ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.) COM ÁLCOOL ETÍLICO

MARISA APARECIDA BISMARA REGITANO-D'ARCE

Orientador : Dr. URGEL DE ALMEIDA LIMA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Setembro, 1985

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de tornar público o seu reco
nhecimento e gratidão:

Ao Dr. Urgel de Almeida Lima pela orientação e confiança nela depositada.

À EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e ao Departamento de Tecnologia Rural pelo custeio e financia
mento da pesquisa.

Aos colegas docentes do Departamento de Tecnologia Rural pelo apoio e assistência.

Aos funcionários do Departamento de Tecnologia Rural pelos au
xílios prestados e, em especial, à técnica de laboratório, Maria Fernanda de Almeida Prado Modolo, e à secretária, Eloisa Helena Guarda, pela dedicação e solidariedade.

À Marinéia de Lara Haddad pela análise estatística.

Ao laboratório de análises bromatológicas, na pessoa do Dr. Wilson Roberto Soares Mattos, pelo auxílio e orientação nas análises de composição dos farelos.

Aos pesquisadores do laboratório de óleos vegetais do Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Ali
mentos - CTAA, em especial ao Dr. Leopold Hartman e à Dra. Dalva Pereira pelo acompanhamento da pesquisa e auxílio nas

análises de ácidos graxos.

Ao Sr. Olívio Coelho Lacerda pelos desenhos.

À DALPI - Refinadora de Alcool Ltda. pela cessão do álcool.

Aos familiares que deram o apoio e a compreensão indispensável para a consecução deste trabalho.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a elaboração desta dissertação.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. A extração de óleo por solvente	5
2.2. Solubilidade do óleo em álcool	14
2.3. Variáveis operacionais que afetam a extração contínua de óleos vegetais	23
2.4. Efeito do solvente sobre os subprodutos da extração de óleo	25
2.5. A matéria-prima girassol	33
2.5.1. Grão	34
2.5.2. Cascas	35
2.5.3. Óleo	37
2.5.4. Ceras	41
2.5.5. Proteínas	43
2.5.6. Ácido clorogênico	45
2.6. O álcool e o ácido clorogênico	52
3. MATERIAL E MÉTODOS	57
3.1. Material	57
3.1.1. Matéria-prima	57
3.1.2. Solventes	58
3.2. Métodos	58
3.2.1. Avaliação comparativa das capacidades de extra ção de óleo das sementes de girassol pelas dife rentes concentrações etanólicas	58

3.2.2. Avaliação da extração com álcool etílico anidro comercial em cada sifonagem no extrator de Soxhlet	60
3.2.3. Avaliação da solubilidade do álcool anidro em óleo de girassol em função da temperatura de aquecimento	61
3.2.4 Testes de extração de óleo de tortas pré-prensadas, em vasos extratores individuais, com solvente em temperatura controlada	63
3.2.4.1. Avaliação da eficiência de extração de óleo de tortas de girassol	65
3.2.5. Testes de extração intermitente e sequencial por solvente quente próximo à temperatura de ebulição sobre amostras de sementes laminadas..	67
3.2.6. Avaliação da qualidade e composição do óleo de girassol	68
3.2.6.1. Composição em ácidos graxos do óleo de girassol	68
3.2.6.2. Análises físicas e químicas do óleo de girassol	69
3.2.6.2.1. Índice de acidez	69
3.2.6.2.2. Índice de saponificação ...	69
3.2.6.2.3. Índice de iodo	70
3.2.6.2.4. Teor de material insaponificável	70

	Página
3.2.7. Avaliação da composição do farelo de girassol.	70
3.2.7.1. Composição em aminoácidos	70
3.2.7.2. Teor de proteína bruta	70
3.2.7.3. Matéria seca	71
3.2.7.4. Teor de cinzas	71
3.2.7.5. Teor de lipídeos	71
3.2.7.6. Teor de carboidratos	71
3.2.7.7. Teor de ácido clorogênico	72
3.3. Análise Estatística	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1. Avaliação comparativa das capacidades de extração de óleo das sementes de girassol pelas diferentes concen- trações etanólicas	74
4.2. Avaliação da extração com álcool etílico anidro comer- cial em cada sifonagem no extrator de Soxhlet	84
4.3. Avaliação da solubilidade do álcool anidro em óleo de girassol em função da temperatura de aquecimento	86
4.4. Testes de extração de óleo de tortas pré - prensadas em vasos extratores individuais com solvente em tempe- ratura controlada	89
4.4.1. Avaliação da eficiência de extração de óleo de tortas de girassol	98
4.5. Testes de extração intermitente e sequencial, com sol- vente quente, próximo da temperatura de ebulição, so- bre amostras de sementes laminadas	99

4.6. Avaliação da qualidade e composição do óleo de girasol	103
4.6.1. Análise de agrupamento para a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos da variedade Contisol	104
4.6.2. Análise de agrupamento para a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos da variedade Anhandy	106
4.7. Avaliação da composição do farelo de girassol	109
4.7.1. Análise de agrupamento para a composição aminoacídica dos farelos obtidos da variedade Contisol	110
4.7.2. Análise de agrupamento para a composição aminoacídica dos farelos obtidos da variedade Anhandy	112
4.7.3. Análise de agrupamento para a composição centesimal dos farelos obtidos da variedade Contisol	114
4.7.4. Análise de agrupamento para a composição centesimal dos farelos obtidos da variedade Anhandy	116
4.8. Avaliação do teor de ácido clorogênico nas sementes e nos farelos de girassol	118
5. CONCLUSÕES	119
LITERATURA CITADA	122

CURRICULUM VITAE

Marisa Aparecida Bismara Regitano-d'Arce nasceu aos 05 de novembro de 1956 em Tietê, Estado de São Paulo. É engnheira agrônoma formada em 1979 pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". É auxiliar de ensino do Departamento de Tecnologia Rural, contratada através de concurso público desde 1981, sendo responsável pelo laboratório de Elaiotecnia. Ministra aulas a estudantes de cursos de graduação em Engenharia Agronômica e Economia Doméstica, nas disciplinas de Tecnologia de Alimentos e Bioquímica de Alimentos, particularmente as de óleos vegetais. É co-autora de duas publicações técnicas sobre Soja e Algodão editadas pela Secretaria da Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia em 1982. Como bolsista da UNIDO (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial) fez curso de treinamento em agroindústrias, com ênfase em óleos vegetais, na Iugoslávia, por um período de dois meses no ano de 1984.

ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.)
COM ÁLCOOL ETÍLICO.

MARISA A.B. REGITANO-D'ARCE

Orientador: URGEL DE ALMEIDA LIMA

RESUMO

O objetivo da pesquisa era verificar a possibilidade de usar o etanol na extração de óleo de sementes de girassol. Consequentemente, deveriam ser estudadas a ação do solvente, preparo da matéria-prima, as proporções entre eles e a temperatura de operação.

Dentro desse plano foram empregados álcoois com concentrações etanólicas de 90%, 93%, 96% e 99% em volume, e duas variedades de girassol, Anhandy e Contisol.

Os ensaios de extração foram conduzidos em extratores de Soxhlet e de Butt, em períodos de tempo e com proporções diferentes de solventes em relação à massa de matéria-prima, buscando-se estudar o desempenho da extração em equipa

mentos clássicos de laboratório. Como não houve uniformidade de resultados nos dois equipamentos, foi projetado um aparelhamento especial constituído de oito vasos extratores, para oito amostras concomitantes ou em ordem sequencial. Esse extrator foi construído para permitir o controle de temperatura e troca de solventes, tal como em instalações industriais intermitentes. Com ele foi possível avaliar a influência do teor de umidade e da laminação da matéria-prima no esgotamento de óleo e, também, obter mistelas que se separam nas fases alcoólica e oleosa, por simples resfriamento.

O álcool com concentração de 99% (álcool anidro comercial) foi o que apresentou melhor desempenho nas condições dos experimentos como substituto do hexano, à pressão atmosférica.

Os óleos obtidos com as diferentes concentrações etanólicas não diferiram estatisticamente entre si e diferiram pouco do obtido com o hexano quanto à composição em ácidos graxos e aos índices de saponificação e de iodo. O teor de material insaponificável foi maior no óleo obtido com o álcool anidro, do que no obtido com hexano ou pela prensagem.

Pela análise de agrupamento, os farelos resultantes das extrações com etanol não apresentaram diferenças quanto à sua composição aminoacídica em relação à semente.

SUNFLOWER (*Helianthus annuus* L.) OIL EXTRACTION TRIALS WITH
ETHANOL.

MARISA A.B. REGITANO-D'ARCE

Adviser: URGEL DE ALMEIDA LIMA

SUMMARY

The objective of this research work was to check the possibility of utilization of ethanol in the extraction of sunflower seed oil. Consequently the action of the solvent, conditioning of the raw material, the proportion between them and the temperature of work should be studied.

For this purpose, ethanolic concentrations of 90%, 93%, 96% and 99% and two varieties of sunflower seed were employed..

The extraction trials were conducted in Soxhlet and Butt extractors for different periods of time and solvent to raw material proportions, studying the performance of extraction in classic laboratory equipment.. As no

uniformity in the results from the two equipments, a special apparatus provided with eight extraction vessels for eight individual or sequential samples was designed. This extractor was constructed in order to permit temperature control and solvent exchange as it is done in the intermittent industrial installations. By use of this equipment it was possible to evaluate the influence of the water content of the seeds at the time of extraction and the effect of raw material flaking in the oil content reduction. It was also possible to obtain oily miscellae that separated in alcoholic and oily phases by cooling.

The 99% ethanol (commercial anhydrous alcohol) showed the best performance, comparable to the hexane, in the experimental conditions, at atmospheric pressure.

Samples of oils obtained with the different alcoholic concentrations did not differ statistically from one another and differed very little from the that obtained with hexane regarding the fatty acid composition and the saponification and iodine indexes. The unsaponifiable matter content was higher in the sample obtained with anhydrous alcohol than the one obtained with hexane and by means of pressing.

According to the Cluster Analysis, the aminoacidic composition of the meals resulting from the ethanolic oil extractions did not differ from the seeds.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de óleos vegetais depende de um processo de extração do óleo por solvente sujeito à oscilação dos preços do petróleo e derivados. Os sub-produtos da extração do óleo dos grãos oleaginosos, como o farelo e outros, têm colaborado para reduzir o custo desse processamento. Os farelos, quando são de boa qualidade, podem se destinar à alimentação animal.

Atualmente o solvente orgânico mais difundido nas indústrias extratoras de óleo é o hexano. Ele é um derivado de petróleo altamente inflamável e suspeito de deixar resíduos nocivos à saúde. A dúvida reside nas frações de hidrocarbonetos de petróleo que podem conter hidrocarbonetos aromáticos.

cos e polinucleares. Alguns hidrocarbonetos polinucleares aromáticos são carcinogênicos e podem se concentrar no óleo ou serem deixados nos farelos após a dessolventização, não interagindo, porém, com os constituintes dos farelos ou alimentos com eles preparados (FAO, 1971).

Com o desenvolvimento da produção do etanol no Brasil, a opção do seu uso como substituto do hexano surgiu como uma consequência natural. Ele é um solvente renovável, facilmente obtido através de processos fermentativos de matérias açucaradas ou amiláceas, seguidos de destilação. Aplicado sobre sementes oleaginosas com fins de recuperação do óleo vegetal, fornece farelos de coloração bem mais clara do que os obtidos através do tratamento com o hexano, viabilizando o seu emprego na produção de derivados que se destinem à alimentação humana. Além disso, a recuperação do óleo das mistelas procedentes do extrator é um processo bastante econômico, em termos energéticos, visto ser apenas um resfriamento, o meio empregado para se separar o óleo do solvente. Pesquisas anteriores já comprovaram que o óleo extraído com álcool tem ótima qualidade, não exigindo um processo de refinação diferente do adotado para a extração com o hexano e que a eficiência de extração pode se igualar à do hexano.

Atualmente o hexano se apresenta com preços de mercado internacional abaixo dos preços do álcool, devido à política de preços, que é variável. Das características do hexano ressaltam o calor de vaporização mais baixo que o do álcool

e a exigência de uma relação mais baixa de solvente para matéria a extrair.

Em 1982, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, o girassol ocupava 35.000 hectares no Brasil, localizados principalmente nas regiões norte e oeste do Paraná, regiões da Alta Mogiana, de Araçatuba, de Ourinhos e Pedrinhas do Estado de São Paulo e em alguns locais do Mato Grosso do Sul. A cultura ressurgiu com força graças à necessidade de uma diversificação de culturas, maior demanda interna de óleos vegetais comestíveis, interesse das indústrias de óleo numa matéria-prima de entressafra da soja, devido à possibilidade de cultivo como segunda cultura em sucessão ao milho, soja, arroz, algodão e ao alto valor nutritivo do óleo na alimentação.

O cultivo do girassol (*Helianthus annuus* L.) se iniciou há bastante tempo, antes da década dos anos cinquenta no sul do Brasil. Entretanto, devido a problemas com moléstias, inexistência de novas variedades, e com o surgimento da cultura da soja como cultura de primavera-verão, o cultivo do girassol foi grandemente reduzido.

Em 1984-1985, a produção mundial do girassol alcançou aproximadamente, 17,6 milhões de toneladas, sendo a Rússia, o maior produtor, com 4,5 milhões de toneladas. Outros produtores mundiais de destaque foram a Argentina, China, Estados Unidos e Espanha.

O presente trabalho visou a estudar a viabilidade do emprego do álcool etílico como solvente para a extração do óleo contido nos grãos de girassol, procurando determinar as adequadas condições de umidade, de preparo do grão, do tempo de contato com o solvente e as condições de temperatura para a extração do óleo e para a separação do solvente e do óleo na miscela, para um rendimento máximo da operação.

Em adição visou a determinar a influência da extração com álcool etílico no teor final de ácido clorogênico dos farelos. O ácido clorogênico, constituinte das sementes de girassol, quando presente nos farelos, causa o escurecimento dos concentrados e isolados protéicos obtidos a partir destes.

Como complemento, foram analisados os óleos, as sementes e os farelos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A extração de óleo por solvente

Segundo MARTINENGHI (1963), a primeira aplicação de solvente orgânico na extração de óleos vegetais foi realizada pelo francês Deiss em 1856. O solvente empregado foi o sulfeto de carbono, embora a proposta se estendesse a outros solventes também. A benzina passou a ser adotada entre 1864 e 1869 e, somente mais tarde, em 1905, é que o tricloroetileno foi empregado industrialmente. Graças à sua incombustibilidade ele conseguiu deslocar os dois solventes anteriormente adotados. Todavia a experiência industrial levou à preferência e adoção de uma mistura de hidrocarbonetos (hexano e heptano, sen

do o primeiro dominante), denominada de hexano comercial de faixa de destilação entre 68°C e 71°C, e densidade, a 15°C, de ca. 0,707, na impossibilidade de se obter comercialmente hexano puro (C_6H_{14}) de ponto de ebulição a 68,6°C, a preço de concorrência com a benzina.

Na busca de um solvente ideal, identificaram-se alguns requisitos básicos que deveriam ser cumpridos por ordem de importância:

- a. Não ser tóxico às pessoas, não ser inflamável e não ser explosivo;
- b. Não danificar os equipamentos;
- c. Possuir seletividade, de modo a atrair os glicerídeos, separando-os de outros corpos estranhos;
- d. Fácil recuperação, sem deixar odores no óleo ou farelo;
- e. Facilidade de armazenamento e transporte;
- f. Disponibilidade no mercado com constância de composição;
- g. Custo acessível. (MARTINENGHI, 1963; ALMEIDA, 1950; DESPIAU, 1978).

Segundo DESPIAU (1978), há mais algumas características físico-químicas que são desejáveis em um solvente:

- a. Um ponto de ebulição baixo, porém suficientemente alto, com uma faixa de destilação estreita, a fim de facilitar a eliminação do solvente do óleo e do farelo;
- b. Um ponto de fusão superior a 0°C para evitar cristalizações indesejáveis;

- c. Uma viscosidade baixa para facilitar as transferências;
- d. A não miscibilidade e a não solubilidade com a água tornam os processos de recuperação mais completos;
- e. Propriedades caloríficas (calor específico e calor de vaporização baixos) que permitam efetuar uma recuperação econômica do solvente;
- f. Tensão superficial baixa, isto é, um bom poder molhante.

Conforme MARTINENGHI (1963), dos solventes mencionados apenas o tricloroetileno supre a primeira condição da não inflamabilidade. Opostamente, o sulfeto de carbono é o que mais risco de explosão e inflamação apresenta. A benzina e o hexano comercial não oferecem risco de combustão espontânea, porém existe risco de uma explosão, se não forem tomados certos cuidados como evitar atritos entre os materiais, usar bronze nas pás utilizadas no descarregamento dos tanques de extração, controlar a velocidade de transmissão, limitando o superaquecimento localizado nos eixos de sustentação e rotação. E, ainda, a ausência de ar na quantidade necessária e suficiente para criar as condições para a explosão, limita, em certos casos, as proporções de um eventual inconveniente. Enquanto se admite apenas 100 ppm de tricloroetileno no ar, para o hexano esta concentração permitida atinge 500 ppm no rejeito de ar de uma extração correspondente a 2 m³ de solvente/t de produto em admissão (DESPIAU, 1978).

Afora a vantagem da não inflamabilidade, o tricloroetileno pode se alterar durante o armazenamento sob expo

sição à luz forte ou pelo uso contínuo durante as extrações e danificar os equipamentos de ferro. Seus produtos de decomposição como o epóxido de tricloroetileno e o cloreto de dicloroacetila, não são eliminados com facilidade dos farelos, podendo provocar distúrbios nos animais que os ingerirem. Discute-se, hoje, a capacidade de eliminação total dos resíduos de hexano dos farelos. Concorde-se que o tricloroetileno como tal é menos tóxico do que o hexano e que o sulfeto de carbono seja o mais danoso à saúde, mesmo em baixas concentrações. (MARTINENGI, 1963; DESPIAU, 1978).

O álcool etílico foi inicialmente empregado como solvente pelos japoneses da Manchúria, em Dairen (hoje Lüda, na China), no início do segundo quarto deste século. Estabeleceu-se uma indústria de óleo de soja extraído com álcool etílico. Desde então, algumas pesquisas em vários países foram feitas para se aperfeiçoar esse sistema de extração. No Brasil, o álcool sendo obtido das diversas micro, mini e destilarias espalhadas pelo país, pode ser fornecido a preço bastante reduzido devido ao baixo frete e assegurará uma constância na composição devido a uma tecnologia amplamente adaptada a nossas condições.

O álcool etílico não é corrosivo aos metais e pode ser armazenado em tanques de ferro, aço, cobre ou alumínio. É inflamável, porém não é considerado tóxico nas condições industriais. Uma exposição prolongada a altas concentrações de vapor podem provocar irritações respiratórias ou dor

de cabeça, porém o homem desenvolve rápida tolerância (MARSDEN, 1954).

Segundo RITTNER (1979), um teor residual de solvente, normalmente da ordem de 500 ppm, teria menos importância no caso do álcool, uma vez que os efeitos tóxicos de alguns componentes menores do hexano sobre o organismo humano ainda não estão esclarecidos. Este autor cita ainda que as atuais instalações de extração com hexano são conversíveis para o emprego de álcool, exigindo para tanto modificações de pequena monta.

A diferença do etanol para o hexano está no mais alto calor latente de evaporação, 204,3 cal/g comparado com 82 cal/g do último, e no ponto de ebulição, 78,32°C comparado com 68,7°C para o hexano puro (MARSDEN, 1954).

O conceito de seletividade não tem importância tão grande, devido aos modernos processos de refinação. O mais importante é a velocidade de dissolução do óleo no solvente, de onde provêm dois conceitos: o do óleo de dissolução, que se libera com a quebra das células, dissolvendo-se prontamente no solvente, e o de óleo de difusão que se dissolve mais lentamente porque se encontra encerrado nas células intactas. Estes fatos justificam a importância do preparo do grão (trituração, aquecimento e laminação). MARTINENGHI (1963) explica a influência positiva da agitação ou movimentação do material oleaginosu submetido à extração, expondo melhor o material graxo à

ação do solvente e evitando que se formem canalículos pelos quais o solvente se lixivia rapidamente durante uma extração contínua ou por percolação.

MARTINENGHI (1963) chama a atenção para a influência da temperatura de extração sobre a velocidade de extração do óleo. Ele considera que o trabalho no ponto de ebulição do solvente pode substituir qualquer tipo de agitação.

Quanto à laminação que visa romper as células de óleo das sementes oleaginosas, Goldowsky e Podolskaja (1934) citados por MARTINENGHI (1963), demonstraram que, industrialmente, se pode romper um máximo de 83% das células.

Segundo RITTNER (1979), o condicionamento ou preparo do grão assume papel sobremodo importante quando se emprega álcool como solvente, pois ele influi no coeficiente de difusão do óleo, que é menor com o álcool, comparado ao hexano. Há necessidade de se estabelecerem os parâmetros básicos da extração a fim de se determinarem os dados fundamentais para se planejar o processo, entre eles: a concentração etanólica mínima; a umidade máxima no material a extrair; a pressão de operação; a relação entre solvente e sólido e a concentração da miscela.

