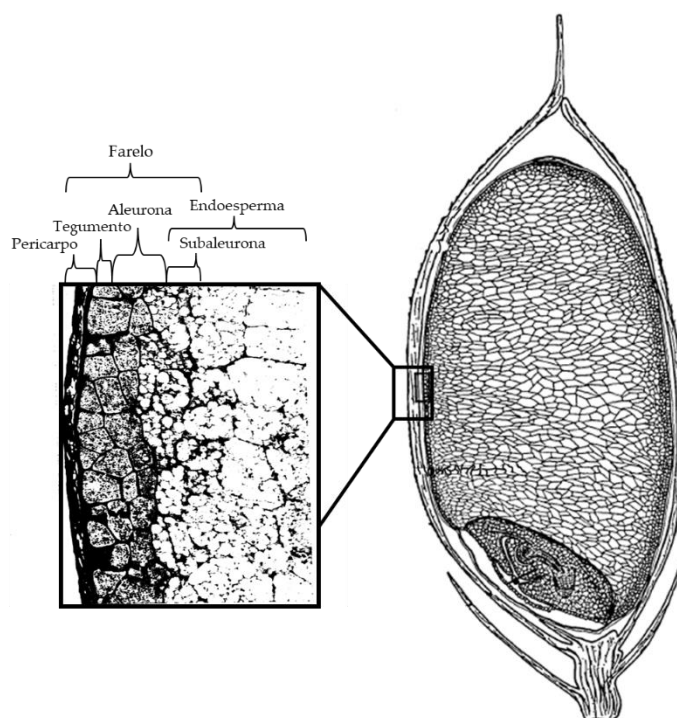


Figura 1.7 - Representação das camadas presentes na constituição do bago de arroz

Adaptado de: (Saunders, 1985; Spaggiari et al. 2021)

O farelo apresenta uma composição bastante interessante, uma vez que a maioria dos compostos de interesse estão presentes nesta camada (Spaggiari et al. 2021). Contudo, a composição do farelo de arroz varia consoante a espécie, as condições ambientais de crescimento da cultura e o processo industrial utilizado no processo de polimento. A nível industrial, o principal

processo de polimento utilizado é abrasivo removendo não só o farelo, mas também pequenas porções do endosperma do grão de arroz.

A principal desvantagem associada à utilização do farelo de arroz deve-se ao facto de este ser bastante instável após a sua remoção. O farelo de arroz apresenta uma elevada atividade enzimática que origina uma degradação rápida da fração lipídica do farelo causando rancidez hidrolítica. Desta forma, a estabilização do farelo de arroz torna-se um processo fundamental para que esta matéria-prima possa ser utilizada em processos de valorização posteriores (Thanonkaew et al. 2012; Sharif et al. 2013; Patil et al. 2016; Chakrabarti & Jala, 2019; Najamuddin et al. 2023).

O farelo de arroz apresenta uma constituição bastante interessante, cerca de 11% a 17% correspondem a uma fração rica em proteínas e aminoácidos essenciais como a lisina e a metionina, 12% a 22% a uma fração lipídica constituída na sua maioria por ácidos gordos insaturados e, por último, 60% a 70% correspondem a fibras e carboidratos sendo as principais a celulose a hemicelulose, mas também amido (Sharif et al. 2013).

Tabela 1.2 - Tabela nutricional da composição média de farelo de arroz estabilizado por 100g de farelo. Fonte: Adaptado de Bhosale & Vijayalakshmi, (2015)

Nutrientes	Farelo de arroz estabilizado
Humidade (%)	4.30
Proteína (g)	17.50
Gordura (g)	13.10
Fibras brutas (g)	7.85
Fibras solúveis (g)	2.17
Fibras insolúveis (g)	21.17
Fibras totais (g)	23.34
Carboidratos (g)	52.33
Componentes minerais	
Cinzas (g)	4.92
Cálcio (mg)	52.10
Fósforo (mg)	1185.20
Ferro (mg)	28.10
Zinco (mg)	6.02

O farelo de arroz é também bastante rico ao nível dos compostos bioativos com propriedades nutricionais. O farelo é uma fonte de vitaminas do complexo E (tocoferóis e tocotrienóis) e vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina e piridoxina) e é a única fonte natural de γ -orizanol (Bodie et al. 2019).

1.2.1.1.1 Fração carboidrato

Os principais carboidratos presentes no farelo de arroz são a celulose, a hemicelulose, a lenhina e o amido (Saunders, 1985). Esta composição é característica das biomassas lignocelulósicas, na qual o farelo de arroz se insere.

A celulose é um polissacarídeo formado por moléculas de glicose unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas. O farelo de arroz apresenta uma composição de 20%-35% de celulose (Rodrigues et al. 2017; Moreira et al. 2022a).

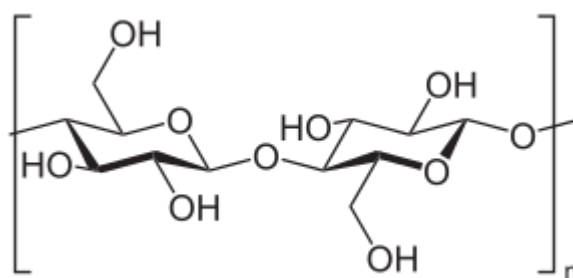


Figura 1.8 - Molécula de celulose

A hemicelulose é um polissacarídeo com uma composição variada. No caso do farelo de arroz, a hemicelulose representa 15%-28% do farelo e é constituída por aproximadamente 27-31% arabinose, 26-29% xilose, 30-36% glicose, 6-9% galactose e 2% de manose (Saunders, 1985). A percentagem de amido presente no farelo de arroz é de 5% - 35%. A sua presença no farelo deve-se ao facto de o processo de separação do farelo de arroz ser um processo abrasivo. Ao ser retirada a camada do farelo de arroz existe uma parte do grão de arroz que é retirada entrando na constituição do farelo (Saunders, 1985).

A celulose e a hemicelulose que estão disponíveis nos resíduos agroindustriais, como o farelo de arroz, podem ser hidrolisadas com o objetivo de obter açúcares. Estes açúcares podem posteriormente ser utilizados num processo de fermentação com o objetivo de produção de bioetanol de segunda geração (Vedovatto et al. 2021; Moreira et al. 2022a).

1.2.1.1.2 Fração proteica

Na sua composição, o farelo de arroz contém aproximadamente 7% a 17% de proteínas. As proteínas presentes no farelo de arroz são de elevada qualidade devido à sua composição, uma vez que todos os aminoácidos essenciais estão presentes, metionina, lisina, triptofano, treonina, leucina, valina, isoleucina, fenilalanina e histidina (Manzoor et al. 2023; Sunphorka et al. 2012).

A presença destas proteínas confere ao farelo de arroz diferentes atividades biológicas que incluem o efeito antioxidante, o efeito anti-hipertensivo, atividade antidiabética, atividade anticancerígena e efeito redutor de colesterol.

A extração das proteínas presentes no farelo permite a sua aplicação em diversas indústrias que variam desde a indústria farmacêutica à indústria alimentar (Zheng et al. 2019; Spaggiari et al. 2021).

1.2.1.1.3 Fração Lipídica

A fração lipídica é um dos principais interesses do farelo de arroz, uma vez que o seu óleo apresenta características únicas quando comparado com a maioria dos óleos vegetais no que diz respeito ao seu balanço entre ácidos gordos saturados e insaturados. O interesse neste óleo tem aumentado devido às características nutricionais e bioativas tornando-o um óleo saudável e com benefícios para a saúde (Ghosh, 2007).

A percentagem de óleo no farelo de arroz varia consoante a variedade de arroz, o tratamento do grão antes do processo de moagem, tecnologia de moagem utilizada e processamento posterior do farelo. Porém, em média o farelo de arroz apresenta uma percentagem de óleo em torno de 10% a 23% (Dunford, 2019; Lai et al. 2019).

A composição típica do óleo de farelo de arroz é 81%-84% de triglicerídeos, 2%-3% de diglicerídeos e 5%-6% de monoglicerídeos, 2% – 6% de ácidos gordos livres, 3%-4% de ceras e 4%-4,5% de matéria insaponificável (Ghosh, 2007; Sharif et al. 2013; Nguyen et al. 2019).

Tabela 1.3 - Principais ácidos gordos constituintes do óleo de farelo de arroz

Ácidos gordos	Composição (%)
Ácido Palmítico (C16:0)	14.97
Ácido Linoleico (C18:2)	39.97
Ácido Oleico (C18:1)	38.14
Ácido Esteárico (C18:0)	2.04

Segundo alguns autores, ao nível da composição dos ácidos gordos saturados, o ácido palmítico é o principal constituinte e representa cerca de 21% da sua totalidade, seguido pelo ácido esteárico que representa apenas 3%. Ao nível dos ácidos gordos insaturados, o óleo de farelo de arroz apresenta entre 55% a 87%. O ácido oleico é o ácido gordo monoinsaturado mais abundante, representando cerca de 38% a 48%, seguido pelo ácido linoleico que constitui aproximadamente 16% a 36% e o ácido linolénico (C18:3) representando apenas 2% (Lai et al. 2019; Sharif et al. 2013)

Tabela 1.4 - Composição fitoquímica do óleo de farelo de arroz. Fonte: Adaptado de Narasinga, B.S. & Rao (2012).

Nutrientes	Composição (mg/100g)
Tocoferóis	4
Tocotrienóis	7
Gama- orizanol	1176
Fitoesteróis	1806
Esqualeno	756
Fosfolipídios	4200
Ceras	3000
Matéria insaponificável	4200

Nas últimas décadas o interesse no farelo de arroz tem aumentado devido aos 4% de matéria insaturada que apresentam atividade bioativa.

Os principais compostos bioativos presentes no farelo de arroz são, γ -orizanol (cerca de 2%), tocoferóis e tocotrienóis cerca de 0,2%. Destes 0,2%, 70% são tocotrienóis (Capellini et al. 2017).

Estes constituintes apresentam elevada atividade antioxidante e benefícios para a saúde nomeadamente ao nível do sistema cardiovascular, na redução do colesterol sérico e ainda

propriedades anticancerígenas (Capellini et al. 2017; Nguyen et al. 2019; Fraterrigo Garofalo et al. 2020).

1.2.1.1.4 Fração bioativa

Tal como referido no ponto anterior, nas últimas décadas tem crescido o interesse no óleo de farelo de arroz pela descoberta das diferentes propriedades bioativas. O farelo de arroz é uma das fontes naturais mais ricas em γ -orizanol (Zullaikah et al. 2009).

A composição de γ -orizanol no óleo de farelo de arroz depende largamente das características genéticas e dos fatores ambientais no desenvolvimento e crescimento da planta de arroz. Contudo, estima-se que em média o óleo de farelo de arroz apresente uma composição de aproximadamente 1-3% de γ -orizanol.

O γ -orizanol presente no farelo de arroz é constituído essencialmente por esteres de ácido ferúlico, fitosteróis e álcoois triterpénicos (Figura 1.9) (Lerma-García et al. 2009; Bitencourt et al. 2016).

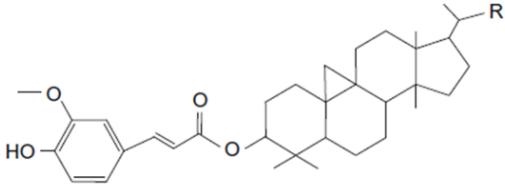
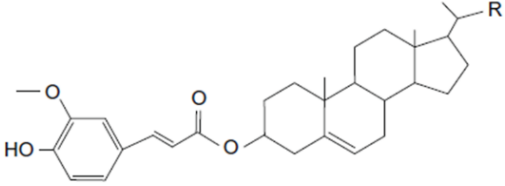
Estrutura molecular	R	Composto
		24-Methylen-cyclo-artanylferulate
		Cycloartenylferulate
		β -Sitosterylferulate
		Campesterylferulate

Figura 1.9 - Estrutura química dos principais constituintes do γ -orizanol do óleo de farelo de arroz. Fonte: (Lerma-García et al. 2009)

Diversos estudos afirmam que o γ -orizanol tem apresentado atividades antioxidantes, anti-cancerígenos e hipoalergénicas e efeitos benéficos para a saúde relacionados com atividades anti-inflamatórias, diminuição do colesterol e tratamento da hiperlipidemia (Rogers et al. 1993; Zullaikah et al. 2009; Lai et al. 2019).

O γ -orizanol é o composto bioativo em maior concentração no farelo de arroz. Contudo esta matéria-prima é rica também em outras vitaminas. O α -tocoferol, um tipo de vitamina E, é o segundo composto mais abundante no farelo de arroz.

1.2.2 Bioprodutos de biorefinaria de farelo de arroz

A valorização dos subprodutos da indústria do arroz tem sido um tópico bastante estudado nos últimos anos. No caso particular do farelo de arroz, existem inúmeros estudos sobre a valorização dos diferentes produtos que podem ser obtidos desta matéria-prima.

1.2.2.1 Óleo de farelo de arroz

O óleo de farelo de arroz é um dos principais produtos obtidos a partir do farelo de arroz, é um produto que já se encontra disponível a nível comercial e que apresenta o maior valor de mercado. O óleo de farelo de arroz pode ser extraído por métodos convencionais através da utilização de solventes orgânicos ou por métodos alternativos.

A extração deste óleo por solventes orgânicos, é o método mais utilizado a nível industrial sendo o n-hexano o principal solvente usado na extração do óleo de farelo de arroz devido às suas características de solubilidade, baixo custo e ponto de ebulição baixo (Fraterrigo Garofalo et al. 2020; Moreira et al. 2022a).

A utilização do hexano como solvente de extração apresenta algumas desvantagens uma vez que é de origem fóssil e é tóxico, apresentando assim riscos potenciais à saúde humana e para o meio ambiente (Javed et al. 2014; Capellini et al. 2017).

A implementação de novos critérios de química verde tem originado um interesse por parte dos investigadores e das indústrias de extração de óleos vegetais em encontrar, não só alternativas para os solventes orgânicos, substituindo-os por solventes verdes, mas também alternativas aos próprios processos de extração (Capellini et al. 2017; Nguyen et al. 2019; Fraterrigo Garofalo et al. 2020).

Os principais métodos de extração alternativa estudados são a extração com solventes não convencionais, ou seja, a extração com solventes que não sejam o hexano destacando-se o etanol e o isopropanol e a extração com fluídos supercríticos, onde se destaca a extração com dióxido de carbono supercrítico (Sahar Y. Al-Okbi et al. 2013; Sookwong & Mahatheeranont. 2017; Fraterrigo Garofalo et al. 2020; Punia et al. 2021).

Nos últimos anos, a utilização da tecnologia de CO₂ supercrítico na extração de óleo de farelo de arroz tem sido amplamente estudada, uma vez que se tem tornado uma área bastante promissora na extração de compostos e óleos vegetais.

A utilização de tecnologias de extração com CO₂ supercrítico apresenta vantagens comparativamente à extração com hexano, uma vez que esta técnica apresenta mais seletividade nas

moléculas que se pretendem extrair, maior segurança ambiental pela redução do uso de solventes orgânicos e ainda uma qualidade superior dos extratos obtidos (Fraterrigo Garofalo et al. 2020; Sookwong & Mahatheeranont. 2017).

Por outro lado, a principal desvantagem da aplicação deste procedimento a nível industrial, prende-se com o investimento necessário para a implementação destes equipamentos bem como as necessidades energéticas, uma vez que o sistema funciona com altas pressões reque-rendo desta forma sistemas que permitam o controlo destes parâmetros. Esta tecnologia tem tido as suas aplicações mais focadas para a área alimentar e de saúde onde é possível obter maior rentabilidade devido aos produtos de elevado valor acrescentado.

A utilização de solventes não convencionais tem sido também amplamente estudada com o objetivo de substituir os atuais processos de extração com hexano, numa perspetiva de manter o modo de extração alterando apenas o solvente utilizado permitindo a manutenção do processo e um baixo custo de implementação.

A utilização de solventes como método de extração do óleo de farelo de arroz exige um procedimento de refinação para a remoção dos componentes indesejáveis que são extraídos, principalmente ácidos gordos livres, ceras e parafinas. No entanto, estes processos de refinação já são aplicados na extração do óleo de farelo com hexano, logo também não existe necessidade de implementação de novos sistemas de refinação.

O estudo da extração do óleo de farelo de arroz recorrendo a solventes não convencionais tem sido efetuado por diversos autores que têm estudado a eficiência dos solventes alcoólicos na extração do óleo de farelo de arroz e a eficiência desses solventes na extração de compostos bioativos.

Na tabela 1.5, estão descritos os principais estudos de extração de óleo de farelo de arroz utilizando solventes não convencionais por comparação com a extração com hexano, para sistemas de extração sólido-líquido.

Tabela 1.5 - Principais estudos de extração de óleo de farelo de arroz por sistemas de extração sólido-líquido

Técnica de extração	Solvente	Rendimento de óleo	Referência
Extração com solventes (Sólido - Líquido)	Hexano	15,21% de farelo	Proctor et al. (1996)
	Isopropanol	16,28% de farelo	
Extração com solventes (Sólido - Líquido)	Hexano	211 g/kg de farelo seco	Hu et al. (1996)
	Isopropanol	201.2 g/kg de farelo seco	
Extração com solventes (Sólido - Líquido)	Acetona	76% de óleo recuperado	Javed et al. (2014)
	Etanol	79.6% de óleo recuperado	
	50% acetona e 50% etanol	80% de óleo recuperado	
Extração com solventes (Sólido - Líquido)	Hexano	16.66 % de farelo	Shukla & Pratap. (2017)
	Isopropanol	17.09 % de farelo	
	Etanol	~ 14.5 % de farelo	
	Acetona	~ 13 % de farelo	
Extração com solventes (Sólido - Líquido)	Isopropanol com 6% de água	16g/100g de farelo seco	Capellini et al. (2017)
	Etanol com 6% de água	20.05g /100g de farelo seco	

A necessidade de encontrar substitutos para os solventes convencionais é bastante importante, contudo é necessário encontrar solventes que permitam a extração não só do óleo, mas dos compostos bioativos, de forma a obter-se um produto com as melhores características possíveis. As características dos compostos bioativos presentes no óleo de farelo de arroz, fazem com que este óleo apresente elevado valor, principalmente para as indústrias alimentares e farmacêuticas (Lai et al. 2019). Para além disso, a refinação do óleo de farelo de arroz permite separar um conjunto de compostos que podem ser valorizados de formas distintas como o próprio γ -orizanol e as ceras. Desta forma, o óleo de farelo de arroz e os seus constituintes apresentam um conjunto de aplicações bastante versátil variando desde a indústria alimentar como óleo de cozinha, emulsificador e substituto de gorduras animais em produtos alimentares, a indústria cosmética com a valorização das ceras e do óleo, e terminando na indústria dos biocombustíveis com a utilização do óleo de farelo para a produção de biodiesel (Punia et al. 2021). Apesar das aplicações distintas, a extração do óleo de farelo de arroz e a sua utilização

numa determinada indústria pode originar produtos que possam ser matérias-primas para outras indústrias.

1.2.2.2 Farelo de arroz desengordurado

O farelo de arroz desengordurado, é um subproduto do processo de extração do óleo de farelo de arroz. Após a remoção do óleo do farelo de arroz, este encontra-se com uma composição nutricional bastante rica em proteínas e carboidratos e lenhina. De acordo com Zhuang et al. (2019) o farelo de arroz desengordurado apresenta na sua constituição 17% de proteínas, 24% de fibras dietéticas, sendo 22,5% insolúveis e 1,7% solúveis, e ainda 34,2% de amido.

1.2.2.2.1 Carboidratos

Os carboidratos representam a maioria da componente presente no farelo de arroz desengordurado e são compostos por fibras dietéticas solúveis e insolúveis, das quais fazem parte a celulose constituindo 16% e a hemicelulose 29% desta matriz lenhocelulósica.

Como visto nos pontos anteriores, a celulose é um polissacárido composto por monómeros de glicose. Já a hemicelulose é constituída por um conjunto de monómeros que variam entre a glicose, a xilose e arabinose. Devido às suas ligações na matriz lenhocelulósica, tanto a celulose como a hemicelulose são moléculas difíceis de quebrar. Diferentes tecnologias de hidrólise têm sido estudadas, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos com o objetivo de degradar as ligações glicosídicas da celulose e hemicelulose de forma a obter monómeros de açúcar.

O método mais comum de pré-tratamento é a hidrólise ácida que envolve o uso de soluções ácidas, tempos de reação longos e elevadas temperaturas (Shangdiar et al. 2023; Sutanto et al. 2017).

No entanto, os ácidos podem, para além de hidrolisar a celulose e a hemicelulose, degradar os açúcares em furano (furfural e 5-hidroximetilfurfural) e compostos ácidos (Paulraj Gundupalli et al. 2021).

Com o objetivo de substituir a hidrólise ácida, têm sido estudados outros processos de hidrólise de biomassa, destacando-se a utilização de água subcrítica.

A água subcrítica é um estado onde a água se encontra no estado líquido, mas a uma temperatura superior à do seu ponto de ebulição normal, 100 °C, e abaixo do ponto crítico, 374 °C, sob condições pressurizadas. Nestas condições, a água adquire propriedades únicas como a diminuição da sua constante dielétrica e um aumento do seu produto iónico (K_w), o que

permite a catalisação de reações de hidrólise e degradação (Hata et al. 2008, Sunphorka et al. 2012).

A hidrólise através da água subcrítica permite a obtenção de açúcares de uma forma mais rápida e sustentável.

A composição do farelo e a aplicação destes métodos de hidrólise tornam o farelo de arroz desengordurado numa matéria-prima com um enorme potencial para a aplicação na produção de bioprodutos por fermentação como o bioetanol.

1.2.2.2 Proteínas

Com o aumento do interesse em produtos de base biológica, neste caso as proteínas de origem vegetal em substituição das proteínas de origem animal, as proteínas do farelo de arroz têm ganho grande interesse devido às suas características nutricionais, efeito antioxidante, efeito anti-hipertensivo, atividade antidiabética, atividade anticancerígena e efeito redutor de colesterol (Zheng et al. 2019; Spaggiari et al. 2021).

Atualmente, a extração de proteínas pode ser realizada de diversas formas. A extração mais utilizada é a extração alcalina, mas existem métodos de extração enzimática, com solventes e com água subcrítica.

Devido a estas características nutricionais, as proteínas obtidas através do farelo de arroz desengordurado podem ser aplicadas em suplementação alimentar, intensificadores de sabor entre outras aplicações (Zheng et al. 2019).

1.2.2.3 Estudos de valorização de farelo de arroz em biorefinaria

O farelo de arroz tem sido então uma matriz extremamente estudada devido às suas características e composição nutricional. Como abordado nos pontos anteriores, têm sido estudados diferentes procedimentos e otimizadas diferentes condições com o objetivo de perceber os melhores métodos para extrair do farelo de arroz o óleo, os carboidratos e as proteínas. Contudo, as abordagens em sistemas integrados só tem sido alvo de estudos mais aprofundados nos últimos anos.

Nguyen et al. (2019) propuseram uma abordagem de biorefinaria para a produção de biodiesel na presença de catalisadores e valorização das restantes frações do farelo. A produção de biodiesel a partir do farelo de arroz já tinha sido revista anteriormente por outros autores (Ju & Vali, 2005; Go et al. 2021). Este estudo, porém, apenas faz a análise da conversão do óleo de farelo de arroz através da utilização de catalisadores de níquel e das propriedades dos

produtos obtidos, não fazendo uma análise do processo em contexto de biorefinaria na generalidade.

Outro estudo conduzido por Moreira et al. (2022a) analisaram em sistema integrado a utilização do farelo de arroz como matriz inicial para a obtenção de diversos produtos principalmente o óleo de farelo de arroz e açúcares fermentáveis.

Esta abordagem aproxima-se do contexto real de aplicação a nível industrial, uma vez que o processo decorreu em contínuo. Neste trabalho, avaliaram a extração do óleo de farelo de arroz através da utilização da tecnologia de CO₂ supercrítico com o objetivo de obter o melhor rendimento. O melhor rendimento foi de 17.47g/100g de farelo em comparação com os 20.30g/100g de farelo obtidos por extração soxhlet com hexano.

Com o farelo desengordurado obtido, realizaram a hidrólise com água subcrítica sob diferentes condições de extração para a obtenção de açúcares fermentáveis e posterior produção de bioetanol, onde o melhor resultado obtido foi 6.53g de açúcares/100g de farelo representando uma eficiência de extração de 16,98%.

Os estudos que fazem a abordagem num contexto integrado, neste caso a aplicação do farelo de arroz com vista à obtenção do maior número de produtos possíveis, aproximam-se daquilo que é o contexto real a nível industrial, permitindo perceber quais os potenciais de aplicação desta matéria-prima e de que forma ela se comporta num processo contínuo.

1.3 Objetivos e estruturação da dissertação

Esta dissertação tem como objetivo obter frações valorizáveis do farelo de arroz através da extração com tecnologias verdes numa abordagem de biorefinaria. Foram estudados diferentes processos de extração de óleo de farelo de arroz e a utilização da tecnologia de hidrólise com água subcrítica para fracionamento do farelo de arroz desengordurado.

A dissertação está organizada em cinco capítulos. O primeiro capítulo está dividido em 3 subcapítulos que abordam temáticas diferentes. No primeiro subtítulo fez-se um enquadramento de um conjunto de problemas mundiais, destacando-se o crescimento populacional, as políticas aplicadas aos biocombustíveis e a sua importância no desenvolvimento mundial, as necessidades alimentares, destacando-se os cereais como matéria-prima fundamental para a erradicação da fome. Ambos os assuntos numa perspetiva de mitigação dos efeitos de alteração climática e produção sustentável. O segundo subcapítulo refere-se à biorefinaria de farelo de arroz, onde são abordados diversos temas como a importância de uma bioeconomia e as

principais políticas de implementação de biorefinarias em Portugal, a composição geral do farelo de arroz e os principais bioprodutos obtidos do farelo de arroz referidos na literatura.

O segundo capítulo refere-se às metodologias experimentais e aos conceitos teóricos implementados em laboratório.

O terceiro capítulo trata-se da apresentação dos resultados obtidos bem como de uma discussão em comparação com trabalhos de outros autores numa perspetiva de validação dos resultados de acordo com trabalhos prévios.

O quarto capítulo aborda as principais conclusões obtidas com a realização desta dissertação.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização da matéria-prima

Para o desenvolvimento desta dissertação, utilizou-se como matéria-prima o farelo de arroz previamente estabilizado cedido pela empresa STEX. Esta biomassa tem origem no processo de fabrico do arroz branco sendo um subproduto destas indústrias.



Figura 2.1 - Matéria-prima Farelo de arroz bruto

O farelo de arroz bruto foi caracterizado de acordo com a sua composição elementar (teor de C, H, N e S), humidade, cinzas, composição mineral e composição nutricional (teor de gordura, proteína total e açúcares).

2.1.1 Análise elementar

A análise elementar foi realizada no laboratório de análises do LAQV-REQUIMTE. A determinação da análise elementar das diferentes amostras iniciou-se pela crivagem da amostra a

500µm. De seguida as amostras foram enviadas para o laboratório para a determinação dos teores de C, H, N e S. Determinaram-se os teores recorrendo a um analisador de combustão dinâmica (FlashEA 1112 Series Analyzer). Pesou-se a amostra numa cápsula de estanho e introduziu-se no reator de combustão de forma automática (Autosampler MAS 200), onde decorreu a combustão das amostras 900 °C com uma corrente de oxigénio de 250 ml/min. Os produtos gasosos provenientes da combustão da amostra, N₂, CO₂, H₂O e SO₂, são arrastados por um fluxo de hélio de 130ml/min para uma camada preenchida com cobre. A análise dos teores de C, H, N e S são realizadas através de uma coluna de GC aquecida a 65 °C, permitindo a sua separação. As amostras foram detetadas por condutividade térmica. Os dados obtidos para os diferentes teores foram gerados pelo software de tratamento de dados Eager 300. De forma a obter-se o teor de O, descontou-se a percentagem de cinzas da amostra de forma a obter-se o teor de O em % de acordo com a Eq.1.

$$\text{Teor de O (\%)} = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%cinzas) \text{ (Eq. 1)}$$

2.1.2 Humidade

O teor de humidade foi determinado de acordo com a norma ISO-18134-2:2017. Iniciou-se este procedimento pelo acondicionamento de placas de petri em estufa (Mettler Schutgart 40050-IP20) a 105°C, durante 1h. Posteriormente retirou-se as placas da estufa e colocou-se em exsiccador até atingir a temperatura ambiente, sendo de seguida pesadas (m_1) em balança analítica (Adam Nimbus NBL 423e). A cada placa foi adicionada uma porção de biomassa, sendo o conjunto placa de Petri + amostra (m_2) pesado novamente. Colocaram-se na estufa as placas a 105°C, durante 12h. Após esse período, retirou-se as amostras da estufa, e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente em exsiccador e pesou-se de seguida (m_3). O teor de humidade (% m/m) foi determinado de acordo com a Eq.2.

$$\text{Humidade(\%, m/m)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 2)}$$

2.1.3 Cinzas

Determinou-se o teor de cinzas das diferentes amostras de acordo com a norma ISO-18122:2015. A determinação do teor de cinzas tem de ocorrer através da combustão da matéria-prima numa atmosfera rica em O₂ sob uma temperatura de 550 °C.