A concentração etanólica mínima pode ser obtida por cálculo, empregando os seguintes valores: U = umidade do material a extrair (%); R = relação entre solvente e sólido a extrair; A = concentração de etanol no álcool usado (%). A concen

tração efetiva de etanol pode, então, ser calculada pela fórmula desenvolvida por RITTNER (1979): $A \times R / [(U + 100R) \times 100]$.

Segundo Sedine e Hasegawa (1977) citados por JOHNSON e LUSAS (1983), a teoria da dissolução do óleo no solvente pode ser explicada com base nas leis termodinâmicas, assumindo que soluto (óleo) e solvente formam uma mistura molecular e sua dissolução implica numa variação na energia livre do sistema e um aumento no seu grau de desordem (entropia). A equação de Gibbs relaciona a variação da energia livre (ΔG) com a da entalpia (quantidade de calor, ΔH), com a da entropia (ΔS) e com a temperatura absoluta (T): $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. A dissolução envolve dois processos endotérmicos e um exotérmico. As moléculas do soluto se separam em moléculas isoladas, consumindo a chamada energia latente, de baixo valor quando as moléculas do soluto são apolares. Em seguida estas moléculas separadas se dispersam no solvente, forçando as moléculas do solvente a se dissociarem para acomodarem-nas, o que exige nova quantidade de energia. Esta energia necessária é tanto maior quanto mais fortes sejam as interações intermoleculares no solvente puro, conforme a seguinte ordem: solventes apolares < solventes polares < solventes com pontes de hidrogênio. No terceiro processo (exotérmico), as moléculas do soluto dispersas interagem com as moléculas vizinhas do solvente, liberando energia de acordo com o tipo de interação soluto-solvente estabelecida na seguinte sequência: ambas moléculas de soluto e solvente são apolares < um é apolar e o outro polar < ambas as moléculas

las são polares < as moléculas do soluto são solvatizadas pe las moléculas do solvente. Dessa forma a reação total será exo térmica, isto é, a variação na entalpia do sistema será negati va se as perdas de energia na quebra das interações soluto-so luto e solvente-solvente forem compensadas pela energia libera da pela interação soluto-solvente. Se este é o caso, é tenta dor considerar que a reação total poderá ocorrer espontaneamen te, conforme expõem DILLARD e GOLDBERG (1971). Confirmando o exposto anteriormente, segundo Sedine e Hasegawa (1977) citados por JOHNSON e LUSAS (1983), a elevação da temperatura consiste num fator de importância na dissolução de um líquido em outro. As sim a baixa solubilidade, em baixas temperaturas, aumenta com a elevação da temperatura até que se atinja a temperatura crí tica de dissolução em que os líquidos se tornam miscíveis em todas as proporções.

Existem vários processos de extração. Podem ser intermitentes ou contínuos, por imersão ou por percolação. Nor malmente, os processos intermitentes estão associados à extra ção por imersão, em que o solvente inicialmente puro é circula do por vários tanques que contêm matérias-primas com concentra ção crescente em teor de óleo. Isto quer dizer que o solvente após o contato com o primeiro tanque que contém matéria quase esgotada em óleo, é drenado sob a forma de uma miscela (mistu ra de óleo e solvente) pobre em óleo. Esta miscela pobre em óleo entrará em contato com uma matéria-prima de teor de óleo superior à sua concentração em óleo, deixando este segundo tan

que sob a forma de uma miscela medianamente rica em óleo. Desta forma, a miscela recuperada de um tanque entra em contato com a massa a extrair de um tanque seguinte que contenha uma concentração em óleo sempre superior à sua, de modo que sempre se estabeleça um gradiente de quantidade de óleo e possa haver o transporte do óleo de dentro dos grãos oleaginosos para o solvente circundante. Existe um limite de saturação para cada solvente, o qual naturalmente não ultrapassa o teor original da matéria-prima a iniciar a extração. Ao se obter a miscela saturada, esta segue para a fase de recuperação do solvente em evaporadores, seguido de condensação e retorno ao processo como solvente puro, e o óleo isento de traços de solvente segue para os processos de refinação. Normalmente, os processos intermitentes levam a perdas de solvente maiores que as dos processos contínuos, porém são de custo inferior e possibilitam a extração em unidades de pequena capacidade diária.

Nos processos de extração contínua, obedece-se ao mesmo princípio, de contra-corrente, em que solvente puro entra em contato com uma matéria-prima quase esgotada em óleo. Esta, após o contato com o solvente, sai do extrator como farelo úmido, enquanto a matéria-prima que é admitida no extrator recebe uma aspersão da miscela que circulou por todo o equipamento de extração e que, após esta aspersão, é recolhida como miscela saturada. O sistema é o de percolação do solvente, isto é, a extração se dá durante a lixiviação do solvente distribuído por aspersão sobre a matéria-prima depositada sobre um leito

môvel. Sobre cada secção do extrator existem aspersores que distribuem uniformemente o solvente ou miscela sobre a massa a extrair. Sob esse leito existem reservatórios para recepção e armazenamento das miscelas drenadas as quais são bombeadas para a secção seguinte, de matéria com teor de óleo superior ao da miscela a ser aspergida (MILLIGAN, 1976). Normalmente os extratores contínuos são encontrados em indústrias de grandes capacidades (500 t/dia ou mais).

2.2. Solubilidade do óleo em álcool

É sabido que a solubilidade do óleo em álcool aumenta com a elevação da temperatura. O óleo de soja quase insolúvel em álcool à temperatura ambiente, segundo OKATOMO (1937), se dissolve rapidamente em temperaturas maiores que 60°C e sua solubilidade é grandemente acelerada perto do ponto de elevação. Baseado neste fato, OKATOMO (1937) extraiu óleo de grãos de soja através do aquecimento em álcool próximo ao ponto de ebulição e, através do resfriamento da miscela a 30°C ou menos, conseguiu a sua insolubilização e separação do álcool.

Empregando o método de Alexejeff, que consiste no aquecimento de misturas de álcool e óleo de soja, em proporções conhecidas, sob agitação intermitente, obteve-se uma emulsão uniforme que, de turbida, se separou em duas fases, a superior, alcoólica e a inferior, oleosa. Aliquotas foram retiradas destas duas fases e o teor de óleo em ambas, determinado.

Testando os álcoois com 99,52%, 98,01%, 95,92%, 93,55% e 90,27% de etanol, OKATOMO (1937) observou um crescente aumento no valor da temperatura crítica de dissolução, em função da concentração decrescente de etanol no álcool empregado, ao mesmo tempo que a concentração crítica de óleo não apresentou nenhuma relação com a concentração de álcool, se restringindo ao limite de 41% a 44,5% de óleo de soja na miscela.

Ainda, de acordo com OKATOMO (1937), as variações da solubilidade, embora pequenas a temperaturas comparativamente baixas, são afetadas em temperaturas próximas do ponto de temperatura crítica de dissolução. A solubilidade está estreitamente relacionada com a concentração do álcool e uma diferença de 1% nesta concentração corresponde a uma diferença de 5% a 8% na temperatura de dissolução.

Dessa forma, suas importantes conclusões foram:

- a. é melhor se trabalhar com uma concentração etanólica a mais alta possível, sempre acima de 92%, em peso;
- b. a melhor temperatura para extração de óleo deve ser ao redor da temperatura crítica de dissolução;
- c. a temperatura de 30°C é suficiente para separar óleo do álcool em mistelas. Temperaturas inferiores a 30°C não apresentam desempenho significativamente melhor.

TAYLOR *et alii* (1936), interessados em testar a solubilidade dos óleos, de origem vegetal e animal, em álcool etílico, trabalharam com diferentes tipos de óleo, entre eles

o de girassol, e duas concentrações etanólicas diferentes, 90% e álcool absoluto. Cientes do fato de que a acidez ou o teor de ácidos graxos livres afeta a solubilidade dos óleos em álcool, procuraram trabalhar com os óleos de boa qualidade e bem conservados. A solubilidade foi testada à temperatura ambiente, $25^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$, de duas maneiras. A primeira, empregando proporções de 3:1, 1:1 e 1:3 de álcool para óleo e determinando, após agitação, o tipo de emulsão formada, o tempo necessário para se separarem as duas fases e o volume de cada uma delas. E a segunda, adicionando às misturas óleo-álcool, quantidades crescentes de ácido oléico ou óleo de rícino até se obter total miscibilidade. A concentração de óleo e álcool nas duas fases foram determinadas pela densidade, com picnômetro. Suas observações indicaram que as misturas de álcool a 90% e óleo, em partes iguais, exigiram maior adição de ácido oléico do que misturas em proporções maiores ou menores e que, quando diminui a proporção álcool absoluto-óleo, menos ácido oléico é necessário demonstrando que o processo de transferir álcool para a fase óleo é o fator controlador da solubilidade. Os autores observaram ainda que há duas a três vezes mais álcool transferindo para a fase óleo do que óleo para a fase álcool. No entanto, a quantidade de álcool transferido para a fase óleo com a variação das proporções das duas substâncias não é uma constante, parecendo ser mais uma função do tipo de óleo empregado. Outrossim, a solubilidade do álcool em óleo é mais regular com a variação das proporções, do que a solubilidade de óleo

em álcool.

RAO *et alii* (1955), visando a trabalhar com extração alcoólica de óleos vegetais, estudaram a solubilidade dos óleos de algodão, amendoim, gergelim e soja em álcool de diversas concentrações (91,5%, 95,4%, 98,0% e 99,9%). Em trabalhos complementares estudaram os óleos de milho, linhaça e tungue (1956a) e também babaçú, côco, oliva, dendê, colza e girassol (1956b).

Nestes trabalhos preliminares determinou-se a temperatura crítica de dissolução para cada óleo em relação à concentração etanólica, acima da qual óleo e álcool são miscíveis em todas as proporções. Para o girassol foram encontrados valores que se compararam com o azeite de dendê. A solubilidade total do óleo de girassol foi atingida a 65°C em álcool a 99,9%; a 75°C em álcool a 98,0%, e a 90°C em álcool a 95,4%. À temperatura de 90°C, a solubilidade do óleo de girassol em álcool a 91,5%, foi 10,17% e do azeite de dendê, 13,5%. A metodologia empregada foi bastante semelhante à usada por OKATOMO (1937) com alguns melhoramentos, como a retirada da alíquota do sobrenadante a ser analisada através de um dispositivo especial no vaso fechado, após um descanso de 30 minutos e um manômetro para acompanhar o aumento de pressão desenvolvida dentro da mistura durante a agitação. • álcool a 99,9% desenvolveu uma pressão de 0,27 atm (4 lb/pol²) a 60°C; de 0,68 atm (10 lb/pol²) a 70°C e de 1,021 atm (15 lb/pol²) a 80°C. A pressão máxima desenvolvida foi de cerca de 1,36 atm (20 lb/pol²) com

álcool a 95,4%) a 95°C.

MAGNE & SKAU (1953) buscaram obter resultados básicos de solubilidade do óleo de algodão em álcoois etílico e isopropílico pelo mesmo método empregado por OKATOMO (1937), seguido por determinações de densidade pelo método do picnômetro. As concentrações etanólicas empregadas foram 90,7%, 94,4% e 99,3%. Foram anotadas duas temperaturas diferentes entre si por décimos de grau Celsius. Em uma, a mistura se encontrava totalmente homogênea e na outra, duas fases líquidas ou uma leve turbidez persistiam após prolongada agitação. A média corrigida dos termômetros de calibração e do vapor emergente foi adotada como a temperatura de solubilidade para a mistura. De acordo com comparações estabelecidas pelos autores, se Okatomo (1937) tivesse tomado os valores das temperaturas de solubilidade quando as duas fases se separavam, em vez de quando a turbidez surgia, os seus dados para algodão se sobreporiam num gráfico de concentração etanólica %, na abscissa, e temperatura de dissolução crítica em °C, na ordenada, conforme demonstrado no trabalho.

As isotermas ternárias do sistema óleo de algodão, etanol e água a 30°C, apresentadas por MAGNE & SKAU (1953) demonstraram que a eficiência de separação do óleo do solvente a 30°C aumenta com o aumento da proporção de água no solvente. Desta forma, do ponto de vista de um processo completo, o álcool com 98,4% de etanol seria, teoricamente, a melhor concentração etanólica a ser empregada como solvente. Não se sugeriu

o álcool com 95,6% de etanol por este apresentar a desvantagem de requerer pressões acima da atmosférica.

Interessados em estudar a solubilidade dos triglicerídeos em álcool, ARNOLD, CHOUDHURY e GUZMAN (1963) avaliaram a trilaurina, trimiristina, tripalmitina, triestearina e trioleína em concentrações etanólicas de 100%, 98,0%, 95,4% e 90,4%, numa faixa de temperatura entre 40°C e 90°C. Os autores tentaram estabelecer uma comparação do comportamento dos triglicerídeos em álcool com soluções ideais, empregando uma equação derivada da de Clausius-Clapeyron. Não obtiveram uma sobreposição das retas para as soluções de triglicerídeo e álcool com 90,4% de etanol, isto é, a solução de triglicerídeos em álcool etílico com 90,4% de etanol não comprovou ser uma solução ideal, porém, os resultados experimentais colocados em um gráfico ortogonal de abscissa, $\frac{1}{T(^{\circ}\text{Kelvin})} \times 10^4$, e ordenada, fração molar dissolvida do soluto, se locaram ao longo de uma linha reta característica para cada triglicerídeo com exceção da triestearina, dentro da faixa de temperatura de 40°C a 90°C. A diferença do comportamento ideal era esperada, uma vez que os triglicerídeos são de natureza apolar em relação às soluções de etanol. No entanto, as soluções de trilaurina, trimiristina e trioleína em álcool etílico 100% apresentaram comportamento de uma solução ideal. A tripalmitina e triestearina apresentaram linhas quebradas com pontos abaixo e acima da curva de uma solução ideal. Os pontos de quebra ocorreram próximos aos pontos de liquefação destes triglicerídeos sólidos. Is

to deve significar, como era esperado, que a solubilidade da gordura líquida é maior do que a da gordura sólida. As curvas de solubilidade dos triglicerídeos em álcoois com 95,4% e 98,0% de etanol se interpuseram entre as curvas obtidas com álcoois a 90,40GL e 1000GL, confirmando que a solubilidade aumenta com a elevação da concentração etanólica, como resultante da diminuição da polaridade do solvente com a redução do seu teor de água.

A solubilidade dos triglicerídeos puros em álcool etílico mostrou-se menor que a dos óleos vegetais já estudados por RAO e ARNOLD (1956a, 1956b) e RAO *et alii* (1955). Essa diferença pode ser explicada pelo arranjo compacto e mais ordenado das moléculas e pela ausência das misturas de triglicerídeos que ocorrem nas gorduras e óleos vegetais (ARNOLD, CHOUDHURY e GUZMAN, 1963).

RAO & ARNOLD (1958) baseados nestes resultados de solubilidade do óleo vegetal com álcool, iniciaram seus estudos em um equipamento de vidro para extração contínua em laboratório que consistia de um reservatório e um pré-aquecedor para o solvente, álcool etílico; uma câmara de extração com termômetro adaptado, e saídas, para a miscela com fluxo controlado de 10 ml/min e para o excesso de solvente que transborda da câmara de extração. O processo consistiu em admitir continuamente solvente puro na câmara de extração já alimentada com os flocos de algodão deslintados (15 g), laminados a uma espessura de 0,33 mm (0,013 pol) e secos a teores de umidade especi

ficados desde 16,55% a 1,8%. A operação foi realizada com temperaturas de 65°C (149° F), 70°C (158° F) e 78,3°C (173°F), para as quatro concentrações etanólicas testadas (91,5%, 95,4%, 98,0% e 99,9%) com coletas das mistelas acumuladas a cada 10 minutos em balões, para evaporação do solvente e pesagem posterior. Suas conclusões foram as seguintes:

- a. A taxa de extração é bastante alta no início diminuindo gradativamente com o tempo.
- b. A melhor temperatura de operação foi 78,3°C.
- c. A redução do teor de umidade dos flocos favoreceu a extração com etanol a 99,9% e; para valores inferiores a 3%, tanto o etanol a 99,9% como a 95,4% se comportaram semelhantemente.
- d. Foi possível obter a separação das mistelas alcoólica e oleosa com o resfriamento. A primeira apresentou 2,7% a 3,3% de óleo e a segunda 91,1% a 92,9%.

BECKEL, BELTER e SMITH (1946) idealizaram um extrator contínuo, do tipo esteira, sem divisões, para extração por imersão a quente. O álcool etílico absoluto foi empregado na faixa de ebulição, numa proporção de 2,12:1 em peso (solvente:matéria-prima) por 65 minutos. A eficiência de extração do álcool etílico foi comparada com a do hexano sobre flocos de soja na proporção 1,2:1 (em peso), de solvente:matéria-prima, 55 min de extração e temperatura ambiente. O teor de óleo residual nos farelos foi 0,39% para o extraído com hexano e 0,62% para o extraído com álcool absoluto.

Esses autores (1948a) realizaram um trabalho com soja usando diversos solventes e entre eles o álcool etílico, com a finalidade de fornecer uma matéria-prima (farelo) de boa qualidade (cor clara, sabor leve, isento de outros componentes deixados pelo solvente), para a obtenção de concentrados e isolados protéicos para alimentação, indústria de papel e fibras têxteis. BECKEL, BELTER e SMITH (1948a,b) concluíram que o processo de extração do óleo de flocos de soja devidamente preparados, com etanol, apresentou outras vantagens além da produção de farelos e isolados protéicos de cor melhorada e de material proteínáceo de "flavor" mais adaptado ao paladar humano. Para estes autores as vantagens da cor clara e do odor pouco pronunciado, já apontadas por OKATOMO (1937), somaram-se a obtenção de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres, a possibilidade da obtenção adicional de sub-produtos tais como os esteróis, saponinas e açúcares, maior segurança industrial, baixa toxidez do solvente e a possibilidade do uso de solvente proveniente de resíduos agrícolas. Ainda, o álcool apresenta a propriedade de solubilizar o óleo a quente, porém, com o abaixamento da temperatura até a ambiente, a miscela, antes uniforme, apresenta duas fases, a superior alcoólica, com baixo teor de óleo e a inferior, oleosa, com baixo teor de álcool. Esta fase superior consiste no solvente a ser recirculado, ao passo que nas indústrias atuais são necessários destilação e condensação do solvente para que o hexano possa ser reutilizado. Assim, ao se empregar o processo de resfriamento, já sugerido

por OKATOMO (1937) para a eliminação da destilação, o uso de etanol permite substituir por etapa que envolve apenas calor sensível uma que requer calor latente de vaporização. Além disso, a maior parte desta transferência de calor sensível pode ser efetuada em trocadores de calor, pois a miscela alcoólica deve ser reaquecida para ser reutilizada no extrator. De acordo com os autores, o balanço de energia demonstra que o processo com o álcool etílico exige, teoricamente, três quartos da energia exigida pelo processo com o hexano. Mais especificamente, o processo de não destilação é calculado como exigindo 352 quilogramas de vapor por tonelada de soja em flocos, enquanto que o processo de hexano exige de 499 a 726 quilogramas de vapor por tonelada. Como sugestão para diminuir os custos de investimento e compensar o maior gasto de energia com o processo com álcool chegando a igualá-lo ao do hexano, os mesmos autores recomendam uma redução no tamanho da unidade de troca de calor de 100% de recuperação de calor para 85%. É apresentado um diagrama das operações que foram colocadas em execução durante o processo alcoólico de extração e que poderia ser adotado pelas indústrias.

2.3. Variáveis operacionais que afetam a extração contínua de óleos vegetais

Para avaliar o efeito de certas variáveis sobre o processo de extração, ARNOLD e P'POOL (1953) construíram um

equipamento, em escala piloto, capaz de extrair o óleo da matéria-prima preparada, em contra-corrente, em uma esteira transportadora, e ainda, num sistema fechado, dessolventizar o farelo. No ensaio usaram tricloroetileno sobre flocos de soja de 0,254 mm (0,01 pol) de espessura em temperatura de 32,20C (90°F) a 71,10C (160°F). As observações permitiram concluir que, nas condições do ensaio, o tempo de extração influiu pouco, em comparação à proporção de solvente em relação à matéria a extrair, à concentração da miscela ou teor de óleo residual do farelo. Isto contrariou a opinião dominante de que as relações entre tempo e óleo residual são mais importantes e que o período de contacto é o fator controlador na extração de óleo. Neste sistema a extração é fundamentalmente uma operação de difusão e depende de certos fatores, como a força motriz (relacionada com a temperatura e concentração em óleo da miscela), distância e tempo. A distância, representada pela espessura do floco, e a temperatura foram constantes. Apenas a concentração foi variável e como efeito aumentou o teor de óleo na miscela.

A redução da proporção entre o solvente e a matéria a extrair resultou num aumento no teor de óleo da miscela em qualquer ponto no extrator em contra-corrente. Como a concentração em óleo na miscela apresentou um efeito maior do que o tempo, deduz-se que a proporção de solvente para a matéria-prima deva ser alta dentro do que seja viável economicamente. Para plantas-piloto estas proporções variaram de 1,5:1 a 2,0:1.

Dentro de proporções aceitáveis de solvente para a matéria-prima, o aumento da temperatura contribuiu para a obtenção de teores residuais de óleo no farelo cada vez menores dentro da faixa de estudo (32,20C a 71,10C).

Quanto à umidade, ARNOLD e PATEL (1953) verificaram que, quando ela se situou entre 10% a 15%, a extração de óleo de flocos de soja com espessura de 0,279 mm(0,11 pol) foi mais eficaz com hexano e tricloroetileno. Aparentemente, a maior taxa de extração com o hexano do que com o tricloroetileno em teores mais elevados de umidade se deve, em parte, à viscosidade mais alta do primeiro. Talvez as proteínas de soja se inchem ao ponto de diminuir o tamanho dos espaços abertos através dos quais a difusão ocorre. A menor extração a baixos teores de umidade, provavelmente, se deve ao fato de que teores menores de fosfatídeos foram retirados com o óleo.

O teor de umidade afeta menos a taxa de extração de óleo de flocos de soja e de algodão pelo tricloroetileno do que pelo hexano.

2.4. Efeito do solvente sobre os subprodutos da extração de óleo

BECKEL e SMITH (1944) informaram que o tipo de solvente empregado na extração do óleo da semente oleaginosa pode melhorar o sabor e a cor do farelo. O solvente empregado normalmente é o hexano que não remove o princípio amargo, o "flavor" de feijão e grande parte da cor. Neste particular ou

tros solventes, que não os hidrocarbonetos, demonstraram ser mais eficientes e o melhor deles, o álcool etílico. Flocos de soja extraídos com álcool não apresentaram o gosto amargo e "flavor" de feijão tão pronunciado, e sua proteína apresentou coloração igual à de caseína. Com o emprego do etanol a remoção da cor foi mais eficiente com teores de umidade de 8% a 15% no início da extração.

De acordo com os mesmos autores, o álcool etílico removeu outras substâncias, que normalmente não o seriam com o hexano. Entre elas, açúcares (sendo a sacarose o açúcar dominante), fosfatídeos em quantidades maiores do que as obtidas com hidrocarbonetos, saponinas, compostos de nitrogênio não-protéico, além de outros constituintes, em quantidades menores, que se concentram na miscela alcoólica após o resfriamento. Em trabalho posterior, BECKEL, BELTER e SMITH (1948a) ressaltam que estes componentes de menor importância que restam no farelo de soja, são carregados com a proteína durante o seu isolamento e provocam diferenças nas tonalidades dos isolados protéicos.

Estes autores (1948a) classificaram os solventes para estudar os seus efeitos sobre os produtos de extração. Em uma classe foram colocados o hexano, seus homólogos superiores e os hidrocarbonetos clorados (tetracloreto, tricloroetileno e dicloroetileno), em outra, os álcoois. O hexano e os hidrocarbonetos clorados tem excelentes propriedades como solvente para o óleo; embora corrosivos, os últimos apresentam a

vantagem de não serem inflamáveis. Os álcoois isobutílico e etílico são menos indicados como solventes porque exigem temperaturas mais elevadas para se tornarem miscíveis com o óleo de soja. Os álcoois são inflamáveis, porém suas pressões de vapor são baixas o suficiente para evitar concentrações perigosas na atmosfera, à temperatura ambiente. O metanol não foi incluído no estudo por não apresentar características de bom solvente para extração de óleos.

Com base nos resultados dos testes de reflectância observaram que o farelo extraído com etanol apresentou os valores mais altos (87,4 comparados aos 83,8 do farelo do hexano comercial), conforme esperado. Uma outra observação foi a de que o álcool foi removido do óleo de soja a temperaturas mais baixas do que os outros solventes testados.

BHATTY e FINLAYSON (1973) estudaram vários solventes quanto à capacidade de extrair a fração nitrogênio não-proteico de farelos desengordurados e, dentre eles, o etanol (80% v/v), à temperatura ambiente, em excesso de solvente. Aplicado sobre o farelo do girassol desengordurado, o álcool etílico extraiu uma fração peptídica não identificada, 3,55 μ moles de aminoácidos livres totais/ml de extrato e 1,7% de proteínas, determinado pela porcentagem de nitrogênio precipitado pelo ácido tricloroacético a 14,5% (peso/volume). Além da amônia, exceto serina e treonina, dezesseis aminoácidos livres foram detectados nos extratos. Em ordem decrescente de concentração, foram identificados o ácido aspártico, amônia, ácido glutâmico

co, valina, triptofano, alanina e arginina em teores superiores a 1 $\mu\text{mol/g}$ de farelo, e o restante, prolina, fenilalanina, glicina, leucina, isoleucina, histidina, metionina, lisina e tirosina em concentrações inferiores a 0,46 $\mu\text{mol/g}$ de farelo. A cistina não foi identificada. Observou-se uma menor afinidade do etanol pelos aminoácidos básicos, especialmente lisina e histidina, e, em contraposição, grande afinidade pelos ácidos aspártico e glutâmico, como uma regra geral em relação aos farelos analisados de outras oleaginosas, apesar de a afinidade ou disponibilidade de certos aminoácidos variar conforme o material.

BAU *et alii* (1978) empregaram o álcool etílico a 80% como extrator de açúcares de diferentes precipitados proteicos de soja.

BAKER, MUSTAKAS e WARNER (1979) testaram os efeitos do álcool a 70% e a 92,7% (azeótropo), entre outros solventes, através de seis sucessivas extrações descontínuas, sobre flocos e farinha de soja desengordurados, intercaladas por lavagem, drenagem e filtração por cinco vezes antes da secagem a vácuo. Suas conclusões foram: a) o álcool mais hidratado extraiu mais sólidos em ambas temperaturas testadas, 30°C e 60°C; b) a temperatura de 30°C o menor tamanho da partícula favoreceu uma maior extração de sólidos. Em decorrência, uma maior quantidade de sólidos foi extraída da farinha de soja, do que dos flocos com álcool a 92,7%; c) a temperatura de 60°C com álcool a 70%, flocos e farinhas se comportaram semelhante

mente quanto ao teor de sólidos extraídos; d) quanto à desnaturação, medida através da determinação do nitrogênio solúvel, os flocos apresentaram uma leve tendência a serem mais susceptíveis em etanol 92,7% do que as farinhas. Contudo, em presença do álcool a 70%, o efeito foi inverso e a desnaturação ocorreu em maior grau e crescente com as temperaturas mais altas, em cada tratamento. A 75°C, com etanol 92,7% e a 50°C, com álcool a 70%, os efeitos foram idênticos; e) o álcool a 70% extraiu mais eficientemente os oligossacarídeos, rafinose e estaquiase, do que a forma azeotrópica, tanto a 30°C como a 60°C, mas a 60°C, o resultado foi superior, extraíndo 91,7% da rafinose contida nos flocos e quase 100% na farinha, e 49,1% da estaquiase dos flocos e 75,44% da farinha. Com o álcool a 92,7% foram extraídos 50% da rafinose dos flocos, 45,8% da farinha e pequena quantidade, 10% ou menos, da estaquiase independentemente da temperatura.

SMITH (1958) tratou farelo e caroço de algodão com etanol a 72% para amolecer as partículas da amostra e romper as glândulas resinosas residuais contendo gossipol, como tratamento em método de determinação espectrofotométrica do teor de gossipol. Este reage com anilina, formando dianilino gossipol e é extraído com clorofórmio para sua determinação.

RAYNER, DOLLEAR e CODIFER (1970) viabilizaram a extração de aflatoxinas de farelos de amendoim e algodão com o emprego de etanol hidratado a 95,6% e a 90,0%, a 75°C, através de seis imersões de 15 min. Nos farelos de amendoim houve redu

ção de 96% no teor de aflatoxina com etanol a 95,6% e de 98%, com o etanol a 90%. Nos farelos de algodão, altamente contaminados com aflatoxina (802 µg/kg) o grau de redução foi levemente inferior, isto é, 93% para o etanol a 95,6% e 96%, para o etanol a 90%.

KARNOFSKY (1981) relaciona a extração do gossipol do algodão pelo etanol como uma, entre outras vantagens da extração descontínua, do óleo de flocos de algodão em processo idealizado por ele, usando álcool, em contra-corrente, em quatro etapas. Empregando duas concentrações etanólicas, de 92% etanol em peso e uma forma diluída, a 85% ou a 60% em peso, em diferentes temperaturas, KARNOFSKY (1981) obteve farelo de algodão isento de gossipol e aflatoxina, com elevado teor protêico. e óleo semi-refinado, livre de ácidos graxos livres, gossipol e fosfatídeos. Resumidamente assim se apresenta o processo, proposto por KARNOFSKY (1981), segundo as quatro etapas por ordem de entrada do material a extrair:

- 1ª - Extração seletiva pelo etanol diluído dos componentes mais solúveis do que o óleo. O álcool ou miscela alcoólica procedente das etapas posteriores tem seu volume completado com água ou álcool diluído, a fim de se fornecerem adequada concentração do solvente e conveniente proporção entre solvente e flocos (ca. 2:1). Para o processo com flocos de algodão, a concentração etanólica proposta é de 85% a fim de extrair aflatoxina, fosfatídeos e a maior parte do gossipol da matéria-prima. Para a extração

em flocos de soja integral, propõe o uso de etanol a 60%, pois extraíndo carboidratos, ácidos graxos e fosfatídeos, obtêm-se um farelo com 70% de proteína. O tempo de retenção nesta fase é variável (30, 45 e 60 minutos) bem como a temperatura, 43,30C (1100F) e 79,40C (1750F), em função dos componentes que se desejam extrair.

- 2ª - Os flocos em extração são expostos ao álcool concentrado com a finalidade de se retirar todo álcool diluído retido da primeira fase. O tempo de retenção varia de 30 a 45 minutos e a temperatura é de 79,40C (1750F).
- 3ª - A extração de óleo propriamente dita se inicia nesta fase onde os flocos entram em contato com a miscela alcoólica proveniente da última etapa, isto é, a etapa seguinte para este material. O tempo de retenção empregado é de 60 minutos à temperatura de ebulição do álcool, 79,40C (1750F).
- 4ª - O esgotamento do óleo dos flocos ocorre finalmente nesta última etapa em que é adicionado solvente puro sobre os flocos, etanol a 92%, durante 30 minutos, ainda à temperatura de ebulição deste.

Segundo o autor, no caso do material conter aflatoxina, esta será extraída durante a primeira etapa, trabalhando-se com álcool a 85%, em temperatura de ebulição, na proporção de duas partes de solvente para uma de flocos. Se contiver gossipol, este será extraído com álcool a 85%, a baixa temperatura, 43,30C (1100F), durante a etapa 1, de forma que a veloci

dade de extração ultrapasse a desse composto em se ligar aos componentes do grão. Quando ambos os componentes indesejáveis estiverem presentes, executa-se primeiro a operação de eliminação do gossipol e depois a de aflatoxina, durante a etapa inicial.

As vantagens enumeradas até agora, acrescente-se a alta solubilidade da proteína, porque segundo KARNOFSKY (1981), a desnaturação é lenta em etanol a 85% a 43,3°C (110°F) e em etanol a 92% a 79,4°C (175°F).

SMITH e JOHNSON (1948) trataram farelo de girassol com álcool a 95% a quente (a 60°-70°C por 16 horas) e a frio (25°-35°C por 60 horas) em um aparelho Soxhlet modificado e constatarem variação na taxa de solubilidade do nitrogênio desse farelo. Tratado com etanol em solução aquosa a solubilidade diminuiu em 9,0% na faixa de pH 3,0 a 7,0 onde esta já era baixa (20%) e baixou de uma solubilidade total (100%) para 95% em pH 10,0. Esta diminuição na solubilidade na faixa de pH 3,0 a 7,0 foi explicada como devido à perda de compostos de nitrogênio solúvel para o etanol ou a uma desnaturação parcial da proteína, que pode ter ocorrido em menor grau.

SOSULSKI, Mc CLEARY e SOLIMAN (1972) avaliaram os efeitos da extração por refluxo durante 10 horas com etanol a 95%, ao testar a eficiência de extração do ácido clorogênico. O teor de sólidos dissolvidos no etanol correspondeu a apenas 6% do peso da amostra (amêndoa de girassol seca). Destes,

os constituintes mais importantes foram ácidos fenólicos, açúcares e uma pequena quantidade de compostos nitrogenados. O etanol a 95% extraiu açúcares em quantidade de 3,5% do peso da amêndoa, menos do que os 4,41% a 6,28% obtidos por POMENTA e BURNS (1971) com etanol a 80% sob refluxo durante 14 horas.

Os rendimentos em farelos extraídos foram reduzidos pela perda de sólidos dissolvidos, porém o teor de nitrogênio foi maior. Apesar disso, apenas 50% desse nitrogênio se apresentou solúvel num pH 10, consequência da desnaturação pelo álcool, o que vem confrontar com os resultados de SMITH e JOHNSEN (1948).

2.5. A matéria-prima girassol

O girassol é originário da América Centro-Setentrional onde os índios já o consumiam como uma rica fonte alimentar. A partir do primeiro decênio de 1500, já era cultivado em diversas áreas no México, Virgínia e Canadá. Exploradores espanhóis o levaram para a Europa onde, por muitos anos, foi cultivado como planta ornamental. Apenas em 1716, na Inglaterra, idealizou-se um método suficientemente prático de extração do óleo da semente. A expansão da cultura para o Centro e Leste Europeu foi bastante lenta e chegou à União Soviética somente no século XIX, instalando-se em solos da Ucrânia, Kuban e Sibéria. De lá o girassol se difundiu para a Romênia, Hungria, Bulgária e Iugoslávia, tornando-se rapidamente a principal semen

te oleaginosa nestes países. Contudo, a cultura atingiu, de modo definitivo, uma posição importante na agricultura européia após o primeiro conflito mundial, graças às múltiplas vantagens que oferece: capacidade de resistir à seca do verão, boa produtividade, garantia de um produto que se presta à extração do óleo de ótima qualidade do ponto de vista nutricional, da estabilidade e das principais características físicas e químicas (BENVENUTI e VANNOZZI, 1981).

Hoje em dia, há dois tipos de girassol cultivados comercialmente: o de grãos pequenos com alto teor de óleo e o de grãos grandes com baixo teor de óleo que se destinam à alimentação de pássaros (ROBERTSON, 1975).

Embora a produção de variedades de alto teor de óleos nos Estados Unidos tenha se iniciado por volta de 1940, foi apenas com a introdução das variedades russas, de alto teor de óleo, em 1962, que a cultura teve impulso. As variedades russas introduzidas nos Estados Unidos e Canadá, além de produzirem mais óleo, eram mais resistentes às doenças (ROBERTSON, 1975).

2.5.1. Grão

O que, normalmente, se chama de semente de girassol, é um fruto; é um aquênio de forma oblonga, composto de pericarpo (casca) e de semente (amêndoa), produzido das flores situadas no capítulo. De peso muito variável entre os amplos

limites de 0,05 g e 0,18 g, com um valor médio de $0,08 \pm 0,01$ g, encerra 20% a 50% de casca e 50% a 80% de amêndoa (GALOPPINI e FIORENTINI, 1981).

CANELLA *et alii* (1976) encontraram as seguintes faixas de variação na composição centesimal de sete variedades de girassol cultivadas na Itália: 2,9% a 6,2% de umidade, 21,4% a 28,2% de proteína (N x 5,7), 38% a 60,5% de lipídeos, 2,3% a 3% de fibras, 2,7% a 3,9% de cinzas e 12,4% a 28,9% de extrato não nitrogenado.

Segundo GALOPPINI e FIORENTINI (1981), os lipídeos representam de 45% a 65% na amêndoa e de 1% a 5% na casca; as proteínas, 20% a 30% na amêndoa e 2% a 6% na casca; os glucídeos, 10% a 25% na amêndoa e 85% a 95% na casca; e, os minerais, 3% a 5% e 2% a 4%, respectivamente. Os dados fornecidos pela CONTIBRASIL (1981), firma produtora de sementes de girassol, são concordantes com a fonte italiana.

2.5.2. Cascas

A composição química da casca do girassol consiste principalmente de lignina, pentosanas e constituintes celulósicos. Geralmente, as cascas contêm mais lignina e menores quantidades de pentosanas e celulose do que outros resíduos agrícolas comuns como a palha, o bagaço de cana de açúcar e o sabugo de milho. As cascas podem ser utilizadas para produção de furfural ou para alimentação animal como elemento fibroso

(EARLE *et alii*, 1968; BERNARDINI, 1982-83).

Segundo CANCALON (1971), as cascas do girassol apresentam 5,17% de lipídeos, 2,96% dos quais são compostos de ceras constituídos de ácidos graxos de cadeia longa (C_{14} a C_{28} , principalmente C_{20}) e álcoois graxos (C_{12} a C_{30} , principalmente C_{22} , C_{24} e C_{26}). O restante da fração lipídica é um óleo com uma composição relativamente semelhante à do óleo da amêndoa.

Segundo SCOTT (1980), as cascas representam no mínimo 23% de fibra da semente e nas novas variedades, de alto teor de óleo, tendem a ser mais difíceis de se retirarem, causando o aumento do custo de processamento. As cascas de poder calorífico de 3.500 kcal/kg podem ser queimadas nas caldeiras para produção de vapor. O descascamento eliminando 75% das cascas, eleva o teor protéico médio dos farelos de 28% para 40% a 42%. A retirada das cascas, ou não, deve ser uma escolha individual de cada processador. O descascamento reduz o desgaste dos cilindros dos equipamentos, facilita a laminação, a percolação no extrator e leva à obtenção de farelos com um mínimo de óleo residual, que não ultrapassa 2% na extração direta e 0,5%, quando se usa pré-prensagem.

BERNARDINI (1982-83) confirma o elevado poder calorífico das cascas (3.500 kcal/kg), mas alerta para a necessidade de fornalhas adequadas para contornar os problemas com o teor de sílica. As cinzas resultantes da queima podem ser empregadas como fertilizantes devido ao seu alto teor de potássio.

2.5.3. Óleo

O óleo bruto de girassol é de cor âmbar clara e após a refinação adquire um tom amarelo pálido. O óleo bruto apresenta alguns fosfatídeos e material mucilaginoso (BERNARDINI, 1982-83). ROBERTSON (1972) qualifica o óleo de girassol como de alta qualidade para uso em alimentos cozidos e em saladas. Na Europa tem sido empregada extensivamente no preparo de margarinas e "shortenings". É um óleo adequado a frituras devido ao seu alto ponto de fumaça. A sua composição em ácidos graxos o torna bastante indicado para consumo humano. Apresenta baixos teores de ácidos graxos saturados, palmítico e esteárico e pequenas quantidades de palmitoléico, linolênico, araquídico, behênico e lignocérico. É a este baixo teor de ácido linolênico que se deve a boa qualidade de conservação do óleo de girassol. Industrialmente pode ser empregado para diversas aplicações, incluindo a fabricação de tintas, pelo seu alto teor em ácido linoléico.

O óleo de girassol se encontra principalmente na amêndoa. Segundo BERNARDINI (1982-83), estas apresentam de 45 a 55% de teor de óleo; variável conforme a variedade enquanto que as cascas apresentam de 0,5% a 3% de teor de óleo, com a seguinte composição em ácidos graxos: traços de ácido mirístico; 5,0% a 7,0% de ácido palmítico; 3,0% a 5,0% de ácido esteárico; 0,6% a 0,8% de ácido araquídico; 0,1% a 0,3% de ácido palmitoléico; 22% a 50% de ácido oléico; 0,1% a 0,2% de ácido gadoléico;

40% a 67% de ácido linolêico; traços de ácido linolênico. Suas características físicas e químicas podem ser definidas pelo índice de iodo entre 110 e 143; ponto de fusão entre -16°C e -18°C; índice de saponificação entre 188 e 194; material insaponificável entre 0,3% e 1,5% e "titer-test" entre 160°C e 200°C.

De acordo com SWERN (1964), o óleo de girassol apresenta índice de iodo, 130; índice de saponificação, 190; material insaponificável, 0,8%; "titer-test", 180°C; peso específico de 0,897 a 600°C; índice de refração de 1.4599 a 600°C.

Segundo SWERN (1964), a proporção de porcentagem de ácidos graxos saturados para insaturados no óleo de girassol é de 15:85, sendo que o óleo pode apresentar 2% ou menos de ácido linolênico.

CUMMINS *et alii* (1967) encontrou uma porcentagem de ca. 90% dos ácidos graxos oléico e linolêico em vinte variedades de diferentes países. Os teores de ácido oléico e linolêico variaram entre si de um mínimo de 29,3% para um máximo de 60,0% de ácido oléico e de 29,9% para 61,8% de ácido linolêico. Nas amostras em que se constatou o limite mínimo de um desses ácidos, também se obteve o limite máximo do outro. O ácido linolênico foi encontrado em proporções que variaram de 0,2% a 0,5%, dos quais 60% a 70% podem ser atribuídos ao ácido eicosenóico devido à sobreposição dos picos em colunas com DEGS como fase líquida. Os ácidos graxos saturados determinados foram ácido palmítico (de 4,6% a 6,8%), ácido esteárico

(de 1,7% a 3,9%) e ácido behênico (de 0,3% a 1,0%).