Realizou-se um ensaio prévio a 550 °C e outro de seguida a 650 °C, garantindo que a amostra tinha sido totalmente convertida.

O processo iniciou-se pelo acondicionamento dos cadinhos de porcelana sem tampa em mufla a 900 °C por 1h garantindo assim que qualquer matéria orgânica presente no cadinho seria completamente oxidada. Após esse processo retirou-se os cadinhos e deixou-se arrefecer primeiramente em base de cerâmica e posteriormente em exsicador até atingir a temperatura ambiente sendo de seguida pesados (m₁). Adicionou-se a cada cadinho aproximadamente 2 g de amostra e pesou-se o conjunto amostra + cadinho sem tampa (m₂). Colocou-se os cadinhos na mufla a 550 °C durante 1 h e de seguida a 650°C durante 1h. Verificou-se a combustão completa, retirou-se os cadinhos e deixou-se arrefecer em exsicador até a temperatura ambiente sendo de seguida pesados (m₃).

Determinou-se o teor de cinzas (% m/m b.s) de acordo com a Eq.3.

$$Cinzas(\%, m/m) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 3)}$$

2.1.4 Composição mineral por ICP-MS

Iniciou-se este procedimento pela pesagem de uma cápsula de porcelana vazia (m₁). De seguida procedeu-se à pesagem de uma porção entre 50mg e 200mg de cinzas, realizadas de acordo com o ponto 2.1.2.2. cápsula + amostra (m₂). Colocou-se as amostras em banho-maria a 90 °C e juntou-se 20 ml de uma solução de ácido nítrico (1:1), tapou-se com vidro de relógio, para não evaporar o ácido, e deixou-se por 20 min.

Após isto, filtraram-se as soluções digeridas para um balão volumétrico de 100ml e perfez-se com água ultrapura.

A análise de ICP foi realizada no laboratório de análises do LAQV-REQUIMTE. Realizou-se a análise num ICP sequencial (Horiba Jobin Yvon ULTIMA), utilizando o software Horiba Jobin Yvon ICP Analyst 5.4. Para a análise espetrométrica utilizou-se um monocromador com um espectrómetro Czerny-Turner tendo-se utilizado como gás o Árgon.

2.1.5 Gordura Total

Realizou-se a determinação do teor de gordura no farelo bruto de acordo com o método ISO-659-2009 através de uma extração exaustiva com éter de petróleo em sistema soxhlet.

Executou-se a extração da gordura total num sistema soxhlet de 125ml aquecido em manta de aquecimento, durante 10h.



Figura 2.2 - Ilustração da montagem de sistema de extração soxhlet utilizado

Evaporou-se o extrato resultante do processo (solvente + óleo) sob vácuo até à secura pesou-se de forma a calcular o teor de gordura presente na amostra, expresso em percentagem mássica de acordo com a Eq.4.

$$Gordura\ Total(\%, m/m) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \text{ (Eq. 4)}$$

Onde:

m_1 - tara do balão (g);

m_2 - massa do balão + amostra (g)

m_3 - massa do balão + lípidos extraídos (g)

2.1.6 Açúcares Totais

Quantificou-se os açúcares totais presentes nos extratos aplicando-se o método do Fenol-sulfúrico. Este método resume-se à desidratação dos açúcares com ácido concentrado formando moléculas reativas. Após a adição do fenol, este reage com as moléculas de açúcar formando uma solução colorida amarelo-alaranjada.

Iniciou-se este procedimento pela preparação de soluções padrão de glucose com as seguintes concentrações: 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 150mg/L.

Antes de iniciar o processo diluiu-se as diferentes amostras na proporção adequada. A determinação iniciou-se com a adição de 500µl de amostra num tubo de ensaio, de seguida juntou-se 2,5ml de H₂SO₄ (96%) e por último 500µl de solução fenol 5% (m/v).

Deixou-se as amostras arrefecer durante 30 min e mediu-se a absorvância 490nm (Van Wychen & Laurens, 2016).

2.1.6.1 Açúcares solúveis - matriz sólida

Determinou-se os açúcares redutores através da extração de 800mg de matriz sólida em 40ml de uma solução de etanol água (80:20 v/v) durante 15 min em banho de ultrassons.

De seguida, centrifugou-se a solução a 8000 rpm durante 10 min a 4 °C, separando-se o sobrenadante do precipitado.

Por último, eliminou-se o etanol presente no sobrenadante em evaporador rotativo, transferiu-se a solução restante para um balão volumétrico e aferiu-se a 100ml. Colocou-se o pellet na estufa e deixou-se durante a noite. Determinou-se os açúcares redutores através do método de determinação dos açúcares totais.

2.1.6.2 Digestão dos açúcares complexos

Para a determinação dos açúcares não redutores, é necessário a realização de um passo de hidrólise para libertar esses açúcares.

Iniciou-se a hidrólise com a pesagem de 500mg do precipitado obtido no passo de extração dos açúcares redutores para um frasco schott, adicionando-se de seguida 5 ml de H₂SO₄ (72% m/m). Esperou-se cerca de 1h e aqueceu-se os frascos em autoclave a 121 °C durante 1h para concluir o processo de hidrólise.

Após a hidrólise em autoclave, e arrefecimento até à temperatura ambiente, filtrou-se a mistura em filtro de celulose, previamente tarado e recolheu-se o sobrenadante para análise dos

açúcares totais. Arrastaram-se os resíduos sólidos do frasco com água destilada passando pelo filtro, mas descartando o filtrado.

Quantificou-se o sólido após a secagem em estufa a 50 °C, tendo-se considerado este resíduo como lenhina ou resíduo não celulósico (Sluiter, A et. Al. 2012).

2.1.7 Proteína Total

Determinou-se a componente proteica do farelo de arroz através do fator de conversão N:P. Para esta determinação foi utilizado a concentração de azoto presente na amostra determinado por análise elementar. A utilização deste método tem em consideração que a maioria do azoto presente na amostra se encontra nos aminoácidos constituintes das proteínas. Assim determinou-se a concentração de proteínas presentes na amostra pela multiplicação da percentagem de azoto pelo fator de conversão identificado na literatura 5,61 (Eq.5) (Sosulski & Imafidon, 1990).

$$\text{Concentração de proteínas(\%)} = \% \text{ de azoto na amostra} \times \text{Fator de conversão (Eq.5)}$$

2.1.8 Fenólicos totais

Quantificou-se os compostos fenólicos presentes nos extratos líquidos através da aplicação do método de Folin-Ciocalteu. Este método consiste na oxidação dos compostos fenólicos presentes na amostra pela adição do reagente de Folin-Ciocalteu em meio alcalino. A reação entre o reagente e os compostos fenólicos formam moléculas com cor azul. A concentração de compostos fenólicos na amostra é determinada por reta de calibração onde o ácido gálico é utilizado como padrão. Assim, iniciou-se a determinação dos fenólicos totais nos extratos pela preparação de soluções padrão de ácido gálico com as seguintes concentrações: 10, 40, 80 e 100 mg/L.

Antes de iniciar o processo diluiu-se as diferentes amostras na proporção adequada.

A determinação iniciou-se com a adição de 500µl de amostra num tubo de ensaio, de seguida juntou-se 2 ml de água destilada, 500µl de reagente de Folin-Ciocalteu e por último 2 ml de Na₂CO₃ a 10% (m/v) homogeneizou-se em vórtice e deixou-se a incubar no escuro aproximadamente 60 min.

Por último, mediu-se a absorvância das soluções em espectrofotómetro a 760 nm.

2.2 Métodos de Extração de óleo de farelo

2.2.1 Solventes

No desenvolvimento desta dissertação, foram comparados 5 solventes de acordo com os seus rendimentos de extração, compostos extraídos e características do óleo obtido. Escolheu-se estes solventes com base nas suas características de extração e por serem os solventes mais descritos na literatura para a extração de óleo de farelo de arroz.

Tabela 2.1 - Solventes utilizados na extração de óleo de farelo de arroz

Solvente	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g/cm ³)	Constante Dielétrica
Éter de petróleo	35-60	0,66-0,70	2,3
Acetona	56	0,79	20,7
Isopropanol	82,4	0,785	17,9
Etanol	78,5	0,789	24,3
Butanol	117,7	0,81	17,8

2.2.2 Maceração

A maceração é um método que permite a extração de óleo através de um processo simples e de baixo custo. O processo de maceração decorreu à temperatura ambiente e sem agitação. Nesta dissertação, cada extração do óleo de farelo de arroz, por maceração fez-se em 12 dias. Este processo iniciou-se pela colocação de aproximadamente 250g de farelo de arroz num erlenmeyer de 1L durante aproximadamente 72h com uma razão sólido:liquido total de 1:6. Ao final deste tempo, filtrou-se o líquido para um balão de fundo redondo previamente tarado e evaporou-se em evaporador rotativo até eliminação do solvente. Após isto, pesou-se e armazenou-se o óleo obtido em local refrigerado e ao abrigo da luz.

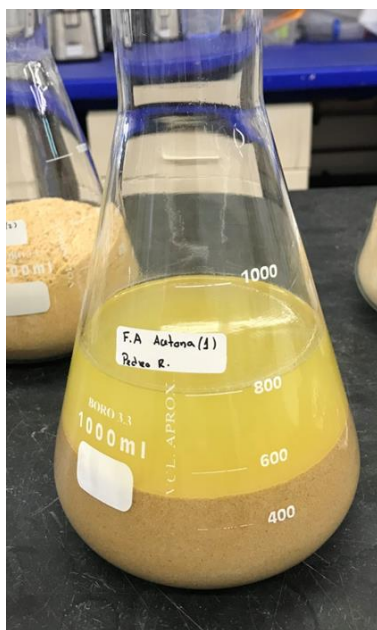


Figura 2.3 - Extração de óleo por maceração

Cada maceração foi realizada em triplicado para os 5 solventes utilizados, Éter de petróleo, Acetona, Isopropanol, Etanol e Butanol.

O rendimento de extração foi medido através da Eq.6.

$$\text{Rendimento de óleo (\%, m/m)} = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3)} \times 100 \text{ (Eq. 6)}$$

Onde:

m_1 - tara do balão (g);

m_2 - massa do balão + óleo (g)

m_3 - massa de farelo inicial (g)

2.2.3 Soxhlet

A extração do óleo de farelo de arroz pelo método de soxhlet, efectuou-se num conjunto soxhlet de 125ml com os diferentes solventes. Iniciou-se este procedimento, pela preparação dos cartuchos com as diferentes amostras. Cada cartucho foi feito com papel de filtro e tarado. Após isto colocou-se as amostras em cada cartucho e registou-se a massa (m_1). De seguida montou-se o conjunto soxhlet e perpez-se com o volume de solvente necessário durante 10h.



Figura 2.4 - Conjunto de extração soxhlet

Após a extração filtrou-se o líquido para um balão de fundo redondo previamente tarado e evaporou-se em evaporador rotativo até eliminação do solvente. Por último, pesou-se e armazenou-se o óleo obtido em local refrigerado e abrigado da luz.

2.2.4 Aquecimento a refluxo

A extração do óleo de farelo de arroz pelo método de aquecimento a refluxo, efetuou-se num balão de fundo redondo acoplado a um condensador de serpentinas. Iniciou-se este procedimento, pela pesagem das amostras.

Pesou-se 30g de farelo e adicionou-se a balões de fundo redondo previamente tarados (M1), e adicionou-se o solvente ao farelo numa razão de 1:5.

Realizaram-se duas extrações de 30 min cada. Após o término da primeira extração filtrou-se a mistura (solvente + óleo) para um novo balão tarado deixando o farelo no mesmo balão para uma nova extração.

De seguida adicionou-se novamente solvente no balão contendo o farelo perfazendo a razão inicial de 1:5 e extraiu-se novamente durante 30 min.



Figura 2.5 - Conjunto de montagem extração por aquecimento e refluxo

Após as duas extrações evaporou-se em evaporador rotativo até eliminação do solvente. Por último, pesou-se e armazenou-se o óleo obtido em local refrigerado e abrigado da luz.

2.3 Caracterização do óleo obtido

2.3.1 Derivatização do óleo de Farelo de arroz

A derivatização dos ácidos gordos é um processo fundamental para a análise completa dos ácidos gordos em GC-MS. Devido à presença de diferentes tipos de ácidos gordos numa matriz, é necessário fazer com que todos os estejam adequados a serem analisados. A conversão dos ácidos gordos em FAMES (Fatty acid methyl ester) através da remoção do grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), e a adição de um grupo metil ($-\text{CH}_3$) torna-os mais voláteis para os processos de cromatografia gasosa.

Seguiu-se um método de derivatização alcalina com a utilização do KOH metanólico como catalisador de reação como descrito em Chiu & Kuo, (2020) devido às vantagens na eficiência de conversão dos triacilgliceróis em comparação com a utilização de NaOH (Ichihara et al. 2016).

Iniciou-se pela preparação de uma solução 1g de óleo com 10 ml de éter de petróleo (Solução 1). Realizou-se de seguida uma diluição da solução 1 que consistiu na adição de 1 ml da solução 1 em 9 ml de éter de petróleo designando-se (Solução 2).

Após isso iniciou-se o procedimento de derivatização. Pipetou-se 6 ml de Solução 2 para 1 tubo de fundo cónico e adicionou-se 2 ml de KOH metanólico 2N. Agitou-se no vortex até homogeneizar e deixou-se à temperatura ambiente. Para facilitar a separação, centrifugou-se a 5000 rpm durante 1 min.

Retirou-se a parte superior para frascos de 10ml e juntou-se sulfato de sódio anidro para eliminação completa da água. As amostras foram posteriormente analisadas em GC-FID e GC-MS.

2.4 Caracterização do Farelo desengordurado

Após a extração do óleo de farelo de arroz com cada solvente foi obtido subproduto o qual foi designado de farelo de arroz desengordurado. O farelo de arroz desengordurado foi caracterizado de acordo com os métodos descritos na caracterização do farelo de arroz. Assim, caracterizou-se o farelo de arroz desengordurado de acordo com a sua composição elementar, composição imediata (humidade, cinzas), composição mineral e açúcares.

2.4.1 Extração de compostos Fenólicos

A extração de compostos fenólicos do farelo de arroz desengordurado foi realizada através de maceração com solventes (Renuka Devi & Arumughan, 2007).

Assim, realizou-se a extração dos compostos fenólicos de 5g farelo desengordurado através de 3 macerações consecutivas com Acetona 70%(v/v) e Etanol 70% (v/v) durante 48h cada.

Após cada maceração, o extrato era filtrado e armazenado ao abrigo da luz.

Determinou-se a concentração de compostos fenólicos nos extratos através da aplicação do método do Folin-Ciocalteu descrito anteriormente.

2.5 Hidrólise do farelo desengordurado

Para os passos de hidrólise apenas se utilizou o farelo desengordurado com éter de petróleo por maceração.

2.5.1 Hidrólise com água subcrítica

A hidrólise com água subcrítica foi realizada num reator batch numa gama de temperaturas de 120°C a 190°C.



Figura 2.6 - Reator de hidrólise com água subcrítica

Iniciou-se o processo de hidrólise pela pesagem da matéria-prima. Aproximadamente 30g de farelo desengordurado com éter de petróleo foram adicionados ao reator adicionando-se de seguida 300g de água perfazendo uma razão de 1:10. De seguida fechou-se o reator e adicionou-se aproximadamente 15 a 20 bar de azoto para garantir que não existiam perdas de água durante o processo de hidrólise.

Tabela 2.2 - Condições de hidrólise na gama de temperatura utilizada

Temperatura de hidrólise (°C)	Pressão de azoto (bar)	Pressão à temperatura de hidrólise (bar)	Tempo de hidrólise à temperatura desejada (min)	Tempo total (min)
120	20	30	10	31
140	30	48	10	45
160	30	48	10	49
190	30	52	10	49

Após o término do ensaio de hidrólise, retirou-se o conteúdo do reator para um copo de medida, sendo este hidrolisado armazenado em condições refrigeradas. O resíduo 1 presente no reator foi removido através de lavagem com água destilada.

De forma a analisar o hidrolisado, foi necessário a separação entre a fase líquida (hidrolisado) e a fase sólida (resíduo 2) realizando-se dois processos de centrifugação a 9000 rpm, durante 15 min a 4°C.

A massa de total de hidrolisado obtido foi determinada pela diferença entre a massa total retirada do reator e o resíduo 3 (resíduo 1 + resíduo 2).

Após os processos de separação foi obtido um hidrolisado e um resíduo (resíduo 3).

2.5.2 Caracterização dos produtos obtidos

2.5.2.1 Hidrolisado

O hidrolisado resultante do processo de hidrólise com água subcrítica foi analisado de acordo com a sua composição mineral, concentração em açúcares, compostos fenólicos, sólidos totais e atividade antioxidante.

2.5.2.1.1 Sólidos totais

A determinação dos sólidos totais teve como objetivo determinar a quantidade de sólidos suspensos que existiam no hidrolisado do farelo de arroz. Iniciou-se este procedimento pela pesagem das cápsulas de porcelana. De seguida adicionou-se 20ml de amostra e colocou-se a evaporar em banho-maria a 95°C.

Após a evaporação total do líquido, transferiu-se a cápsula para a estufa de 105°C onde ficou durante a noite. No dia seguinte, retirou-se da estufa e deixou-se arrefecer em exsiccador sendo

de seguida pesado. A massa de sólidos presentes no hidrolisado é dada pela diferença entre a massa da cápsula após a evaporação e a massa da cápsula vazia.

2.5.2.1.1 Cinzas

As cinzas no hidrolisado foram determinadas através da calcinação da amostra em mufla como descrito no ponto 2.3. Contudo a única diferença comparativamente ao processo efetuado com uma matriz sólida, a amostra utilizada inicialmente era líquida pelo que após a determinação dos sólidos totais, a mesma cápsula contendo a amostra de sólidos secos foi colocada em mufla para a determinação de cinzas.

2.5.2.1.2 Composição mineral

Realizou-se a determinação da composição mineral no hidrolisado de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.4.

Para a determinação da composição mineral, realizou-se previamente a determinação dos sólidos totais e respetivas cinzas de modo a obter uma amostra constituída apenas por minerais e que pudesse ser digerida de acordo com o método utilizado.

2.5.2.1.3 Açúcares totais

A determinação dos açúcares totais presentes no hidrolisado realizou-se de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.6. O rendimento de açúcar extraídos foi calculado de acordo com a Eq.5.

$$\text{Rendimento de extração de açúcar (\%, m/m)} = \frac{(A1)}{(A2)} \times 100 \text{ (Eq. 7)}$$

Onde:

A_1 - massa de açúcar no farelo desengordurado inicial (g);

A_2 - massa de açúcar no hidrolisado (g)

2.5.2.1.4 Compostos fenólicos

A determinação dos compostos fenólicos no hidrolisado realizou-se de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.8.

2.5.2.1.1 Atividade antioxidante - DPPH

A atividade antioxidante foi avaliada pela utilização do radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), por moléculas antioxidantes produzindo uma diminuição da coloração de violeta a 517nm.

Iniciou-se este procedimento pela realização da curva de calibração de Trolox com diferentes concentrações (10mg/L, 25mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L, 150mg/L e 200mg/L) através da adição de diferentes volumes de Trolox e DPPH em metanol.

Para a medição da atividade antioxidante dos extratos fenólicos adicionou-se 0,5ml de extrato a 4ml de solução de DPPH, e incubou-se por 30 min à temperatura ambiente e no escuro.

A determinação da absorvância foi realizada a 517nm através da utilização da curva padrão de trolox.

2.5.2.2 Resíduo sólido de hidrólise

O resíduo resultante do processo de hidrólise com água subcrítica foi analisado de acordo com a sua composição elementar, imediata, mineral e concentração em açúcares.

2.5.2.2.1 Análise Elementar

A determinação da composição elementar no resíduo foi realizada de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.1.

2.5.2.2.1 Humidade

Determinou-se o teor de humidade no resíduo de hidrólise recorrendo a uma balança determinadora de humidade.

2.5.2.2.1 Cinzas

As cinzas no resíduo foram determinadas através da calcinação da amostra em mufla como descrito no ponto 2.3.

2.5.2.2.1 Composição mineral

Realizou-se a determinação da composição mineral no hidrolisado de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.4.

2.5.2.2.2 Proteína total

A determinação da proteína total presente no resíduo realizou-se de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.7.

2.5.2.2.3 Açúcares

A determinação dos açúcares totais, complexos e solúveis presentes no resíduo foi realizada de acordo com o protocolo descrito no ponto 2.1.6 e nos pontos 2.1.6.1 e 2.1.6.2 para matrizes sólidas.

DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.1 Caracterização da matéria-prima

A caracterização do farelo de arroz foi realizada de forma a determinar as características da matéria-prima utilizada nesta dissertação, permitindo desta forma a comparação com as diferentes composições de farelo de arroz ao longo do trabalho.

O farelo de arroz previamente estabilizado foi cedido pela empresa STEX, tendo sido adquirido junto do produtor. Assim, aquando da sua receção, o farelo de arroz foi mantido ao abrigo da luz e à temperatura ambiente.

A caracterização do farelo de arroz bruto está representada na Tabela 3.1. O farelo de arroz foi caracterizado de acordo com o seu teor de humidade, tendo apresentado um valor de 4,87%. O teor de proteínas foi determinado por análise elementar através da utilização do teor de azoto presente no farelo. Utilizou-se o valor de 5,61 como fator de conversão. O farelo apresentou ainda um teor de lípidos de 20,9% e 11,15% de cinzas.

Tabela 3.1 - Composição do farelo bruto

Componente	Média ¹
Humidade (%)	4,87 ± 0,04
Proteínas (N x 5.61)	12,4 ± 0,3
Lípidos (%)	21 ± 2
Cinzas (%)	11,15 ± 0,02
Carboidrato (%)	50 ± 2

Média¹ = média (%) ± desvio padrão

O desenvolvimento das culturas agrícolas é influenciado por um conjunto de fatores que tornam a composição das mesmas muito variável. Estes fatores estão associados às condições

do terreno desde a disponibilidade de nutrientes às condições meteorológicas, mas também a fatores de espécie. O processamento do arroz, desde logo os métodos de remoção do farelo de arroz, também fazem com que exista variabilidade na constituição do farelo de arroz. De acordo com Saunders (1985), a remoção do farelo de arroz por fricção apresenta uma composição de mais 1% em todos os constituintes quando comparado com a remoção por abrasão. Segundo o mesmo autor, o grau de moagem do farelo também origina alguma variabilidade nos diferentes constituintes. Assim, para além dos fatores externos que podem condicionar a composição do farelo de arroz, os fatores industriais também podem originar alguma variabilidade na composição do farelo de arroz, o processo de remoção do farelo é um deles o outro processo é a estabilização do farelo de arroz.

O farelo de arroz é rico em enzimas lipolíticas que iniciam a degradação do óleo necessitando de um tratamento de inativação destas enzimas. A utilização de diferentes métodos de estabilização afeta a composição química do farelo de arroz, uma vez que estes métodos variam desde a estabilização com métodos de aquecimento, tratamento com micro-ondas e métodos de tratamento com vapor (Faria et al. 2012; Chakrabarti & Jala, 2019).

Contudo, os valores obtidos para a caracterização do farelo de arroz estão de acordo com a gama de valores apresentada na literatura, onde o farelo de arroz apresenta uma constituição de 10-18% de proteína, 12-22% de lípidos e 8-17% de cinzas (Saunders, 1985; Sharif et al. 2013; Sapwarobol et al. 2021).

A composição mineral do farelo de arroz foi também avaliada. Apenas foram considerados os elementos maioritários presentes no farelo. Através da Tabela 3.2 é possível que os componentes maioritários analisados foram o cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e Fósforo (P).

Tabela 3.2 - Composição mineral maioritária do farelo de arroz bruto

Componente mineral farelo de arroz bruto		
Elemento	(g/kg)	Literatura (g/kg) ¹
Ca	3,1 ± 0,1	0,3 - 1,2
K	22 ± 1,9	13,7 - 23,9
Mg	20,7 ± 0,2	5 - 13
P	41 ± 1,6	11 - 25

¹ - Saunders, 1985; Sharif et al., 2013; Sapwarobol et al., 2021; Orthoefer & Eastman, 2004

A composição mineral do farelo de arroz, assim como os restantes constituintes varia de acordo com as condições de crescimento da cultura, condições meteorológicas, tipo de solo e adubações. Alguns autores caracterizaram o farelo de arroz de acordo com a sua composição mineral. Orthoefer & Eastman, (2004) referiram composições minerais de 5 a 13 mg/g de magnésio, 11 a 25 mg/g de fósforo 0,3 a 1,2 mg/g de cálcio. Saunders et al. (1985), avaliou a fração mineral do farelo de arroz. O autor referiu que o componente mineral maioritário do farelo é o fósforo, sendo que outros componentes como o potássio, o magnésio e mesmo o fósforo variam com o grau de trituração do farelo.

3.2 Extração do Óleo de farelo de arroz

A extração do óleo de farelo de arroz é a primeira fase para a obtenção de um farelo desengordurado. Utilizaram-se três métodos de extração diferentes, maceração à temperatura ambiente, extração por aquecimento a refluxo e extração soxhlet. Utilizaram-se também cinco solventes alternativos, éter de petróleo, acetona, etanol, isopropanol e butanol.

De forma a perceber de que forma cada um destes fatores interfere com a extração do óleo de farelo de arroz procedeu-se à análise estatística dos resultados obtidos.

A análise da extração do óleo do farelo de arroz focou-se na influência de dois parâmetros, o processo de extração e o tipo de solvente.

A análise estatística de todos os resultados obtidos recorrendo à ANOVA demonstrou que existiram diferenças significativas ($p < 0.05$) entre as diferentes médias dos rendimentos obtidos para todas as amostras. As diferenças entre todos os resultados obtidos estão presentes na Tabela 3.3.

Encontram-se várias diferenças significativas entre os resultados obtidos como é possível verificar pelas letras capitulares.

Tabela 3.3 - Comparação de rendimentos médio obtidos por amostra¹

Técnica	Solvente	Média
Maceração	Éter de petróleo	15,1 ^{bc} ± 0,54
	Acetona	17,1 ^{bcd} ± 0,39
	Etanol	10,9 ^a ± 0,31
	Isopropanol	18,9 ^{cd} ± 0,36
	Butanol	18,7 ^{cd} ± 0,39
Soxhlet	Éter de petróleo	20 ^{def} ± 1,97
	Acetona	21 ^{ef} ± 1,54
	Etanol	10 ^{ab} ± 3,53
	Isopropanol	18 ^{cd} ± 1,61
	Butanol	22 ^{de} ± 5,60
Refluxo	Éter de petróleo	18,5 ^{cde} ± 0,11
	Acetona	19,9 ^{de} ± 0,69
	Etanol	5 ^a ± 1,16
	Isopropanol	16 ^{bcd} ± 1,15
	Butanol	27,0 ^e ± 0,64

Letras capitais diferentes representam diferenças estatisticamente significativas ($\alpha < 0.005$).

¹ Teste de Turkey HSD; Média² = média ± desvio padrão

Devido à existência de diferenças significativas nos rendimentos globais obtidos, realizou-se novamente o teste de ANOVA para verificar se as diferenças significativas se deviam aos diferentes tipos de extração utilizados e/ou aos diferentes solventes utilizados.

Realizou-se o teste de ANOVA para as médias dos diferentes tipos de extração, maceração, soxhlet e refluxo. De acordo com este teste obteve-se um $p > 0.05$, indicando que quando comparados as médias de rendimento de óleo por tipo de extração não existiram diferenças significativas como é possível observar na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Análise de variância para a comparação dos diferentes métodos de extração.

Análise de Variância					
	Soma dos quadrados	Df	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Entre grupos	66,461	3	22,154	0,772	0,517
Dentro de grupos	1062,115	37	28,706		
Total	1128,576	40			

Testou-se então a segunda hipótese, a obtenção de diferenças significativas entres os rendimentos médios de óleo devido ao tipo de solvente utilizado. A análise de ANOVA indicou que existiam diferenças significativas entre os rendimentos médios obtidos como é possível verificar pela Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Rendimento médio de extração de óleo por solvente para todos os métodos de extração¹

Solvente	Rendimento por solvente (%)
Éter de Petróleo	18 ^b ± 2,81
Acetona	19 ^b ± 2,37
Etanol	8 ^a ± 3,44
Isopropanol	18 ^b ± 1,38
Butanol	21 ^b ± 4,14

Letras capitais diferentes representam diferenças estatisticamente significativas ($\alpha < 0.005$).

¹ Teste de Turkey HSD

A avaliação dos diferentes solventes demonstrou que o etanol apresentou diferenças significativas comparando com os restantes solventes. Retirando o etanol, os solventes não apresentaram diferenças significativas. O etanol, com um rendimento médio de 8% é o único solvente que apresenta diferenças estatisticamente significativas em comparação com os restantes solventes utilizados nos processos de extração do óleo de farelo de arroz.

De forma a perceber a influencia dos solventes utilizados nos diferentes tipos de extração realizou-se a análise estatística dos resultados obtidos por técnica de extração individual.

3.2.1 Maceração

A extração de óleo de farelo de arroz por maceração foi realizada à temperatura ambiente como descrito previamente, tendo em vista a realização do processo de extração do óleo de farelo de arroz em contexto industrial. Desta forma avaliou-se o rendimento de óleo obtido por quatro macerações consecutivas de 250g perfazendo um rácio final médio de solvente:farelo de 6:1.

Realizou-se a análise de variância de modo a perceber se existiam diferenças significativas entre os rendimentos obtidos para cada solvente utilizado. O resultado obtido indicou um valor de $p < 0.05$, indicando que existiram diferenças significativas entre os solventes utilizados no processo de extração por maceração. Realizou-se o teste de Turkey de modo a perceber quais os rendimentos médios estatisticamente significativos, os quais estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Rendimentos globais de maceração para cada solvente utilizado.

Rendimento Maceração 250g¹	
Solvente	Média (%)
Éter de Petróleo	15,3 ^b ± 0,54
Acetona	17,1 ^c ± 0,39
Etanol	6,3 ^a ± 0,31
Isopropanol	18,9 ^d ± 0,36
Butanol	18,7 ^d ± 0,39

Letras capitais diferentes representam diferenças estatisticamente significativas ($\alpha < 0.005$).

¹ Teste de Turkey HSD

Através da Tabela 3.6, é possível observar que existiram diferenças significativas no rendimento médio de óleo bruto na extração por maceração com 250g entre os diferentes solventes.

O solvente que apresentou melhor rendimento foi o isopropanol com um valor de 18,9% seguido do butanol com 18,75% os quais não apresentam diferenças significativas entre si. A acetona apresentou um rendimento de 17,1%, o Éter de petróleo 15,3% e o etanol 6,3% todos estes apresentaram diferenças significativas entre si e comparativamente ao isopropanol e butanol.

A extração com éter de petróleo foi efetuada de modo a comparar os valores obtidos de extração com solventes polares com os solventes apolares.

Na literatura, extração de óleo de farelo de arroz com solventes alternativos apresenta já alguns trabalhos efetuados. Proctor and Bowen (1996), avaliaram a extração do óleo de farelo de arroz com hexano e isopropanol à temperatura ambiente bem como a qualidade do óleo obtido. O método de extração utilizado por este autor resumia-se à mistura de 20ml de solvente com 2g de farelo durante curtos períodos, de 1min a 10min. Este autor obteve rendimentos de óleo de 16,28% para o isopropanol e 15,21% para o hexano numa razão sólido-líquido de 1:10.

Para o isopropanol, os resultados obtidos nesta dissertação encontram-se um pouco acima dos obtidos por este autor 18.9% comparativamente aos 16.28%. No caso do éter de petróleo os resultados são comparáveis aos do autor.

Mas'ud et al. (2019) avaliou a extração de óleo de farelo de arroz com etanol por maceração através da metodologia de "response surface methodology" (RSM), Oliveira et al. (2012) utilizou a mesma metodologia para avaliar as condições de extração e o seu efeito no rendimento com etanol.

No estudo desenvolvido por Mas'ud et al. (2019), o autor avalia diferentes condições como o tempo de extração, a concentração de etanol e o volume utilizado na extração na maceração de 50g de farelo de arroz. O rendimento de óleo obtido por este autor variou de 10,02% a 15,29%. Das condições avaliadas, o menor rendimento foi obtido com um tempo de extração de 4h, uma concentração de etanol de 76% e um volume de 500ml. Por outro lado, o melhor rendimento foi obtido com um tempo de extração de 5h, uma concentração de etanol de 86% e um volume de 768,18 ml de etanol.

A gama de valores obtidos por este autor encontra-se bastante acima dos valores obtidos para a extração do óleo de farelo de arroz por maceração com etanol, onde se obteve um rendimento de 6,36%. Contudo, existem alguns fatores que podem justificar esta diferença no rendimento de óleo com etanol. Ao contrário do efetuado pelos autores que referem a extração com etanol, nesta dissertação o processo de extração por maceração decorreu de forma distinta, sem agitação e à temperatura ambiente.

De acordo com Oliveira et al. (2012) analisando o efeito das diferentes variáveis, agitação, temperatura, rácio solvente:massa e percentagem de água nos solventes cada uma delas apresenta uma influencia distinta na extração do óleo. A rotação da agitação não apresenta um efeito significativo enquanto parâmetro individual. Contudo é possível afirmar que a presença de agitação possibilita uma melhor eficiência no processo de extração uma vez que permite a entrada em contacto com o solvente de partículas que não estavam tão disponíveis.

Por outro lado, a temperatura é um fator que, individualmente, apresenta um papel muito importante na extração do óleo de farelo uma vez que a solubilidade dos solventes varia com a temperatura e com o solvente utilizado (Galvão et al. 2013). O processo de extração do óleo de farelo de arroz decorreu durante os meses de fevereiro e março, onde se registaram temperaturas muito baixas. A temperatura de extração não foi controlada, contudo encontrava-se abaixo dos 20 °C, o que poderá ter influenciado os rendimentos obtidos.

Uma das principais razões para a diferença de rendimento do etanol em comparação com a extração com isopropanol deve-se na sua maioria à temperatura de extração uma vez que o etanol a baixas temperaturas apresenta uma diminuição muito significativa da sua solubilidade. Galvão et al. (2013) estudou a solubilidade do isopropanol e do etanol em óleos vegetais e concluiu que estes solventes alcoólicos apresentam maior solubilidade a temperaturas superiores sendo que a temperaturas mais baixas o etanol apresenta uma solubilidade muito inferior à do isopropanol. Segundo este autor, existe também uma relação nos rendimentos de extração de óleos vegetais em função não só da sua solubilidade, mas também do tamanho das cadeias de carbono. O aumento da cadeia de carbono aumenta a solubilidade dos solventes nos óleos vegetais pela diminuição da sua polaridade.

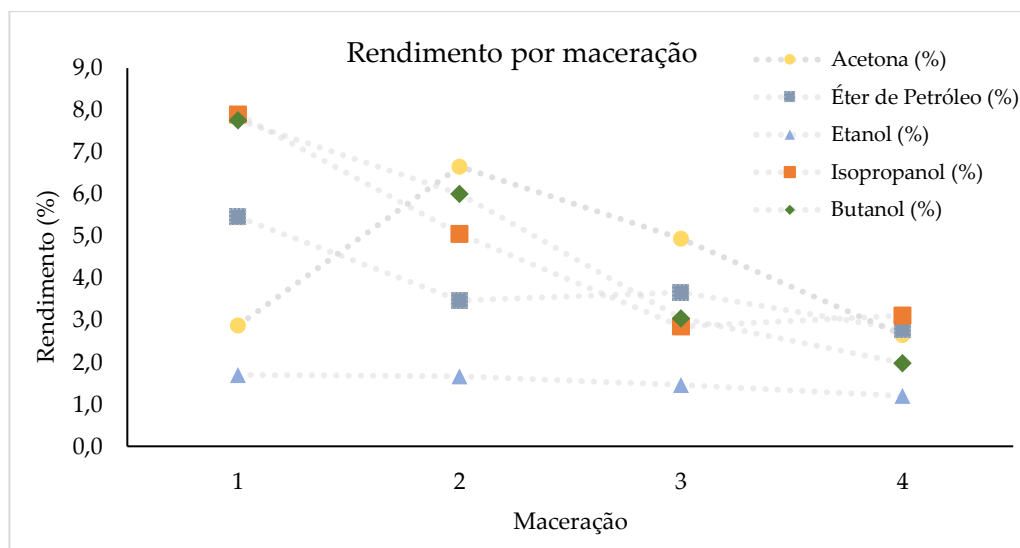


Figura 3.1 - Gráfico representativo do rendimento obtido para cada solvente utilizado.

A extração por maceração foi realizada com 4 macerações consecutivas de forma a obter-se o melhor rendimento. Através da Figura 3.1, é possível visualizar que o isopropanol e o butanol foram os solventes que apresentaram maior extração de óleo na primeira maceração comparativamente aos outros solventes, tendo diminuído bastante na segunda maceração e

gradualmente até à quarta maceração à exceção do isopropanol que apresentou um ligeiro aumento na última maceração. Foi possível verificar o mesmo na maceração com éter de petróleo apesar de ter um rendimento menor do que o butanol e o isopropanol. A primeira maceração com acetona apresentou um rendimento baixo tendo aumentado substancialmente na segunda maceração e seguindo o padrão de diminuição nas restantes macerações.

O etanol apresentou um baixo rendimento em todas as macerações mantendo-se constante desde a primeira maceração.

Os rendimentos por maceração correspondem ao expectável à exceção da primeira maceração de acetona e da maceração com etanol. No caso da acetona a utilização do farelo com humidade pode representar a explicação para o baixo rendimento da primeira maceração. A acetona por ser um solvente com bastante afinidade pela água poderá ter reagido com a água ao invés de reagir com o óleo, explicando desta forma o baixo rendimento da primeira maceração e aumento nas restantes. O etanol apresentará o mesmo comportamento da acetona, contudo a temperatura de extração terá sido o fator limitante na extração do óleo.

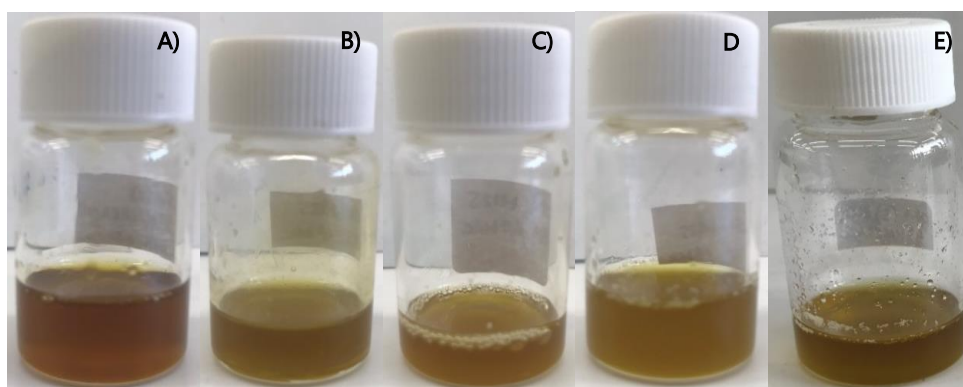


Figura 3.2 - Óleos obtidos por maceração com os diferentes solventes. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos.

A) Éter de Petróleo B) Acetona C) Etanol D) Isopropanol E) Butanol

Na Figura 3.2 estão representados os óleos brutos obtidos por maceração. Relativamente às características visuais dos óleos obtidos, todos os óleos apresentavam turbidez indicando que tinham sido extraídas ceras e parafinas normais do óleo de farelo de arroz. Para além disso, o etanol foi o único solvente que apresentou precipitado após a evaporação do solvente sendo também um óleo muito mais viscoso comparativamente aos restantes.

3.2.2 Extração Soxhlet

A extração do óleo de farelo de arroz por soxhlet foi realizada de forma a avaliar a extração do óleo de farelo de arroz a quente, sendo este um dos principais métodos descritos na literatura. A extração decorreu durante 10h à temperatura de ebulição do solvente utilizado. Os rendimentos de óleo bruto obtidos estão presentes na Tabela 3.7.

À semelhança do processo realizado anteriormente, realizou-se a análise de variância de modo a perceber se existiam diferenças significativas entre os rendimentos obtidos para cada solvente utilizado. O resultado obtido indicou um valor de $p < 0.05$, indicando que existiram diferenças significativas entre os solventes utilizados no processo de extração por maceração. Realizou-se o teste de Turkey de modo a perceber quais os rendimentos médios estatisticamente significativos, os quais estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Rendimentos de extração Soxhlet para cada solvente utilizado. Os dados abaixo referem-se ao rendimento global de óleo bruto.

Rendimento Soxhlet ¹	
Solvente	Média (%)
Éter de Petróleo	21 ^b ± 1,97
Acetona	22 ^b ± 1,54
Etanol	11 ^a ± 3,53
Isopropanol	19 ^{ab} ± 1,61
Butanol	22 ^b ± 5,60

Letras capitais diferentes representam diferenças estatisticamente significativas ($\alpha < 0.005$).

¹ Teste de Turkey HSD

Através da análise da Tabela 3.7, é possível verificar que o solvente que apresentou maior rendimento foi o butanol com 22%, seguido da acetona com 22%, do éter de petróleo com 21%, do isopropanol com 19% e por último o etanol com 11%.

A tabela indica-nos também que existiram diferenças estatísticas significativas entre os valores obtidos destacando-se o etanol na comparação com os restantes. O éter de petróleo, a acetona, o butanol e o isopropanol não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si. O etanol não apresentou diferenças estatísticas significativas com o isopropanol, contudo apresentou diferenças estatísticas significativas na comparação com os restantes solventes.

Hu et al. (1996) comparou a utilização de hexano e isopropanol na extração de óleo e compostos bioativos do farelo de arroz. Este autor realizou extração soxhlet numa gama de temperaturas de 40 °C a 60 °C com diferentes rácios de solvente:farelo. Os rendimentos de óleo de farelo de arroz obtidos através da extração soxhlet com hexano variaram de 18,6% num rácio de 2:1 com solventes à temperatura ambiente, até 21,1% obtidos nas condições ideais estudadas pelo autor, solvente pré-aquecido, extração a 60 °C com rácio de 3:1. O rendimento de óleo através da extração com isopropanol apresenta um resultado um pouco abaixo, 17,05% para o rácio de 2:1 e 20,01% com solvente pré-aquecido e extração a 60 °C com rácio de 3:1.

Ao nível dos compostos bioativos presentes no farelo de arroz, principalmente vitamina E e γ -orizanol, os resultados obtidos por este autor indicam que a extração com isopropanol apesar de apresentar um rendimento de óleo bruto um pouco inferior mostra rendimentos de vitamina E superiores em aproximadamente 10% comparando os valores obtidos pela extração com hexano.

Sahar Y. Al-Okbi et al. (2013) avaliou a composição de farelo de arroz recorrendo a diferentes processos de estabilização e extração de óleo. Este autor obteve rendimentos de extração de óleo de farelo de arroz com éter de petróleo numa gama de temperaturas de 40 °C a 60 °C de 18,4%.

Neste trabalho, avaliou a extração do óleo de farelo de arroz com hexano a 70 °C, 50 °C e à temperatura ambiente tendo obtido rendimentos de 18,2%, 14,8% e 11,8% respetivamente, o que indica que a temperatura de extração é um dos fatores que apresenta bastante influencia na extração, estando de acordo com os outros trabalhos mencionados.

Relativamente à extração utilizando solventes não convencionais, Shukla, H. S. & Pratap, A. (2017) avaliou a extração de óleo recorrendo a diferentes métodos destacando-se a extração soxhlet com solventes alcoólicos. Relativamente à extração com solventes alcoólicos, este autor utilizou isopropanol e etanol comparando-os com acetona e hexano. Este autor obteve rendimentos de aproximadamente 15,5% e 14% para o isopropanol e etanol, 13% para a acetona e 16% para o hexano. Estes valores encontram-se um pouco abaixo dos valores apresentados nos restantes estudos.

Capellini et al. (2017) estudou a influência da extração de óleo de farelo de arroz com solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, em sistema de extração sólido-líquido bem como a influencia do grau de hidratação dos solventes no rendimento de extração. Os rendimentos obtidos pela autora variam consoante a temperatura utilizada e o grau de hidratação dos solventes. Os melhores rendimentos foram obtidos para as extrações com etanol 100% e isopropanol 100%

representando 16g por 100g de farelo a 80 °C. Por outro lado, os solventes com 6% de água apresentaram rendimentos de 13g/100g o que indica que a presença de água também influencia a extração do óleo de farelo de arroz.

Os estudos mencionados referem principalmente a extração com éter de petróleo, isopropanol, acetona e etanol. Os rendimentos obtidos nesta dissertação encontram-se um pouco acima dos rendimentos obtidos na literatura para todos os solventes à exceção do etanol.

A extração com éter de petróleo foi realizada não só com o objetivo de perceber o rendimento da extração com este solvente, mas também para a determinação da gordura total do farelo de arroz uma vez que este é o método de referência utilizado para a determinação da gordura total. Desta forma os rendimentos superiores a 20,9%, como é o caso do butanol 22,5%, Acetona 21,9% refletem a extração de outros compostos do farelo de arroz. Contudo, tanto o Isopropanol como o Etanol também apresentaram a extração de outros compostos para além do óleo, principalmente ceras como é visível pelas Figura 3.3.

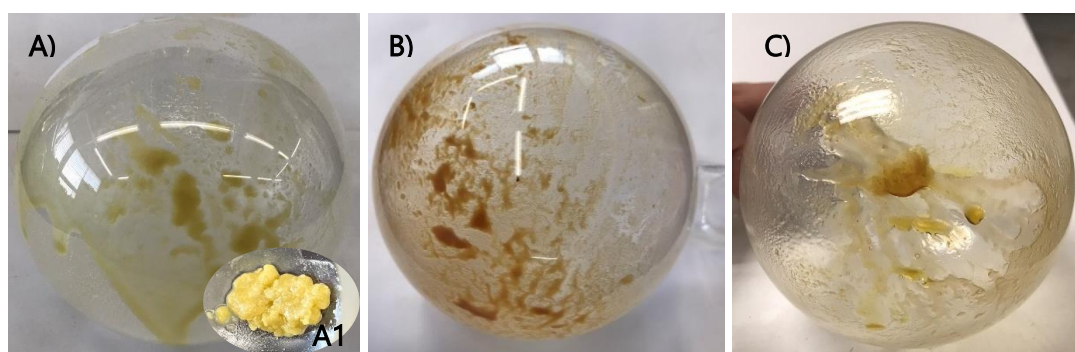


Figura 3.3 - Resíduos obtidos após a evaporação do solvente para recuperação de óleo em rotavapor. A e A1) Precipitados obtidos após a evaporação do Isopropanol B) Precipitado obtido na evaporação do Butanol C) Precipitado obtido na evaporação do Etanol

Todas as extrações apresentaram resíduos após o processo de recuperação dos solventes. Tanto a extração com acetona como a extração com éter de petróleo apresentaram apenas um precipitado residual que não foi contabilizado e que não se encontra apresentado na Figura 3.3. O farelo de arroz apresenta na sua composição um conteúdo elevado de ceras entre 2%-4%. Estudos anteriores demonstraram que a utilização de etanol como solvente de extração sólido-líquido e a utilização de elevadas temperaturas extraia açúcares, pigmentos e ceras (Ghosh. 2007; Da Costa Rodrigues & Oliveira, 2010; Capellini et al. 2017).

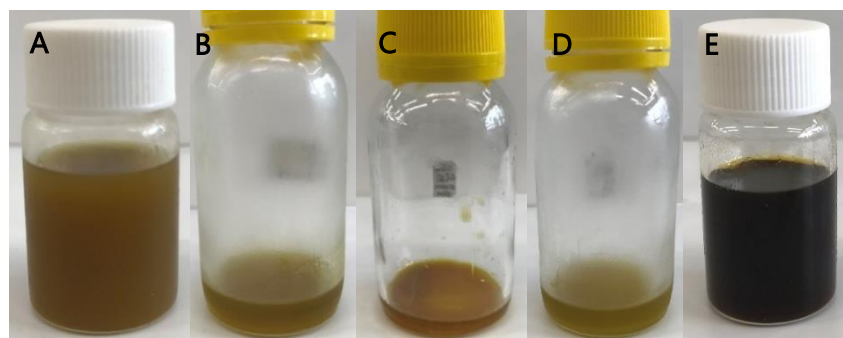


Figura 3.4 - Registo visual dos óleos obtidos por extração soxhlet. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos

A) Éter de Petróleo B) Acetona C) Etanol D) Isopropanol E) Butanol

A nível visual os óleos obtidos com éter de petróleo, isopropanol e acetona apresentam apenas alguma turbidez, indicador da presença de ceras. Por outro lado, o óleo da extração com etanol após a extração do solvente apresentava no fundo no balão de evaporação um precipitado bastante viscoso com características de melaço (Figura 3.4.C), sendo o óleo também bastante viscoso. Esta característica do óleo está de acordo com o mencionado anteriormente relativamente à extração de açúcares e ceras pelo uso do etanol a altas temperaturas. Relativamente ao butanol também se obteve precipitado como é possível verificar pela (Figura 3.4.B) contudo as características deste precipitado relacionavam-se mais com ceras e não com açúcares como no caso do etanol. Por outro lado, o óleo obtido distingue-se dos demais pela sua coloração. A cor escura obtida no óleo de farelo extraído através de soxhlet com butanol indica que para além do óleo foram extraídos outros compostos e que para além disso, decorreu degradação uma vez que a temperatura de ebulição do butanol é de 117 °C tendo a extração decorrido a uma temperatura superior.

3.2.3 Extração por aquecimento a refluxo

A extração do óleo de farelo de arroz por aquecimento a refluxo foi avaliada como uma alternativa aos processos de extração por soxhlet. Comparativamente ao sistema de soxhlet a extração a refluxo é um sistema mais simples existindo uma maior facilidade de scale up dos sistemas com vista a uma aplicação industrial.

Os rendimentos de óleo bruto extraídos por aquecimento a refluxo estão presentes na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Rendimentos de extração por aquecimento a refluxo para cada solvente utilizado. Os dados abaixo referem-se ao rendimento global de óleo bruto.

Extração refluxo¹	
Solvente	Rendimento (%)
Éter de Petróleo	18,47 ^b ±0,08
Acetona	19,9 ^b ±0,12
Etanol	5 ^a ±1,16
Isopropanol	17 ^b ±1,15
Butanol	27,0 ^c ±0,64

Letras capitais diferentes representam diferenças estatisticamente significativas ($\alpha < 0.005$).

¹Teste de turkey

É possível observar através da Tabela 3.8 que o solvente que apresentou maior rendimento de extração foi o butanol com 27%, seguido da acetona com 19,9%, do éter de petróleo com 18,47% do isopropanol com 17% e por último o etanol com 5%.

O processo de extração por aquecimento a refluxo decorreu em duas fases. Na primeira fase, o óleo de farelo de arroz foi extraído do farelo num rácio de 1:5 à temperatura de ebulição do solvente para que pudesse haver o refluxo e posterior condensação. Após a primeira extração de 30 min, o solvente foi filtrado e adicionou-se novo solvente para uma segunda extração.

A. Kanitkar et al. (2011) comparou a extração de óleo de farelo de arroz através de aquecimento a refluxo e a extração com micro-ondas a diferentes temperaturas com etanol. Relativamente aos dados obtidos para a extração por aquecimento a refluxo, o autor obteve rendimentos que variam entre os 6,9% para a menor temperatura (60 °C) e menor tempo de extração (3 min) até 12,4% para a maior temperatura (120 °C) e o maior tempo de extração (20 min).

Mas'ud et al. (2023) avaliou a extração de óleo de farelo de arroz com etanol pelo método de refluxo. Este autor utilizou a tecnologia de RSM para avaliar a influencia dos diferentes fatores no processo de extração, temperatura, solvente utilizado e tempo.

Nas melhores condições avaliadas pelo autor, este obteve um rendimento de óleo por refluxo com etanol de 16.38%.

A maioria dos estudos faz a comparação da extração a refluxo com etanol, contudo comparando os valores obtidos para a extração sólido-líquido com outros solventes presentes no ponto anterior podemos perceber que para a extração com éter de petróleo o rendimento de 18,5% se encontra dentro do obtido por Sahar Y. Al-Okbi et al. (2013), 18.4%.

Relativamente à extração com solventes alcoólicos, os dados obtidos encontram-se de acordo com o estudo de Shukla, H. S. & Pratap, A. (2017) que apresenta rendimento de aproximadamente 15,5% para o isopropanol. Por outro lado, os dados obtidos nesta dissertação encontram-se um pouco acima no caso da acetona, onde o autor obteve um rendimento de 13% comparativamente aos 20% obtidos e acima no caso do etanol, onde o autor obteve um rendimento de 13% comparativamente aos 5,3% obtidos.

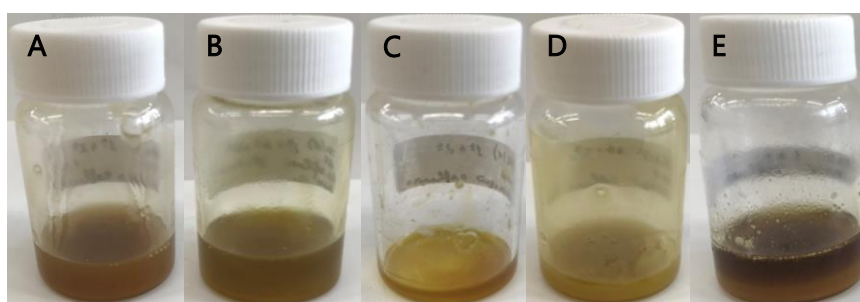


Figura 3.5 - Registo visual dos óleos obtidos por extração soxhlet. Imagens representativas não representam os rendimentos obtidos.

A) Éter de Petróleo B) Acetona C) Etanol D) Isopropanol E) Butanol

Relativamente às características visuais (Figura 3.5) dos óleos obtidos é possível afirmar que todos os óleos apresentam elevadas quantidades de ceras extraídas, sendo possível verificar pela turbidez dos óleos. No caso do butanol é possível verificar através da (Figura 3.5) que existe uma deposição evidente de ceras. Assim como obtido na extração por soxhlet, a extração por refluxo apresentou precipitados evidentes após a evaporação do solvente à exceção do éter de petróleo e da acetona que apenas apresentaram precipitados residuais que não foram contabilizados.

3.2.4 Comparação dos métodos de extração

Os diferentes métodos de extração apresentam diferentes rendimentos como é possível observar pela Figura 3.6.

Os métodos de extração a quente, soxhlet e refluxo apresentaram melhores rendimentos de extração. O método de soxhlet apresentou melhor rendimento em comparação com o aquecimento a refluxo à exceção do butanol. Os dois métodos ocorreram com temperaturas semelhantes sendo as principais diferenças o tempo de extração e no caso da extração a refluxo a

utilização de duas extrações sucessivas. A extração soxhlet decorreu durante dez horas ao invés do aquecimento a refluxo que decorreu durante uma hora.