Segundo EARLE *et alii* (1968), independentemente da variedade analisada, a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos das sementes de girassol não variou significativamente, principalmente pela identificação de ácidos menos comuns como o heptadecanóico, heptadecenóico, eicosanóico, eicosenóico, doicosanóico e tetraicosanóico em todas as variedades analisadas. Os autores obtiveram, outrossim, para um mesmo ácido graxo, teores inversamente proporcionais, concordando com CUMMINS *et alii* (1968) e ROBERTSON (1972) na observação de que, quando a quantidade de ácido oléico era elevada, a de linoléico se apresentava reduzida, e vice-versa. Neste caso manteve-se um valor de ca. 87% para a soma das duas concentrações.

NAGAO e YAMAZAKI (1983) identificaram a composição em ácidos graxos de óleos de diversas variedades de girassol cultivadas em diferentes locais no Japão. O teor médio de óleo das sementes foi 38,8%, independentemente da variedade. A composição em ácidos graxos saturados foi baixa e a porcentagem dos ácidos oléico e linoléico somou aproximadamente 90%. Estes teores variaram bastante conforme a temperatura durante a maturação. Os teores de ácido linoléico apresentaram uma correlação negativa com a temperatura, ocorrendo o contrário com o ácido oléico, demonstrando que as condições ambientais influenciaram profundamente a síntese de ácidos graxos. Lipídeos de sementes cultivadas em altas temperaturas apresentaram menores teores de ácidos graxos mais insaturados. A diminui-

ção de 10C na temperatura de maturação correspondeu a um aumento de 3,5% na concentração de ácido linolêico. A composição em ácidos graxos encontrada apresentou as seguintes variações: traços a 0,1% de ácido mirístico; 4,2% a 6,2% de ácido palmítico; 2,4% a 6,0% de ácido esteárico; 0,2% a 0,5% de ácido araquídico; 0,3% a 0,8% de ácido behênico; traços a 0,2% de ácido palmitolêico; 13% a 49,9% de ácido olêico; 43,8% a 75,4% de ácido linolêico; traços a 0,1% de ácido linolênico, e traços a 0,2% de um ácido eicosenôico.

ROBERTSON, THOMAS e BURDICK (1971) encontraram, em óleos de sementes obtidas no sul dos Estados Unidos, teores mais baixos de ácido linolêico e, conseqüentemente, índices de iodo mais baixos do que os de sementes do norte. O teor mais baixo assegurou ao óleo melhor capacidade de conservação e mais estabilidade (ROBERTSON, 1972).

PUTT, CRAIG e CARSON (1969) constataram que a qualidade do óleo é um fator genético, sendo possível através do melhoramento se controlarem os níveis de ácidos olêico e linolêico.

NAGAO e YAMAZAKI (1983) observaram predominância de α -tocoferol na composição de óleos de diferentes variedades cultivadas em diferentes lugares no Japão. Os teores variaram de 304 μ g a 1065 μ g/g lipídeo de acordo com a variedade e o local. As outras formas de tocoferol foram encontradas nas quantidades de 8 μ g a 48 μ g de β -tocoferol/g lipídeo, 3 μ g a

17 µg de γ-tocoferol/g lipídeo e traços de δ-tocoferol. Não se constatou correlação alguma entre o teor de tocoferol e o de ácido linolêico.

MORRIS, HOLMAN e FONTELL (1960) identificaram ácidos graxos hidroxilados, 9-hidroxi-*trans*-10-*cis*-12- e 13-hidroxi-*cis*-9-*trans*-11-octadecadienóicos em amostras de óleos de *Helianthus annuus*. Estes ácidos com o armazenamento prolongado são identificados como ácidos oxigenados ou os epoxiácidos *cis*-9, 10-epoxiesteárico e *cis*-9, 10-epoxi-*cis*-12-octadecenóico nas concentrações de 0,5% e 2,2%, respectivamente (MIKOLAJCZAK *et alii*, 1968; MIKOLAJCZAK *et alii*, 1970a).

2.5.4. Ceras

As ceras, ésteres de ácidos e álcoois graxos combinados ao acaso, são componentes da semente de girassol que se localizam principalmente nas cascas e podem estar no óleo.

KLEIMAN, EARLE e WOLFF (1969) examinaram a composição dos depósitos precipitados em tanques de armazenamento de óleo bruto de girassol e encontraram, após purificação, os seguintes ácidos e álcoois com mais de 1%: C_{18:2}, C_{20:0}, C_{21:0}, C_{22:0}, C_{24:0}, C_{26:0}, C_{28:0}, C_{30:0} para os ácidos graxos e C_{18:0}, C_{20:0}, C_{22:0}, C_{24:0}, C_{25:0}, C_{26:0}, C_{28:0}, C_{30:0} e C_{32:0} para os álcoois graxos, além de outros com cadeia de número de carbono intermediário, encontrados em concentrações menores. Pela comparação dessa composição com a da cera de semente de gi

rassol, em ácidos e álcoois, os autores concluíram que a cera encontrada nos depósitos era proveniente das cascas. Aproximadamente 83% das ceras se originaram da casca, 16% da película e menos de 1% da amêndoa. (Krasil'nilov *et alii*, 1972 *apud* ROBERTSON, 1975). Elas são indesejáveis pois contribuem para a formação da turbidez do óleo quando resfriado.

OSTRIC-MATIJASEVIC e TURKULOV (1973) determinaram os seguintes teores de ceras, segundo método modificado por eles mesmos: 0,091% a 0,110% nas sementes de girassol, 0,332% a 0,430% nas cascas, 0,036% a 0,062% nos óleos prensados de sementes com 8% a 10% de cascas e 0,049% a 0,083% em óleos extraídos com solvente das mesmas sementes.

GRACIAN e ARÉVALO (1981) estudaram a composição da cera de girassol. O ponto de fusão obtido foi 74°C, comparável aos 76°C obtido por GUILLAUMIN e DROUHIN (1966). Impurezas com hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, fosfatídeos ou esteróis foram encontrados em ambos trabalhos. Segundo GRACIAN e ARÉVALO (1981), os valores de concentrações em álcoois e ácidos graxos, obtidos em ambos trabalhos, apresentam uma certa concordância, apesar de não serem coincidentes, devido ao grau de purificação das ceras. GUILLAUMIN e DROUHIN (1966) encontraram quantidades substanciais de ácidos oléico, linoléico e esteárico, não determinados por GRACIAN e ARÉVALO (1981), enquanto que os teores de ácidos araquídico e behênico foram menores para o primeiro. Os cromatogramas apresentaram frações de ácidos graxos representantes das cadeias saturadas de 14 a 30 áto

mos de carbono e provavelmente traços de cadeia com 32 átomos de carbono, com predominância das cadeias de número par, apesar de existirem cadeias de número ímpar de átomos de carbono em quantidades reduzidas. Predominaram os ácidos araquídico e behênico nos cromatogramas de ambos autores. GRACIAN e ARÉVALO (1981) notaram que a distribuição dos ácidos pares seguia a lei de Gauss de distribuição normal, situando-se o ácido araquídico no ponto máximo da curva, devido à maior concentração e maior frequência de aparecimento. A única exceção é o ácido esteárico que se situa fora da distribuição, apresentando um valor bem inferior ao que se deveria supor. A lei de Gauss pode ser aplicada também para GUILLAUMIN e DROUHIN (1966), segundo aqueles autores.

Os álcoois são constituídos de cadeias saturadas lineares de comprimento C_{12} e C_{32} com predominância quase total de cadeias pares (GRACIAN e ARÉVALO (1981), GUILLAUMIN e DROUHIN (1966)). A presença de álcoois de cadeia insaturada só é acusada por CANCALON (1971), ao detectar pequena quantidade de álcool oleílico, provavelmente porque usou coluna de políester que permitiu uma melhor resolução.

2.5.5. Proteínas

O conteúdo e a qualidade da proteína da semente de girassol dependem de fatores genéticos e ambientais. Na amêndoa das variedades ricas em óleo, os lipídeos e proteínas

somam 80% a 83% e estão inversamente correlacionados. (Borodulina *et alii*, 1976 *apud* GALOPPINI e FIORENTINI, 1981).

CANELLA *et alii* (1976) analisando a composição aminoacídica da amêndoa desengordurada de girassol apresentou as seguintes médias de oito variedades cultivadas na Itália, que podem ser comparadas às médias obtidas por EARLE *et alii* (1968) de sete variedades cultivadas nos Estados Unidos.

	CANELLA <i>et alii</i> (1976) (g/16gN)	EARLE <i>et alii</i> (1968) (g/16gN)
Lisina	3,36	3,77
Metionina-cistina	3,57	3,73 (1,91-1,82)
Fenilalanina	4,23	4,70
Tirosina	2,28	2,65
Triptofano	1,09	1,11
Isoleucina	3,76	3,97
Leucina	5,78	6,13
Treonina	3,25	3,18
Valina	4,51	4,76
Histidina	2,19	2,47
Arginina	8,57	8,91
Glicina	5,39	5,05
Serina	3,80	3,89
Alanina	3,87	4,07
Ácido aspártico	8,61	8,70
Ácido glutâmico	22,30	20,95
Prolina	3,80	5,01
Amônia	2,15	2,18

E, BURNS, TALLEY e BRUMMETT (1972) assinalam que a composição aminoacídica está abaixo de algumas proteínas animais, mas se compara à de outras oleaginosas.

SMITH e JOHNSEN (1948) verificaram que o extrato de farelo de girassol com pH 6,6 apresenta dispersos apenas 20% de nitrogênio total, ao contrário da soja e do amendoim, cujos extratos aquosos apresentam 85% a 95% de nitrogênio disperso. Muito pouca proteína do extrato aquoso de girassol pode ser precipitada por ácidos ou pelo calor, enquanto que o oposto acontece no caso dos farelos das oleaginosas mencionadas. O nitrogênio do farelo de girassol só se dispersa completamente a pH 10,0.

2.5.6. Ácido clorogênico

Segundo SMITH e JOHNSEN (1948), foram Osborne e Campbell, em 1897, os primeiros a verificar que a proteína do girassol consiste principalmente de globulinas, e a detectar em seus extratos protéicos a presença de um composto responsável pela sua cor escura, que denominaram de ácido heliantotânico, mais tarde identificado como ácido clorogênico. Extratos protéicos mais claros só foram obtidos com sucesso após o tratamento com etanol de peso específico 0,820, à temperatura entre 65°C a 75°C.

SMITH e JOHNSEN (1948) detectaram a presença de ácido clorogênico através da cor ocre formada pela adição de

hidróxido de sódio ao farelo. Esta cor ocre mudou para verde, pela oxidação com o ar ou pela oxidação química. A velocidade de desta oxidação ou do aparecimento da cor verde variou com o pH; em pH 9, a cor verde apareceu em 8 a 10 minutos e em pH 11,5 ou maior, a cor escureceu para marrom. A adição de um agente redutor evita o aparecimento da cor, o que voltará a ocorrer se este for lixiviado durante o processo de concentração da proteína e consequente exposição desta ao ar.

Nas plantas, segundo HANSON e ZUCKER (1963), o ácido clorogênico faz parte do sistema oxidase. Pela hidrólise ácida do ácido clorogênico resulta o ácido cafêico, presente na amêndoa do girassol (POMENTA e BURNS, 1971). Em trabalho posterior BRUMMETT e BURNS (1972) identificaram os ácidos clorogênico, cafêico e quínico tanto na amêndoa como nas cascas.

O ácido cafêico é componente do ácido clorogênico. Com tratamentos de 5 horas em temperaturas crescentes (70°C, 100°C e 135°C), MILIĆ *et alii* (1968) observaram a degradação cada vez maior do ácido clorogênico a ácido quínico. Dos 1,56% de ácido clorogênico e 0,48% de ácido quínico na semente original obtiveram-se 0,88% e 0,69% dos respectivos ácidos, à temperatura mais alta, determinados por cromatografia de partição em colunas de silício. Com o armazenamento destas sementes tratadas, a 20°C, por 30 e 56 dias, houve a re-síntese do ácido clorogênico em níveis superiores aos iniciais. Após 56 dias obteve-se 1,37% de ácido clorogênico e 0,46% de ácido quínico, a 135°C. Mesmo na semente não tratada, o armazenamento provo

cou o aumento de 0,06% de ácido clorogênico para uma redução de apenas 0,04% de ácido quínico. Conforme explicação dos autores, baseados em HANSON e ZUCKER (1963), interações entre aminoácidos livres, especialmente L-fenilalanina e ácido quínico, produzem ácido clorogênico. Os açúcares parecem ter também participação na síntese, devido ao coeficiente de correlação positivo encontrado para o teor de açúcares totais e níveis de ácido clorogênico em girassol (POMENTA e BURNS, 1971). Mesmo o teor de umidade de armazenamento parece afetar a síntese de ácido clorogênico nos farelos de sementes processadas após secagem a 135°C. MILIČ *et alii* (1968) verificaram que farelos de girassol, com 4,5% de umidade mantiveram seu teor de ácido clorogênico e quínico praticamente iguais durante o armazenamento, enquanto que os farelos não secos, armazenados, com 12% de umidade, apresentaram, após 56 dias, um acréscimo de 0,71% para 1,10% de ácido clorogênico e uma redução de 0,41% de ácido quínico para 0,25%. Devido à característica dos reagentes empregados, MILIČ *et alii* (1968) não conseguiram determinar o ácido cafêico, explicando que talvez a forma *trans* deste ácido tenha se convertido em seu isômero *cis* e formado esculetina, ou que não tenha ocorrido a hidrólise do ácido clorogênico.

POMENTA e BURNS (1971) analisaram grãos recém-colhidos da var. Krasnodarets, separados em dois lotes. Um, proveniente da região central do capítulo, num raio de até 5 cm do meio em direção à borda e, o outro, a partir dos 5 cm até a

borda do capítulo. No primeiro lote ocorreu o dobro do teor de ácido clorogênico do segundo lote devido à grande atividade fisiológica, por serem os últimos grãos a atingirem a maturidade. Quanto ao ácido quínico não houve diferença em ambas as posições no capítulo. O ácido cafêico apresentou resultados inversos aos do ácido clorogênico, estando em maior quantidade no segundo lote.

O efeito do armazenamento por 60 dias, à umidade com que a semente veio do campo, às temperaturas de 50C, 150C e 400C se fez notar por uma redução no teor de ácido clorogênico nos dois lotes, tendo sido mais acentuada para o lote central. Ao cabo de 120 dias os teores eram idênticos nos dois lotes, em cada tratamento. Contudo, o armazenamento a 50C foi o que propiciou valores mais baixos de ácido clorogênico após 120 dias, seguindo-se as temperaturas de 150C e 400C.

Confirmando dados de MILIĆ *et alii* (1968), POMENTA e BURNS (1971) observaram um aumento no teor de ácido quínico com o armazenamento, tendo sido mais acentuado para o lote central, cujo tratamento à temperatura de 50C apresentou os valores mais altos, seguidos pelos das temperaturas de 400C e 150C. Os teores de ácido cafêico, após armazenamento por 60 dias, reduziram acentuadamente nas sementes do lote perimetral e levemente nas sementes de lote central, sem se aproximarem, com exceção dos teores de ácido cafêico nas sementes conservadas a 50C. Após 120 dias esta tendência se confirmou e as sementes que receberam o mesmo tratamento apresentaram níveis

semelhantes de ácido cafêico.

POMENTA e BURNS (1971), ao final de seu trabalho, afirmaram que, imediatamente após a colheita, ocorreu uma quebra no ácido clorogênico até se atingir um equilíbrio. O efeito de indutores e repressores tais como calor, carboidratos ou enzimas regularam a atividade da biossíntese fenólica.

BRUMMETT e BURNS (1972) encontraram teores percentuais de ácido clorogênico maiores nas amêndoas do que nas cascas de girassol, o que veio comprovar que não eram as cascas deixadas nos grãos a extrair, que conferiam a cor escura aos concentrados protéicos obtidos de farelos.

BURNS, TALLEY e BRUMMETT (1972), através de estudos histológicos de tecidos da semente de girassol, revelaram que a principal localização do ácido clorogênico é a aleurona que contém proteínas da célula.

Ácido clorogênico, β -caroteno, ácido cafêico e ácido quínico foram os únicos pigmentos e cromógenos encontrados no girassol. Segundo estes autores, o β -caroteno parece estar associado à síntese de ácido quínico ou vice-versa (BRUMMETT e BURNS, 1972).

MIKOLAJCZAK, SMITH e WOLFF (1970b) identificaram a presença de ácido clorogênico (3-cafeoilquínico), ácido cafêico (3,4-dihidroxicinâmico) e do ácido 3,5-dicafeoilquínico em extratos metanólico-aquosos de farelos desengordurados de girassol da variedade Armavirec, bem como um ácido cinâmico

di-substituído, ácidos ferúlico e isoferúlico, num total de 2,4% de compostos fenólicos no farelo (2,0% clorogênico e 0,2% cafêico); entre os açúcares foram identificados três dissacarídeos e um trissacarídeo (1,9% no farelo), identificado como rafinose. Dos dissacarídeos isolados, a maior parte era sacarose (4,4% do farelo), além da trealose e um terceiro, que pela hidrôlise fornecia glicose e frutose, sem ter sido reconhecido. O teor total de açúcares isolados foi 9,7%.

SABIR, SOSULSKI e KERNAN (1974) confirmaram que 70% dos compostos fenólicos do girassol nas variedades Commander, Majak e Valley (a primeira, rica em amido e as demais, destinadas à extração de óleo) são representados pelo ácido clorogênico e compostos relacionados; além destes, os autores identificaram o ácido cafêico e compostos neutros dos ácidos isoferúlico, sinápico e p-cumárico através das cromatografias de camada delgada e gás-líquida.

CANELLA *et alii* (1976) observaram que em variedades italianas o ácido clorogênico representa 90% dos ácidos fenólicos com teor variando de 1,56% a 2,80%; o segundo composto em importância foi o ácido cafêico, com teor de 0,10% a 0,15%. Outros compostos fenólicos menores (ácido sinápico, ácido p-cumárico) não foram evidenciados, com exceção de 20% de ácido sinápico e apenas 0,16% de ácido clorogênico na variedade tardia Anirata. Os autores identificaram constantemente um dissacarídeo e um trissacarídeo, respectivamente sacarose e rafinose em teores de 4,01% a 5,70% para o dissacarídeo e 3,09%

a 4,04% para o trissacarídeo, conforme a variedade. Não se constatou a presença de outros oligossacarídeos, porém traços de glicose e frutose sempre estiveram presentes.

O ácido clorogênico presente no farelo resultante da extração do óleo não o afeta do ponto de vista nutricional. Entretanto, na preparação de isolados protéicos, durante a extração da proteína em pH alcalino, esse ácido fenólico se oxida e adquire uma coloração de verde escura a marrom, afetando as características organoléticas e nutricionais do isolado protéico, devido à interação do ácido clorogênico oxidado com a proteína (SMITH e JOHNSEN, 1948).

Os métodos atualmente empregados para eliminação do ácido clorogênico alteram a qualidade da proteína. Trabalhando com concentrado protéico de girassol obtido por simples laminação, extração e peneiramento da semente inteira, sem nenhum tratamento e contendo ácido clorogênico, PERI e ROSSI (1980) obtiveram um valor PER calculado de 2,19, mais elevado do que o do concentrado protéico obtido do farelo após extração do ácido clorogênico com água quente (1,22).

BAU e DEBRY (1980) observaram que a tecnologia de produção de concentrados com a eliminação de ácidos fenólicos diminui a qualidade nutricional da proteína e provoca a perda de alguns aminoácidos essenciais. Os mesmos autores encontraram valores de PER $2,07 \pm 0,21$ para sementes de girassol descascadas e $1,56 \pm 0,07$ e $1,29 \pm 0,12$ para dois concentrados protéicos tratados por via úmida.

ROSSI, PERI e RIVA (1980) testaram várias misturas de solventes (um polar e outro apolar, formando misturas azeotrópicas) com a finalidade de extrair simultaneamente o óleo e o ácido clorogênico. Os melhores resultados foram obtidos com uma mistura azeotrópica de etanol e heptano (48:52), seguidos pela mistura etanol-água (95:5) e etanol-acetona (50:50). O uso de misturas de isopropanol-água em diferentes proporções provou que a presença da água no solvente é o único elemento capaz de conseguir uma boa extração do ácido clorogênico. Um valor crítico de concentração de água no solvente está entre 10% a 20% onde há uma inversão entre as eficiências de extração de óleo e ácido clorogênico.

2.6. O álcool e o ácido clorogênico

SMITH e JOHNSON (1948) conseguiram eliminar o ácido clorogênico tratando os farelos com álcool a 70% por três horas, em extrator de Butt. Concentrações etanólicas superiores ou inferiores não foram mais eficientes. O tratamento com etanol hidratado provocou, no entanto, desnaturação da proteína em grau muito mais elevado do que o metanol concentrado, também testado, o que deve estar associado ao teor de água presente no solvente. Farelos resultantes da extração com éter de petróleo não tiveram sua proteína desnaturada. Segundo os autores, o uso de etanol hidratado aumenta a dificuldade de isolar a proteína.

A baixa dispersibilidade da proteína de girassol em água, levemente superior a 20% na faixa de pH 3 a 7, é atribuída à presença do ácido clorogênico. Este, como os taninos, não apresenta reação com proteínas em meio alcalino, na faixa (pH 10) em que a proteína se apresenta totalmente dispersa (SMITH e JOHNSEN, 1948).