Comparando os métodos de extração a frio com os métodos de extração a quente é possível observar que não existiram diferenças significativas nos rendimentos obtidos como apresentado na Tabela 3.3.

Relativamente à análise do rendimento dos solventes para a extração do óleo, o etanol foi o que apresentou um pior desempenho em todos os métodos de extração. Este desempenho está bastante abaixo dos trabalhos descritos na literatura e que utilizam o etanol como solvente para a extração do óleo de farelo de arroz.

O éter de petróleo e o isopropanol são os solventes que mais se encontram descritos na literatura. A utilização do éter de petróleo serviu de comparação entre a extração com um solvente apolar em relação aos restantes solventes.

O isopropanol confirmou o seu bom desempenho no rendimento de óleo, tendo obtido um bom rendimento na extração a frio e na extração a quente. A acetona também se demonstrou como um bom solvente para a extração de óleo de farelo de arroz tendo obtido rendimentos semelhantes ao éter de petróleo e ao isopropanol.

Por último o butanol é um solvente que não se encontra descrito na literatura para a extração de óleo de farelo de arroz. Contudo, demonstrou-se um solvente com boa capacidade de extração de óleo de farelo de arroz com resultados comparáveis aos restantes solventes.

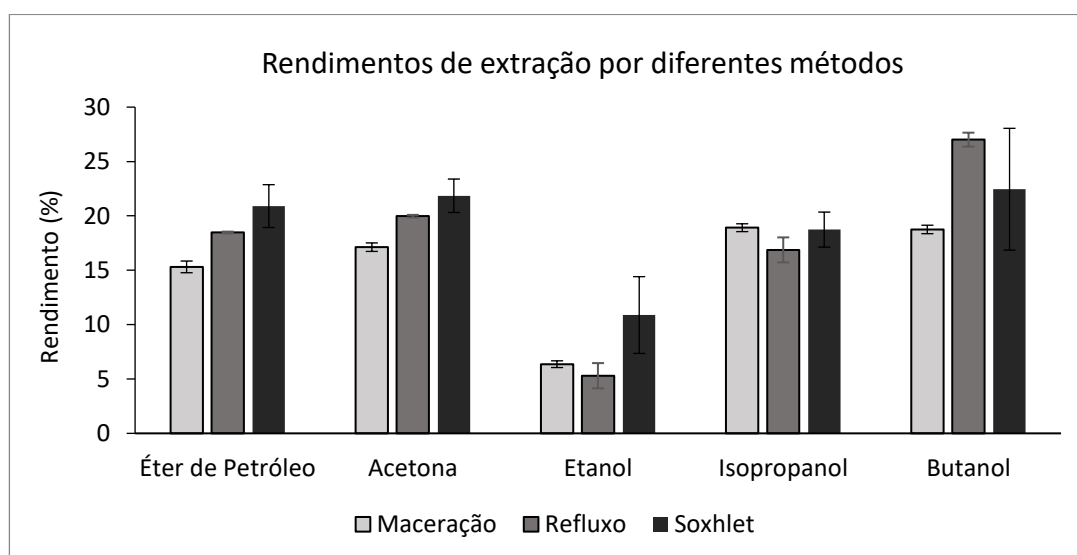


Figura 3.6 - Comparação de rendimentos de métodos de extração

Relativamente aos precipitados obtidos, na maceração apenas o etanol apresentou precipitados, por outro lado os processos de soxhlet e refluxo apresentaram precipitados aquando da evaporação do solvente para todos os solventes alcoólicos, etanol, isopropanol e butanol. Por outro lado, a acetona e o éter, apenas apresentaram precipitados residuais nas extrações a quente. Este fator indica que a temperatura de extração influencia os compostos extraídos com maior influência nos solventes alcoólicos que apresentam maior massa de precipitados extraídos.

Analisando desta forma os rendimentos obtidos para os diferentes processos de extração de óleo é possível afirmar que ambas as extrações apresentam vantagens e desvantagens comparando-se entre si. A maceração apresenta vantagens relativamente à simplicidade do processo, a nível industrial a aplicação do processo de maceração é bastante simples sendo o seu scale-up bastante simples, contudo apresenta desvantagens relacionadas com o tempo de extração, quando comparado com os outros métodos de extração apresenta tempos muito superiores. Contudo este processo pode ser facilmente otimizado através da adição de agitação e temperaturas controladas (20 °C- 40 °C) aumentando a solubilidade dos solventes e diminuindo desta forma os tempos de extração. A não utilização de altas temperaturas surge como a principal vantagem deste método mantendo desta forma a integridade do farelo e não degradando compostos de interesse. Os métodos de extração recorrendo a temperatura surgem como uma hipótese viável, mas apresentam maiores dificuldades de implementação principalmente relacionadas com o custo de implementação e custo energético. Ao nível dos solventes, o isopropanol e a acetona apresentam-se como os solventes que melhor podem substituir o hexano a nível industrial, pelas suas características químicas, incluindo o baixo ponto de ebulição permitindo uma fácil recuperação do solvente, mas também dos rendimentos obtidos que se comparam com os rendimentos obtidos para a extração com solventes apolares.

3.2.5 Caracterização do óleo extraído

O óleo de farelo de arroz foi caracterizado de acordo com o perfil de ácidos gordos extraídos com os diferentes processos de extração e solventes.

A composição dos ácidos gordos extraídos e analisados por GC-FID (Figura 3.7), encontram-se presentes na Tabela 3.9. Foram identificados como maioritários, 12 ácidos gordos dos quais 6 ácidos gordos saturados, 3 ácidos gordos insaturados e três polinsaturados. Obteve-se também um pico em todos os cromatogramas com o tempo de retenção de 57,58min o qual não

foi possível identificar devido ao padrão de ácidos gordos utilizados como é possível verificar pela Figura 3.7.

Todos os óleos extraídos apresentam composições semelhantes, sendo os principais ácidos extraídos o ácido palmítico (C16:0) numa gama de valores de 16,89% a 17,92%, o ácido linoleico (C18:2) de 35,09% a 39,21% e o ácido oleico (C18:1) de 35,94% a 40,54%. As somas destes ácidos representam mais de 85% da composição total do óleo de farelo de arroz. Foram também extraídos ácidos com menores percentagens como o ácido mirístico (C14:0), ácido esteárico (C18:0), ácido eicosanóico (C20:0), ácido lignocérico (C24:0).

Avaliou-se o perfil de ácidos gordos obtidos do óleo de farelo de arroz obtido por diferentes processos de extração, foi possível perceber que não existiram grandes diferenças na composição do óleo. A principal diferença obtida encontra-se na extração soxhlet com etanol e isopropanol, onde não foram identificados o ácido mirístico nos dois casos e o ácido esteárico, o ácido eicosenoico e o aráquico no caso do etanol por soxhlet.

Tabela 3.9 - Composição de ácidos gordos de todas as extrações de óleo de farelo de arroz com os diferentes solventes

	Éter de petróleo			Acetona			Etanol			Isopropanol			Butanol		
	Mac	Ref	Sox	Mac	Ref	Sox	Mac	Ref	Sox	Mac	Ref	Sox	Mac	Ref	Sox
C14:0	0,34	0,35	0,32	0,31	0,35	0,31	0,44	0,44	-	0,37	0,34	-	0,34	0,34	0,33
C16:1	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16:0	17,67	17,74	17,04	16,89	17,90	17,07	17,29	16,93	17,09	17,92	17,47	18,22	17,40	17,56	17,10
C18:2	37,02	36,38	36,35	39,21	35,93	36,58	36,49	36,83	37,23	36,58	35,79	35,49	36,28	35,97	35,09
C18:1	39,54	39,75	40,21	37,84	40,54	40,37	38,08	36,57	35,94	39,08	39,27	40,44	39,81	40,37	39,56
C18:0	1,55	1,64	1,66	1,69	1,60	1,60	1,28	1,34	-	-	-	1,59	1,69	1,59	1,76
C20:3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-
C20:2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-
C20:1	0,60	0,52	0,58	0,63	0,56	0,62	0,48	0,37	-	0,57	0,54	0,52	0,58	0,58	0,62
C20:0	0,70	0,66	0,66	0,71	0,63	0,69	0,50	0,41	-	0,66	0,65	0,61	0,65	0,67	0,68
C22:0	-	-	-	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C24:0	0,39	0,37	0,36	0,40	0,34	0,37	-	0,34	1,27	0,36	0,35		0,37	0,36	0,39
TR¹ 55,71		-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-
TR¹ 56,37		-	-	-	-	-	-	0,62	-	-	-	-	-	-	-
TR¹ 57,58	0,35	0,36	0,39	0,39	0,34	0,38	0,91	1,50	1,47	0,34	0,35		0,38	0,38	0,43
TR¹ 59,31	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-
TR¹ 60,90	-	-	-	-	-	-	-	0,57	-	-	-	-	-	-	-
Ácidos saturados² (%)	20,65	20,76	20,04	20,23	20,82	20,04	19,51	19,46	18,36	20,94	19,83	20,42	20,45	20,52	20,26
Ácidos insaturados² (%)	77,16	76,65	77,14	77,85	77,03	77,57	75,05	73,77	73,17	76,23	75,6	76,45	76,67	76,92	75,27

TR¹ - Tempo de retenção __ min; ²Cálculo da % de ácidos gordos sem contabilização dos ácidos não identificados

O óleo de farelo de arroz apresenta uma composição semelhante à descrita na literatura, principalmente no que diz respeito aos compostos maioritários. Diferentes autores estudaram vários óleos de farelo de arroz extraídos de formas diferentes e obtiveram uma composição de óleo entre os 16%-23% de ácido palmítico, 37%-43% de ácido oleico, 33%-36% de ácido linoleico e 4% de outros ácidos gordos. (Orthoefer & Eastman, 2004; Bakota et al. 2014; Orsavova et al. 2015; Xu et al. 2021)

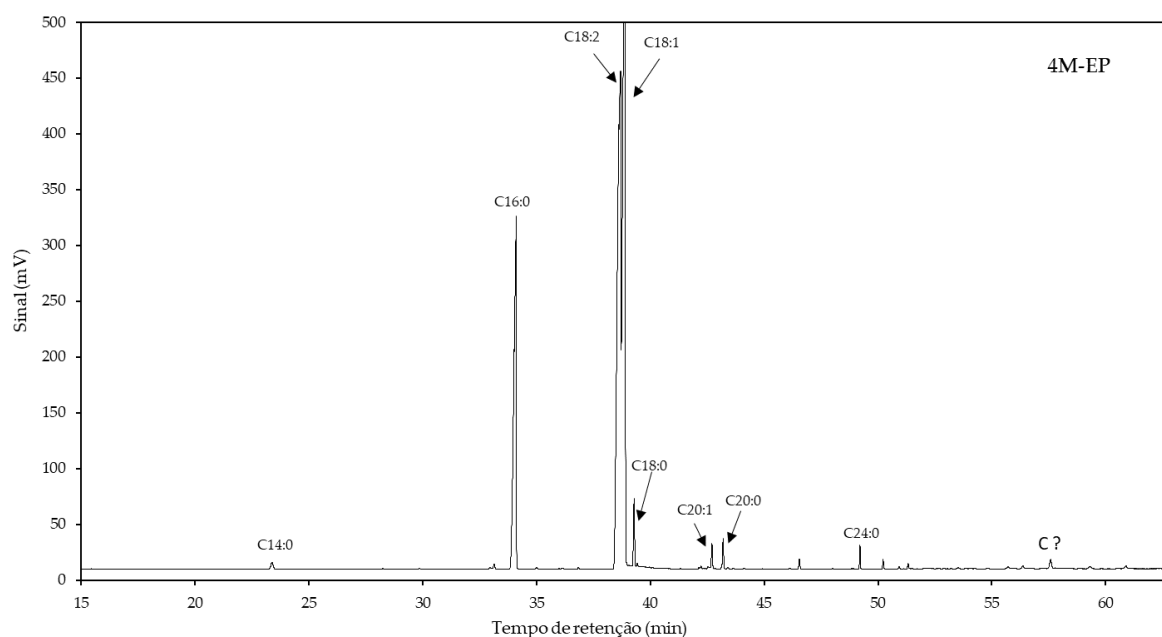


Figura 3.7 - Perfil de ácidos gordos obtidos pela caracterização do óleo farelo de arroz em GC-FID

Através dos dados da Tabela 3.9, é possível observar que o óleo de farelo de arroz apresenta uma composição de aproximadamente 75% de ácidos gordos insaturados e 20% de ácidos gordos saturados.

3.3 Caracterização de produtos obtidos

O principal produto obtido após a extração do óleo de farelo de arroz, é o farelo de arroz desengordurado. Nesta dissertação após a extração do óleo de farelo de arroz selecionou-se o processo de maceração como o mais vantajoso utilizando-se assim apenas o farelo desengordurado por maceração.

3.3.1 Caracterização do Farelo desengordurado

Os principais constituintes do farelo de arroz após a extração do óleo são carboidratos e proteínas. O farelo desengordurado foi caracterizado quanto à sua humidade, teor de cinzas e análise elementar. Os dados relativos à caracterização do farelo de arroz desengordurado por maceração podem ser observados através da Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Composição do farelo de arroz desengordurado obtido por maceração com solventes

Farelo de arroz desengordurado maceração			
Solvente	Humidade	Cinzas	Teor de Proteínas (%N x 5.61)
	Média (%)	Média (%)	
Éter petróleo	7,37 ±0,02	14,08 ±0,02	14,3 ±0,67
Acetona	4,76 ± 0,07	13,96 ±0,06	13,3 ±0,78
Etanol	6,12 ±0,14	12,44 ±0,01	15,1 ±0,69
Isopropanol	6,05 ±0,0	14,23 ±0,07	13,6 ±0,57
Butanol	5,99 ±0,11	14,32 ±0,04	14,8 ±0,60

Relativamente à composição em cinzas e humidade, os valores obtidos encontram-se um pouco acima dos valores descritos na literatura para o farelo de arroz desengordurado, contudo é importante notar que a variação da composição do farelo de arroz varia com o método de extração utilizado. Quando comparado os valores obtidos para o farelo desengordurado com os obtidos para o farelo bruto, cinzas (11,15%) e proteína (12,4%), é possível perceber que a extração do óleo de farelo de arroz enriqueceu a composição do farelo de arroz nos constituintes não extraídos.

Daou & Zhang, (2013) analisaram a composição do farelo de arroz desengordurado e obtiveram teores de humidade e cinzas de 8,7% e 10,7% respetivamente e 16,2% de proteína.

Moreira et al. (2022b), caracterizou o farelo de arroz desengordurado por soxhlet com hexano e obteve teores de 10,6% para humidade, 12,4% para cinzas e 15,5% de proteína. Kumari et al. (2018), avaliou a composição nutricional do farelo de arroz bruto e do farelo de arroz desengordurado com éter de petróleo por extração soxhlet, obtendo teores de 4,8% de humidade, 13,80% de proteína, 11,60% de cinzas e 0,04% de gordura.

Os diferentes processos utilizados na extração do óleo de farelo de arroz, temperatura e tempo, bem como os fatores externos de crescimento e desenvolvimento da planta de arroz explicam os diferentes teores apresentados nos diversos estudos.

Contudo, analisando os teores obtidos por Kumari et al. (2018) e Moreira et al. (2022b) sabendo que utilizaram a extração por soxhlet, os teores obtidos nesta dissertação encontram-se na gama de valores apresentada.

Tabela 3.11 - Análise elementar dos diferentes farelos desengordurados em comparação com o farelo de arroz bruto

Amostra	%C	%H	%N	%S	%O	% Cinzas
Farelo de arroz bruto	45,92	6,80	2,21	0,15	33,78	11,15
Éter petróleo	39,90	6,06	2,55	0,08	37,33	14,08
Acetona	41,41	6,20	2,70	0,08	35,65	13,96
Etanol	43,37	6,84	2,38	0,09	34,88	12,44
Isopropanol	40,03	6,09	2,44	0,08	37,13	14,23
Butanol	39,42	5,87	2,65	0,00	37,75	14,32

A análise elementar do farelo de arroz desengordurado com diferentes solventes em comparação com o farelo de arroz bruto encontra-se presente na Tabela 3.11. É possível observar através dos dados que a extração do óleo de farelo de arroz influenciou a composição elementar do farelo de arroz desengordurado. A extração do óleo de farelo de arroz é o principal motivo para a alteração da composição elementar do farelo. Os ácidos gordos são constituídos basicamente por carbono e hidrogénio e algum oxigénio tendo sido esses os principais componentes com diferenças notáveis em comparação com o farelo de arroz bruto.

A composição de uma forma geral aumenta de forma inversa aos rendimentos de extração. Estas diferenças na composição elementar do farelo de arroz devem-se à extração dos ácidos gordos presentes no farelo.

O farelo de arroz foi também caracterizado por análise termogravimétrica. Os resultados estão expressos sobre a forma derivada do termograma o qual está presente na Figura 3.8.

Através da observação deste gráfico é possível observar que os componentes maioritários do farelo de arroz são a celulose, a hemicelulose e a lenhina.

Decomposição térmica do farelo de arroz

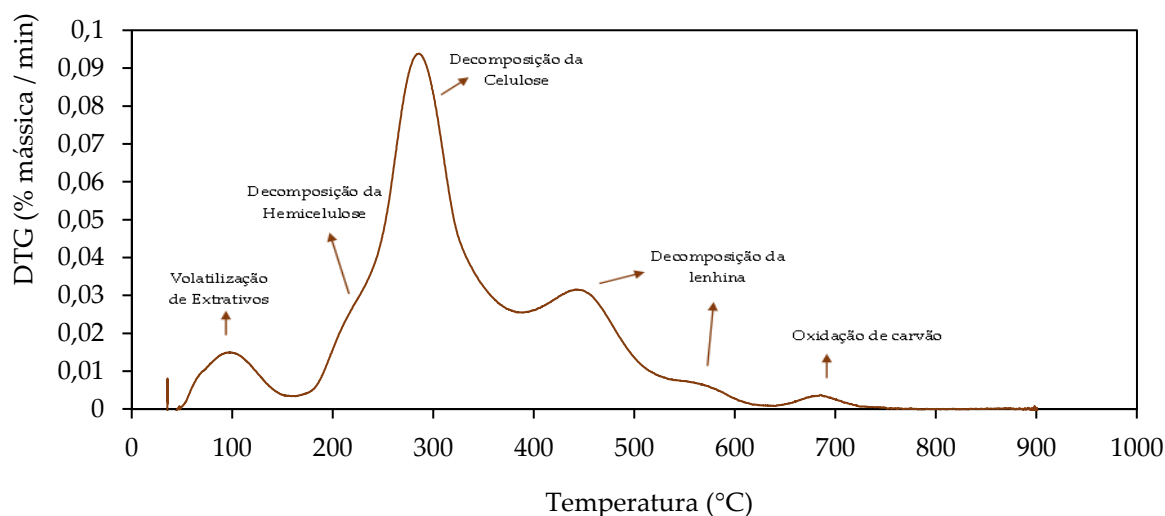


Figura 3.8 - DTG do farelo de arroz desengordurado por maceração com éter de petróleo

A variação de temperatura entre os 330°C – 370°C é usada para a decomposição térmica da celulose, a hemicelulose apresenta temperatura de degradação inferior, na casa dos 175°C - 330°C. Para a lenhina a temperatura de decomposição está entre 370°C – 550°C. É possível observar estas temperaturas pelos picos na Figura 3.8.

Quando analisada a composição mineral do farelo de arroz desengordurado é possível verificar que a extração do óleo não apresentou impacto na concentração dos elementos presentes no farelo.

Tabela 3.12 - Composição mineral maioritária do farelo de arroz bruto e farelo desengordurado por maceração com éter de petróleo

Concentração dos elementos		
	farelo bruto	farelo desengordurado
Elemento	(g/kg)	(g/kg)
Ca	3,1 ± 0,12	4,0 ± 0,21
K	22 ± 1,90	18 ± 1,58
Mg	20,7 ± 0,17	34,2 ± 0,97
P	41 ± 1,58	50 ± 2,51

Através da análise da Tabela 3.12 é possível perceber que a extração do óleo gerou um aumento dos componentes minerais uma vez que o óleo foi extraído. Este resultado encontra-se de acordo com o aumento obtido no teor de cinzas de 11,15% no farelo bruto para 14,08% obtido para o farelo desengordurado.

3.3.1.1 Extração de compostos fenólicos

De forma a valorizar os compostos fenólicos presentes no farelo de arroz, avaliou-se a extração dos compostos fenólicos do farelo desengordurado de forma a obter um extrato rico em compostos fenólicos e com propriedades antioxidantes. Os compostos fenólicos presentes no farelo de arroz são na sua maioria compostos insolúveis que estão quimicamente ligados a outros componentes do farelo de arroz como a celulose, hemicelulose e lenhina. (Wang et al. 2015) A extração de compostos fenólicos livres foi efetuada por maceração com acetona 70% e etanol 70% tendo sido avaliada apenas a extração quantitativa dos compostos fenólicos bem como a sua atividade antioxidante. Os resultados da extração de compostos fenólicos estão presentes na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Teores de extração de fenólicos do farelo desengordurado

Farelo desengordurado		
	Acetona 70%	Etanol 70%
Éter petróleo	3,02 ± 0,02	2,77 ± 0,02
Acetona	3,10 ± 0,02	3,30 ± 0,03
Etanol	2,99 ± 0,02	2,85 ± 0,01
Isopropanol	3,03 ± 0,03	2,85 ± 0,02
Butanol	3,29 ± 0,01	3,05 ± 0,01

Através da análise dos resultados obtidos podemos observar que a extração com acetona 70% extraiu mais compostos fenólicos em comparação com a extração com etanol 70%. Este resultado encontra-se de acordo com os dados presentes na literatura. Alves et al. (2016), avaliou o tipo de solvente utilizado na extração de compostos fenólicos no arroz e o número de extrações necessárias para obter o melhor rendimento. Neste estudo o autor concluiu que a acetona apresentou melhor rendimento de extração de compostos fenólicos em comparação com os outros solventes testados, etanol, metanol, metanol 70%, água à exceção da extração

com acetona água e ácido acético (70:29,5:0,5). O número de extrações também foi avaliado por este autor, para as diferentes amostras de arroz concluiu que a partir da terceira extração o número de fenólicos livres mantinha-se constante indicando que a partir da terceira extração já não estavam a ser extraídos mais compostos fenólicos livres.

Nesta dissertação a extração de compostos fenólicos também foi efetuada por três macerações consecutivas, com base nos resultados obtidos no estudo descrito anteriormente podemos assim inferir que os resultados obtidos para a extração do farelo de arroz com acetona 70% referem-se à totalidade dos compostos fenólicos livres presentes no farelo de arroz.

Relativamente à influência dos solventes utilizados na extração do óleo de farelo de arroz, é possível observar que estes não afetaram a extração de compostos fenólicos uma vez que a concentração extraída se manteve constante com a utilização de solventes com diferentes polaridades. O facto de os compostos fenólicos serem mais solúveis em compostos mais polares como as soluções hidroalcoólicas poderá ser um dos fatores que não afeta de forma significativa a concentração de fenólicos nos extratos.

3.4 Hidrólise do farelo de arroz desengordurado com água subcrítica

3.4.1 Extração de açúcares

O potencial de obtenção de açúcares fermentáveis a partir do farelo de arroz foi avaliado pela hidrólise com água subcrítica. A utilização de água subcrítica para a realização do processo de hidrólise tem sido amplamente estudada principalmente pela inovação nos processos de obtenção do farelo desengordurado (Sereewatthanawut et al. 2008; Pourali et al. 2009b; Sunphorka et al. 2012; Moreira et al. 2022a; Moreira et al. 2022b).

Nesta dissertação avaliou-se a obtenção de açúcares fermentáveis pela hidrólise do farelo de arroz com água subcrítica a quatro temperaturas, a obtenção de extratos ricos em compostos fenólicos bem como a sua atividade antioxidante, a influencia do processo de hidrólise na composição mineral e a composição do resíduo da hidrólise para valorização proteica.

A hidrólise com água subcrítica decorreu a diferentes temperaturas, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 190 °C. Os extratos resultantes do processo de hidrólise estão apresentados na Figura 3.9. É possível observar que o hidrolisado obtido a 120 °C apresentou a coloração mais clara sendo

que esta cor foi intensificando até ao preto obtido a 190 °C juntamente com um odor intenso, o mesmo resultado foi relatado em estudos anteriores por Sunphorka et al. (2012).

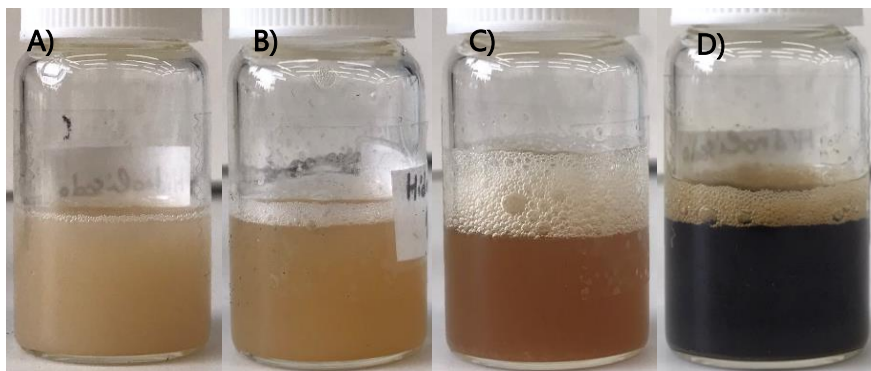


Figura 3.9 - Extratos obtidos da hidrólise com água subcrítica. A) 120 °C B) 140 °C C) 160 °C D) 190 °C

Os extratos foram avaliados relativamente à taxa de extração de açúcares pela degradação da celulose e hemicelulose. Diversos estudos têm avaliado a extração de açúcares fermentáveis através da utilização de água subcrítica como técnica alternativa à hidrólise convencional.

Na Tabela 3.14 estão representados os teores de açúcares no hidrolisado e no resíduo obtidos após a hidrólise com água subcrítica.

Tabela 3.14 - Teores de açúcares nos extratos de hidrólise e no farelo desengordurado

	Açúcares solúveis %	Açúcares complexos %	Açúcares totais %
FAD c/ Éter de petróleo	10,3 ± 0,37	29,1 ± 0,13	39,5 ± 0,41
Hidrolisado 120 °C	-	-	47 ± 5,68
Resíduo 120°C	3,9 ± 0,54	31,7 ± 0,87	35 ± 1,41
Hidrolisado 140 °C	-	-	66 ± 6,18
Resíduo 140°C	3,3 ± 0,46	28 ± 3,25	31 ± 3,31
Hidrolisado 160 °C	-	-	49 ± 1,56
Resíduo 160°C	4,8 ± 0,87	28 ± 2,62	33 ± 3,42
Hidrolisado 190 °C	-	-	39 ± 1,03
Resíduo 190°C	5,7 ± 0,89	28 ± 5,23	34 ± 6,09

Os resultados obtidos na Tabela 3.14 demonstram de uma forma geral um aumento do teor de açúcares no hidrolisado de acordo com a temperatura. O farelo de arroz desengordurado com éter de petróleo por maceração utilizado na hidrólise com água subcrítica, apresentou um teor de açúcares totais de 39,86g/100g de farelo desengordurado. A determinação dos açúcares totais foi realizada através da avaliação dos açúcares solúveis e dos açúcares complexos por hidrólise com ácido forte.

O teor de açúcar no hidrolisado a 120 °C foi de 47,74g/100g de extrato seco, aumentou a 140 °C para 68,81g/100g de extrato seco, diminuiu a 160 °C com 49,11 g/100g de extrato seco e diminuiu novamente a 190 °C com 39,52 g/100g de extrato seco. Por outro lado, o inverso ocorreu no resíduo, estando de acordo com os resultados obtidos para o hidrolisado.

Sunphorka et al. (2012) estudou a extração de proteínas e açúcares do farelo de arroz e do farelo de arroz desengordurado com utilização de água subcrítica em reator semi-contínuo. Este autor utilizou a tecnologia de RSM para perceber a influencia de diferentes fatores nos rendimentos de extração. Este autor avaliou a influencia de três parâmetros, temperatura entre 150°C e 250°C, tempo entre 5 e 60 min e pressão 4 e 10 MPa de forma a obter o máximo de rendimento de proteínas e açúcares e concluiu que o melhor rendimento era obtido a 250 °C durante 60 min com uma pressão de 10 MPa com 178,6 mg/g de proteína e 247,8 mg/g.