O comportamento incomum da solubilidade de proteína do girassol é uma característica dela mesma, e não devido à sua interação com ácidos fenólicos da semente (CATER, GHEYASUDDIN e MATTIL, 1972).

CATER, GHEYASUDDIN e MATTIL (1972) constataram que as proteínas do girassol têm características intrínsecas que lhes possibilitam reagir com o ácido clorogênico e, em meios alcalinos, formar cores que variam rapidamente do amarelo ocre a verde escuro com pH de 8 a 9, e passar da cor ocre a marrom escuro, sem apresentar a cor verde-escura, em pH 11. Os autores provaram, que isto se deve, indubitavelmente, ao ácido clorogênico, com leves suspeitas de que o ácido cafêico tenha sua participação. Quanto à participação do ácido quínico, esta hipótese foi eliminada.

SABIR, SOSULSKI e FINLAYSON (1974) observaram que 68% dos polipeptídeos solúveis em sal da variedade Commander apresentaram ligações de hidrogênio com a uréia, enquanto que 32% se apresentaram ligados ao ácido clorogênico através de ligações covalentes. Além disso, o ácido clorogênico solú

vel e dialisável se apresentou associado a compostos de baixo peso molecular, polipeptídeos e oligonucleotídeos. Os autores (1974) detectaram ainda uma fração (30% do total) de ácido clorogênico que não está ligada por ligações covalentes e, que da metade dos constituintes fenólicos extraídos em soluções neutras de sal, um terço não se dialisa através de filmes de celulóse.

O tratamento de farelos de girassol com etanol a 95% durante 10 horas, sob refluxo, produziu extratos com 1,51% até 2,01% de ácido clorogênico, conforme a variedade estudada, e farelos com traços de ácidos fenólicos, que apresentaram coloração verde-clara ao serem suspensos em solução alcalina (SOSULSKI, McCLEARY e SOLIMAN, 1972). Tratando amêndoas trituradas, com água a 80°C, os autores obtiveram farelos com apenas 0,04 g de ácido clorogênico por 100 g e registraram para 100 g de amêndoas perdas de 16,79 g de sólidos, 0,7 g de nitrogênio e 2,0 g de ácido clorogênico, dispersos no extrato aquoso. A trituração da amêndoa possibilitou a extração maior de todos estes constituintes. A temperatura mais elevada (80°C) possibilitou extração aquosa de ácido clorogênico quase tão eficientemente em amêndoas intactas, quanto em amêndoas trituradas, com a vantagem de extrair menos sólidos e menos nitrogênio. Temperaturas elevadas, de 70°C e 80°C, no entanto, propiciaram desnaturação da proteína da ordem de 55% a 59%, respectivamente, em tratamentos aquosos sobre amêndoas intactas.

SOSULSKI, McCLEARY e SOLIMAN (1972) constataram

uma difusão incompleta do ácido clorogênico de amêndoas de girassol em etanol a 75% a 80°C, em 6 períodos de uma hora. Enquanto a água a pH 7 extraiu 2,08 g de ácido clorogênico/100 g de amêndoa seca, o etanol a 75% extraiu 1,46 g. A mesma água extraiu 11,0 g de sólidos difundidos e 0,2 g de nitrogênio não protéico por 100 g de amêndoa seca e o etanol 11,7 e 0,1 g/100g, respectivamente, sendo que, neste caso, um terço do total de sólidos do extrato era óleo. O extrato aquoso ainda apresentou 0,7 g de nitrogênio difundido por 100 g de amêndoa seca enquanto que o etanólico apresentou 0,3 g/100 g. Em pH 10, os extratos aquosos dos farelos apresentaram coloração leitosa, e os etanólicos, verde. Os teores de glicose total diferiram muito, de 0,06 g/100g para 0,39 g/100g, entre extrato aquoso e etanólico, respectivamente. Os teores de ácido clorogênico, cafêico e quínico, apesar de diferentes e menores no extrato aquoso, do que no etanólico, demonstraram uma certa proporcionalidade entre si, a saber, 0,14; 0,02 e 0,02 para o aquoso e 0,38; 0,07 e 0,05 g/100g para o etanólico.

Afora o comportamento dos solventes testados em relação aos ácidos fenólicos, nada se pode concluir acerca da ação do etanol sobre as amêndoas, visto que, estas não haviam sofrido uma pré-extração do óleo, e este foi extraído durante a difusão e computado como parte do teor de sólidos extraídos.

RAHMA e RAO (1981) estudaram os efeitos do tratamento com etanol a 70% sobre sementes descascadas e desengor

duradas, sob agitação a pH 5 constante, numa proporção 1:15 durante 30 a 60 minutos, à temperatura ambiente (28°C), por 2 a 4 vezes. Terminado o tratamento, o farelo foi separado por filtração, lavado com água, suspenso em água, o pH ajustado a 7 e liofilizado. O teor de ácido clorogênico baixou de 3,26% para 0,16% e o valor de nitrogênio solúvel, de 49,5% para 39,5% após o tratamento. A capacidade de absorção de água aumentou de 210 g/100g iniciais para 344 g/100g, explicado pelo fato do tratamento poder ter removido substâncias que se ligavam aos locais potenciais de ligação com a água nas proteínas do farelo ou que o tratamento desnaturou as proteínas e acabou por expor um grande número de pontes de ligação com a água. A capacidade de absorção de gordura diminuiu pela metade (de 210 g óleo/100g para 105 g/100g) e a capacidade de emulsificação do farelo foi reduzida de 42 ml óleo/g para 32 ml/g após o tratamento com etanol a 70%.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

O material se constituiu de matéria-prima e solvente.

3.1.1. Matéria-prima

Foram utilizadas duas variedades de girassol, o híbrido Contisol, da Contibrasil, com teor de óleo entre 25,3% e 31,6% e a variedade Anhandy, do Instituto Agronômico de Campinas, com teor de óleo entre 36,9% e 38,1% na matéria seca.

3.1.2. Solventes

Os solventes usados foram o hexano e o etanol.

O hexano comercial, de ponto de ebulição de 65°C a 70°C foi redestilado em laboratório para manter a faixa de temperatura de ebulição mencionada.

O etanol foi usado sob a forma de misturas hidroalcoólicas de 90% (90,24%-90,27%), 93% (93,03%-93,35%), 96% (96,05%-96,10%) e 99% (99,75%) de etanol em volume, tendo as três primeiras sido obtidas a partir de diluição do último. O álcool anidro comercial foi cedido pela DALPI Refinadora de Álcool Ltda. e apresentou as seguintes características: peso específico a 20°C, 0,7918, 99,20 INPM a 15°C e acidez de 3,5mg por 100 ml.

3.2. Métodos

3.2.1. Avaliação comparativa das capacidades de extração de óleo das sementes de girassol pelas diferentes concentrações etanólicas.

O estudo da capacidade de extração de óleo por diferentes álcoois foi inicialmente realizado em extrator de Soxhlet acoplado sobre uma bateria de aquecimento de seis bocas interligadas através de resistências elétricas em série, com capacidade para amostras de 2g. A seguir utilizou-se extrator de Soxhlet

de capacidade maior (para amostras de 5 a 15 g), acoplado sobre placas de aquecimento elétrico com controle individual de temperatura. Sobre esta mesma fonte aquecedora também foi empregado o extrator de Butt. O preparo das amostras foi o mesmo para quaisquer dos extratores, incluindo trituração em almofariz e pesagem nos cartuchos. A proporção de partes de solvente para partes de amostra variou de 30 partes de solvente para uma de amostra no equipamento menor, para 15 partes do primeiro para uma do segundo no extrator de Soxhlet de maior capacidade.

As sementes inteiras finamente trituradas em almofariz foram submetidas à extração do óleo com etanol, nas quatro diferentes concentrações citadas, de acordo com o método do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976), em extratores de Soxhlet e Butt. Os tempos das extrações no extrator de Soxhlet foram 8, 24 e 29 horas. Para cada teste foi realizado um ensaio testemunha com o hexano.

O tempo de 8 horas foi o tempo dispendido em extração efetiva por refluxos contínuos de solvente quente sobre a matéria-prima colocada nos cartuchos de extração.

O tempo de 24 horas foi o tempo dispendido em uma imersão da matéria-prima nos cartuchos de extração por 13 horas durante o período noturno, seguido de extração por 11 horas de refluxos contínuos de solvente quente.

O tempo de 29 horas foi o tempo dispendido em

extração efetiva por refluxos contínuos de solvente quente sobre a matéria-prima por 8 horas, um período de repouso noturno de 13 horas e o reinício dos refluxos contínuos de solvente quente por mais 8 horas. Durante a noite, nos extratores de Soxhlet parte do solvente ficou no corpo do extrator, mas os cartuchos não ficaram imersos em solvente, a não ser em resíduo de aproximadamente 1 ml que não sifonou devido à construção do aparelho.

No extrator de Butt os tempos de extração testados foram 8 e 16 horas referentes às horas de refluxo durante o período diurno.

Após o final das extrações, o excesso de solvente foi eliminado e os balões com as misturas foram levados para estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ para eliminação do solvente e da umidade. Após a secagem e resfriamento em dessecador, foram pesados e a quantidade de óleo calculada por diferença com a tara dos balões. A quantidade de óleo extraída representou a capacidade de extração de cada solvente em cada condição de trabalho.

3.2.2. Avaliação da extração com álcool etílico anidro comercial em cada sifonagem no extrator de Soxhlet.

A extração foi feita com 10 g de sementes, secas em estufa a 105°C até peso constante e trituradas em almofariz. Os balões de vidro foram lavados, secos, resfriados em

dessecador, numerados de 0 a 10 e pesados. No balão 0 foram colocados 150 ml de álcool anidro, foi montado o extrator de Soxhlet e colocado para aquecer. O solvente evaporado, condensou e encheu a parte do extrator que conteve o cartucho com a amostra. Antes que atingisse o nível de refluxo, foi colocado o balão 1 com 20 ml de álcool (o suficiente para evaporar, fazer com que o nível de refluxo fosse atingido, sem que secasse o fundo deste balão). Com isso, ocorreu a primeira sifonagem e todo o óleo extraído pelo primeiro banho de solvente foi transferido para o balão 1. A extração continuou; o balão 1 aquecido teve seu solvente evaporado, condensado dentro do extrator até que seu nível se aproximasse ao do refluxo. Neste ponto, os balões foram trocados, tomando o lugar o balão 2 com 20 ml de álcool anidro, tal como foi feito para o balão 1 e assim por diante até o balão 10. Foram feitos dois ensaios sendo que no primeiro o tempo de sifonagem foi de 45 minutos e no segundo, o tempo foi de 30 minutos.

3.2.3. Avaliação da solubilidade do álcool anidro em óleo de girassol em função da temperatura de aquecimento.

O método usado para testar a solubilidade do óleo de girassol no álcool foi o seguinte: em cada uma de duas provetas graduadas de 25 ml, com tampa, foram colocados 10 ml de óleo de girassol refinado comercial e 10 ml de etanol ani

dro. O conteúdo foi agitado por 30 seg à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C) e deixado em repouso. Duas fases se se pararam; uma inferior, oleosa e outra superior, alcoólica. Os recipientes foram levados para um banho-maria a 30°C, no qual se fez o aquecimento. A temperatura foi gradualmente elevada e, à medida que variou a temperatura do banho, a emulsão foi agitada e deixada em repouso, para separação das fases.

Amostras de 1 ml, de um recipiente, foram tomadas em cada camada e transferidas para tubos providos de tampa, previamente tarados. Retirando partes iguais de ambas as misturas manteve-se, de forma aproximada, a proporção inicial de óleo e álcool. Após a secagem das amostras, os tubos, abertos, foram colocados em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ para evaporação do álcool, durante um período noturno. Depois, foram tampados, resfriados em dessecador e pesados.

Em outras duas provetas, o teste foi repetido com proporção diferente de solvente, usando-se 10 ml de óleo e 15 ml de álcool anidro.

Posteriormente, o teste foi repetido, retirando-se maior número de amostras, em diferentes níveis de temperatura, durante sua elevação gradual.

3.2.4. Testes de extração de óleo de tortas pré-prensadas, em vasos extratores individuais, com solvente em temperatura controlada.

Os ensaios foram realizados em sistema de extração especialmente fabricado para este fim (Fig. 1). O equipamento consiste de um recipiente cilíndrico de aço inoxidável de 40 cm de diâmetro que encerra oito recipientes cilíndricos menores, como unidades de extração, de 7 cm de diâmetro por 20 cm de altura, providos de tampa com duas aberturas, sem rosca na parte superior e com um registro inferior. Este conjunto de oito vasos extratores está mergulhado em um banho de óleo mineral aquecido por um sistema de resistências elétricas, controlado eletronicamente para obter precisão de $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Ao centro, está colocado um sistema de agitação comandado pelo painel de controle eletrônico para facilitar a homogeneização da temperatura determinada.

As sementes foram laminadas ou não e prensadas em prensa hidráulica de laboratório Carver, modelo B, com pressão crescente até 1.000 kg/cm^2 até se obter o esgotamento a este grau de pressão. A torta resultante foi dividida entre oito cartuchos de tecido de algodão fino de maneira que todos contivessem quantidade semelhante de material a sofrer extração por solvente.

Estes cartuchos foram colocados um a um em cada vaso do equipamento de extração e, sobre eles, foi adicionado

Figura 1- Equipamento extrator de óleos para 8 amostras .

o solvente. A temperatura de extração foi controlada pela temperatura do meio de aquecimento. A proporção entre solvente e torta, em peso, variou conforme o teste, assim como o tempo de retenção, isto é, o tempo de contato entre o solvente e a torta. Terminado o tempo de retenção, o registro inferior de cada vaso foi aberto e a miscela extraída; fechado o registro, novo solvente foi adicionado tantas vezes quanto proposto para o teste. As mistelas referentes a cada tubo foram recolhidas em um único balão de destilação previamente tarado, o solvente em excesso recuperado por destilação, o residual perdido em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e pesados até peso constante. Em alguns testes foi usado um balão para cada miscela obtida. A eficiência de extração foi obtida através de cálculo do peso de óleo extraído em relação à quantidade de óleo na torta empregada em cada cartucho, vaso e solvente respectivo.

O valor de embebição foi calculado pela proporção entre o álcool, em peso, retido e a quantidade de farelo seco.

3.2.4.1. Avaliação da eficiência de extração de óleo de tortas de girassol.

Por este teste procurou-se avaliar a eficiência, tendo em vista o tempo de permanência do solvente em contato com a matéria-prima e a proporção entre solvente e material. Foram executadas cinco extrações com proporções de 2:1,

4:1, 6:1, 8:1 e 10:1 de solvente para material e em cada uma, avaliados os seguintes tempos de residência do solvente: 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min e 120 min em dois banhos consecutivos por tubo. Cada tempo correspondeu a um tratamento. O solvente empregado foi o álcool anidro comercial e o material, semente da variedade Anhandy. Testou-se a eficiência do hexano na extração de óleo da mesma var. Anhandy na proporção de duas partes de solvente para uma de torta.

Aproximadamente 300 g de sementes de girassol foram laminadas em cilindros de dois rolos e prensadas em prensa de laboratório com pressões crescentes até 1.000 kg/cm², até se atingir o esgotamento da torta a esta pressão. Obtida a torta, amostras foram retiradas para a determinação do teor de óleo e de umidade e, em seguida, foram feitos cartuchos de 28g para serem empregados em cada vaso no extrator. Cada extração durou cerca de quatro horas e após a drenagem da miscela final, os cartuchos foram levados para estufa entre 50°C e 55°C por 6 horas, para evaporação do solvente restante.

Determinaram-se os teores de óleo com base na matéria seca (M.S.) de cada amostra de farelo de cada tubo, bem como a eficiência de extração:

$$\text{Eficiência de extração} = \frac{\text{Óleo extraído (\%)}}{\text{Óleo na torta (\%)(M.S.)}} \times 100$$

$$\text{Óleo extraído (\%)} = \text{Óleo na torta (\%)(M.S.)} - \text{Óleo no farelo seco (\%)}$$

3.2.5. Testes de extração intermitente e sequencial por solvente quente próximo à temperatura de ebuli
ção sobre amostras de sementes laminadas.

Este ensaio foi executado no extrator descrito em 3.2.4. (Fig. 1), com sementes com umidade reduzida, secas em estufa com circulação de ar quente entre 50°C e 55°C dur
ante o período noturno. Elas foram laminadas em laminador de dois rolos e divididos em oito amostras de 25 g.

Foi feito um ensaio testemunha, com hexano a 58°C $\pm$ 1°C e com álcool etílico anidro a 80°C $\pm$ 1°C. Para re
duzir a perda do solvente por evaporação em cada tubo do extra
tor foi adaptado um condensador de refluxo.

Iniciando a operação, foi adicionado ao primei
ro vaso o volume de solvente necessário para a extração. Após o tempo de residência determinado, foi recolhida a miscela, completado o volume até o volume inicial do solvente e trans
ferido para o segundo vaso. No primeiro vaso foi adicionado no
vo volume de solvente puro, até a retirada da oitava miscela, quando se obteve a extração da primeira miscela do oitavo va
so. Esta miscela foi armazenada com as subsequentes até a oita
va e delas recuperado o óleo para análise, através do processo de resfriamento à temperatura ambiente que permitiu a separa
ção em duas fases, sendo a inferior quase totalmente óleo.

Os farelos úmidos foram colocados para secar em estufa a temperatura entre 55°C e 60°C, por 6 horas. A seguir foram triturados em almofariz e determinado o teor de óleo de uma amostra de cada um destes. Com o resultado de teor de óleo nos farelos (t_f) e do teor de óleo das sementes (t_i) que sofreram extração, calculou-se a eficiência de extração (com base na matéria seca): $\frac{t_i - t_f}{t_i} \times 100$.

3.2.6. Avaliação da qualidade e composição do óleo de girassol.

As análises feitas no óleo obtido das duas variedades foram:

3.2.6.1. Composição em ácidos graxos do óleo de girassol.

O óleo obtido das extrações individuais (3.2.4.) foi recuperado por destilação das misturas, evaporação do solvente residual em estufa a 105°C e preparação dos ésteres metílicos para a cromatografia gasosa conforme a técnica de HARTMAN e LAGO (1973). Utilizou-se um cromatógrafo CG-370 com detector de ionização de chama com as seguintes características de operação: fluxo, 30 ml/min de N_2 ; temperatura da coluna, 170°C; atenuação, 16×10^{-9} ; volume injetado, 0,1 μ l, coluna de

2 m x 1/8", de aço inoxidável com DEGS 20% (fase estacionária) e Chromosorb W (suporte). A identificação dos ácidos graxos foi feita com base nos valores de retenção relativa comparados aos de padrões injetados sob as mesmas condições da análise. A composição quantitativa foi determinada através do método de normalização da área interna dos picos, de acordo com CIOLA (1973):

3.2.6.2. Análises físicas e químicas do óleo de girassol.

O óleo obtido da separação da miscela oleosa pelo resfriamento das misturas resultantes da extração intermi^{nt}ente, foi evaporado a vácuo em Equipamento Rotavapor Büchi a 50°C para eliminar a última parcela de álcool e analisado, bem como os óleos obtidos por prensagem e por extração com hexano em laboratório.

3.2.6.2.1. Índice de acidez.

Determinado por titulação, conforme o método oficial da A.O.C.S. (1950).

3.2.6.2.2. Índice de saponificação.

Determinado segundo o método oficial da A.O.C.S. (1950).

3.2.6.2.3. Índice de iodo.

Determinado pelo método de Wijs, adotado oficialmente pela A.O.C.S. (1950).

3.2.6.2.4. Teor de Material Insaponificável.

Determinado conforme o método oficial da A.O.C.S. (1950).

3.2.7. Avaliação da composição do farelo de girassol.

Os farelos foram analisados quanto a:

3.2.7.1. Composição em aminoácidos.

Os farelos resultantes das extrações com as diversas concentrações etanólicas (3.2.4.) foram analisados quanto à sua composição em aminoácidos em Autoanalyser Beckman Modelo 120 conforme o método de SPACKMAN, STEIN e MOORE (1958), após hidrólise ácida com 8 ml de ácido clorídrico 6N e 2 ml de mercaptanol a 10% por 23 horas a 110°C.

3.2.7.2. Teor de proteína bruta.

Foi determinada a concentração em nitrogênio total pelo método de Kjeldahl (AOAC, 1970), convertendo-se este

valor a proteína bruta através da multiplicação pelo fator 6,25.

3.2.7.3. Matéria seca

Amostras dos farelos foram pesadas em placas de vidro e colocadas para secar em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante uma noite e, através de resfriamento em dessecador, pesagem e retorno à estufa até peso constante, obteve-se pela relação entre os pesos inicial e final, o valor da matéria seca.

3.2.7.4. Teor de cinzas.

Determinado conforme as normas analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

3.2.7.5. Teor de lipídeos.

Determinado segundo as normas analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

3.2.7.6. Teor de carboidratos.

Determinado por diferença dos teores de umidade, lipídeos, proteína e cinzas.