Moreira et al. (2022a) analisou a utilização do farelo de arroz num sistema integrado para a produção de óleo, açúcares fermentáveis. Os autores estudaram a utilização de farelo desengordurado com CO₂ supercrítico num sistema semi-contínuo de água subcrítica com temperaturas entre os 230 °C e os 260 °C. O melhor rendimento obtido foi de 6,53g de açúcares/100g de farelo na condição de 260 °C.

Nesta dissertação as temperaturas utilizadas encontram-se abaixo das temperaturas descritas nos trabalhos acima. A utilização de uma gama de temperaturas menor, deve-se ao facto de um dos principais objetivos é não obter degradação de açúcares e extração de proteínas. Os trabalhos anteriormente descritos apresentam a utilização de uma gama de temperatura mais elevada. A hidrólise da celulose e hemicelulose presentes no farelo de arroz ocorrem numa gama de temperaturas em torno dos 175°C e 330 °C como foi possível verificar na Figura 3.8. Contudo, a estas temperaturas, normalmente acima de 200 °C em reator batch ocorre hidrólise da celulose e hemicelulose, mas também pode ocorrer a degradação dos açúcares resultantes das reações de hidrólise em compostos furfurais. Estes compostos furfurais são inibidores em alguns processos como a produção de bioetanol.

Pourali et al. (2009b), avaliou a aplicação da água subcrítica como forma de hidrolisar o farelo de arroz e obter compostos de valor acrescentado em reator batch. O autor avaliou a extração

de proteínas, extração de açúcares e compostos fenólicos. No que diz respeito à extração de açúcares o autor concluiu que até aos 190 °C os açúcares totais presentes no hidrolisado aumentavam. Através do trabalho deste autor, é possível compreender que o tempo de residência do farelo de arroz no reator é um dos fatores que pode contribuir para a obtenção de maiores rendimentos de açúcares ou degradação dos mesmos. O autor percebeu que com um tempo de residência de 10 min, o pico de extração de açúcares totais era atingido aos 190 °C. Por outro lado, quando avaliado o tempo de extração a 220 °C, o autor percebeu que o pico de extração de açúcares era atingido aos 3 min de tempo de residência.

Como já mencionado anteriormente, as temperaturas utilizadas para a extração dos açúcares presentes no farelo de arroz foram 120 °C, 140 °C, 160 °C e 190 °C.

Ao contrário do referido pela maioria dos autores que descrevem trabalhos com água subcrítica pelo sistema de batch, nesta dissertação após o tempo de hidrólise, o reator foi deixado arrefecer até atingir a temperatura ambiente, o que não acontece nos trabalhos da literatura. Nesses trabalhos, (Sereewatthanawut et al. 2008; Pourali et al. 2009b) após o tempo de reação os autores arrefecem os reatores imediatamente em banhos frios.

O não arrefecimento imediato assim que é ultrapassado o tempo de reação poderá originar uma continuação do processo de hidrólise até que seja atingida uma menor temperatura.

Tabela 3.15 - Rendimentos de extração de açúcares no hidrolisado

Hidrolisado	Rendimento de extração %
120 °C	34,9
140 °C	51,3
160 °C	50
190 °C	53,1

Quando avaliado apenas o rendimento de extração do processo de hidrólise, é possível perceber que este se encontra de acordo com os dados presentes na literatura que indicam um aumento do rendimento com a temperatura (Tabela 3.15).

A diminuição do teor de açúcares no extrato de acordo com a temperatura é explicada pelo aumento de outros componentes extraídos do farelo de arroz diminuindo assim o teor final de açúcar uma vez que o resultado está expresso por 100g de extrato seco.

A análise dos monossacáridos presentes no hidrolisado foi realizada por HPLC.

Através da Tabela 3.16 é possível perceber que a concentração de monossacarídeos aumentou de uma forma geral com a temperatura. A 120 °C apenas foi detectado em concentrações significativas frutose e sacarose. A 140 °C detectou-se arabinose, glucose, frutose e sacarose em concentrações superiores. O ensaio de 160 °C apresentou uma pequena diminuição na concentração de açúcares detectando-se os mesmos açúcares do ensaio a 140 °C. O ensaio a 190 °C apresentou a maior concentração de açúcares, esta foi a temperatura em que também foram detectados todos os açúcares analisados.

Tabela 3.16 - Concentração de açúcares presentes nos hidrolisados avaliados por HPLC

Hidrolisado	Concentração (mg/L)					
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xilose	Frutose	Sacarose
120°C	-	-	-	-	121,86	2095,8
140°C	88,76	-	414,53	-	321,27	3939,37
160°C	69,62	-	441,81	-	1092,25	1894,59
190°C	741,2379	283,57	862,035	219,05	568,56	179,07

Ao nível das concentrações em comparação com as restantes temperaturas, a sacarose apresentou uma diminuição da sua concentração no hidrolisado assim como a frutose. Por outro lado, a arabinose apresentou um aumento de concentração acentuado em comparação aos restantes ensaios. Foram também detectados galactose e xilose. As presenças destes açúcares no extrato hidrolisado indicam que a esta temperatura ocorreu hidrólise de hemicelulose uma vez que, segundo Saunders et al. (1985) a hemicelulose apresenta na sua constituição 26 - 29% de xilose, 6 - 9% de galactose bem como os restantes açúcares.

3.4.2 Extração de proteínas

No que diz respeito à extração de proteínas, o farelo desengordurado com éter de petróleo por maceração utilizado na hidrólise apresentava uma massa inicial de proteína de 4,29g. Através da representação gráfica Figura 3.10 é possível observar que o resíduo do processo de hidrólise apresentou uma diminuição da massa de proteína em função da temperatura.

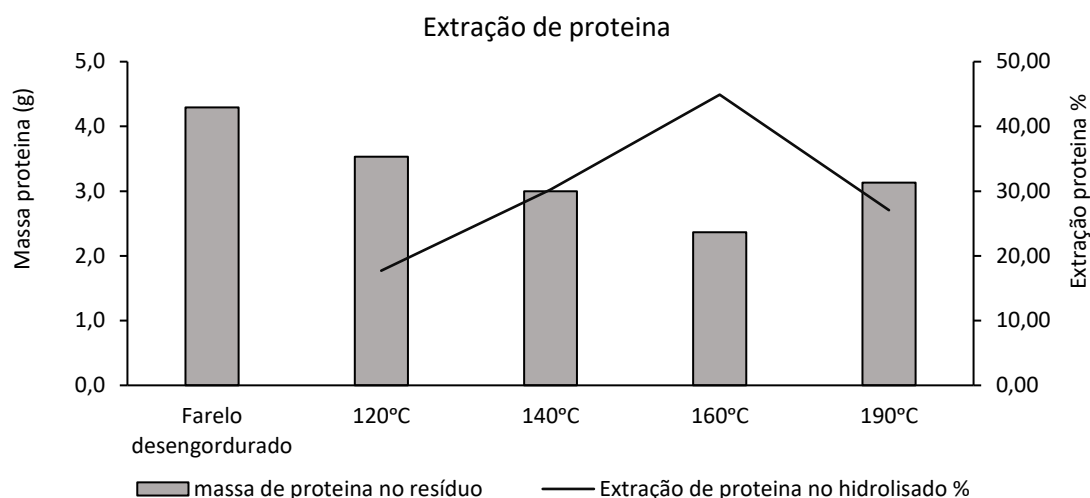


Figura 3.10 - Massa de proteína restante no resíduo de hidrólise e taxa de extração de proteína no hidrolisado.

Normalmente a extração de proteínas através da utilização de água subcrítica aumenta com a temperatura.

Diferentes autores têm avaliado a utilização desta tecnologia como uma alternativa promissora para a extração de proteínas. Sereewatthanawut et al. (2008) avaliou a utilização de hidrólise com água subcrítica para a extração de proteínas e aminoácidos numa gama de temperaturas de 100 °C a 220 °C, com diferentes tempos de residência. Os resultados obtidos pelo autor indicam que abaixo de 160 °C praticamente não existe extração de proteínas, por comparação com o método de extração alcalino e a extração à temperatura ambiente. Acima dessa temperatura a extração de proteínas aumenta aproximadamente 50% em comparação com o valor de 160 °C para a temperatura de 180 °C, e aproximadamente 25% em comparação com o valor obtido a 180°C para as temperaturas de 200 °C e 220 °C.

Os resultados obtidos relativamente à extração de proteína estão de acordo com os resultados da literatura na medida em que é possível perceber uma evolução da extração da proteína em função da temperatura de extração. O resultado obtido a 190 °C não está de acordo com os restantes resultados anteriores não sendo esse o resultado espetável.

Por outro lado, é possível perceber que a utilização de temperaturas de hidrólise mais baixas permite a manutenção de aproximadamente 50% do teor de proteínas no resíduo sólido.

3.4.3 Extração de compostos fenólicos

A presença de compostos fenólicos no hidrolisado foi avaliada por comparação com os compostos fenólicos extraídos do farelo de arroz desengordurado com acetona a 70%.

A representação gráfica dos dados obtidos encontra-se presente na Figura 3.11. Os compostos fenólicos são insolúveis em água à temperatura ambiente, pela sua complexidade de ligações com carboidratos complexos e lenhina.

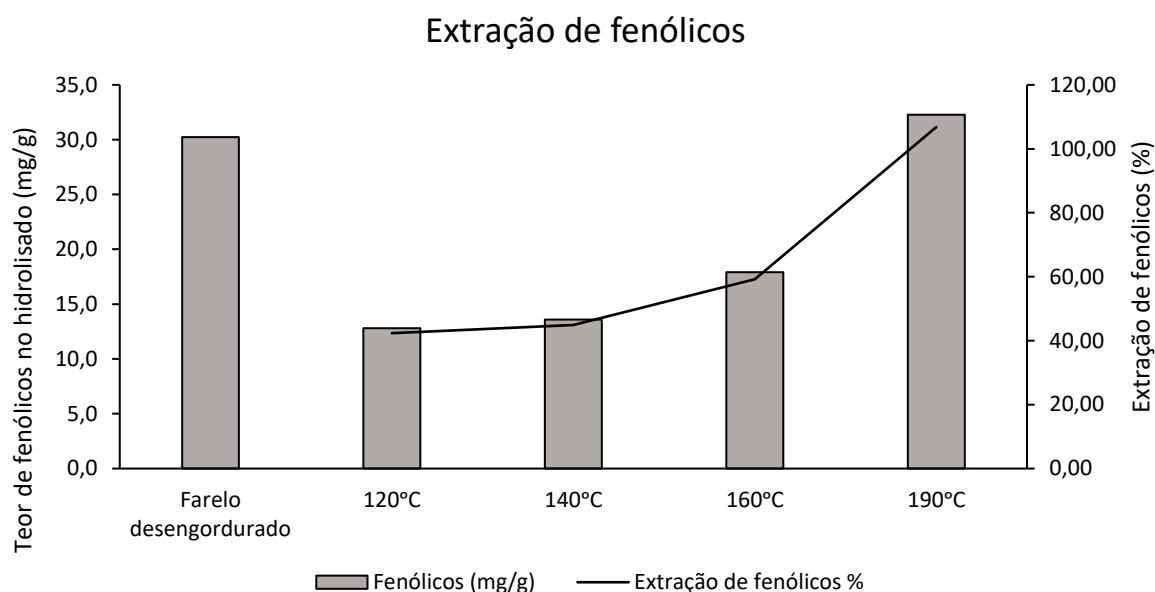


Figura 3.11 - Representação gráfica da extração de compostos fenólicos

A extração dos compostos fenólicos do farelo desengordurado foi avaliada anteriormente, utilizando-se para comparação o valor obtido pela extração com acetona a 70%, onde se obteve uma massa de 30,23mg AGE/g de farelo desengordurado.

Através da análise dos dados presentes na Figura 3.11, é possível perceber que a extração dos compostos fenólicos aumentou com a temperatura e por sua vez aumentou a massa de fenólicos presentes no hidrolisado.

O hidrolisado obtido através da extração a 120 °C, apresentou uma taxa de extração de 42,33% resultando numa massa de fenólicos no hidrolisado de 12,80 mg AGE/g de farelo desengordurado. Na extração com 140°C, a taxa de extração manteve-se praticamente idêntica aumentando 2,59% o que resulta numa massa de 13,8mg AGE/g de farelo desengordurado. Com o aumento da temperatura de 140 °C para 160 °C a taxa de extração dos compostos fenólicos aumenta para 59,20%.

A utilização desta gama de temperatura apenas permite a extração dos compostos fenólicos que não estão quimicamente ligados às estruturas de celulose, hemicelulose e lenhina. Com a utilização de uma temperatura de extração superior, 190 °C a extração de fenólicos aumenta exponencialmente em comparação com os restantes valores. A utilização desta temperatura apresenta uma taxa de extração de 106% em comparação com o valor de fenólicos obtido por maceração. À temperatura de 190 °C, ocorrem reações de degradação dos carboidratos pelo que o aumento dos compostos fenólicos seja muito evidente.

Alguns autores têm avaliado a extração de compostos fenólicos com o objetivo de valorização. Pourali et al. (2009a) avaliou a performance da extração de fenólicos do farelo de arroz numa gama de temperaturas entre os 100 °C e os 360 °C. O autor obteve um perfil de extração de compostos fenólicos a diferentes temperaturas. Dos 100 °C aos 170 °C os rendimentos de compostos fenólicos mantêm-se constante. A partir dos 170 °C o rendimento de fenólicos aumenta exponencialmente até aos 230 °C, sendo que a partir dessa temperatura a extração mantêm-se novamente constante.

Fabian et al. (2010), também avaliou a extração de compostos fenólicos do farelo desengordurado a 125 °C, 150 °C, 175 °C e 200 °C. Os resultados obtidos por este autor através do método Folin-Ciocalteu, indicaram um aumento na extração de compostos fenólicos em função da temperatura atingindo o máximo de 19.48g AGE/kg de farelo.

Os compostos fenólicos apresentam atividade antioxidante. A atividade antioxidante foi avaliada pela concentração de trolox no hidrolisado. Os dados obtidos encontram-se presentes na Tabela 3.17.

Tabela 3.17 - Atividade antioxidante pela avaliação da concentração de trolox equivalente no hidrolisado

	Taxa de extração de fenólicos %	Trolox no hidrolisado (mg TE/g de farelo)
Hidrolisado 120°C	42,33	81,76
Hidrolisado 140°C	44,92	108,96
Hidrolisado 160°C	59,20	124,34
Hidrolisado 190°C	106,78	202,19

Analisando a Tabela 3.17 é possível perceber que a concentração de trolox no hidrolisado aumentou de acordo com o teor de fenólicos. Os fenólicos são os principais compostos que apresentam atividade antioxidante, sendo desta forma espetável o resultado obtido.

3.4.4 Composição mineral dos extratos

As composições minerais dos extratos obtidos pela hidrólise do farelo desengordurado foram avaliadas quanto à sua composição mineral pela análise das cinzas obtidas dos sólidos totais do hidrolisado. O rendimento de cinzas está expresso na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 - Teor de cinzas no resíduo obtido de hidrólise

Resíduo	Teor de cinzas %
120 °C	13,1 ± 0,13
140 °C	12,66 ± 0,09
160 °C	10,48 ± 0,09
190 °C	8,2 ± 0,11

Os componentes maioritários presentes no hidrolisado e no resíduo foram o Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e Fósforo (P).

Tabela 3.19 - Massa de componente mineral obtida pela hidrólise com água subcrítica

Massa de elementos maioritários				
	Ca	K	Mg	P
PFAD c/ Éter de petróleo	120 ± 0,26	847 ± 2,49	781 ± 1,26	1434 ± 3,15
Hidrolisado 120 °C (mg)	45 ± 5,44	413 ± 5,72	151 ± 6,33	480 ± 16,25
Resíduo 120°C (mg)	83 ± 0,52	372 ± 1,66	655 ± 4,96	1001 ± 5,95
Hidrolisado 140 °C (mg)	39 ± 6,53	399 ± 13,17	129 ± 9,46	443 ± 27,96
Resíduo 140°C (mg)	38 ± 0,24	231 ± 1,19	543 ± 3,76	815 ± 4,78
Hidrolisado 160 °C (mg)	29 ± 7,92	550 ± 39,20	415 ± 56,16	1113 ± 135,22
Resíduo 160°C (mg)	54 ± 0,18	163,3 ± 0,92	341,4 ± 0,63	520 ± 1,68
Hidrolisado 190 °C (mg)	34 ± 15,58	671 ± 66,61	567 ± 113	993 ± 176,27
Resíduo 190°C (mg)	45,7 ± 0,23	337 ± 1,59	299 ± 1,63	552 ± 2,69

Na Tabela 3.19 é possível observar que a massa dos elementos obtidos é proporcional ao teor de cinzas obtidos para o hidrolisado e para o resíduo. No caso do hidrolisado, o aumento da temperatura no processo de hidrólise representa um aumento da massa de componentes minerais extraídos. No caso do resíduo é possível verificar o oposto, uma vez que, com o aumento da temperatura, a massa de componentes minerais no resíduo diminui (Figura 3.12). O teor de cinzas do hidrolisado e do resíduo indicavam esta tendência uma vez que o teor de cinzas do hidrolisado aumentou de 13,7% a 120 °C para 20,65 a 190 °C, já no resíduo o teor de cinzas diminuiu de 13,11% a 120 °C para 8,28% a 190 °C.

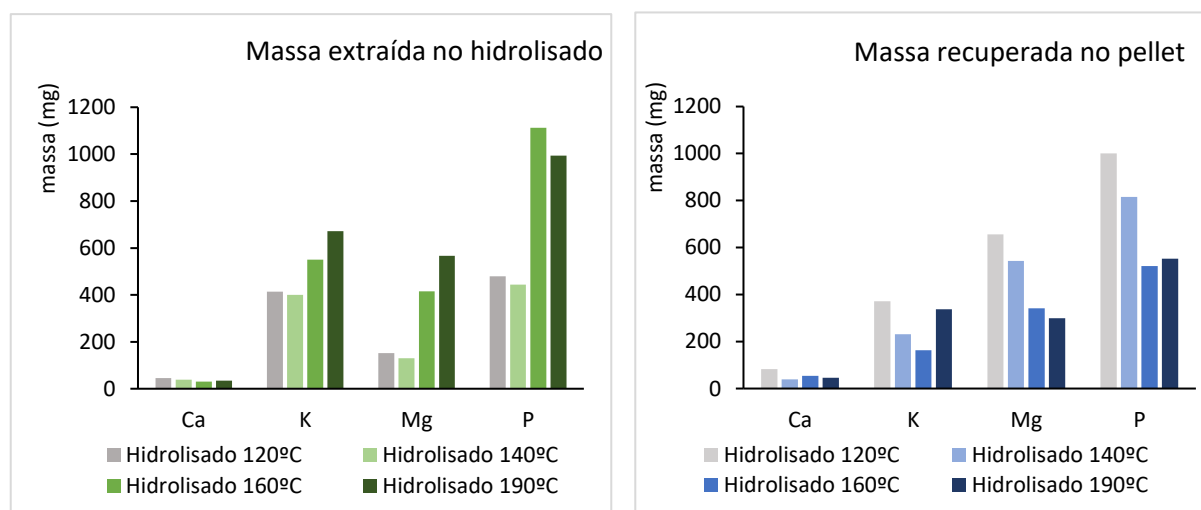


Figura 3.12 - Massas de compostos minerais obtidas para o hidrolisado e para o resíduo a diferentes temperaturas

Os componentes minerais que se encontram em maior concentração no farelo de arroz, bem como no hidrolisado são o fósforo e o potássio. Ambos os elementos são característicos de biomassas sendo minerais fundamentais para o crescimento das plantas.

3.4.5 Balanço material

Os balanços materiais aos ensaios de hidrólise com água subcrítica foram realizados de modo a perceber a eficiência do processo de hidrólise.

Na Tabela 27 está presente o balanço mássico global ao ensaio de hidrólise com água subcrítica a 140 °C. O ensaio de hidrólise a 140 °C foi o que apresentou de uma forma geral todas as características que se pretendia ao nível de proteína e açúcares pelo que foi o ensaio utilizado para demonstrar os balanços materiais.

Tabela 3.20 - Balanço mássico global do ensaio de hidrólise com água subcrítica a 140 °C

140	In	Hidrolisado	Resíduo	Out	δ (In-out)
Água (g)	300	266,94	0,98	267,92	32,08
Sólidos (g)	30,01	9,10	18,669	27,77	2,24
Humidade (g)	7,64	6,78	5,24		
Sólidos secos (g)	27,72	8,48	17,69	26,17	1,54
Total (g)	330,01	275,421	18,669	294,09	35,92

Ao nível dos balanços mássicos, o principal problema observado foi a perda de 32,08g de água que não foi possível recuperar. Experiências anteriores de utilização do reator batch de hidrólise com água subcrítica referem a perda de 7g de massa de água num ensaio experimental com 300g de água. As restantes perdas não apresentam um impacto tão significativo estando associadas a questões de manuseamento e agregação como é possível verificar na Figura 3.13.



Figura 3.13 - Agregação de partículas no agitador do reator de hidrólise com água subcrítica

Na Tabela 3.21 estão presentes os resultados do balanço mássico ao ensaio de hidrólise com água subcrítica a 140 °C por componente.

De uma forma geral o ensaio por componente encontra-se bastante bem em comparação com o balanço global.

Tabela 3.21 - Balanços mássicos por componente relativos ao ensaio de hidrólise a 140 °C

Hidrólise a 140°C	In	Hidrolisado	Resíduo	Out	δ (In-out)	Rendimento
Sólidos (g)	30,01	9,10	18,67	27,77	2,24	30,6
Cinzas (g)	4,23	1,44	2,36	3,80	0,42	34,1
Lípidos (g)	1,77	-	-	-	-	-
Proteína (g)	4,29	1,29 ¹	3,00			30,1
Açúcares solúveis (g)	3,12	-	0,63	0,63	-	-
Açúcares insolúveis (g)	8,73	-	5,15	5,15	-	-
Σ	11,85	6,01	5,78	11,79	0,06	50,7
Fenólicos (g)	0,83	0,44		0,44	0,39	53,4

¹Teor de proteína não foi medido no hidrolisado tendo sido calculado por diferença

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que a abordagem de biorefinaria utilizada neste trabalho se demonstrou eficaz como uma via de valorização das diferentes frações do farelo de arroz. Através das metodologias utilizadas foi possível alcançar o objetivo principal, a obtenção de óleo de farelo de arroz, um hidrolisado rico em açúcares com inúmeras aplicações e um resíduo rico em proteína.

A extração do óleo de farelo de arroz com solventes alcoólicos demonstrou-se como uma boa alternativa à extração com solventes fósseis, contudo, fatores como a temperatura, tempo e agitação podem favorecer a eficácia do processo. A metodologia de extração de óleo por maceração destacou-se como a melhor alternativa, ao nível das suas condições operacionais uma vez que não necessita de gasto energético para o aquecimento do sistema e é um sistema de aplicação simples. Por outro lado, a obtenção de um rendimento comparável aos métodos de extração a quente demora imenso tempo, o que em contexto industrial acabaria por ser uma desvantagem enorme. A extração por soxhlet e por aquecimento a refluxo demonstraram-se mais eficientes na extração do óleo, uma vez que foram obtidos rendimentos semelhantes num menor espaço de tempo. A obtenção de precipitados nos processos de extração a quente é uma das principais desvantagens da aplicação destes métodos.

Ao nível da extração de açúcares, a hidrólise do farelo de arroz com água subcrítica mostrou-se eficaz na obtenção de açúcares. A gama de temperaturas utilizada demonstrou-se eficiente na obtenção de açúcares tendo-se observado um aumento da taxa de extração de açúcares de acordo com o aumento da temperatura. Por outro lado, de acordo com os resultados obtidos, a utilização de temperaturas superiores permitiu a obtenção não só de açúcares, mas também de outros componentes, principalmente compostos fenólicos.

Avaliou-se a extração de compostos fenólicos do farelo desengordurado antes da utilização como matéria-prima para a hidrólise com água subcrítica, no entanto não se efetuou a hidrólise deste farelo.

Contudo é possível afirmar que a extração diminuiu os compostos fenólicos obtendo-se um extrato rico em atividade antioxidante e passível de valorização.

Para concluir, o farelo de arroz demonstrou-se uma matéria-prima bastante rica em diversos componentes sendo a abordagem em biorefinaria uma excelente forma de valorizar todos os constituintes do farelo de arroz.

4.1 Trabalho futuro

Relativamente ao trabalho futuro, a utilização de um processo simples como a maceração, mas com a adição de alguns fatores que permitam aumentar a eficiência de extração, deveriam ser avaliados. A avaliação da aplicação temperaturas na gama dos 30°C a 40°C na maceração, e a adição de agitação de forma a homogeneizar as partículas de farelo na solução, permitiriam a redução do tempo de extração e a obtenção de melhores rendimentos.

São necessários estudos futuros para otimização dos processos de extração do óleo de farelo de arroz, bem como a caracterização deste mesmo óleo em função dos seus componentes bioativos.

A hidrólise do farelo de arroz desengordurado e sem compostos fenólicos na gama de temperaturas utilizada é também uma forma de otimização do processo de hidrólise, uma vez que permite a diminuição dos compostos fenólicos obtidos no hidrolisado. A avaliação da hidrólise com água subcrítica através de um processo de hidrólise em contínuo é também uma das questões que deverá ser avaliada.

Por último, ensaios de fermentação com o hidrolisado obtido pela hidrólise do farelo de arroz desengordurado obtido por maceração com solventes alcoólicos também seria necessário para avaliação do potencial de produção de bioetanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Kanitkar, C. M. Sabliov, S. Balasubramanian, M. Lima & D. Boldor. (2011). Microwave-Assisted extraction of soybean and rice bran oil: Yield and extraction kinetics. *Transactions of the ASABE*, 54(4), 1387–1394. <https://doi.org/10.13031/2013.39007>
- Almeida C. (2007). "Combustível verde 'sobe' preço de alimentos. DN. Disponível em: <https://www.dn.pt/arquivo/2007/combustivel-verde-sobe-preco-de-alimentos-661994.html>
- Alves, G. H. Ferreira, C. D. Vivian, P. G. Monks, J. L. F. Elias, M. C. Vanier, N. L. & de Oliveira, M. (2016). The revisited levels of free and bound phenolics in rice: Effects of the extraction procedure. *Food Chemistry*, 208, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.107>
- Bakota, E. L. Winkler-Moser, J. K. & Hwang, H.-S. (2014). Properties of rice bran oil-derived functional ingredients. *Lipid Technology*, 26(8), 179–182. <https://doi.org/10.1002/lite.201400045>
- Bhosale, S. & Vijayalakshmi, D. (2015). Processing and nutritional composition of rice bran. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal*, 3(1), 74–80. <https://doi.org/10.12944/crnfsj.3.1.08>
- Biorefinarias. (2023). | LNEG Laboratório Nacional de Energia e Geologia. <https://www.lneg.pt/area/energia/bioenergia/biorefinarias/>
- Bitencourt, R. G. Filho, W. A. R. Paula, J. T. Garmus, T. T. & Cabral, F. A. (2016). Solubility of γ -oryzanol in supercritical carbon dioxide and extraction from rice bran. *The Journal of Supercritical Fluids*, 107, 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.009>
- Bodie, A. R. Micciche, A. C. Atungulu, G. G. Rothrock, M. J. & Ricke, S. C. (2019). Current trends of rice milling byproducts for agricultural applications and alternative food production systems. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2019.00047>

- Capellini, M. C. Giacomini, V. Cuevas, M. S. & Rodrigues, C. E. C. (2017). Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. *Industrial Crops and Products*, 104, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.017>
- Chakrabarti, P. P. & Jala, R. C. R. (2019). Processing technology of rice bran oil. In *Rice bran and rice bran oil* (pp. 55–95). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00003-2>
- Chiu, H. H. & Kuo, C. H. (2020). Gas chromatography-mass spectrometry-based analytical strategies for fatty acid analysis in biological samples. *Journal of Food and Drug Analysis*, 28(1). <https://doi.org/10.38212/2224-6614.1221>
- Crop life brasil (2020); "Fome: O maior desafio da humanidade" Disponível em: <https://croplifebrasil.org/noticias/fome-o-maior-desafio-da-humanidade/>
- Da Costa Rodrigues, C. E. & Oliveira, R. (2010). Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(4), 813–820. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02202.x>
- Daou, C. & Zhang, H. (2013). Functional and physiological properties of total, soluble, and insoluble dietary fibres derived from defatted rice bran. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3878–3885. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-0925-y>
- Dia Internacional de Conscientização sobre Perda e Desperdício de Alimentos 2022. (2022, 29 de setembro). UN Environment programme. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/events/un-day/dia-internacional-de-conscientizacao-sobre-perda-e-desperdicio-de-alimentos-2022>
- Directive (UE) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. (2018). Official Journal of the European Union, L 328/82
- Directive 2003/30/CE of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. (2003). Official Journal of the European Union, L 123/42.
- Directive 2009/28/CE of the European Parliament and of the Council of 29 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources. (2009). Official Journal of the European Union, L 140/16.
- Directive 2015/1513 of the European Parliament and of the Council of 9 September 2015 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources. (2015). Official Journal of the European Union, L 239/1

- Dunford, N. T. (2019). Chemistry of rice bran oil. In *Rice bran and rice bran oil* (pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00001-9>
- European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, (2012). *Innovating for sustainable growth: a bioeconomy for Europe*, Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2777/6462>
- European Commission, Joint Research Centre, Lutz, W. Stilianakis, N. Stonawski, M. (2018). "Demographic and human capital scenarios for the 21st century : 2018 assessment for 201 countries", (W.Lutz,editor,N.Stilianakis,editor,M.Stonawski,editor,A.Goujon,editor,K.Samir,edito) Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/835878>
- Fabian, C. Tran-Thi, N. Y. Kasim, N. S. & Ju, Y.-H. (2010). Release of phenolic acids from defatted rice bran by subcritical water treatment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(15), 2576–2581. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4123>
- FAO - News Article: Maize, rice, wheat farming must become more sustainable. (2014). Home | Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/news/story/en/item/273303/icode/>
- FAO Cereal Supply and Demand Brief | World Food Situation | Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2023). Home | Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/en>
- FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO, (2022). *The State of Food Security and Nutrition in the World 2022. Repurposing food and agricultural policies to make healthy diets more affordable*. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cc0639en>
- Faria, S. A. d. S. C. Bassinello, P. Z. & Penteado, M. d. V. C. (2012). Nutritional composition of rice bran submitted to different stabilization procedures. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 48(4), 651–657. <https://doi.org/10.1590/s1984-82502012000400008>
- Fraterrigo Garofalo, S. Tommasi, T. & Fino, D. (2020). A short review of green extraction technologies for rice bran oil. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00846-3>
- Gabinete de planeamento políticas e administração geral & INIAV - Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária. (2021). *Linhas estratégicas dos sectores de produção primária no contexto do desenvolvimento da estratégia nacional para a bioeconomia sustentável 2030*.
- Ghosh, M. (2007). Review on recent trends in rice bran oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(4), 315–324. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1047-3>

- Global CO₂ emissions from fossil fuels and land use change [Imagem]. (2023). Our World in Data. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/global-co2-fossil-plus-land-use>
- Go, A. W. Quijote, K. L. Agapay, R. C. Ju, Y.-H. Angkawijaya, A. E. & Santoso, S. P. (2021). Biodiesel from rice bran lipids: Resource assessment and technological review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01371-7>
- Hata, S. Wiboonsirikul, J. Maeda, A. Kimura, Y. & Adachi, S. (2008). Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.016>
- Hu, W. Wells, J. H. Shin, T.-S. & Godber, J. S. (1996). Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(12), 1653–1656. <https://doi.org/10.1007/bf02517967>
- Ichihara, K. Kohsaka, C. Tomari, N. Kiyono, T. Wada, J. Hirooka, K. & Yamamoto, Y. (2016). Fatty acid analysis of triacylglycerols: Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography. *Analytical Biochemistry*, 495, 6–8. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2015.11.009>
- Índice global da fome 2021 [Imagem]. (2022). Crop life brasil. <https://croplifebrasil.org/noticias/fome-o-maior-desafio-da-humanidade/>
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2018). Aquecimento Global de 1,5 °C: Sumário para formuladores de políticas.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2022). “Climate change 2022 impacts, adaptation and vulnerability: Summary for policymakers” (ISBN 978-92-9169-161-6).
- ISO. (2009). Oilseeds — Determination of oil content (ISO-16968:2015).
- ISO. (2015). Solid biofuels — Determination of ash content (ISO-18122:2015).
- ISO. (2017). Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method (ISO-18134-2:2017).
- Javed, F. Ahmad, S. W. Rehman, A. Zafar, S. & Malik, S. R. (2014). Recovery of rice bran oil using solid-liquid extraction technique. *Journal of Food Process Engineering*, 38(4), 357–362. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12166>
- Ju, Y.-H. & Vali, S. R. (2005). Rice Bran oil as a potential resource for biodiesel: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64(866-822).
- Krupenski, P. (2018). “Alimentação e agricultura sustentável: Realidade ou utopia?”, *Alimentação e Agricultura Sustentável*, (17), 8–9.
- Kumari, N. Khetarpaul, N. V. & Rani, P. (2018). Nutrient composition of full fat and defatted rice bran. *Asian Journal of Dairy and Food Research*, (00). <https://doi.org/10.18805/ajdfr.dr-1277>

- Lai, O.-M. Jacoby, J. J. Leong, W.-F. & Lai, W.-T. (2019). Nutritional studies of rice bran oil. In Rice bran and rice bran oil (pp. 19–54). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00002-0>
- Jerma-García, M. J. Herrero-Martínez, J. M. Simó-Alfonso, E. F. Mendonça, C. R. B. & Ramis-Ramos, G. (2009). Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. *Food Chemistry*, 115(2), 389–404. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.01.063>
- Magalhães Ferreira, P. (2018). "Segurança alimentar e nutricional e desenvolvimento", Fundação Fé e Cooperação.
- Manzoor, A. Pandey, V. K. Dar, A. H. Fayaz, U. Dash, K. K. Shams, R. Ahmad, S. Bashir, I. Fayaz, J. Singh, P. Khan, S. A. & Ganaie, T. A. (2023). Rice bran: Nutritional, phytochemical, and pharmacological profile and its contribution to human health promotion. *Food Chemistry Advances*, 100296. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100296>
- Mas'ud, F. Fajar, Bangngalino, H. Indriati, S. Todingbua, A. Suhardi & Sayuti, M. (2019). Model development to enhance the solvent extraction of rice bran oil. *Ocl*, 26, 16. <https://doi.org/10.1051/ocl/2019009>
- Mas'ud, F. Bangngalino, H. Yusuf, M. Suhardi, S. & Sayuti, M. (2023). Rice bran oil extraction by ethanol: Optimization of γ -oryzanol and polyphenol. *Food Research*, 7(2), 289–296. [https://doi.org/10.26656/fr.2017.7\(2\).011](https://doi.org/10.26656/fr.2017.7(2).011)
- Moreira, B. P. Draszewski, C. P. Rosa, N. C. Tres, M. V. Zabot, G. L. Pereira, F. C. Abaide, E. R. & Castilhos, F. (2022a). Integrated rice bran processing by supercritical CO₂ extraction and subcritical water hydrolysis to obtain oil, fermentable sugars, and platform chemicals. *The Journal of Supercritical Fluids*, 105786. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105786>
- Moreira, B. P. Draszewski, C. P. Celante, D. Brondani, L. Lachos-Perez, D. Mayer, F. D. Abaide, E. R. & Castilhos, F. (2022b). Defatted rice bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology*, 351, 127063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127063>
- Muhammad S, Shahid AK, Haris Kh, Javed I, Ali Muhammad NS, Syed Mehar AS. 2015. Characterization of Rice (*Oryza Sativa* L.) Germplasm Through Various Agro-Morphological Traits . *Scientia Agriculturae*, 9 (2), 83-88. Retrieved from www.pscipub.com (DOI: 10.15192/PSCP.SA.2015.9.2.8388)
- Najamuddin, U. Gorji, S. G. & Fitzgerald, M. (2023). Effect of post-milling process on the oxidation of the rice bran. *Journal of Cereal Science*, 111, 103678. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2023.103678>
- Narasinga, B.S. & Rao (2012). Nutritive Value Of Rice Bran.

- Nguyen, D. D. Dharmaraja, J. Shobana, S. Sundaram, A. Chang, S. W. Kumar, G. Shin, H.-S. Saratale, R. G. & Saratale, G. D. (2019). Transesterification and fuel characterization of rice bran oil: A biorefinery path. *Fuel*, 253, 975–987. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.063>
- Oliveira, R. Oliveira, V. Aracava, K. K. & Rodrigues, C. E. d. C. (2012). 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*, 90(1), 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.01.004>
- Olugbire, O. O. Olorunfemi, S. & Oke, D. O. (2021). Global utilisation of cereals: sustainability and environmental issues. *Agro-Science*, 20(1), 9–14.
- Orsavova, J. Misurcova, L. Ambrozova, J. Vicha, R. & Mlcek, J. (2015). Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 12871–12890. <https://doi.org/10.3390/ijms160612871>
- Orthoefer, F. T. & Eastman, J. (2004). Chapter 19: Rice bran and oil. In *RICE: Chemistry and technology* (pp. 569–593). American Association of Cereal Chemists, Inc. <https://doi.org/10.1094/1891127349.019>
- Patil, S. S. Kar, A. & Mohapatra, D. (2016). Stabilization of rice bran using microwave: Process optimization and storage studies. *Food and Bioproducts Processing*, 99, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.05.002>
- Paulraj Gundupalli, M. Cheng, Y.-S. Chuetor, S. Bhattacharyya, D. & Sriariyanun, M. (2021). Effect of dewaxing on saccharification and ethanol production from different lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 339, 125596. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125596>
- Peralta, H. C. (2021, 22 de agosto). Um terço dos alimentos produzidos no mundo é desperdiçado DN. Disponível em: <https://www.dn.pt/sociedade/um-terco-dos-alimentos-produzidos-no-mundo-e-desperdicado-14049871.html>
- Plano de Ação para a Bioeconomia Sustentável - Horizonte 2025, Resolução do Conselho de Ministros n.º 183/2021 (2021b, 28 de dezembro) (Portugal). *Diário da República I Série*, (250). <https://files.dre.pt/1s/2021/12/25000/0001000131.pdf>
- Plano Nacional para a Promoção de Biorefinarias, Resolução do Conselho de Ministros n.º 163/2017 (2017, 31 de outubro) (Portugal). *Diário da República I Série*, (210/2017). <https://dre.pt/application/conteudo/114133883>
- Population by world region [Imagem]. (2023). Our World in Data. Disponível em: <https://our-worldindata.org/grapher/population-regions-with-projections?time=1910..latest>

- Pourali, O. Asghari, F. S. & Yoshida, H. (2009). Production of phenolic compounds from rice bran biomass under subcritical water conditions. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.057>
- Pourali, O. Asghari, F. S. & Yoshida, H. (2009b). Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. *Food Chemistry*, 115(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.099>
- Principais países produtores de cereais. (2023). AtlasBig. Disponível em: <https://www.atlasbig.com/pt-pt/paises-por-producao-total-de-cereais>
- Proctor, A. Jackson, V. M. Scott, M. & Clark, P. K. (1994). Rapid equilibrium extraction of rice bran oil at ambient temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(11), 1295–1296. <https://doi.org/10.1007/bf02540555>
- Proctor, A. & Bowen, D. J. (1996). Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(6), 811–813. <https://doi.org/10.1007/bf02517960>
- Projeto 3i Bioeconomia. (2019). Guia Técnico - Biorefinarias e bioindústrias (POCI-01-0246-FEDER-026758).
- Punia, S. Kumar, M. Siroha, A. K. & Purewa, S. S. (2021). Rice bran oil: Emerging trends in extraction, health benefit, and its industrial application. *Rice Science*, 28(3)(217i232). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rsci.2021.04.002>
- Renuka Devi, R. & Arumughan, C. (2007). Phytochemical characterization of defatted rice bran and optimization of a process for their extraction and enrichment. *Bioresource Technology*, 98(16), 3037–3043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.009>
- Rodrigues, C. Woiciechowski, A. L. Letti, L. A. J. Karp, S. G. Goelzer, F. D. Sobral, K. C. A. Coral, J. D. Campioni, T. S. Maceno, M. A. C. & Soccol, C. R. (2017). Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In *Biotecnologia aplicada à agro&indústria* - vol. 4 (pp. 283–314). Editora Blucher. <https://doi.org/10.5151/9788521211150-08>
- Rogers, E. J. Rice, S. M. Nicolosi, R. J. Carpenter, D. R. McClelland, C. A. & Romanczyk, L. J. (1993). Identification and quantitation of γ -oryzanol components and simultaneous assessment of tocols in rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(3), 301–307. <https://doi.org/10.1007/bf02545312>
- Sahar Y. Al-Okbi. Doha Mohamed. Ibrahim Hamed. Fatma S Agoor. Asmaa Taha. Shimaa El-Saed. Amr Helal. (2013) COMPARATIVE STUDY ON EGYPTIAN RICE BRAN EXTRACTED BY SOLVENTS AND SUPERCRITICAL CO₂.

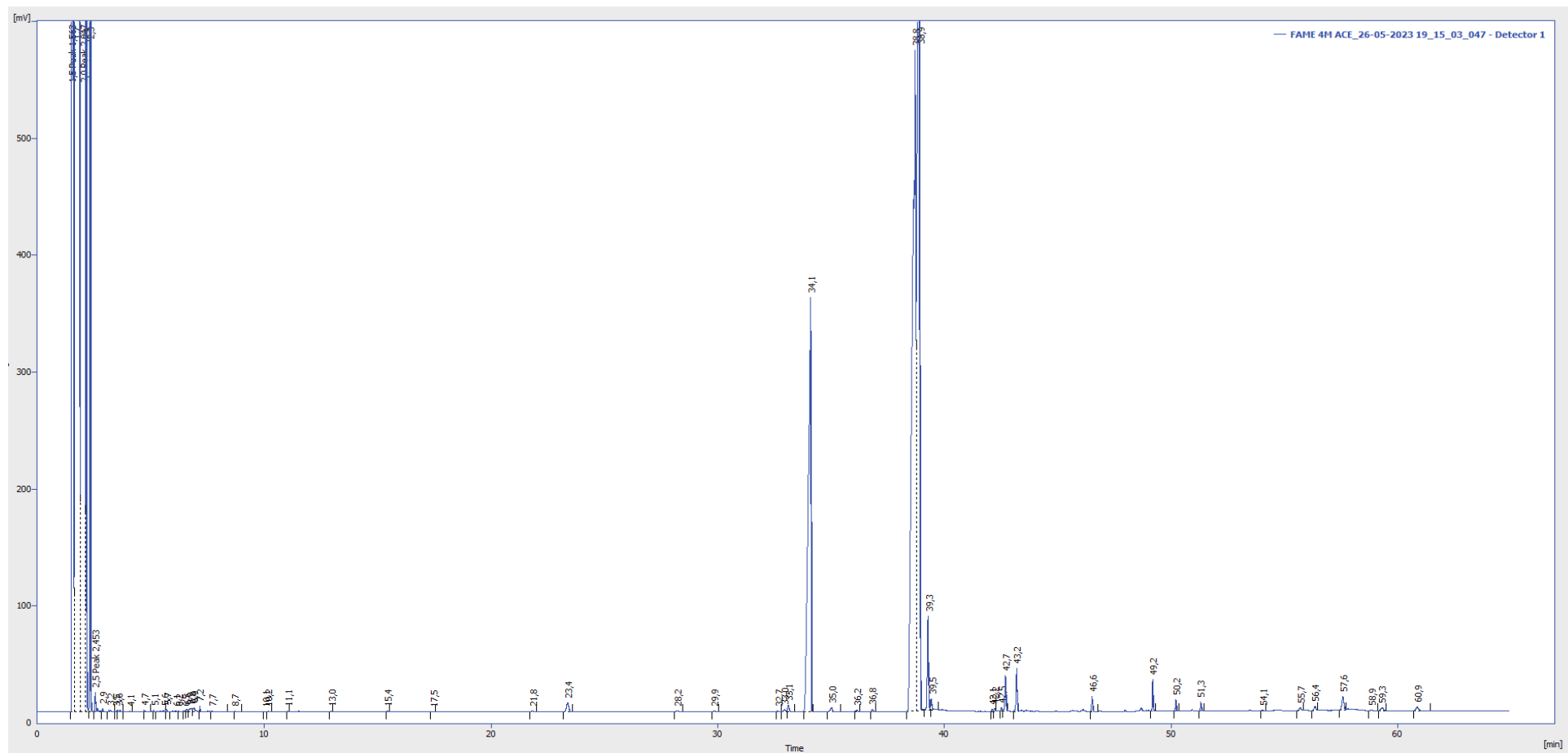
- Sapwarobol, S. Saphyakhajorn, W. & Astina, J. (2021). Biological functions and activities of rice bran as a functional ingredient: A review. *Nutrition and Metabolic Insights*, 14, 117863882110585. <https://doi.org/10.1177/11786388211058559>
- Saunders, R. M. (1985). Rice bran: Composition and potential food uses. *Food Reviews International*, 1(3), 465–495. <https://doi.org/10.1080/87559128509540780>
- Sereewatthanawut, I. Prapintip, S. Watchiraruj, K. Goto, M. Sasaki, M. & Shotipruk, A. (2008). Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology*, 99(3), 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.030>
- Shangdiar, S. Cheng, P.-C. Chen, S.-C. Amesho, K. T. T. Ponnusamy, V. K. & Lin, Y.-C. (2023). Enhancing sugar yield for bioconversion of rice straw: Optimization of Microwave-assisted Pretreatment using dilute acid hydrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 103313. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103313>
- Sharif, M. K. Butt, M. S. Anjum, F. M. & Khan, S. H. (2013). Rice Bran: A Novel Functional Ingredient. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(6), 807–816. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.608586>
- Shukla, H. S. & Pratap, A. (2017). Comparative studies between conventional and microwave assisted extraction for rice bran oil. *Journal of Oleo Science*, 66(9), 973–979. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17067>
- Sluiter, A. Hames, B. Ruiz, R. Scarlata, C. Crocker, D. Sluiter, J. & Templeton, D. (2012). Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory analytical procedure (LAP). Office of Scientific and Technical Information (OSTI)
- Sookwong, P. & Mahatheeranont, S. (2017). Supercritical co₂ extraction of rice bran oil –the technology, manufacture, and applications. *Journal of Oleo Science*, 66(6), 557–564. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17019>
- Sosulski, F. W. & Imafidon, G. I. (1990). Amino acid composition and nitrogen-to-protein conversion factors for animal and plant foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38(6), 1351–1356. <https://doi.org/10.1021/jf00096a011>
- Spaggiari, M. Dall'Asta, C. Galaverna, G. & del Castillo Bilbao, M. D. (2021). Rice bran by-product: From valorization strategies to nutritional perspectives. *Foods*, 10(1), 85. <https://doi.org/10.3390/foods10010085>
- Sunphorka, S. Chavasiri, W. Oshima, Y. & Ngamprasertsith, S. (2012). Protein and sugar extraction from rice bran and de-oiled rice bran using subcritical water in a semi-continuous reactor: Optimization by response surface methodology. *International Journal of Food Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1515/1556-3758.2262>

- Sustainable EU Rice (2023). Disponível em: <https://www.sustainableeurice.eu/projeto/?lang=pt-pt>
- Sutanto, S. Go, A. W. Chen, K.-H. Nguyen, P. L. T. Ismadji, S. & Ju, Y.-H. (2017). Release of sugar by acid hydrolysis from rice bran for single cell oil production and subsequent in-situ transesterification for biodiesel preparation. *Fuel Processing Technology*, 167, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.014>
- Thanonkaew, A. Wongyai, S. McClements, D. J. & Decker, E. A. (2012). Effect of stabilization of rice bran by domestic heating on mechanical extraction yield, quality, and antioxidant properties of cold-pressed rice bran oil (*Oryza sativa* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 48(2), 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.018>
- United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (2022). "World Population Prospects 2022: Summary of Results", (UN DESA/POP/2022/TR/NO. 3.).
- United Nations Framework Convention on Climate Change. (2009). Copenhagen Accord (FCCC/CP/2009/L.7).
- United Nations General Assembly. (1974). Universal declaration on the eradication of hunger and malnutrition.
- United Nations. (1997). Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change (FCCC/CP/1997/L.7/Add.1).
- United Nations. (2015a). "TRANSFORMING OUR WORLD: THE 2030 AGENDA FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT", (A/RES/70/1).
- United Nations. (2015b). ADOÇÃO DO ACORDO PARIS (FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1).
- Van Wychen, S. & Laurens, L. M. L. (2016). Determination of total carbohydrates in algal biomass: Laboratory analytical procedure (LAP). Office of Scientific and Technical Information (OSTI). <https://doi.org/10.2172/1118073>
- Vedovatto, F. Bonatto, C. Bazoti, S. F. Venturin, B. Alves Jr. S. L. Kunz, A. Steinmetz, R. L. R. Treichel, H. Mazutti, M. A. Zabet, G. L. & Tres, M. V. (2021). Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. *Bioresource Technology*, 328, 124837. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124837>
- Vollset, S. E. et.al (2020). "Fertility, mortality, migration, and population scenarios for 195 countries and territories from 2017 to 2100: A forecasting analysis for the Global Burden of Disease Study". *The Lancet*, 396(10258), 1285–1306. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(20\)30677-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30677-2)
- Von Grebmer, et al. (2021). "Índice global da fome e sistemas alimentares em cenários de conflito 2021"

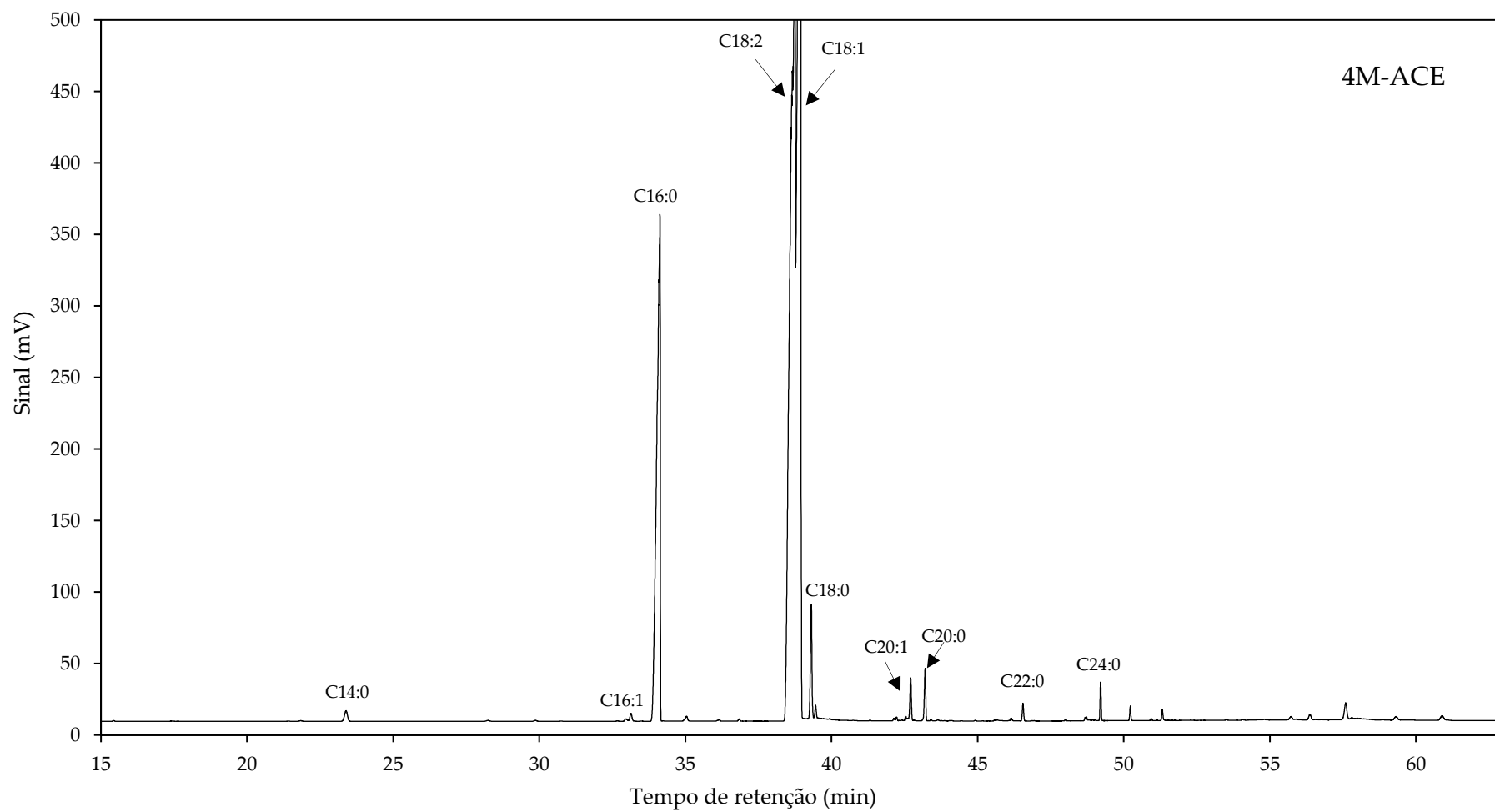
- Wang, W. Guo, J. Zhang, J. Peng, J. Liu, T. & Xin, Z. (2015). Isolation, identification and antioxidant activity of bound phenolic compounds present in rice bran. *Food Chemistry*, 171, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.095>
- Why Choose SRP-Verified Rice? - SRP. (2023). Disponível em: <https://sustainableice.org/why-srp-verified/>
- Xu, D. Hao, J. Wang, Z. Liang, D. Wang, J. Ma, Y. & Zhang, M. (2021). Physicochemical properties, fatty acid compositions, bioactive compounds, antioxidant activity and thermal behavior of rice bran oil obtained with aqueous enzymatic extraction. *Lwt*, 149, 111817. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111817>
- Zheng, Y. Gao, N. Wu, J. & Yin, B. (2019). Rice bran protein: Extraction, nutraceutical properties, and potential applications. In *Rice bran and rice bran oil* (pp. 271–293). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00011-1>
- Zheng, Y. Gao, N. Wu, J. & Yin, B. (2019). Rice bran protein: Extraction, nutraceutical properties, and potential applications. In *Rice bran and rice bran oil* (pp. 271–293). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00011-1>
- Zhuang, X. Yin, T. Han, W. & Zhang, X. (2019). Nutritional ingredients and active compositions of defatted rice bran. In *Rice bran and rice bran oil* (pp. 247–270). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00010-x>
- Zullaikah, S. Melwita, E. & Ju, Y.-H. (2009). Isolation of oryzanol from crude rice bran oil. *Biore-source Technology*, 100(1), 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.008>