3.2.7.7. Teor de ácido clorogênico.

Determinado por colorimetria segundo o método de BITTONI *et alii* (1977), porém as sementes foram trituradas em almofariz à temperatura ambiente e, após a extração do óleo com hexano, foram trituradas em moinho Thomas Wiley modelo ED-5 passando por peneira de 1 mm ϕ .

3.3. Análise estatística

As análises estatísticas foram feitas para delineamentos inteiramente casualizados, com comparação de médias através dos testes de Tukey e Duncan ao nível de 5% de probabilidade, conforme GOMES (1982).

Como resultado destes testes, as médias dos tratamentos seguidas de mesma letra não apresentam diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade. Os dados submetidos à análise de variância foram transformados em arco - seno $\sqrt{\frac{P}{100}}$, onde P indica o percentual obtido no experimento.

A composição em ácidos graxos, a centesimal e a aminoacídica dos farelos obtidos através das extrações com os diferentes solventes bem como a composição centesimal e aminoacídica das sementes foram submetidas a uma análise de agrupamento ("Cluster Analysis") onde os tratamentos (solventes, sementes) foram considerados as Unidades Taxonômicas Operacio

nais (OTU's) e a composição em ácidos graxos, a centesimal (teores em % de proteínas, carboidratos, lipídeos e cinzas) e a em aminoácidos, os caracteres (SOKAL, 1961; SOKAL, 1966; SOKAL e SNEATH, 1963).

A análise de agrupamento foi feita com o objetivo de descrever padrões de similaridade entre os diversos tratamentos (solventes, semente integral). Como resultado desta análise foi obtido gráfico de esquemas hierárquicos denominado fenograma, que proporciona a visualização dos grupos de OTU's determinados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação comparativa das capacidades de extração de óleo das sementes de girassol pelas diferentes concentrações etanólicas.

Da mesma forma que OKATOMO (1937) e RAO e ARNOLD (1958) empregaram diferentes concentrações etanólicas na extração de óleo de soja e algodão, quatro concentrações etanólicas foram avaliadas na extração de óleo de girassol, ao mesmo tempo em que se escolheu o melhor equipamento de trabalho, a melhor proporção solvente:amostra e o melhor tempo de extração.

Os resultados dos diferentes experimentos podem ser encontrados nas tabelas seguintes.

Tabela I. Quantidade de óleo de sementes de girassol varieda
de Anhandy em g/100g extraída por diferentes concen
trações etanólicas em extrator de Soxhlet para 2g
de amostra, por 8 horas.

Solventes	Ensaaios				
	1	2	3	4	5*
Alcool a 90°GL	17,29	20,17	21,53	13,20	16,14
Alcool a 93°GL	20,30	14,18	16,37	16,23	14,83
Alcool a 96°GL	21,98	21,49	19,69	21,68	12,09
Alcool a 99°GL	19,28	27,92	28,36	19,60	16,70
Hexano	22,88	24,98	24,79	20,07	17,04

* Devido ao menor tempo de extração, menos de 5 horas para os álcoois e 3,5 horas para hexano, este ensaio foi descartado para a análise estatística.

Através da análise da variância para os dados do experimento apresentado na Tabela I, obteve-se o valor para o teste "F" como sendo $F=3.76^*$, indicando existir diferença significativa entre pelo menos dois tratamentos.

O teste para a comparação entre médias de tratamentos foi:

Teste de DUNCAN a 5%

Extração com:

Alcool a 99°GL	29.09940 a
Hexano	28.75980 a
Alcool a 96°GL	27.41720 ab
Alcool a 90°GL	25.05180 b
Alcool a 93°GL	24.13090 b

Os resultados da Tabela I através da análise estatística atribuem altas capacidades de extração de óleo de sementes de girassol variedade Anhandy ao álcool a 99°GL e ao hexano, podendo-se também incluir o álcool a 96°GL como possível substituto para o hexano. Os demais álcoois não apresentaram capacidades tão altas.

Buscando uma uniformidade dos resultados passou-se a deixar a amostra em contato com o solvente durante uma noite e iniciar o processo de extração na manhã seguinte. Os resultados deste experimento são apresentados na Tabela II.

Através da análise de variância para os dados do experimento apresentado na Tabela II, obteve-se o valor para "F" como sendo $F=35.16^{**}$, indicando existir diferença significativa entre pelo menos dois tratamentos.

Tabela II. Quantidade de óleo de sementes de girassol varieda
de Anhandy em g/100g extraída por diferentes concen
trações etanólicas em extrator de Soxhlet para 2g
de amostra durante 24 horas.

Solventes	Ensaio		
	1	2	3
Álcool a 90ºGL	19,37	20,82	22,85
Álcool a 93ºGL	23,95	23,37	24,92
Álcool a 96ºGL	25,12	27,38	28,19
Álcool a 99ºGL	31,35	31,54	32,26
Hexano	31,92	31,66	29,31

O teste para a comparação entre médias de trata
mentos foi:

Teste de TUKEY a 5%

DMS = 2.31898 para $Q = 4.65$

Extração com:

Álcool a 99ºGL	34.27530 a
Hexano	33.80660 a
Álcool a 96ºGL	31.23320 b
Álcool a 93ºGL	29.38560 bc
Álcool a 90ºGL	27.27170 c

Promovendo-se um maior tempo de contato entre o solvente e a amostra, no mesmo equipamento, pode-se visualizar que o álcool a 99ºGL se comportou de modo superior ao álcool a 96ºGL em relação ao hexano na capacidade de extrair óleo de sementes de girassol da variedade Anhandy, o mesmo acontecendo com a variedade Contisol cujos dados são apresentados na Tabela III.

Tabela III. Quantidade de óleo de sementes de girassol variedade Contisol em g/100g extraída por diferentes concentrações etanólicas em extrator de Soxhlet para 2 g de amostra, durante 24 horas.

Solventes	Ensaaios		
	1	2	3
Álcool a 90ºGL	15,73	15,89	24,22
Álcool a 93ºGL	22,45	22,82	19,35
Álcool a 96ºGL	22,97	21,76	28,25
Álcool a 99ºGL	29,76	27,75	29,12
Hexano	31,50	33,00	31,80

Através da análise da variância para os dados do experimento apresentado na Tabela III, obteve-se o valor para o teste "F" como sendo $F=10.02^{**}$, indicando existir diferença significativa entre pelo menos dois tratamentos.

O teste para a comparação entre médias de trata
mentos foi:

Teste de DUNCAN a 5%

Extração com:

Hexano	34.51020	a
Alcool a 99ºGL	32.50250	ab
Alcool a 96ºGL	29.51700	bc
Alcool a 93ºGL	27.63810	cd
Alcool a 90ºGL	25.44660	d

Para as extrações seguintes em extrator de Soxhlet de maior capacidade, as sementes passaram a ser secas em estu
fa a $105^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ antes de sofrerem a trituração.

No extrator de Soxhlet há um período de residên
cia caracterizada pelo recolhimento do solvente que reflui do condensador até o momento de sifonar para o balão de aquecimento, causando a lixiviação e arraste do óleo.

Os períodos entre uma e outra sifonagem foram diferentes para cada álcool, isto é, os mais hidratados, a 90ºGL e 93ºGL, demoraram mais para sifonar do que os menos hidratados, a 96ºGL e 99ºGL. Assim sendo, a fixação de um tempo de tra
balho, em minutos ou horas de extração, resulta em uma diferença
no número de sifonagens entre os álcoois de diferentes con
centrações, podendo originar desuniformidade nos resultados. Para contornar a dificuldade, preferiu-se fixar o número de si

fonagens para todos os solventes e não o tempo de extração. Entretanto, na descrição do método foi mantido o tempo que não oferece uma diferença muito ampla, a não ser em relação à testemunha, com o hexano.

No extrator de Butt não se verifica o problema das sifonagens, mas a capacidade de refluxo é diferente. Neste caso, o tempo foi corretamente observado.

Tabela IV. Quantidade de óleo de sementes secas de girassol variedade Contisol em g/100g extraída por diferentes concentrações etanólicas, em extrator de Soxhlet para 10g de amostra, durante um mínimo de 8 sifonagens.

Solventes	Ensaios	
	1	2
Alcool a 90°GL	16,42	17,37
Alcool a 93°GL	21,56	15,35
Alcool a 96°GL	22,50	16,25
Alcool a 99°GL	32,16	24,23
Hexano	30,52	30,50

Com esta técnica de oito sifonagens a extração foi relativamente semelhante à que manteve as amostras em imersão por uma noite, apesar de não ter sido possível uma comprovação estatística devido ao pequeno número de repetições. Havia interesse em se viabilizar um processo de extração, com

álcool etílico dentro de um prazo o mais reduzido possível.

Optou-se por verificar se o comportamento do extrator de Butt, onde o sistema de extração é o da percolação, permitia a redução desejada no tempo de extração.

Como com o extrator de Butt não havia o problema de sifonagem, bastou manter uniforme o gotejamento do solvente sobre a amostra. Isto foi possível graças ao emprego de uma bateria de extração com controle individual de aquecimento e fixando-se o tempo de extração.

Tabela V. Quantidade de óleo de sementes de girassol variedade Anhandy em g/100g extraída por diferentes concentrações etanólicas em extrator de Butt, por 8 horas sob refluxo.

Solventes	Ensaio						
	1	2	3	4	5	6*	7*
Álcool a 90°GL	26,12	21,42	25,73	21,32	26,38	21,32	21,07
Álcool a 93°GL	25,28	23,99	23,96	23,59	19,25	22,82	20,85
Álcool a 96°GL	26,16	25,19	24,11	22,20	21,27	24,40	20,60
Álcool a 99°GL	27,53	30,52	22,91	26,58	20,76	31,13	26,25
Hexano	30,23	30,64	26,07	30,57	32,34	30,97	29,91

* A duração dos testes 6 e 7 foi de 16 horas. Desta feita exceto estes, todos os outros testes de 1 a 5 foram analisados quanto à variância.

Através da análise da variância para os dados do experimento apresentado na Tabela V, obteve-se o valor para o teste "F" como sendo $F=4.87^{**}$, indicando existir diferença significativa entre pelo menos dois tratamentos.

O teste para a comparação entre as médias de tratamentos foi:

Teste de TUKEY a 5%

DMS = 3.39744 para $Q = 4.23$

Extração com:

Hexano	33.17840 a
Álcool a 99ºGL	30.38400 ab
Álcool a 90ºGL	29.43790 b
Álcool a 96ºGL	29.17380 b
Álcool a 93ºGL	28.78020 b

Com o aumento do tempo de extração de 8 para 16 horas, não ocorreu uniformidade nos resultados da extração e nem sua repetição sistemática. Entretanto, verificou-se que após 8 e 16 horas de extração ainda restava óleo na amostra dentro do cartucho; que, a umidade da semente não pareceu influir na diluição do álcool (Tabela VI); que, a temperatura dentro do tubo do extrator de Butt variou entre 68°C e 78°C e que a capacidade de extração do álcool anidro comercial não diferiu estatisticamente da do hexano (Tabelas I, II, III, IV e V).

Tabela VI. Concentrações etanólica dos álcoois recuperados por destilação dos balões de aquecimento das extrações de óleo de sementes de girassol em extractores de Soxhlet e de Butt (média de 5 repetições).

Álcool (oGL)*	
Empregado	Recuperado
90,20	91,08
93,35	93,99
96,05	96,64
99,75	100,00

* Determinação em densímetro digital.

O álcool etílico anidro comercial (a 99oGL) foi o que apresentou o comportamento mais próximo ao do hexano nas condições de laboratório confirmando dados de vários autores, entre eles ARNOLD, CHOUDHURY e GUZMAN (1963), que relacionaram a maior solubilidade dos triglicerídeos em concentrações etanólicas mais altas devido à diminuição da polaridade do solvente. Em duas séries de extração com estes solventes, os resultados foram os encontrados na Tabela VII.

Tabela VII. Quantidade de óleo de sementes de girassol variedade Anhandy em g/100g extraída em extrator de Butt com álcool anidro comercial e hexano.

Solventes	Ensaio					
	1	2	3	4	5	6
Álcool a 990GL	33,59	28,07	28,34	30,92	31,05	30,19
Hexano	33,60	24,56	27,17	31,68	31,00	28,58

4.2. Avaliação da extração com álcool etílico anidro comercial em cada sifonagem no extrator de Soxhlet.

Este teste possibilitou a construção de uma curva de extração de óleo de sementes de girassol (Fig. 2), no caso variedade Contisol, com dois tempos de retenção do solvente, 30 e 45 minutos, conforme os dados encontrados na Tab. VIII.

Observa-se que uma grande parte de óleo é extraída no início da operação, pois o óleo, graças à trituração, é mais suscetível à ação do solvente. O óleo restante, ainda contido dentro das células é, gradativamente extraído. Esta observação é concordante com MARTINENGI (1963), RITTNER (1979) e RAO e ARNOLD (1958).

Figura 2 - Extração de óleo de sementes de girassol var. Contisol com álcool anidro em extrator de Soxhlet.

Tabela VIII. Quantidade de óleo de sementes secas de girassol variedade Contisol em g/100g extraída com álcool anidro comercial, a cada imersão consecutiva, em extrator de Soxhlet.

Imersão	Ensaio A*	Ensaio B*
1	7,340	5,030
2	5,875	7,555
3	3,032	5,666
4	1,683	2,668
5	0,888	1,896
6	1,075	1,040
7	0,640	0,923
8	0,579	0,915
9	0,649	0,885
10	0,600	0,800

* As mistelas no ensaio A foram obtidas a cada 30 min e as no ensaio B, a cada 45 min.

4.3. Avaliação da solubilidade do álcool anidro em óleo de girassol em função da temperatura de aquecimento.

O estudo da solubilidade do álcool no óleo de soja foi feito inicialmente por OKATOMO (1937) e nele baseados os experimentos cujos resultados são apresentados nas Tabs. IX, X e XI.

Os resultados não foram comparáveis aos de RAO *et alii* (1956b) porque não foi feito o acompanhamento da elevação da pressão. A solubilidade total a 65°C com o álcool anidro, conforme os dados dos autores (RAO *et alii*, 1956b), não foi atingida. Mesmo assim, para proporção de mais álcool do que óleo, a solubilidade total foi atingida antes do ponto de ebulição do solvente (Tabela X).

Observa-se que, através do resfriamento as fases tendem a recuperar o seu volume inicial, conforme encontrado pelos autores OKATOMO (1937) e RAO e ARNOLD (1958). As observações de TAYLOR *et alii* (1937) de que mais álcool transfere para a fase óleo do que óleo transfere para a fase álcool, foram confirmadas.

Tabela IX. Solubilidade de 10ml de álcool anidro e 10ml de óleo de girassol em diferentes temperaturas, determinado pela separação de fases (média de duas repetições).

Temperatura (°C)	Fases em ml		Óleo em g/ml das fases	
	Álcool	Óleo	Álcool	Óleo
35	8,6	11,4	0,0424	0,7589
58	7,4	12,6	0,0800	0,6656
65	6,7	13,3	0,0954	0,6585
70	6,0	14,0	0,2629	0,5207
74	Não houve solubilidade total			

Tabela X. Solubilidade de 15ml de álcool anidro e 10ml de óleo de girassol em diferentes temperaturas, determinado pela separação de fases (média de 2 repetições).

Temperatura (°C)	Fases em ml		Óleo em g/ml das fases	
	Álcool	Óleo	Álcool	Óleo
37	13,8	11,2	0,0506	0,7320
50	13,0	12,0	0,0709	0,6445
70	11,0	14,0	0,1507	0,5252
74	0	25,0	0,2083	0,4892

Tabela XI. Solubilidade de 10ml de álcool anidro e 10ml de óleo de girassol em diferentes temperaturas, com aquecimento e resfriamento graduais (média de 2 repetições).

Fases em ml			Fases em ml		
Temperatura (°C)	Álcool	Óleo	Temperatura (°C)	Álcool	Óleo
30	11,5	8,5			
53	12,6	7,4	74	19,0	1,0
57	13,0	7,0	74,5	19,5	0,5
63	13,6	6,4	75	19,8	0,2
65	14,0	6,0	62	14,2	5,8
72	16,2	3,8	56	13,0	7,0
73,5	18,3	1,7	51	12,6	7,4

4.4. Testes de extração de óleo de tortas prē-prensadas em vasos extratores individuais com solvente em temperatura controlada.

Constatada a eficiência mais elevada do álcool etílico anidro nas condições anteriormente referidas, passou-se a verificar a influência de retenção 10, 20 e 30 minutos sobre a eficiência de extração de óleo de semente de girassol com o álcool etílico anidro como solvente. Para estes testes utilizou-se, como temperatura de trabalho, o parâmetro mínimo na extração com os extratores de Soxhlet, ou seja 69°C (Tab. XII).

Tabela XII. Extração de óleo de sementes laminadas da variedade Anhandy com 5,1% de umidade em equipamento extrator com temperatura controlada a 70°C $\pm$ 1°C após dez imersões por tempos de retenção de 10, 20 e 30 minutos com álcool anidro puro a cada troca na proporção de 2:1 (solvente:matéria-prima).

Ensaio	Teor de óleo extraído (g/100g sementes)	Embebição
		$\frac{\text{peso (farelo úmido - farelo seco)}}{\text{peso farelo seco}}$
30 min	36,01	2,18
20 min	32,57	1,91
10 min	29,63	1,72

Os resultados, em relação do óleo extraído, foram obtidos após as dez imersões, ou individualmente, após cada imersão, fornecendo os dados que podem ser encontrados na Fig. 3.

Neste ensaio (Tabela XII), o tempo mais longo, o de 30 minutos foi o mais eficiente, e a quantidade de óleo obtida pela diferença de peso dos balões e a tara se assemelhava ao teor de óleo original da matéria-prima. Por isto repetiram-se mais três vezes, com avaliação do teor de óleo de cada extração após cada imersão e estes dados podem ser encontrados na Tabela XIII. As repetições não diferiram estatisticamente entre si, assegurando, aos futuros testes no mesmo equipamento a certeza de uniformidade nos resultados.

Através da análise da variância para os dados do experimento apresentado na Tabela XIII, obteve-se o valor para o teste "F" como sendo $F=0.02ns$, indicando não existir diferença significativa entre os ensaios.

O teste de TUKEY para a comparação entre médias de tratamentos foi:

Teste de TUKEY a 5%

DMS = 0.718477 para $Q= 3.48$

Ensaio 1	1.88902 a
Ensaio 2	1.88791 a
Ensaio 3	1.83971 a

Figura 3- Extração de óleo de sementes de girassol var Anhondy com álcool anidro a $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em equipamento extrator.

Tabela XIII. Quantidade de óleo de sementes laminadas de girasol variedade Anhandy em g/100g com umidade de 7,12%, extraída com álcool anidro (2:1), a cada imersão no extrator, com temperatura controlada a $70^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e tempo de retenção do solvente de 30 minutos.

Imersão	Ensaio		
	1	2	3
1	8,37	6,74	6,75
2	9,69	7,47	9,09
3	5,56	4,74	4,75
4	3,48	3,21	3,14
5	2,39	2,47	2,28
6	1,80	1,99	1,80
7	1,43	1,59	1,47
8	1,17	1,28	1,20
9	1,00	1,11	1,16
10	0,80	2,74	1,01

A fim de se estudarem as melhores condições de extração em equipamento extrator apresentado na Figura 1, trabalhou-se com um tempo longo de imersão do solvente (45 min) e uma temperatura alta (80°C), assemelhando-se aos parâmetros máximos da extração em extratores de Soxhlet. A matéria-prima que inicialmente se constituía de sementes laminadas passou a

ser tortas de girassol. A adoção de matéria-prima com teor de óleo reduzido teve como finalidade a economia de solvente e o assegurar a obtenção de farelos completamente desengordurados.

O primeiro fator a ser estudado foi o preparo da torta. Para se avaliar o efeito do preparo da matéria-prima sobre a eficiência de extração, testou-se o efeito da laminação sobre grãos inteiros antes de pré-prensagem, associados ao efeito das quatro diferentes concentrações etanólicas. Com a aplicação da laminação a extração foi facilitada conforme mostram os resultados na Tabela XIV.

Tabela XIV. Efeito associado da laminação e da concentração etanólica sobre a eficiência comparativa de extração de óleo de tortas de sementes de girassol variedades Contisol e Anhandy com 5% de umidade pelos álcoois etílicos a 90°GL, 93°GL, 96°GL e 99°GL em extrator com temperatura controlada através de onze imersões de 45 min a $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ com 2:1 de solvente para torta.

Solvente	Eficiência (%)		
	Var. Contisol		Var. Anhandy
	não laminada	laminada	
Álcool a 90°GL	12,90	48,77	53,80
Álcool a 93°GL	28,40	75,32	77,22
Álcool a 96°GL	59,93	93,32	92,44
Álcool a 99°GL	85,16	98,03	96,59

Para se avaliar o efeito do tempo de retenção do solvente, foram feitos ensaios com retiradas das mistelas a cada 30 minutos e 45 minutos, sob as mesmas condições, a fim de se poder estabelecer uma comparação. A temperatura de trabalho foi mantida elevada visando a uma melhor extração. Os resultados são apresentados na Tabela XV.

Tabela XV. Quantidade de óleo de torta de sementes da variedade Contisol em g/100g extraída com álcool anidro a $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ através de 11 imersões com tempos de retenção 30 e 45 minutos numa proporção de 2:1 de solvente para torta.