| 6

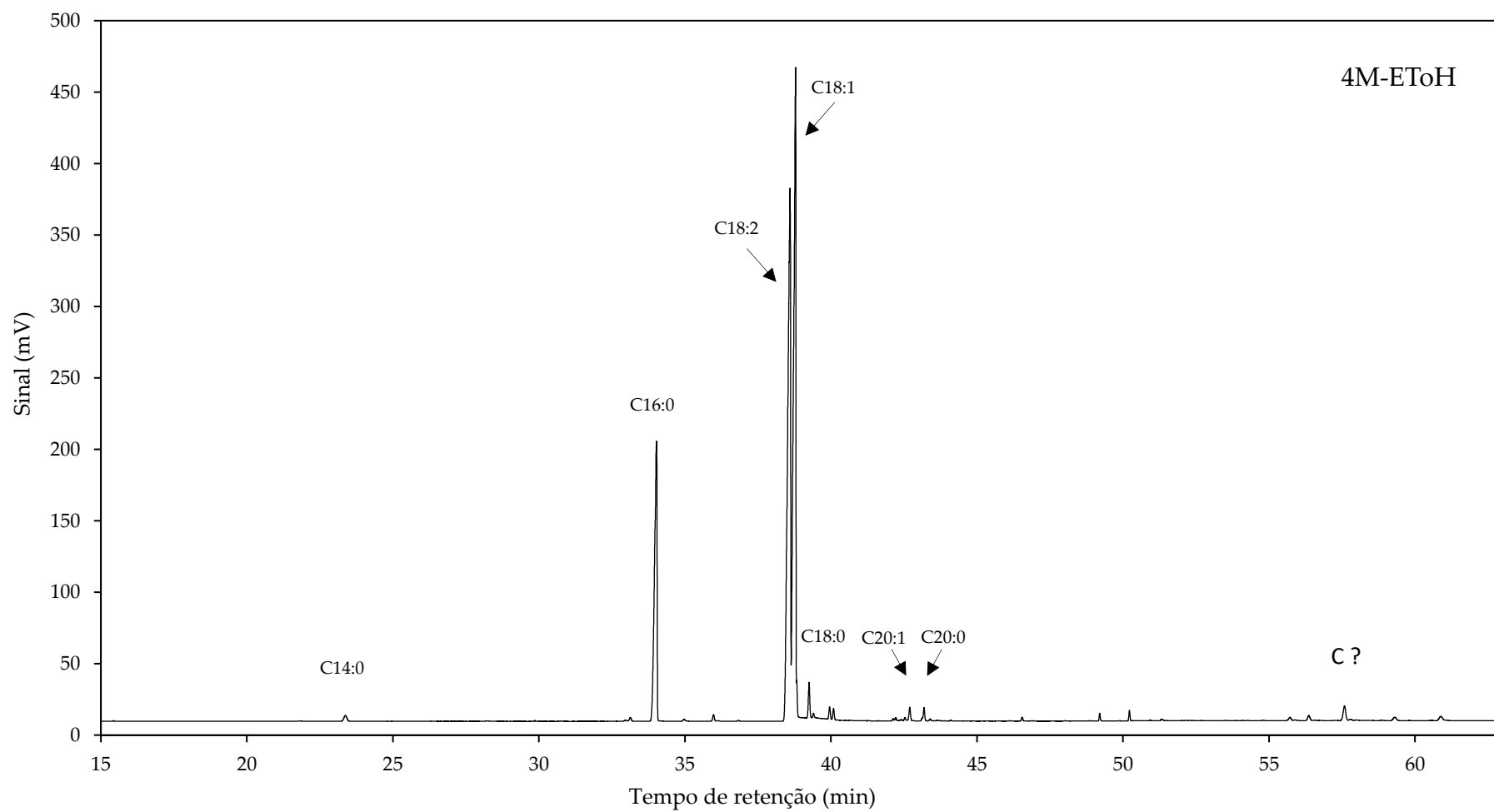
ANEXOS



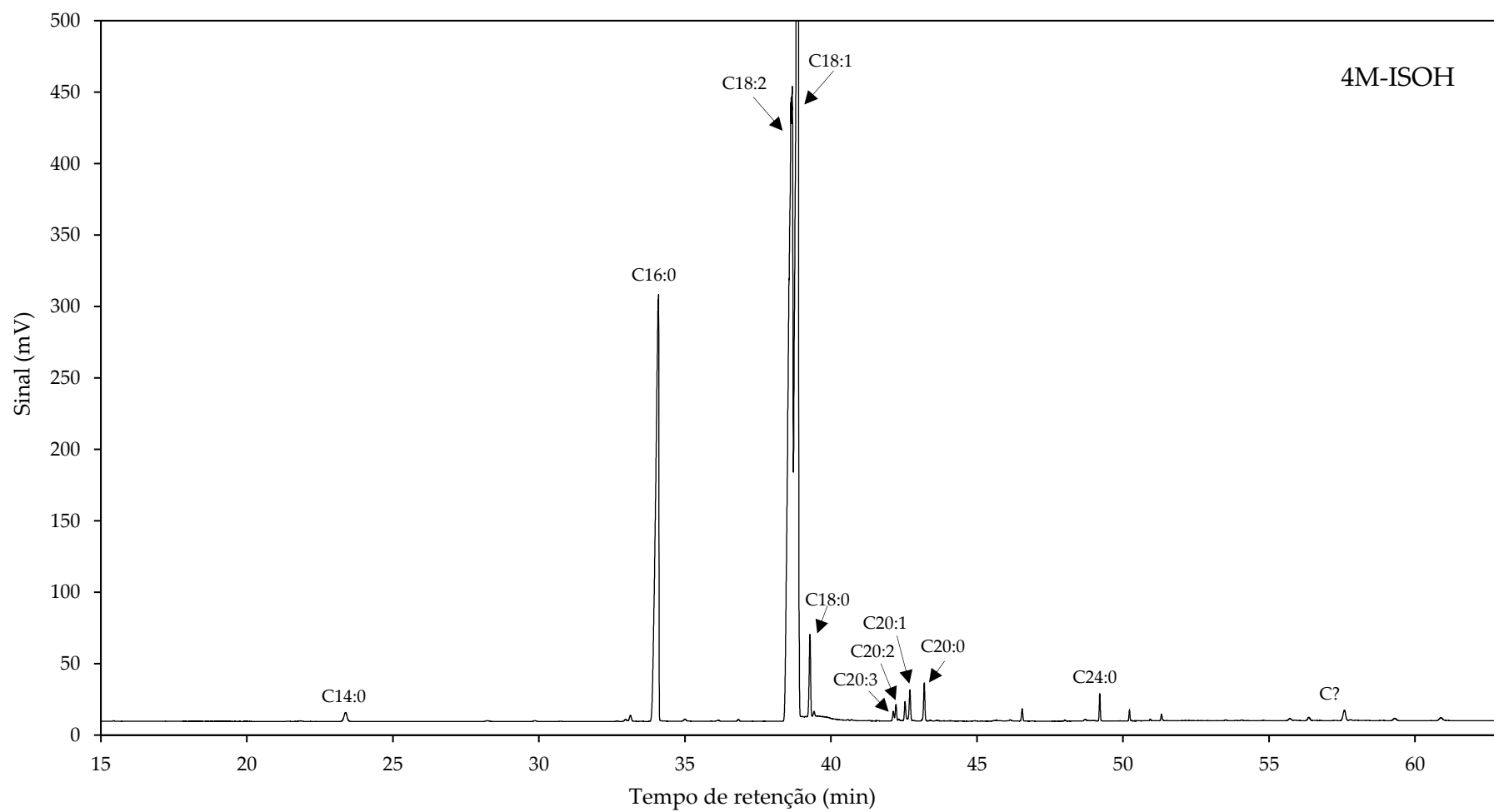
Anexo 1 - Padrão de 37 ácidos gordos utilizado



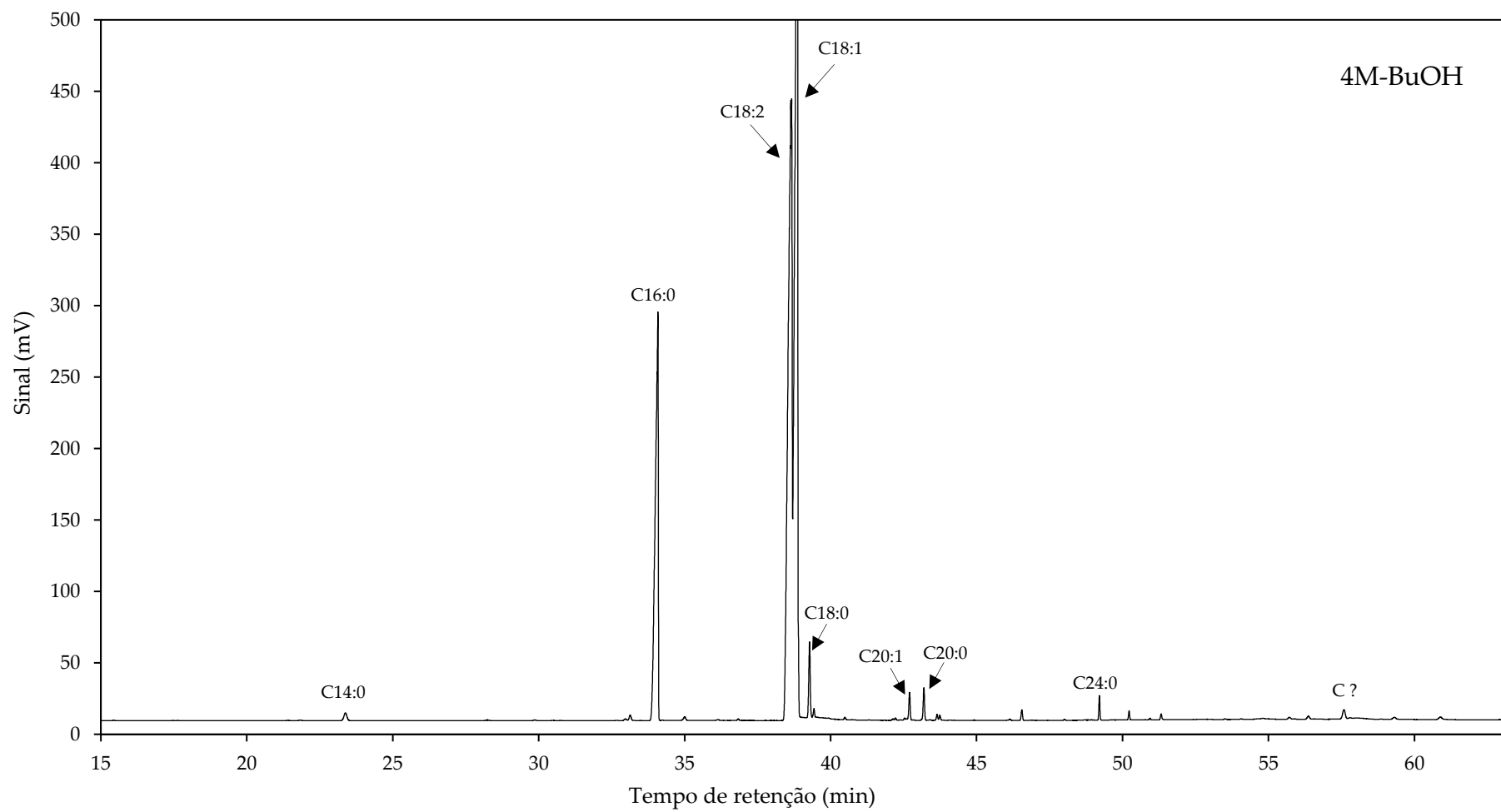
Anexo 2 - Cromatograma maceração acetona



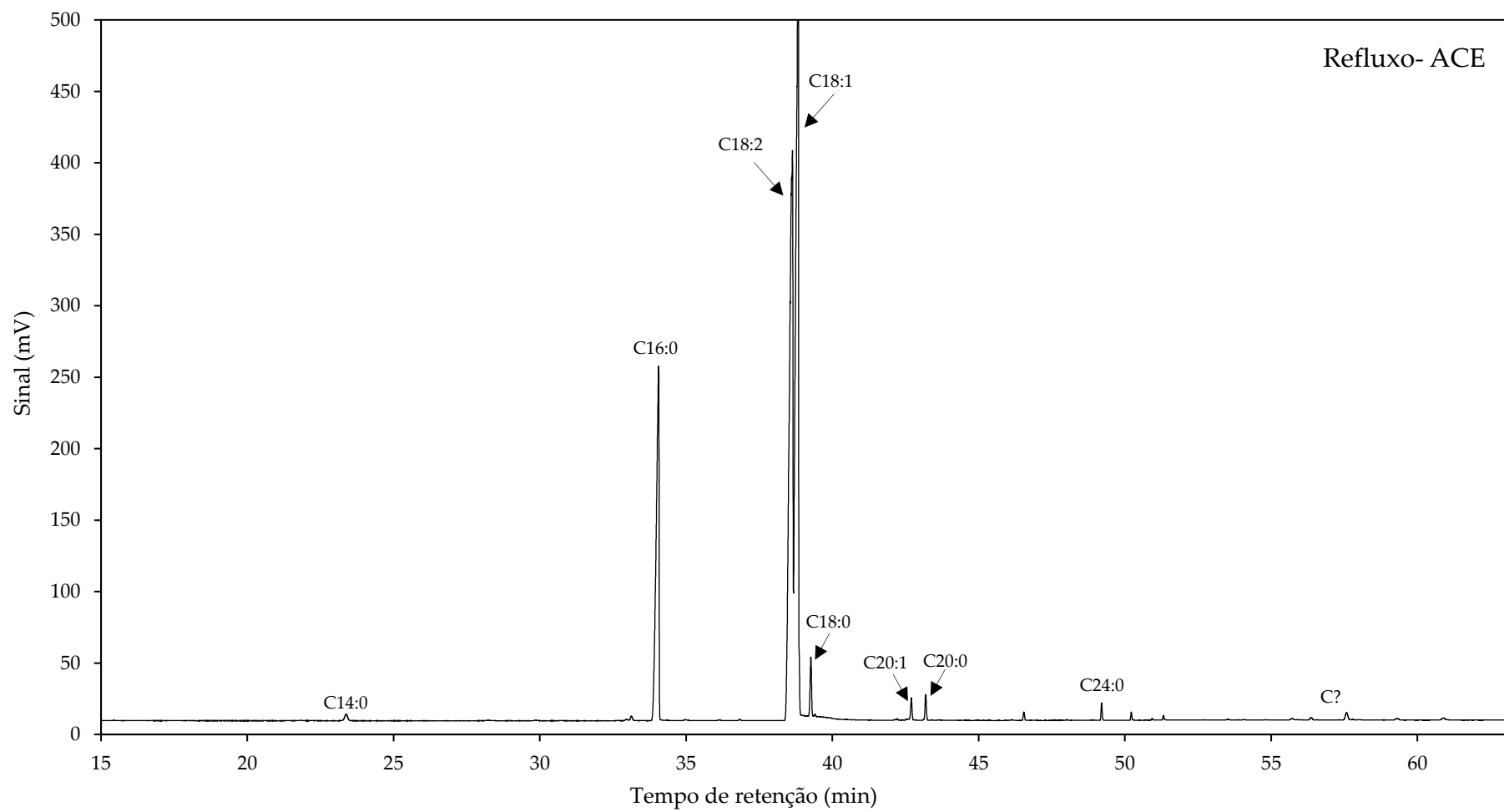
Anexo 3 - Cromatograma maceração etanol



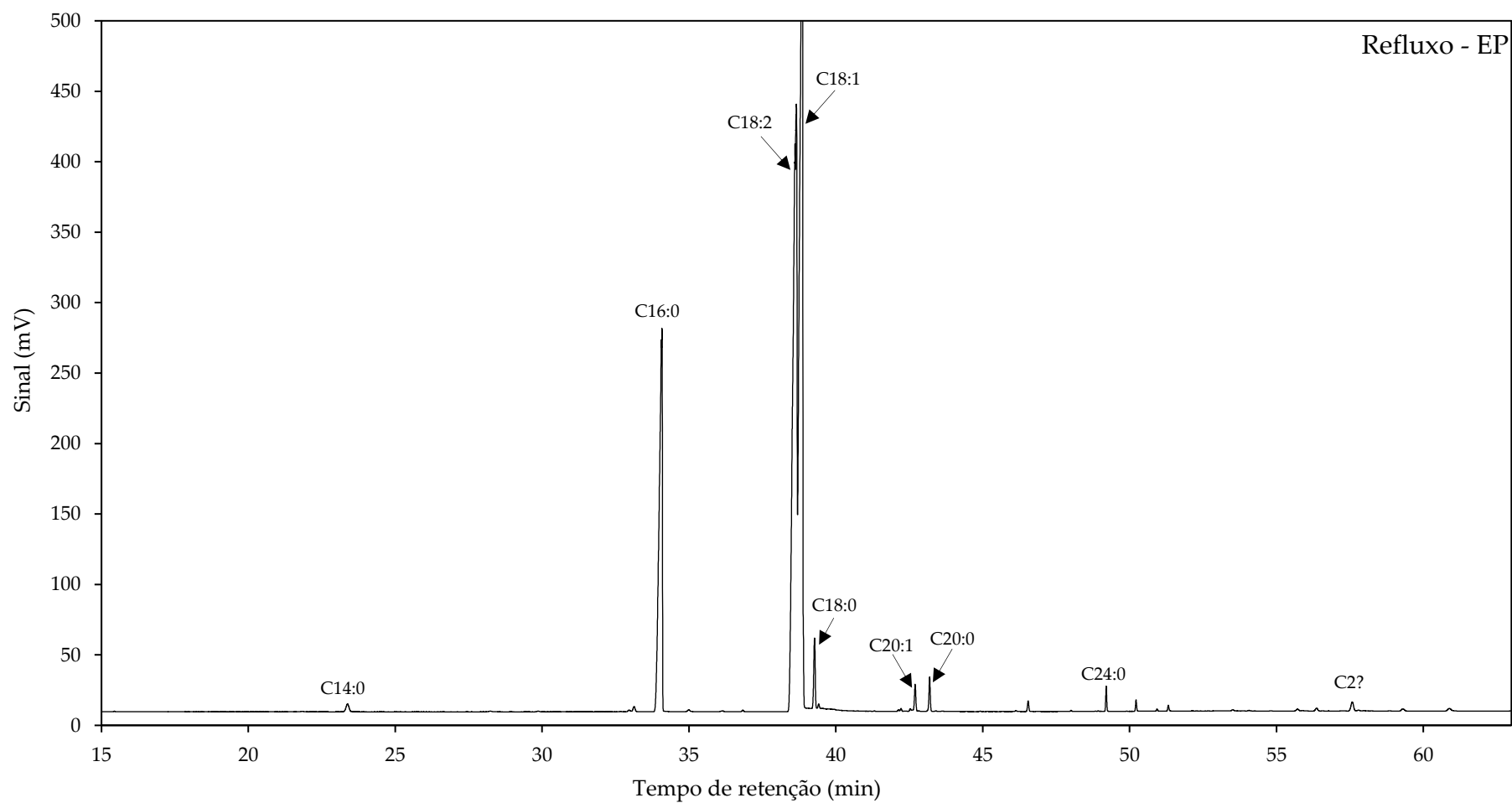
Anexo 4 - Cromatograma 4 macerações isopropanol



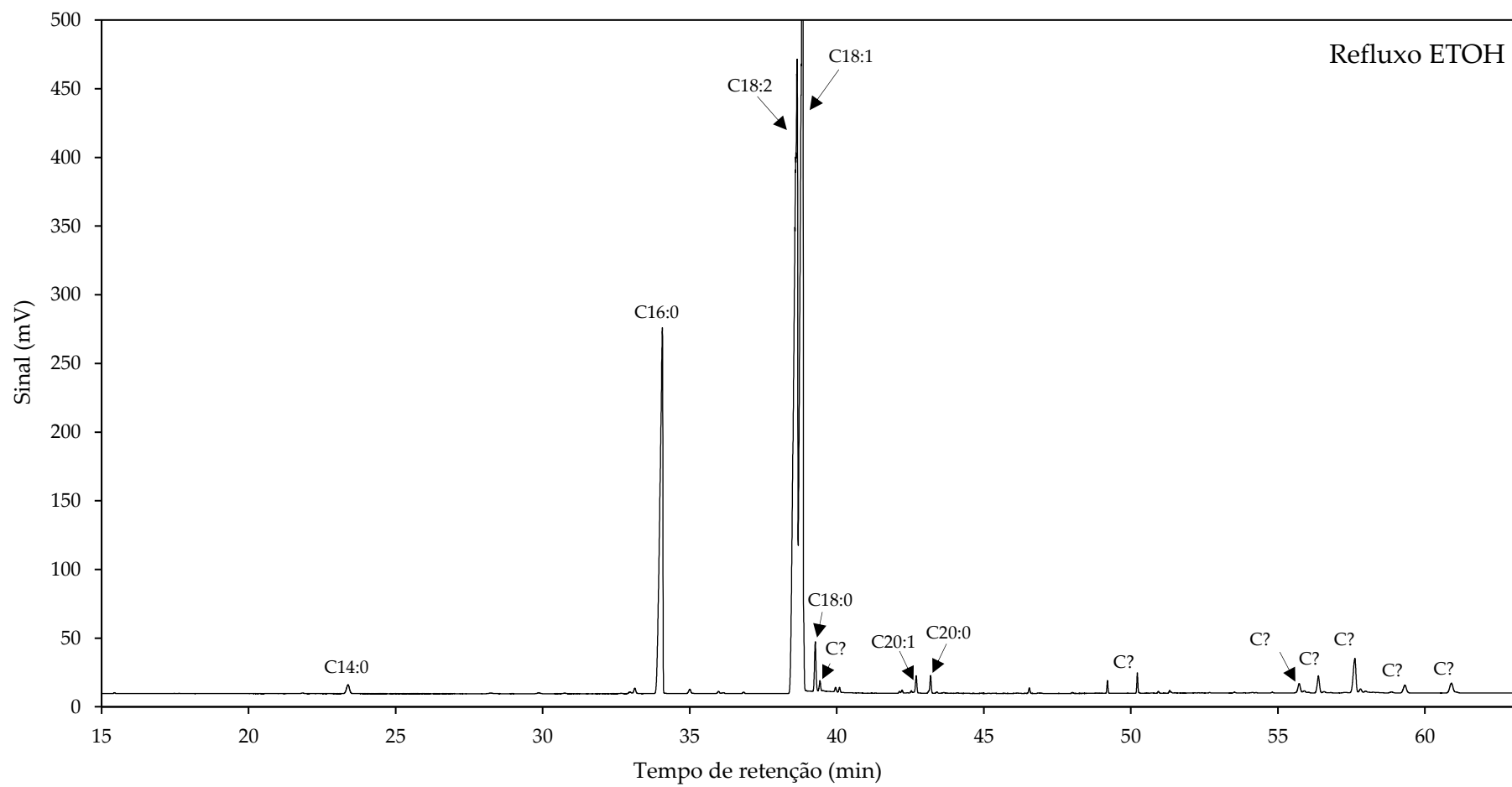
Anexo 5 - Cromatograma 4 macerações butanol



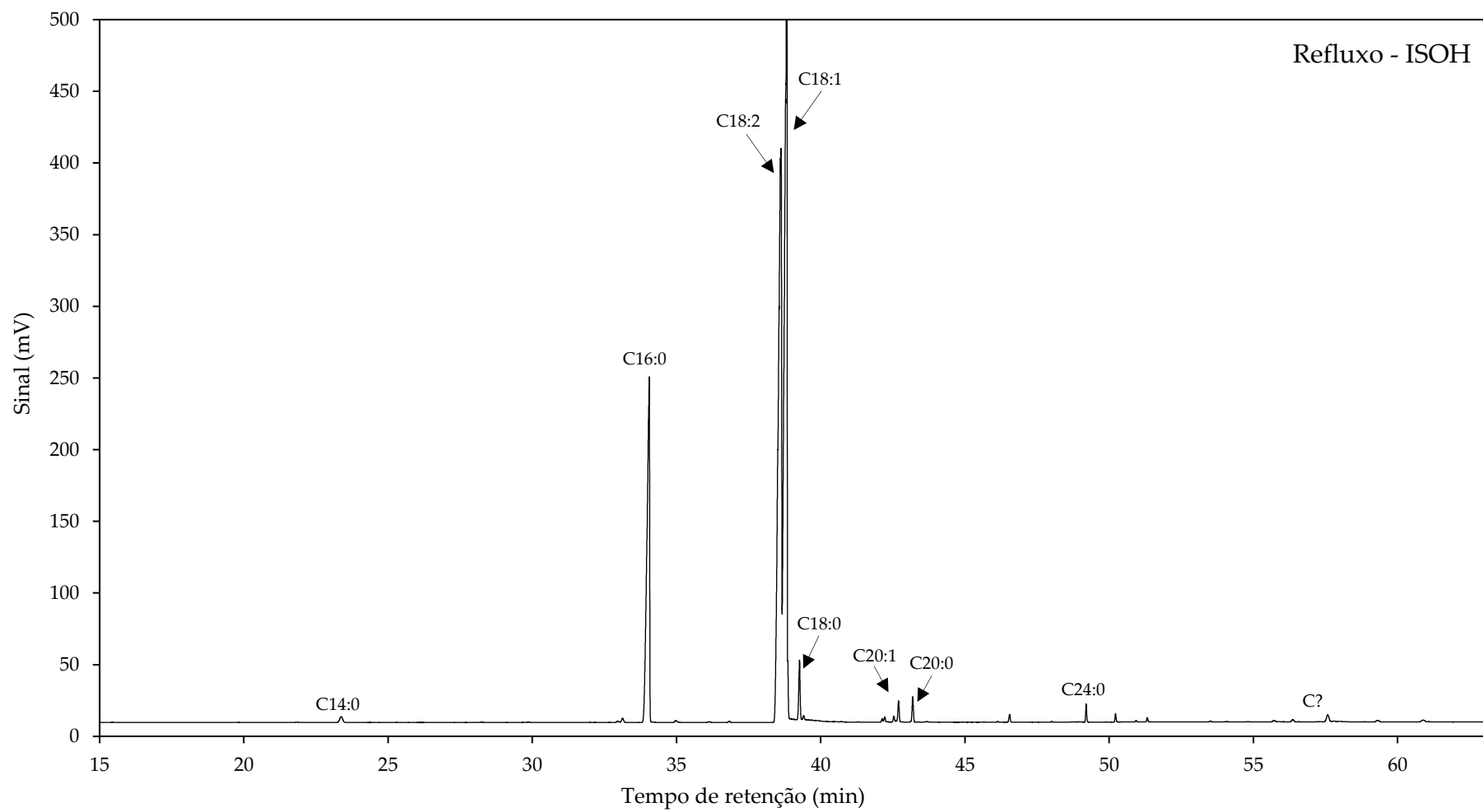
Anexo 6 - Cromatograma refluxo acetona



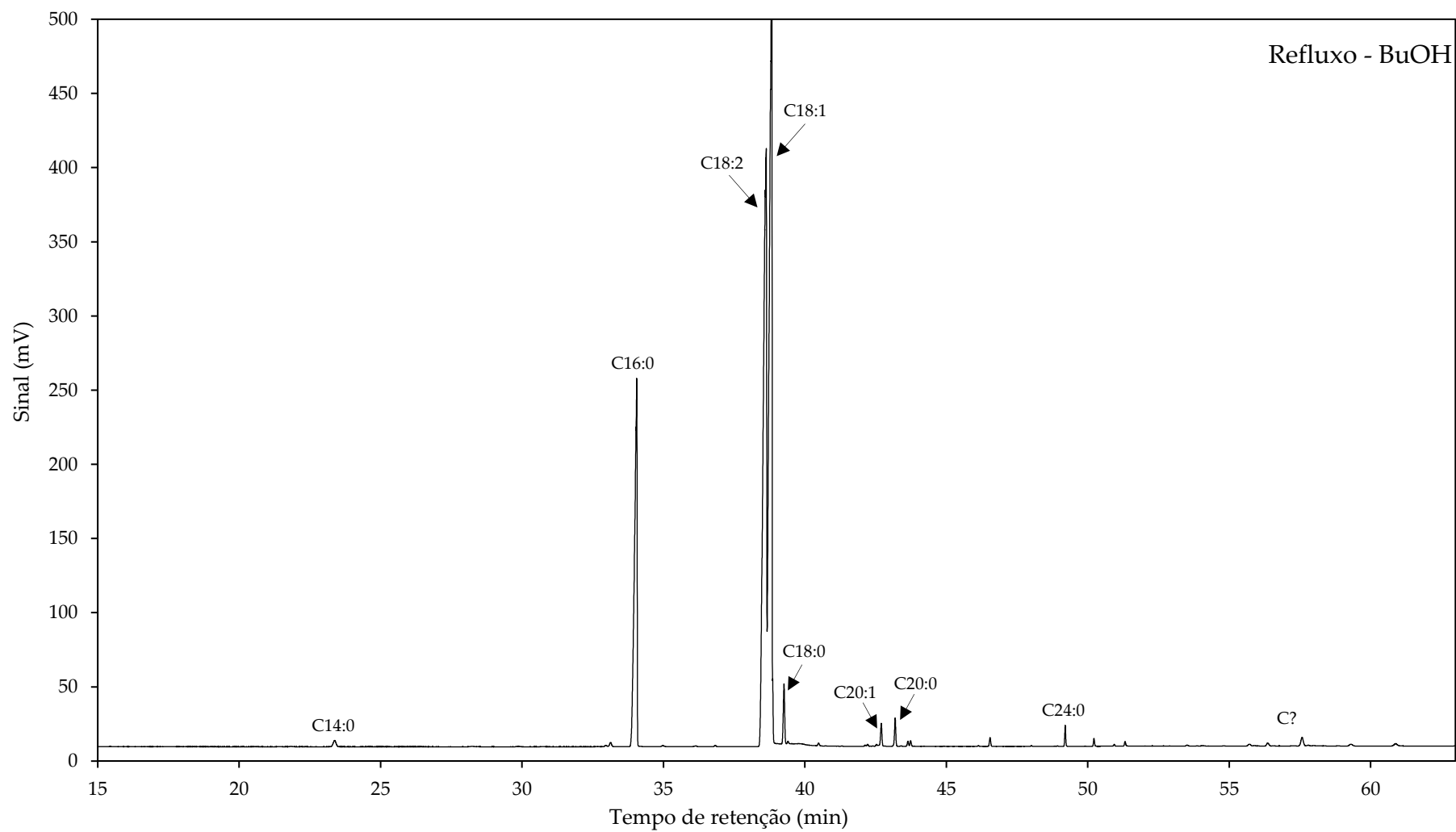
Anexo 7 - Cromatograma refluxo éter de petróleo