Imersão	Ensaio			
	30 min		45 min	
	A	A'	B	B'
1	5,65	-	5,43	-
2	7,23	-	8,06	-
3	4,62	-	5,04	-
4	2,90	-	3,62	-
5	2,22	-	2,38	-
6	1,74	-	1,64	-
7	1,26	-	1,32	-
8	1,04	-	1,08	-
9	0,89	-	0,89	-
10	0,77	-	0,75	-
11	0,66	-	0,72	-
TOTAL	28,98	27,63	30,93	30,30

Os teores de óleo dos farelos obtidos destas extrações (Tabela XV) foram determinados e calculada a eficiência média da extração. Os resultados foram 95,38% de eficiência para a extração com tempo de retenção de 30 minutos e 97,03% para o tempo de retenção de 45 minutos.

Os resultados de extração foram melhores em 45 minutos tempo de retenção que foi adotado em mais sete testes (Tabela XVI).

Tabela XVI. Quantidade de óleo de torta de sementes laminadas de girassol, da variedade Contisol, com 5,4% de umidade, extraída com 11 imersões de 45 min com álcool anidro em proporção de 2:1, à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

	Ensaio						
	A	B	C	D	E	F	G
Teor de óleo extraído (%)	20,15	19,59	18,41	19,79	20,12	*20,61	*19,65

Eficiência média de extração = 78%

Destes testes, os marcados com * tiveram suas misturas individuais analisadas e os dados apresentados sob a forma um gráfico na Fig. 4.

Após constatar a influência positiva do preparo da matéria-prima na extração, registrar que a temperatura de trabalho adequada foi a próxima ao ponto de ebulição do solvente

Figura 4 - Extração de óleo de tortas de sementes de girassol var. Contisol com álcool anidro a $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em equipamento extrator.

te, constatar que a melhor proporção de solvente para matéria-prima foi de duas partes do primeiro para a última e fixar o tempo de retenção de solvente em 45 minutos, foi estudada a eficiência de extração do óleo por etanol em diferentes concentrações sob as condições acima referidas. Os resultados são encontrados na Tabela XVII.

Tabela XVII. Quantidade e eficiência comparativa da extração de óleo de tortas de sementes de girassol variedade Contisol e variedade Anhandy em equipamento extrator sob aquecimento controlado à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 9 horas com trocas a cada 45 minutos.

Farelo extraído com	Teor de óleo (g/100 g amostra)		Eficiência de extração (%)	
	var.Contisol	var.Anhandy	var.Contisol	var.Anhandy
Alcool a 90°GL	12,09	11,73	48,64	53,80
Alcool a 90°GL	12,01	10,88	48,98	57,15
Alcool a 93°GL	5,50	6,52	76,64	74,32
Alcool a 93°GL	6,13	5,05	73,96	80,11
Alcool a 96°GL	1,72	1,77	92,69	93,03
Alcool a 96°GL	1,43	2,07	93,93	91,85
Alcool a 99°GL	0,34	0,81	98,54	96,80
Alcool a 99°GL	0,58	0,92	97,52	96,38
Torta	23,54	25,39		

4.4.1. Avaliação da eficiência de extração de óleo de tortas de girassol.

Com o intuito de se confirmar a escolha do valor da proporção de solvente para matéria-prima de duas partes do primeiro para uma do segundo baseada na literatura (ARNOLD e P'POOL, 1953), procedeu-se à avaliação da eficiência de extração das outras proporções. Os resultados podem ser encontrados na Tabela XVIII.

Tabela XVIII. Efeito comparativo das eficiências de extração de óleo em função da proporção solvente: torta e do tempo de retenção do álcool anidro em suas imersões sobre tortas de sementes laminadas de girassol variedade Anhandy, temperatura controlada de $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Tempo de retenção (min)	Eficiência de extração (%)					
	Ensaio (Proporção solvente:torta)					
	2:1 (Hexano)	2:1	4:1	6:1	8:1	10:1
15	76,39	54,98	25,20	47,70	48,16	46,97
30	76,34	58,96	41,99	57,12	55,11	53,24
45	78,58	61,99	50,10	62,09	56,92	59,59
60	78,68	63,98	53,66	64,35	60,44	60,96
75	78,18	63,55	45,04	64,82	63,66	61,53
90	76,58	64,65	56,38	68,53	65,25	68,75
105	81,33	66,30	59,57	73,02	66,00	66,73
120	82,90	71,95	61,86	71,99	67,93	66,79

A eficiência relativa de extração em relação ao hexano variou com o tempo de retenção, sendo mais elevada à medida que o tempo aumentava. Entretanto, os ensaios fixaram-se em períodos de contato de 30 minutos.

4.5. Testes de extração intermitente e sequencial, com solvente quente, próximo da temperatura de ebulição, sobre amostras de sementes laminadas.

Como nos testes anteriores não foi possível se obterem misturas alcoólicas com uma concentração mínima de óleo, que permitisse a separação das fases álcool e óleo, pelo resfriamento à temperatura ambiente, optou-se por executar os testes de extração à temperatura de ebulição do solvente, com sementes laminadas. A pré-prensagem foi eliminada com o intuito de aumentar a quantidade de óleo extraída durante a imersão, e a proporção entre solvente e matéria-prima foi mantida. Nessas condições foi possível separar o óleo pelo resfriamento, conforme a literatura (OKATOMO (1937), MAGNE e SKAU (1953) e RAO e ARNOLD (1958) previa.

Aparentemente, a redução do teor de umidade das sementes contribuiu para um melhor desempenho do álcool a 99°GL. Após a obtenção das misturas saturadas, podia-se optar por uma adição de água para melhorar e facilitar a separação da fase oleosa (MAGNE e SKAU, 1953), por insolubilização do óleo, porém, a reutilização da mistura alcoólica na extração de óleo

(BECKEL, BELTER e SMITH, 1948a,b) não seria viável.

Os testes passaram a ser feitos de forma intermitente, com o tempo de retenção de 30 minutos. Na extração, cujos resultados estão apresentados na Tabela XIX, foi feita a adição de um nono banho de imersão, de solvente puro, como artifício para retirar o óleo ainda depositado sobre o material do vaso. Esta miscela foi recolhida em frasco separado, analisada, e os resultados apresentados em seguida à Tabela XIX.

Os teores de óleo das sementes empregados no cálculo da eficiência foram 38,19% para a variedade Anhandy e 31,62% para a variedade Contisol em base seca.

Tabela XIX. Resultado de extração intermitente de óleo de sementes variedade Anhandy laminadas com umidade de 4,2%, em oito vasos, à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, com um tempo de retenção de 30 min do álcool anidro numa proporção de 2:1 de (solvente:matéria-prima).

	Teor em óleo do farelo (% na M.S.)		Eficiência da extração (%)	
	Anhandy	Contisol	Anhandy	Contisol
1º vaso	9,34	5,44	75,54	82,79
2º vaso	12,37	8,26	67,60	73,87
3º vaso	11,76	12,97	69,32	58,99
4º vaso	13,09	11,69	65,72	63,02
5º vaso	14,24	16,00	62,72	49,39
6º vaso	12,87	18,19	66,30	42,46
7º vaso	18,75	22,20	50,91	29,78
8º vaso	26,78	23,15	29,87	26,79

O valor de embebição médio foi de 1,93.

A primeira miscela obtida de 6º vaso apresentou um teor de 10,06% em óleo enquanto que a última (8ª) miscela do 1º vaso, 1,13%.

Aplicada em todos os vasos, exceto o primeiro, uma nona imersão, com solvente puro, como imersão de lavagem e drenagem do óleo ainda retido pelo farelo, observou-se, que houve um aumento gradativo do teor em óleo nas miscelas recuperadas, indicando um crescente teor de óleo residual nos farelos.

9ª miscela do 2º vaso	2,49% óleo
9ª miscela do 3º vaso	3,58% óleo
9ª miscela do 4º vaso	3,16% óleo
9ª miscela do 5º vaso	3,87% óleo
9ª miscela do 6º vaso	5,12% óleo
9ª miscela do 7º vaso	6,58% óleo

Porque ainda havia óleo nas miscelas obtidas após o nono banho da extração (Tabela XIX) decidiu-se por aumentar a proporção solvente:matéria-prima de 2:1 para 3:1, como utilizaram TAYLOR *et alii* (1937) para misturas de óleos com álcool absoluto. Entretanto isto não resultou em maior eficiência de extração, conforme se pode concluir a partir dos dados apresentados na Tabela XX.

Tabela XX. Resultados de extração intermitente de óleo de se mentes laminadas da variedade Anhandy com umidade de 3,05% em 8 vasos à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ a uma proporção de 3:1 (solvente:matéria-prima) com álcool anidro com tempo de retenção de 30 minutos.

	Teor em óleo dos farelos (% na M.S.) Anhandy	Eficiência de extração (%) Anhandy
1º vaso	11,02	71,14
2º vaso	14,70	61,52
3º vaso	12,91	66,21
4º vaso	18,50	51,55
5º vaso	19,49	48,96
6º vaso	20,65	45,93
7º vaso	19,21	49,70
8º vaso	21,55	43,56

Tabela XXI. Resultados de extração intermitente de óleo de sementes laminadas da variedade Anhandy com umidade de 4,3% em 8 vasos à temperatura de $58^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ a uma proporção de 2:1 (solvente:matéria-prima) com hexano, com tempo de retenção de 30 minutos.

	Teor em óleo dos farelos (% na M.S.)		Eficiência de extração (%)	
	Anhandy	Contisol	Anhandy	Contisol
1º vaso	11,74	5,93	69,26	81,25
2º vaso	13,10	6,75	65,71	78,65
3º vaso	14,34	5,98	62,46	81,08
4º vaso	15,31	7,75	59,92	75,50
5º vaso	15,42	7,94	59,63	74,88
6º vaso	17,25	10,19	54,82	67,77
7º vaso	16,01	13,21	58,08	58,23
8º vaso	23,16	13,97	39,36	55,82

4.6. Avaliação da qualidade e composição do óleo de girassol.

Os óleos obtidos pelos diferentes processos de extração, a frio, por prensagem, e a quente, por extração com solventes (álcoois e hexano) foram analisados quanto à sua composição em ácidos graxos e quanto à sua qualidade através dos índices de acidez, saponificação, de iodo e matéria insaponificável. Os resultados são apresentados nas Tabelas XXII, XXIII e XXIV.

4.6.1. Análise de agrupamento para a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos da variedade Contisol (Tabela XXII).

O resultado da análise de agrupamento para composição em ácidos graxos da variedade Contisol, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Legenda:

Óleos extraídos com:

OTU 1 = álcool a 90°GL

OTU 2 = álcool a 93°GL

OTU 3 = álcool a 96°GL

OTU 4 = álcool a 99°GL

OTU 5 = hexano

Tabela XXII. Composição em ácidos graxos (%) de óleos obtidos por extração de torta de sementes laminadas de girassol variedade Contisol, com álcool em quatro concentrações etanólicas diferentes a uma proporção 1:2 de matéria-prima e solvente a uma temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, tempo de retenção do solvente de 45 min, num total de 9,10 horas de extração.

Óleo extraído com	Ácidos graxos (%)					
	C _{14:0} Ac. mirístico	C _{16:0} Ac. palmítico	C _{16:1} Ac. palmítico	C _{18:0} Ac. esteárico	C _{18:1} Ac. oleico	C _{18:2} Ac. linoleico
Álcool a 90°GL	0,12	8,60	0,61	2,90	27,12	60,65
Álcool a 90°GL	0,08	7,93	0,26	2,56	26,00	63,21
Álcool a 93°GL	0,07	7,12	0,48	2,37	25,41	64,55
Álcool a 93°GL	0,15	7,28	0,62	3,49	27,33	62,58
Álcool a 96°GL	0,19	7,31	0,57	2,65	26,31	62,97
Álcool a 96°GL	0,08	7,10	0,40	1,49	26,44	64,57
Álcool a 99°GL	traços	6,90	0,47	2,64	26,83	63,15
Álcool a 99°GL	traços	7,84	0,67	3,29	26,51	61,71
Hexano	traços	6,87	traços	3,38	24,76	64,94
Hexano	0,04	6,82	0,03	3,50	25,29	64,30

Ao nível de semelhança adotado, de 0.666, a composição dos óleos obtidos das extrações com os álcoois etílicos não diferiu, entre si e formou um só agrupamento, diferenciando-se da composição do óleo obtido com o hexano. A um nível mais rigoroso de semelhança, 0.833, apenas os óleos obtidos com os álcoois a 93^oGL e a 96^oGL apresentaram-se semelhantes e formando um agrupamento.

4.6.2. Análise de agrupamento para a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos da variedade Anhandy (Tabela XXIII).

O resultado da análise de agrupamento para a composição em ácidos graxos da variedade Anhandy, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Tabela XXIII. Composição em ácidos graxos (%) de óleos obtidos por extração de torta de sementes laminadas de girassol variedade Anhandy, com álcool em quatro concentrações etanólicas diferentes a uma proporção 1:2 de matéria-prima e solvente a uma temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, tempo de retenção do solvente 45 min, num total de 9,10 horas de extração.

Óleo	Ácidos graxos (%)						
	C _{14:0} Ác. mi- rístico	C _{16:0} Ác. pal- mítico	C _{16:1} Ác. pal- mitoleico	C _{18:0} Ác. es- teárico	C _{18:1} Ác. olei- co	C _{18:2} Ác. li- noleico	C _{18:3} Ác. líno- lênico
Alcool a 900GL	traços	7,13	traços	3,59	40,06	49,16	traços
Alcool a 900GL	traços	6,40	traços	3,64	36,99	52,33	traços
Alcool a 930GL	0,06	7,27	0,10	2,70	38,99	50,65	0,20
Alcool a 930GL	0,04	7,13	0,15	3,43	38,86	50,12	0,26
Alcool a 960GL	0,05	7,13	0,09	2,52	38,55	51,22	0,44
Alcool a 960GL	0,05	7,24	0,07	3,60	42,21	46,61	0,22
Alcool a 990GL	0,05	6,77	0,12	3,48	39,72	48,54	0,31
Alcool a 990GL	0,06	7,10	0,06	3,77	40,38	48,42	0,20
Hexano	0,05	6,49	0,10	4,24	38,16	50,60	0,35
Hexano	0,05	6,35	0,13	3,98	38,30	50,92	0,27

Legenda:

Óleos extraídos com:

OTU 1 = álcool a 90°GL

OTU 2 = álcool a 93°GL

OTU 3 = álcool a 96°GL

OTU 4 = álcool a 99°GL

OTU 5 = hexano

Ao nível de semelhança de 0.714 a composição dos óleos obtidos das extrações com os álcoois etílicos a 96°GL e 99°GL formaram um agrupamento, não diferindo entre si, enquanto que os óleos obtidos com as duas outras concentrações etanólicas 90°GL e 93°GL e com o hexano, não apresentaram semelhança alguma entre si e com o agrupamento formado, a não ser em um nível de semelhança mais baixo, a 0.571, menos recomendado para análise, onde nenhum diferiu do outro.

Tabela XXIV. Avaliação da qualidade do óleo das variedades Anhandy e Contisol obtidos através de prensagem a frio, extração intermitente e sequencial a quente com álcool etílico anidro e com hexano. Resultados: média de duas repetições.

Índices	Var. ANHANDY			Var. CONTISOL		
	Prensado	Álcool	Hexano	Prensado	Álcool	Hexano
Ind. Acidez mgKOH/1g	3,19	1,21	5,63	1,81	0,845	2,75
Ind. Sapon. mgKOH/1g	94,9	92,55	94,8	94,84	95,40	93,50
Ind. Iodo gKOH/1000g	120,17	118,25	117,11	129,11	128,59	128,03
Mat. Insapon. (%)	0,763	1,038	0,800	0,925	1,658	1,090

4.7. Avaliação da composição do farelo de girassol.

Os farelos resultantes das extrações com solventes foram analisados quanto à sua composição aminoacídica e centesimal. Os resultados são apresentados nas Tabelas XXV, XXVI, XXVII e XXVIII.

Os teores em aminoácidos se comparam com os da literatura (EARLE *et alii*, 1968 e CANELLA *et alii*, 1976). O farelo obtido com hexano também foi analisado, mas por defeito do analisador, os resultados foram considerados.

dos inadequados, motivo porque não foram inseridos na tese.

Quanto à composição centesimal, os resultados podem ser encontrados na Tabelas XXVII para a variedade Contisol e na Tabela XXVIII para a variedade Anhandy.

4.7.1. Análise de agrupamento para a composição aminoacídica dos farelos obtidos da variedade Contisol (Tabela XXV).

O resultado da análise de agrupamento para a composição aminoacídica da variedade Contisol, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Nível de Semelhança:

Legenda:

OTU 1 = Semente integral Var. Contisol

OTU 2 = Farelo de álcool a 90°GL

OTU 3 = Farelo de álcool a 93°GL

OTU 4 = Farelo de álcool a 96°GL

OTU 5 = Farelo de álcool a 99°GL

O fenograma evidencia a existência de um único grupo, sendo farelos e semente semelhantes quanto a sua composição em aminoácidos.

Tabela XXV. Composição em aminoácidos (g/16gN) dos farelos e sementes de girassol variedade Contisol obtidos de extração com álcool em quatro concentrações etanólicas diferentes, numa proporção 1:2 de matéria-prima e solvente, à temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, com tempo de retenção do solvente de 45 min, num total de 9,10 horas de extração.

Aminoácido	Semente integral var. Contisol	Farelo de álcool a 90° GL	Farelo de álcool a 93° GL	Farelo de álcool a 96° GL	Farelo de álcool a 99° GL
Lisina	2,51	3,43	2,79	2,48	3,25
Histidina	2,03	2,45	1,95	2,00	2,47
Arginina	7,42	8,95	8,02	7,11	9,53
Ác. aspártico	9,02	10,47	10,63	9,51	9,73
Treonina	3,00	3,43	3,72	3,20	3,13
Serina	3,52	3,70	4,43	3,72	3,13
Ác. glutâmico	18,68	19,91	22,81	21,22	19,91
Prolina	4,00	4,54	4,39	4,08	4,26
Cistina	0,91	0,85	0,89	0,52	0,69
Glicina	4,96	5,84	5,76	5,08	6,28
Alanina	4,70	6,15	5,27	4,31	6,17
Valina	4,75	6,10	5,23	4,59	6,25
Metionina	0,91	0,71	0,75	0,72	0,53
Isoleucina	3,74	4,63	4,12	3,52	4,99
Leucina	5,39	6,41	6,16	5,43	6,98
Tirosina	1,55	1,69	1,77	1,32	1,87
Fenilalanina	3,90	4,63	4,52	3,76	5,23

4.7.2. Análise de agrupamento para a composição aminoacídica dos farelos obtidos da variedade Anhandy (Tabela XXVI).

O resultado da análise de agrupamento para a composição aminoacídica da variedade Anhandy, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Legenda:

OTU 1 = Semente integral Var. Anhandy

OTU 2 = Farelo de álcool a 90°GL

OTU 3 = Farelo de álcool a 93°GL

OTU 4 = Farelo de álcool a 96°GL

OTU 5 = Farelo de álcool a 99°GL

O fenograma acima evidencia a existência de um único grupo, não diferindo os farelos e semente quanto à composição em aminoácidos.

Tabela XXVI. Composição em aminoácidos (g/16gN) dos farelos se-
cos torta de girassol variedade Anhandy obtidos
de extração com álcool em quatro concentrações eta-
nólicas diferentes, numa proporção 1:2 de matéria-
prima e solvente, a temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, com
tempo de retenção do solvente de 45 min, num total
de 9,10 horas de extração.

Aminoácido	Semente integral var. Anhandy	Farelo de álcool a 90°GL	Farelo de álcool a 93°GL	Farelo de álcool a 96°GL	Farelo de álcool a 99°GL
Lisina	2,62	3,86	2,97	3,94	2,26
Histidina	2,21	2,57	2,06	2,63	1,93
Arginina	7,50	8,92	7,49	8,66	7,05
Ác. aspártico	8,37	11,68	10,42	10,61	9,96
Treonina	2,85	4,05	4,02	3,81	3,76
Serina	2,79	4,18	4,66	3,99	4,23
Ác. glutâmico	17,43	23,50	20,51	18,99	18,66
Prolina	3,84	4,92	4,48	4,44	4,13
Cistina	0,64	1,33	1,05	1,27	0,47
Glicina	5,40	6,94	6,12	6,35	5,92
Alanina	4,94	5,84	5,44	6,21	5,54
Valina	5,35	6,48	5,34	6,07	5,31
Metionina	1,10	1,00	0,91	0,86	0,80
Isoleucina	4,01	4,97	4,11	4,67	4,09
Leucina	5,70	7,40	6,53	6,84	6,25
Tirosina	1,39	1,98	1,96	1,95	1,79
Fenilalanina	3,95	4,97	4,34	4,85	4,28

4.7.3. Análise de agrupamento para a composição centesimal dos farelos obtidos da variedade Contisol (Tabela XXVII).

O resultado da análise de agrupamento para a composição centesimal da variedade Contisol, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Legenda:

OTU 1 = Farelo de álcool a 90°GL

OTU 2 = Farelo de álcool a 93°GL

OTU 3 = Farelo de álcool a 96°GL

OTU 4 = Farelo de álcool a 99°GL

OTU 5 = Farelo de hexano

OTU 6 = Semente integral da Var. Contisol

O fenograma evidencia a existência de dois grupos distintos, sendo o primeiro formado pelos OTU's 1 e 6 e o segundo formado pelos OTU's 2,3,4 e 5, ao nível de semelhança adotado como sendo 0.749.

Tabela XXVII. Composição centesimal da semente variedade Contisol e farelos obtidos com os solventes.

Constituintes	Álcool a 90ºGL		Álcool a 93ºGL		Álcool a 96ºGL	
Proteínas	29,99	31,80	32,97	36,92	36,17	34,97
Carboidratos	54,05	51,92	57,11	47,64	57,22	58,90
Lipídeos	12,06	12,01	5,50	6,13	1,72	1,43
Cinzas	3,90	4,27	4,42	4,59	4,89	4,70

Constituintes	Álcool a 99ºGL		Hexano		Semente Integral	
Proteínas	37,01	35,54	27,57	27,22	20,90	21,43
Carboidratos	57,50	58,65	64,26	63,69	44,49	44,14
Lipídeos	0,34	0,46	3,97	5,05	31,51	31,37
Cinzas	5,15	5,35	4,20	4,04	3,10	3,06

4.7.4. Análise de agrupamento para a composição centesimal dos farelos obtidos da variedade Anhandy (Tabela XXVIII).

O resultado da análise de agrupamento para a composição centesimal da variedade Anhandy, ao nível fenético = 0.001, é evidenciado através do fenograma a seguir:

Nível de Semelhança:

Legenda:

OTU 1 = Farelo de álcool a 90°GL

OTU 2 = Farelo de álcool a 93°GL

OTU 3 = Farelo de álcool a 96°GL

OTU 4 = Farelo de álcool a 99°GL

OTU 5 = Farelo do hexano

OTU 6 = Semente integral Var. Anhandy

O fenograma demonstra a existência de dois grupos distintos, sendo o primeiro formado pelos OTU's 2, 3, 4 e 5 e o segundo pelos OTU's 1 e 6.

Tabela XXVIII. Composição centesimal da semente de girassol variedade Anhandy e farelos obtidos com os solventes.

Constituintes	Alcool a 90ºGL		Alcool a 93ºGL		Alcool a 96ºGL	
Proteínas	29,81	30,33	32,56	32,55	34,22	34,88
Carboidratos	52,68	52,36	55,13	56,20	57,52	56,98
Lipídeos	11,73	11,72	6,51	5,05	1,77	2,07
Cinzas	5,78	5,59	5,80	6,20	6,49	6,07

Constituintes	Alcool a 99ºGL		Hexano		Semente Integral	
Proteínas	35,73	35,29	29,25	30,08	18,79	18,56
Carboidratos	56,68	56,58	63,37	62,56	39,75	39,68
Lipídeos	0,81	0,92	0,95	0,93	37,72	38,24
Cinzas	6,78	7,21	6,43	6,42	3,74	3,52

4.8. Avaliação do teor de ácido clorogênico nas sementes e nos farelos de girassol.

Conforme previa a literatura (ROSSI, PERI e RIVA, 1980 e SMITH e JOHNSEN, 1948), o emprego do etanol hidratado no tratamento de sementes de girassol causou uma diminuição no teor de ácido clorogênico destas. Os resultados da Tabela XXIX confirmam que a presença de água em teores crescentes no solvente favorece a extração do ácido clorogênico do farelo.

Tabela XXIX. Teor de ácido clorogênico (%) em sementes e farelos de girassol (média de duas repetições).

Material	Var. Anhandy	Var. Contisol
Semente integral	1,74	2,53
Casca	0,59	0,09
Amêndoa	4,25	9,91
Farelo-Hexano	2,06	2,47
Farelo-Álcool a 99ºGL	1,39	2,50
Farelo-Álcool a 96ºGL	0,35	1,41
Farelo-Álcool a 93ºGL	0,13	0,45
Farelo-Álcool a 90ºGL	< 0,05	0,09

Os dados confirmam as observações de BRUMMETT e BURNS (1972) de que as cascas apresentam teores percentuais de ácido clorogênico menores do que as amêndoas.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas condições de trabalho desta tese permitiram concluir que:

- 1- Dentre os solventes testados, álcoois etílicos a 90°GL, 93°GL, 96°GL e 99°GL, este último foi o único que apresentou capacidade de extração comparável à do hexano em extractores que trabalham à pressão atmosférica.
- 2- Comprovadamente, o bom preparo do grão é essencial para um processo de extração eficiente. A redução do teor de umidade para valores inferiores a 5% e a laminação são operações que devem anteceder à extração de óleo de girassol com álcool etílico como solvente. A adoção destas etapas associadas à

- extração com sementes, ao invés de torta, propiciou a obtenção de mistelas com concentração de óleo suficiente para permitir a separação destas em duas fases através do resfriamento à temperatura ambiente.
- 3- A melhor temperatura de trabalho na extração de óleo de girassol com álcool etílico se situou ao redor do ponto de ebulição.
  - 4- A proporção de solvente para matéria-prima que melhores resultados forneceu, dentro das condições de trabalho e em escala de laboratório, foi de duas partes do primeiro e uma do último. O tempo de retenção do solvente mais apropriado foi de 30 minutos em cada imersão.
  - 5- O álcool etílico não pareceu afetar a composição aminoácídica dos farelos em relação à composição da semente.
  - 6- Pela análise de agrupamento, os óleos de sementes de uma mesma variedade obtidos com as diferentes concentrações etanólicas, praticamente, não diferiram entre si quanto à composição em ácidos graxos e, muito pouco, em relação ao extraído com o hexano.
  - 7- As sementes das variedades Anhandy e Contisol diferiram entre si quanto ao teor de óleo e a sua composição em ácidos graxos, particularmente nos teores de ácido oléico e linoléico, sendo que o óleo da semente da variedade Anhandy ainda apresentou teores reduzidos de ácido linolênico.

- 8- Os óleos de sementes de uma mesma variedade extraídos por prensagem, com álcool anidro e com hexano não diferiram entre si quanto aos índices de saponificação e iodo, porém o teor de material insaponificável foi mais elevado nos de extração com álcool. Entre variedades, os valores dos índices de iodo e de material insaponificável foram superiores para o óleo de sementes da variedade Contisol.
- 9- O álcool etílico em concentrações etanólicas decrescentes contribuiu para reduzir o teor de ácido clorogênico original das sementes. A semente de girassol da variedade Contisol apresentou teores superiores aos da variedade Anhandy.
- 10- Com base na análise de ácido clorogênico das cascas e amêndoas, o descorticamento das sementes não influirá no teor final de ácido clorogênico dos farelos.
- 11- Comparando os resultados obtidos com o etanol nas diferentes concentrações, pode-se admitir que o álcool etílico, do ponto de vista técnico, pode ser usado como solvente substituto do hexano, dentro das características próprias de operação.

LITERATURA CITADA

ALMEIDA, J.R. de, 1950. Elaiotecnica. Piracicaba, Tipografia do Jornal de Piracicaba. 453 p.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 1950. Official and Tentative Methods. 2ed. Champaign, AOCS.

ARNOLD, L.K.; R.B.R. CHOUDHURY e A. GUZMAN, 1963. Solubilities of Five Triglycerides in Aqueous Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 40: 33-34.

ARNOLD, L.K. e D.J. PATEL, 1953. Effect of Moisture on the Rate of Solvent Extraction of Soybeans and Cottonseed Meats. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 30: 216-218.

- ARNOLD, L.K. e R.S. P'POOL, 1953. Effects of Certain Operating Variables on the Continuous Solvent Extraction of Vegetable Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 30: 611-613.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTS, 1970. Official Methods of Analysis. 11ed. Washington, AOAC, p. 16.
- BAKER, E.C.; G.C. MUSTAKAS e K.A. WARNER, 1979. Extraction of Defatted Soybean Flours and Flakes with Aqueous Alcohols: Evaluation of Flavor and Selected Properties. J.Agric.Food Chem. Washington, 27: 969-973.
- BAU, H.M. e G. DEBRY, 1980. Colourless Sunflower Protein Products : Chemical and Nutritional Evaluation of the Presence of Phenolic Compounds. J. Food Technol. Oxford, 15:207-215.
- BAU, H.M.; B. POULLAIN; M.J. BEAUFRAND e G. DEBRY, 1978. Comparison of Cold- Acid- and Salt-Precipitated Soy Proteins. J. Food Sci. Chicago, 43: 106-111.
- BECKEL, A.C.; P.A. BELTER e A.K. SMITH, 1946. Laboratory Study of Continuous Vegetable Oil Extraction. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) Washington, 18: 56-58.
- BECKEL, A.C.; P.A. BELTER e A.K. SMITH, 1948a. Solvent Effects on the Products of Soybean Oil Extraction. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 25: 7-9.

- BECKEL, A.C.; P.A. BELTER e A.K. SMITH, 1948b. The Nondistillation Alcohol Extraction Process for Soybean Oil. J. Am. Chem. Soc. Champaign, 25: 10-11.
- BECKEL, A.C. e A.K. SMITH, 1944. Alcohol Extration Improves Soya Flour Flavor and Color. Food Industries. New York, 16: 616, 664.
- BENVENUTI, A. e G.P. VANNOZZI, 1981. Caratteristiche Botaniche e Biologiche, Esigenze, Tecnica Colturale e Miglioramento Genetico del Girasole. In: Il Girasole-Una Fonte di Proteine Alimentari. Milano, Consiglio Nazionale delle Ricerche, p. 7-24.
- BERNARDINI, E., 1982-83. Oilseeds, Oils and Fats - Raw Materials. v. 1. Roma, B.E. Oil, p. 109-120.
- BHATTY, R.S. e A.J. FINLAYSON, 1973. Extraction of Nonprotein Nitrogen from Oilseed Meals with Different Solvents. Cereal Chem. St. Paul, 50: 329-336.
- BITTONI, A.; G. SODINI; E. EMMI e F. CARDINALI, 1977. Metodo Colorimetrico per la Determinazione Rapida dei Cromogeni Fenolici Contenuti in Farine Concentrati ed Isolati Proteici di Girasole. Riv. Ital. Sostanze Grasse. Milano, 54: 421-424.
- BRUMMETT, B.J. e E.E. BURNS, 1972. Pigment and Chromogen Characteristics of Sunflower Seed. J. Food Sci. Chicago, 37: 1-3.

- BURNS, E.E.; L.J. TALLEY e B.J. BRUMMETT, 1972. Sunflower Utilization in Human Foods. Cereal Sci. Today. St. Paul, 17: 287-289, 298.
- CANCALON, P., 1971. Chemical Composition of Sunflower Seed Hulls. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 48: 629-632.
- CANELLA, M.; G. GASTRIOTTA; V. MIGNINI e G. SODINI, 1976. Composition and Biological Value of the Kernels of Italian Sunflower Cultivars. Riv. Ital. Sostanze Grasse. Milano, 53: 156-160.
- CATER, C.M.; S. GHEYASUDDIN e K.F. MATTIL, 1972. The Effect of Chlorogenic Quinic and Caffeic Acids on the Solubility and Color of Protein Isolates Especially from Sunflower Seed. Cereal Chem. St. Paul, 49: 508-514.
- CIOLA, R., 1973. Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa. São Paulo, Ed. USP, p. 158-163, 192-193.
- CONTIBRASIL, 1981. Girassol - Manual do Produtor. Cravinhos, Sementes Contibrasil Ltda., 30 p.
- CUMMINS, D.G.; J.E. MARION; J.P. CRAIGMILES e R.E. BURNS, 1967. Oil Content, Fatty Acid Composition and Other Agronomic Characteristics of Sunflower Introductions. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 44: 581-582.

- DESPIAU, C., 1978. Les Solvants d'Extraction: 2- Aspects Technologique et Économique. Incidences sur le Choix du Solvant. Rev. Fr. Corps Gras. Paris, 25: 9-12.
- DILLARD, C.R. e D.E. GOLDBERG, 1971. Chemistry - Reactions, Structure and Properties. New York, The Macmillan Co., p. 64-70.
- EARLE, F.R.; C.H. VANETTEN; T.F. CLARK e I.A. WOLF, 1968. Compositional Data on Sunflower Seed. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 45: 876-879.
- EMBRAPA, 1982. Programa Nacional de Pesquisa de Energia. Brasília, Departamento de Informação e Documentação, p. 65-72.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 1971. Evaluation of Food Additives. 14th. Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. FAO Nutrition Meetings Report Series nº 48. Rome, FAO/WHO. 36 p.
- GALOPPINI, C. e R. FIORENTINI, 1981. Composizione del Seme di Girasole con Particolare Riferimento ai Componenti Proteici. In: Il Girasole - Una Fonte di Proteine Alimentari. Milano, Consiglio Nazionale delle Ricerche, p. 37-50.
- GOMES, F. P., 1982. Curso de Estatística Experimental. 10ª ed. Piracicaba, Nobel. 430 p.
- GRACIAN, J. e G. ARÉVALO, 1981. Composition of Waxes in Sunflower Oil. Grasas y Aceites. Sevilla, 32: 1-5.

- GUILLAUMIN, R. e N. DROUHIN, 1966. Composition des Cires de l'Huile de Tournesol. Rev. Fr. Corps Gras.Paris, 13:21-28.
- HANSON, K.R. e M. ZUCKER, 1963. The Byosynthesis of Chlorogenic Acid and Related Conjugates of the Hydroxycinnamic Acids. J. Biol. Chem. Baltimore, 238: 1105-1115.
- HARTMAN, L. e R.C.A. LAGO, 1973. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. Lab. Pract. London, 22: 475-476, 494.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. 2ª ed. São Paulo, IAL., 371 p.
- JOHNSON, L.A. e E.W. LUSAS, 1983. Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 60: 229-242.
- KARNOFSKY, G., 1981. Ethanol and Isopropanol as Solvent for Full-Fat Cottonseed Extraction. Oil Mill Gazet. Houston, 86: 34-36.
- KLEIMAN, R.; F.R. EARLE e I.A. WOLFF, 1969. Wax Esters from Sunflower Oil Tank Settlings. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 46: 505.
- MAGNE, F.C. e E.L. SKAU, 1953. Phase Equilibrium Data Pertaining to the Extraction of Cottonseed Oil with Ethanol and 2-Propanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 30: 288-291.

- MARSDEN, C. ed., 1954. Solvents and Allied Substances Manual. London, Cleaver-Hume Press Ltd. 429 p.
- MARTINENGHI, G.B., 1963. Tecnologia Chimica Industriale degli Oli, Grassi e Derivati. 3 ed. Milano, Ed. Ulrico Hoepli, p. 179-212.
- MIKOLAJCZAK, K.L.; R.M. FREIDINGER; C.R. SMITH JR. e I.A. WOLFF, 1968. Oxygenated Fatty Acids of Oil from Sunflower Seeds after Prolonged Storage. Lipids. Champaign, 3: 489-494.
- MIKOLAJCZAK, K.L.; C.R. SMITH JR. e I.A. WOLFF, 1970a. Stability of Crude Sunflower Oils to Autoxidation and to Seed Aging. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 47: 24-25.
- MIKOLAJCZAK, K.L.; C.R. SMITH JR. e I.A. WOLFF, 1970b. Phenolic and Sugar Components of Armavirec Variety Sunflower (*Helianthus annuus*) Seed Meal. J. Agric. Food Chem. Washington, 18: 27-32.
- MILIĆ, B.; S. STOJANOVIĆ; N. VUCUREVIĆ e M. TURČIĆ, 1968. Chlorogenic and Quinic Acids in Sunflower Meal. J. Sci. Food Agric. London, 19: 108-113.
- MILLIGAN, E.D., 1976. Survey of Current Solvent Extraction Equipment. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 53: 286-290.

- MORRIS, L.J.; R.T. HOLMAN e K. FONTELL, 1960. Vicinally Unsaturated Hydroxy Acids in Seed Oils. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 37: 323-327.
- NAGAO, A. e M. YAMAZAKI, 1983. Lipid of Sunflower Seed Produced in Japan. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 60: 1654-1658.
- OKATOMO, S., 1937. Studies on the alcoholic extraction of soya bean oil. Contemporary Manchuria. Dairen, 1: 83-101.
- OSTRIC-MATIJASEVIC, B. e J. TURKULOV, 1973. Dosage des Cires, dans les Graines, Coques, et Huile de Tournesol. Rev. Fr. Corps Gras. Paris, 20: 5-10.
- PERI, C. e M. ROSSI, 1980. Produzione di Farine Proteiche da Girasole. I. Tecnologia di Preparazione e Qualità delle Proteine. Riv. Ital. Sostanze Grasse. Milano, 57: 465-469.
- POMENTA, J.V. e E.E. BURNS, 1971. Factors Affecting Chlorogenic, Quinic and Caffeic Acid Levels in Sunflower Kernels. J. Food Sci. Chicago, 36: 490-492.
- PUTT, E.D.; B.M. CRAIG e R.B. CARSON, 1969. Variation in Composition of Sunflower Oil from Composite Samples and Single Seeds of Varieties and Inbred Lines. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 46: 126-129.

- RAHMA, E.H. e M.S.N. RAO, 1981. Removal of Polyphenols from Sunflower Meal by Various Solvents: Effects on Functional Properties. J. Food Sci. Chicago, 46: 1521-1526.
- RAO, R.K. e L.K. ARNOLD, 1956a. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. II. Solubilities of Corn, Linseed and Tung Oils in Aqueous Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 33: 82-84.
- RAO, R.K. e L.K. ARNOLD, 1956b. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. III. Solubilities of Babassu, Coconut, Olive, Palm, Rapeseed, and Sunflower Seed Oils in Aqueous Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 33: 389-391.
- RAO, R.K. e L.K. ARNOLD, 1958. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. V. Pilot Plant Extraction of Cottonseed by Aqueous Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 35: 277-281.
- RAO, R.K.; M.G. KRISHNA; S.H. ZAHEER e L.K. ARNOLD, 1955. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. I. Solubilities of Cottonseed, Peanut, Sesame and Soybean Oils in Aqueous Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 32: 420-423.
- RAYNER, E.T.; F.G.E. DOLLEAR e L.P. CODIFER, 1970. Extraction of Aflatoxins from Cottonseed and Peanut Meals with Ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 47: 26.

- RITTNER, H., 1979. O Álcool na Extração do Óleo Vegetal. Química e Derivados. São Paulo, 14: 30-49.
- ROBERTSON, J.A., 1972. Sunflowers: America's Neglected Crop. J. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, 49: 239-244.
- ROBERTSON, J.A., 1975. Use of Sunflower Seed in Food Products. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Cleveland, 6: 201-240.
- ROBERTSON, J.A.; J.K. THOMAS e D. BURDICK, 1971. Chemical Composition of the Seed of Sunflower Hybrids and Open Pollinated Varieties. J. Food Sci. Chicago, 36: 873-876.
- ROSSI, M.; C. PERI e M. RIVA, 1980. Produzione di Farine Proteiche da Girasole. II. Estrazione Combinata dell'Oleo e dell'Acido Clorogenico. Riv. Ital. Sostanze Grasse. Milano, 57: 509-512.
- SABIR, M.A.; F.W. SOSULSKI e A.J. FINLAYSON, 1974. Chlorogenic Acid-Protein Interactions in Sunflower. J. Agric. Food Chem. Washington, 22: 575-578.
- SABIR, M.A.; F.W. SOSULSKI e J.A. KERNAN, 1974. Phenolic Constituents in Sunflower Flour. J. Agric. Food Chem. Washington, 22: 572-574.
- SCOTT, J., 1980. An Analysis of Sunflower Processing Techniques. Oil Mill Gazet. Houston, 85: 13-15.

- SMITH, F.H., 1958. Spectrophotometric Determination of Total Gossypol in Cottonseed Meal and Cottonseed Meats. J. Am. Chem. Soc. Champaign, 35: 261-265.
- SMITH, A.K. e V.L. JOHNSON, 1948. Sunflower Seed Protein. Cereal Chem. St. Paul, 25: 399-406.
- SOKAL, R.R., 1961. Distance as a measure of taxonomic similarity. Syst. Zool. Washington, 10: 70-79.
- SOKAL, R.R., 1966. Numerical taxonomy. Sci. Am. New York, 215: 106-116.
- SOKAL, R.R. e SNEATH, P.H.A., 1963. Principles of Numerical Taxonomy. San Francisco, W.H. Freeman, 450 p.
- SOSULSKI, F.W.; C.W. McCLEARY e F.S. SOLIMAN, 1972. Difusion Extraction of Chlorogenic Acid from Sunflower Kernels. J. Food Sci. Chicago, 37: 253-256.
- SPACKMAN, D.H.; W.H. STEIN e S. MOORE, 1958. Automatic Recording Apparatus for Use in the Chromatography of Amino Acids. Anal. Chem. Washington, 30: 1190-1206.
- SWERN, D., 1974. Composition and Characteristics of Individual Fats and Oils. In: SWERN, D., ed. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 3ed. New York, Interscience Publishers, p. 205-208.

TAYLOR, T.I.; L. LARSON e W. JOHNSON, 1936. Miscibility of
Alcohol and Oils. Ind. Eng. Chem. Washington, 28:616-618.