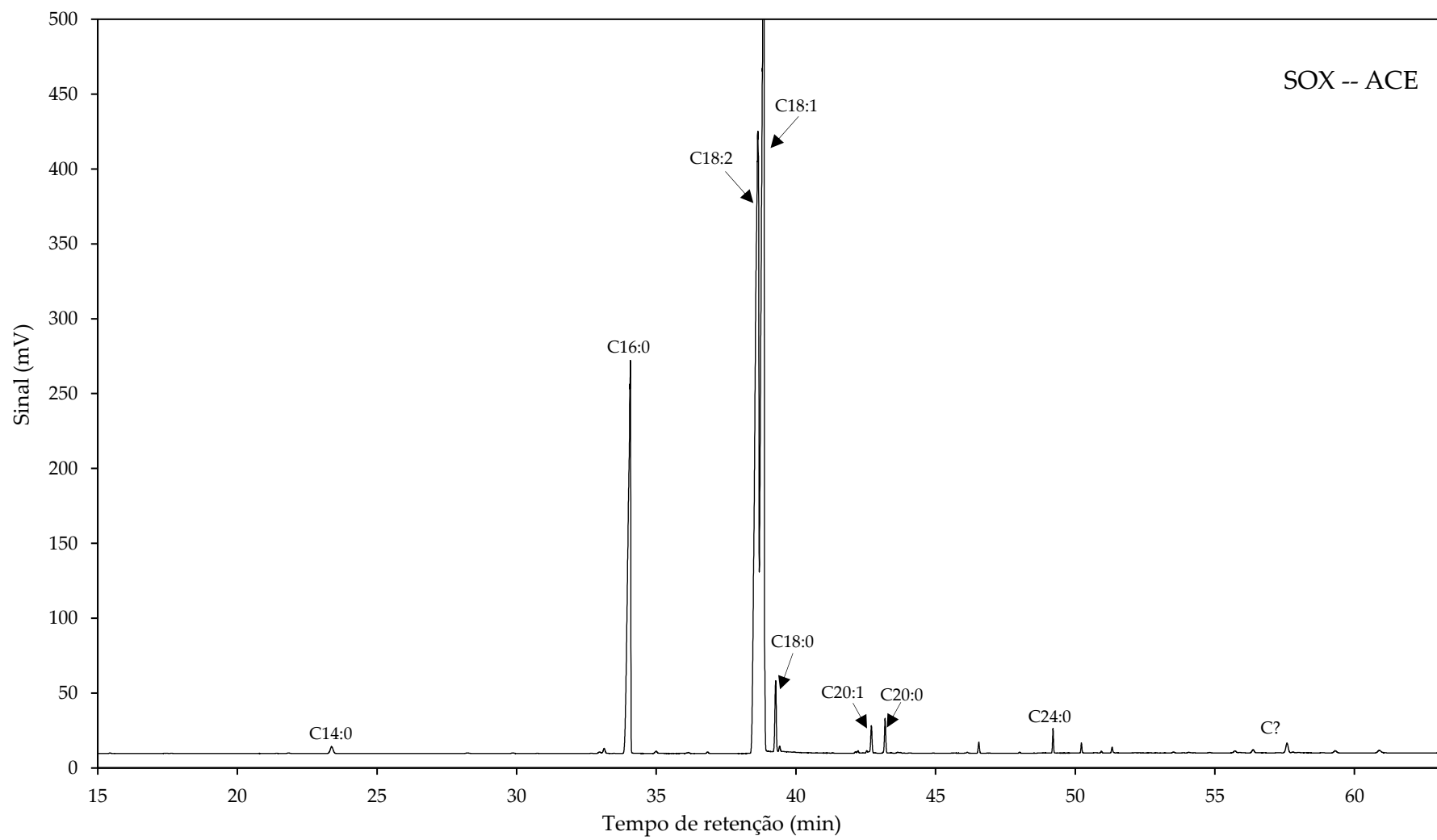
Anexo 8 - Cromatograma refluxo etanol



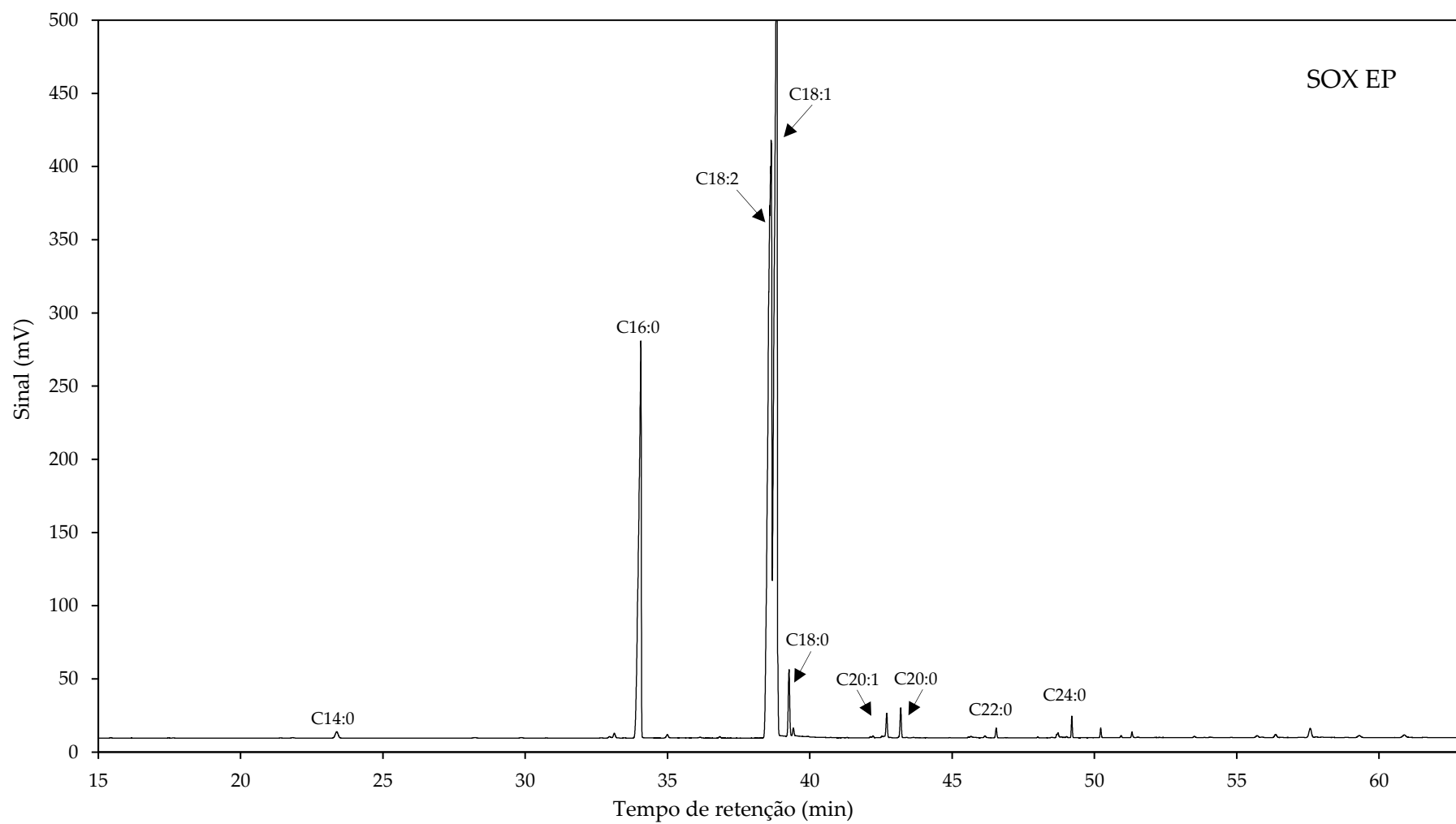
Anexo 9 - Cromatograma refluxo isopropanol



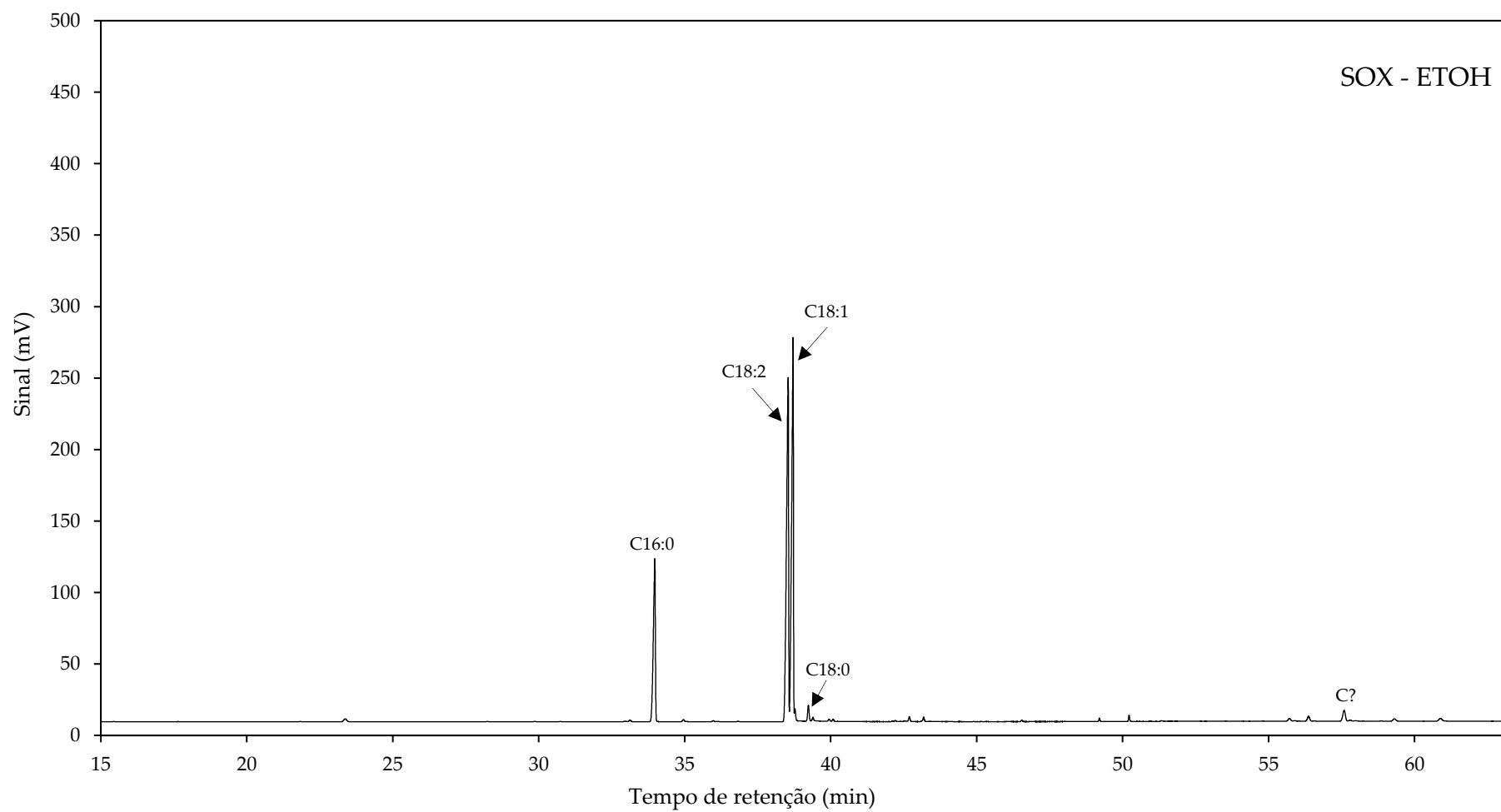
Anexo 10 - Cromatograma refluxo butanol



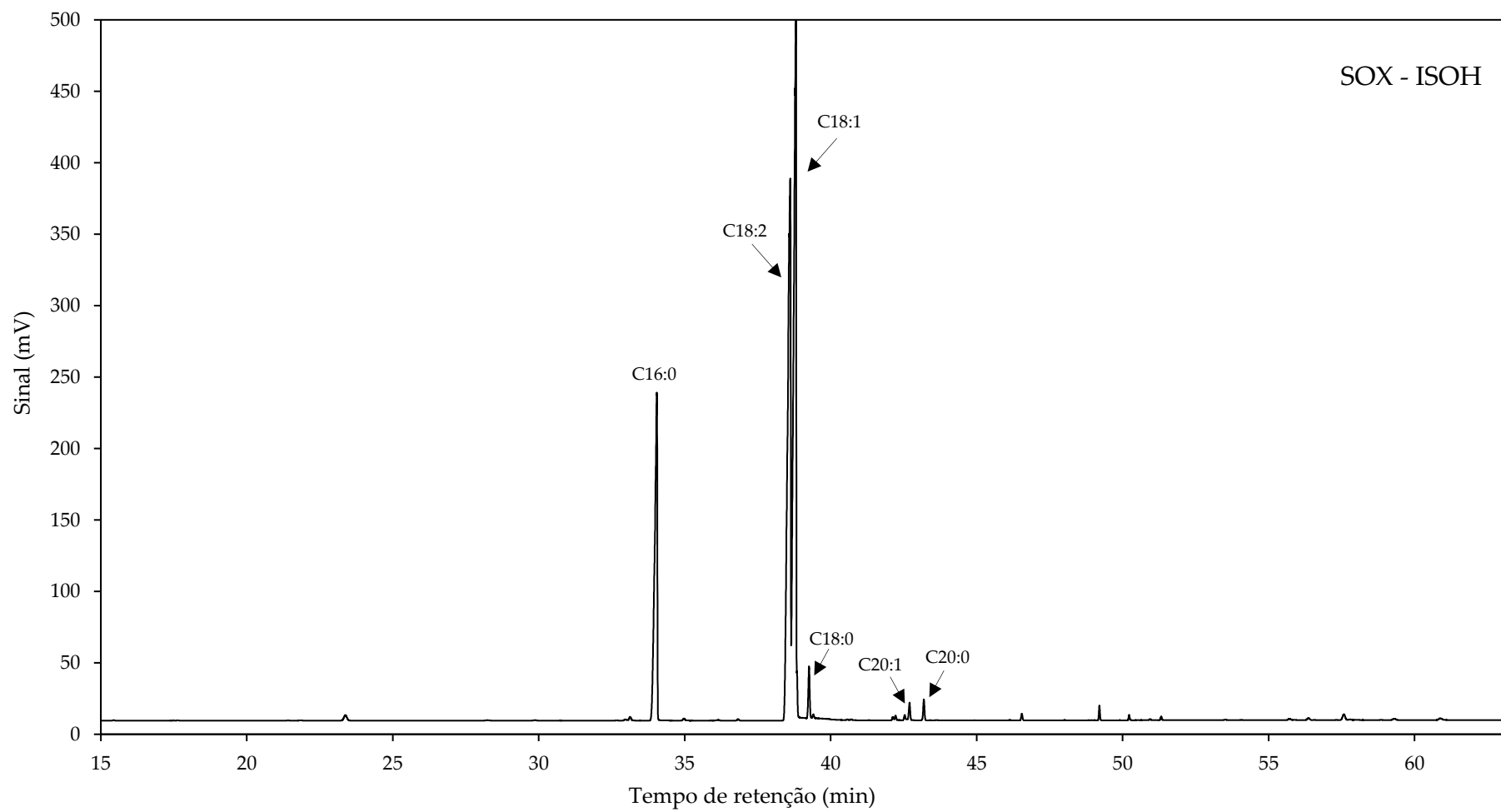
Anexo 11 - Cromatograma soxhlet acetona



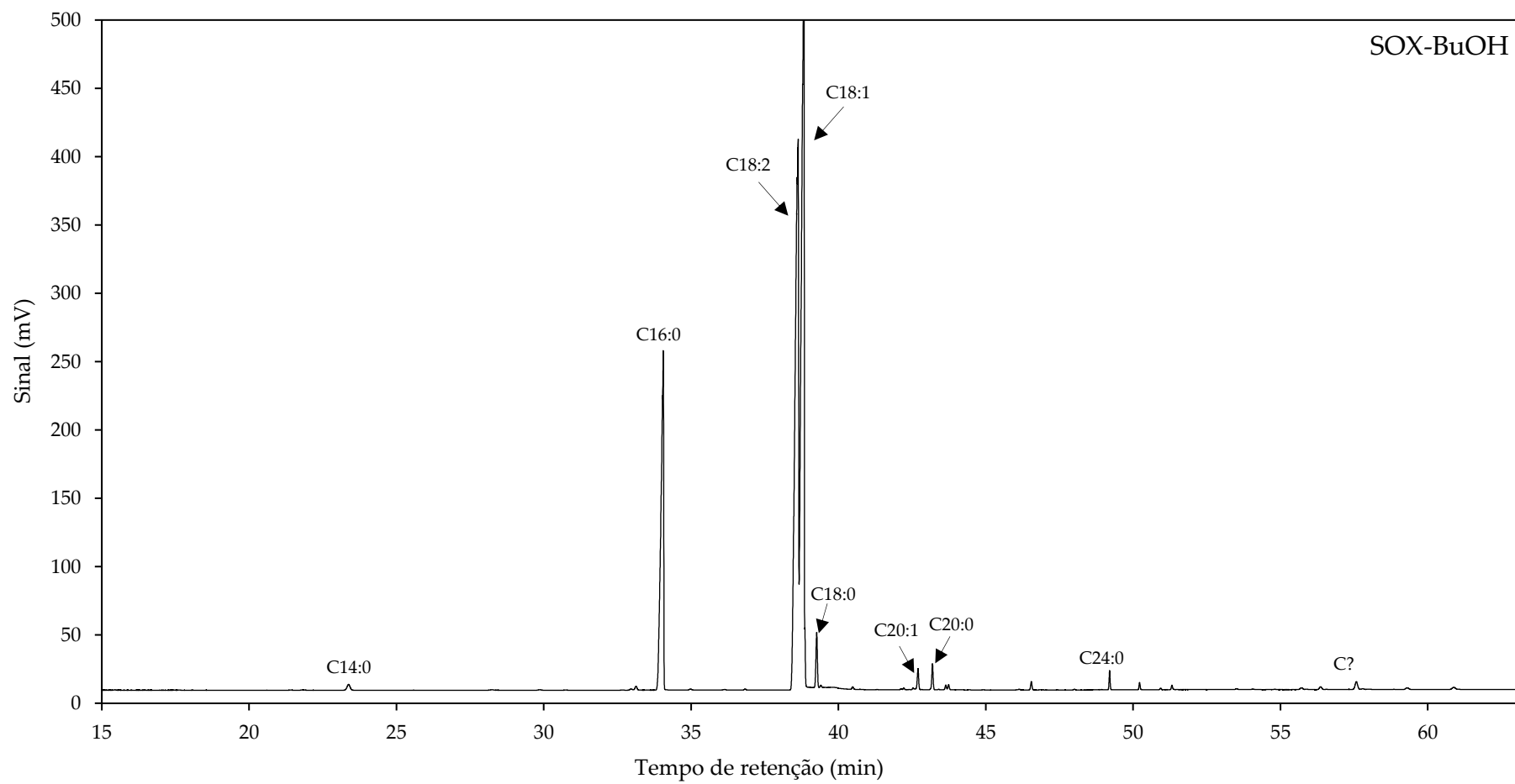
Anexo 12 - Cromatograma soxhlet éter de petróleo



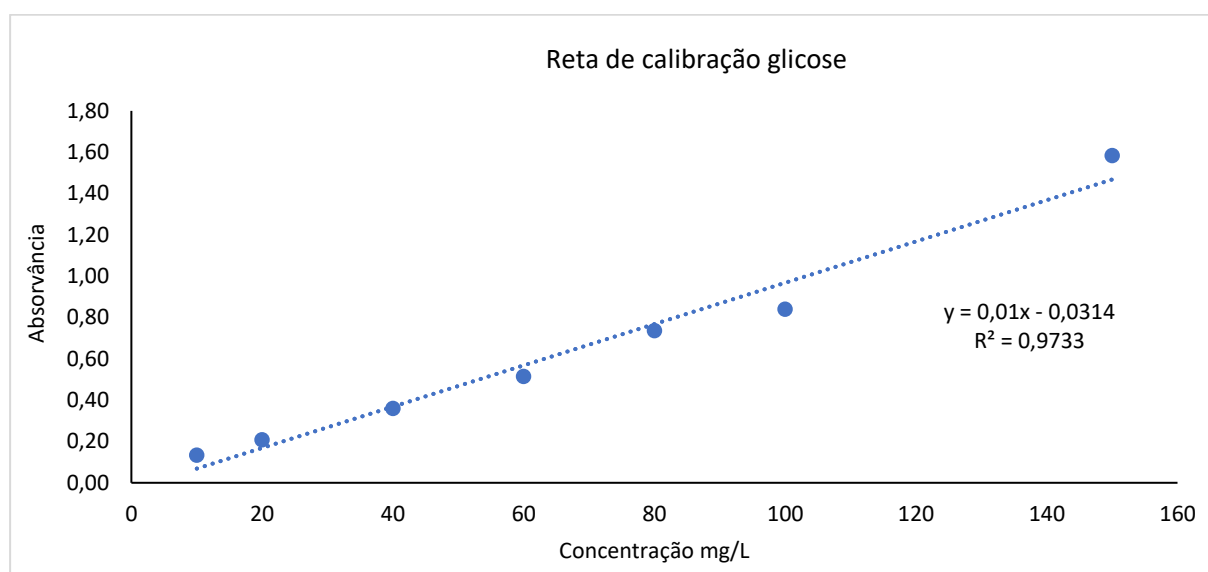
Anexo 13 - Cromatograma soxhlet etanol



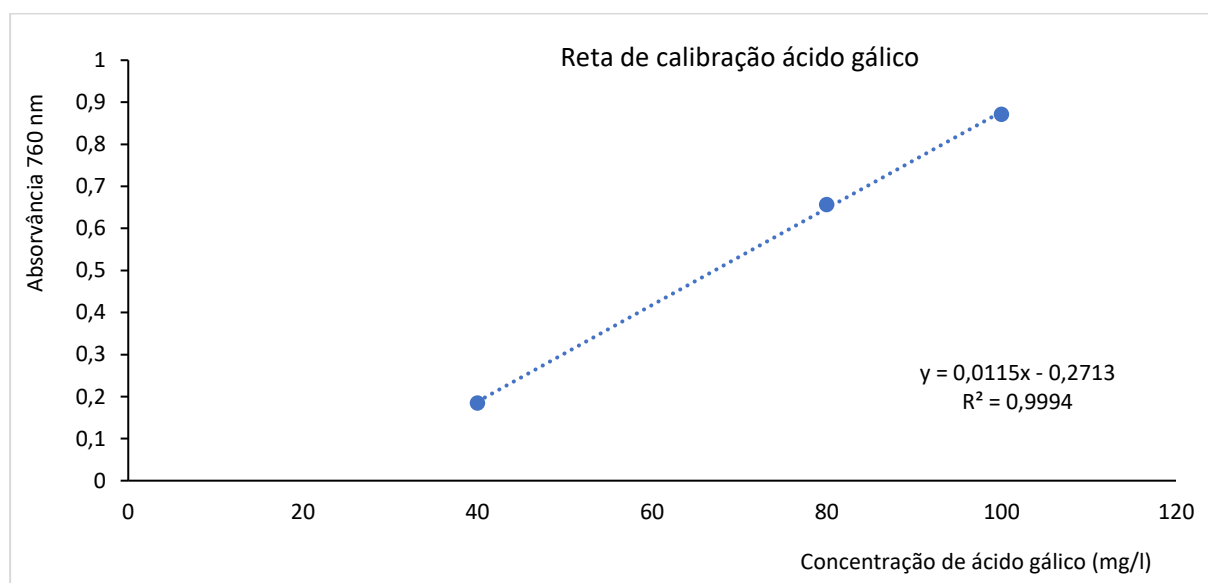
Anexo 14 - Cromatograma soxhlet isopropanol



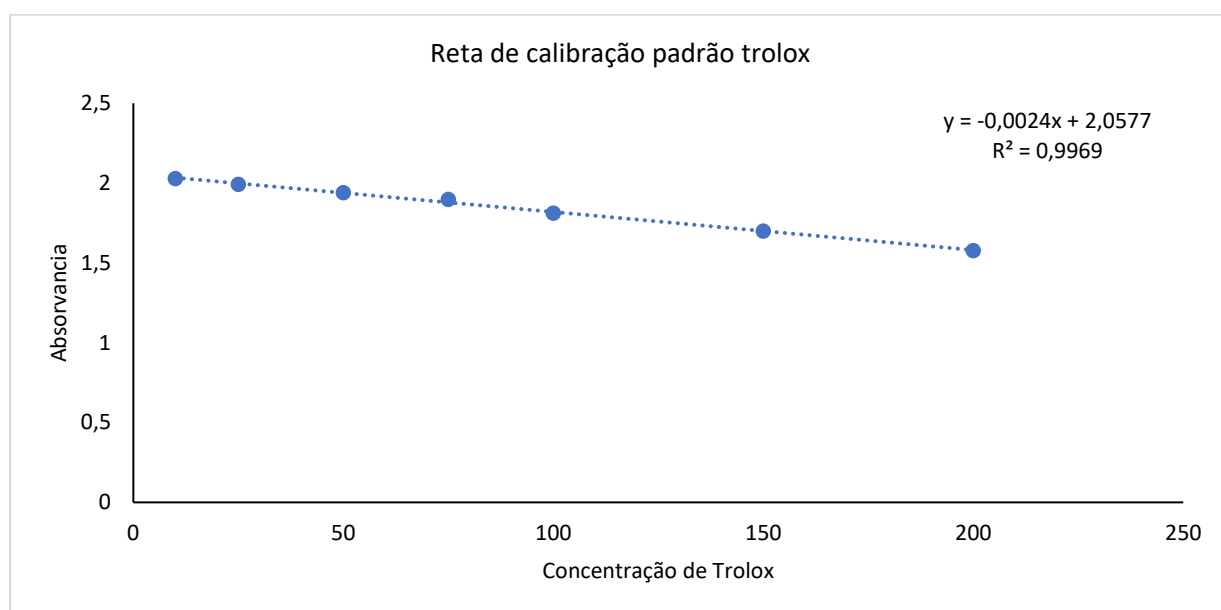
Anexo 15 - Cromatograma soxhlet butanol



Anexo 16 - Reta de calibração de glicose para o cálculo dos açúcares



Anexo 17 - Reta de calibração de ácido gálico para cálculo dos compostos fenólicos



Anexo 18 - Curva de calibração do padrão trolox usado no cálculo do DPPH



2023

PEDRO MIGUEL RODRIGUES

VALORIZAÇÃO DE FARELO DE ARROZ EM CONTEXTO DE BIORREFINARIA