UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARIA CAROLINA CAPELLINI

Viabilidade Técnica do Emprego de Solventes Alcoólicos na Extração de Óleos Vegetais: Caracterização Físico-Química do Óleo, Funcionalidades da Fração Proteica e Recuperação do Solvente

Pirassununga

2017

MARIA CAROLINA CAPELLINI

Viabilidade Técnica do Emprego de Solventes Alcoólicos na Extração de Óleos Vegetais: Caracterização Físico-Química do Óleo, Funcionalidades da Fração Proteica e Recuperação do Solvente

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Pirassununga

2017

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CC238v Capellini, Maria Carolina
Viabilidade Técnica do Emprego de Solventes
Alcoólicos na Extração de Óleos Vegetais:
Caracterização Físico-Química do Óleo, Funcionalidades
da Fração / Maria Carolina Capellini ; orientadora
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues. --
Pirassununga, 2017.
251 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia
e Engenharia de Alimentos, Universidade de São
Paulo.

1. Etanol. 2. Isopropanol. 3. Gergelim. 4.
Farelo de arroz. 5. Extração sólido-líquido. I.
Rodrigues, Christianne Elisabete da Costa, orient.
II. Título.

“O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquentada e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem.”

João Guimarães Rosa

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, Ary, Maria e Maria
Eduarda, e ao meu melhor amigo e companheiro, Bruno.
À eles todo o meu amor e eterna gratidão!

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus pela vida, pela minha família e amigos, pela proteção diária e pela força para superar qualquer tipo de obstáculo.

Agradeço aos meus pais, Ary e Maria, minha irmã, Maria Eduarda, minhas avós, Tereza e Marina, meus avôs, Antônio (*in memorian*) e Benedito (*in memorian*), tios, tias, primo e primas, por todo amor e apoio incondicionais.

Agradeço ao Bruno por sempre ser o meu porto seguro, pelo apoio e companheirismo em todas as situações e pela paciência em lidar com meus muitos momentos de ansiedade durante esses anos de Doutorado.

Agradeço à minha orientadora Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pela confiança depositada em mim e em meu trabalho, pela paciência, pela oportunidade de aprendizado, pelo carinho e amizade nestes 8 anos de parceria. Chris, o seu amor, cuidado e dedicação me contagiam mesmo nos momentos mais difíceis, fazendo com que toda essa caminhada valha a pena.

Agradeço à Keila pelas palavras de carinho, pelo cuidado comigo, pela amizade e parceria em todos os momentos.

Agradeço aos amigos Daniel, Cristina e Diane pelo apoio nos momentos mais difíceis de toda esta jornada, pelas risadas, pela companhia (mesmo que de longe), pelos conselhos e por todo amor que recebo de vocês.

Agradeço aos amigos de Americana, Piracicaba, Pirassununga, aos que estão em tantos outros lugares mas que contribuíram de maneira fundamental com amor, alegria, apoio nos momentos difíceis, paciência...sem a contribuição de cada um de vocês este caminho teria sido muito mais árduo.

A todos os amigos do Laboratório de Engenharia de Separações pelo carinho, parceria e ensinamentos diários.

Aos alunos de Iniciação Científica, que passaram ou ainda permanecem no Laboratório de Engenharia de Separações, Vanessa, Larissa, Cristiane, Helder, Bruno, Ingrid, Camila e Juliana pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos, especialistas e professores responsáveis do Laboratório Multiusuário de Análises de Alimentos, Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Laboratório de Produtos Funcionais e Laboratório de Processos de Engenharia de Alimentos, todos da FZEA/USP, por toda ajuda com análises e experimentos.

Agradeço à toda comunidade da FZEA/USP, professores, funcionários e alunos que, de alguma forma, auxiliaram na realização deste trabalho.

Aos alunos e profissionais do Laboratório ExTrAE, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, por disponibilizarem parte de seu tempo auxiliando-me nas análises.

Agradeço aos professores Gustavo César Dacanal, Cynthia Ditchfield, Rosemary Aparecida de Carvalho e Mônica Roberta Mazalli Medina por todos os ensinamentos durante minhas participações no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

Agradeço à Pazze Indústria de Alimentos Ltda pela doação de torta de sementes de gergelim e à Irgovel/Nutracea pela doação de massa expandida de farelo de arroz.

Agradeço a participação dos membros componentes da banca examinadora pelas valiosas contribuições.

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de Doutorado (2013/13339-6) e fomento à pesquisa (Auxílio a Pesquisa 2014/09446-4 e Projeto Temático 2014/21252-0).

RESUMO

CAPELLINI, M. C. **Viabilidade Técnica do Emprego de Solventes Alcoólicos na Extração de Óleos Vegetais: Caracterização Físico-Química do Óleo, Funcionalidades da Fração Proteica e Recuperação do Solvente.** 2017, 251 p. Tese de doutorado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

Durante o desenvolvimento da presente Tese de Doutorado buscou-se como objetivo principal o estudo da viabilidade técnica da substituição do solvente utilizado no processo industrial de extração de óleos vegetais, hexana, por álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol, com diferentes graus de hidratação, sendo estes considerados mais seguros frente à alta toxicidade e inflamabilidade da hexana. Ainda, estes solventes alcoólicos podem ser parcialmente recuperados após o processo de extração devido apresentarem miscibilidade parcial com óleo à temperatura ambiente. Buscando-se aumentar o rendimento de extração de óleo e agregar valor ao material desengordurado rico em proteínas, a torta de sementes de gergelim foi submetida ao processo de extração alcoólica utilizando-se etanol ou isopropanol, absoluto ou azeotrópico, nas temperaturas de 50 a 90 °C. Resultados mostraram que a hidratação do solvente alcoólico afetou negativamente a eficiência de extração de óleo, enquanto o aumento da temperatura favoreceu este processo, com valores de rendimento de extração de aproximadamente 98 % sendo atingidos para solventes absolutos a 90 °C, considerando um único estágio de contato. O óleo de torta de sementes de gergelim obtido da extração alcoólica mostrou-se rico em sesamina, contendo aproximadamente 4 g/kg deste composto, independentemente do tipo de solvente e temperatura. Isopropanol absoluto exibiu a melhor capacidade de extração de tocoferóis, permitindo obter óleo de torta de sementes de gergelim com 177 mg/kg deste composto minoritário. Em adição, independentemente da condição de processo empregada, o óleo obtido da extração alcoólica apresentou composição típica de óleo de sementes de gergelim. Em relação à fração proteica, a utilização de temperaturas variando de 50 a 80 °C, para todos os solventes alcoólicos estudados, não afetou a solubilidade proteica e a estabilidade térmica dos sólidos desengordurados. Para o farelo de arroz, os baixos valores de índice de solubilidade obtidos, cerca de 10 %, inviabilizaram a produção de concentrados proteicos e, portanto, o impacto das condições de extração sobre as propriedades funcionais dos materiais desengordurados oriundos da extração alcoólica sequencial de óleo de farelo de arroz, a 60 e 80 °C, foi avaliado. Altos valores de capacidade de absorção de água (4 g/g amostra) e óleo (3 g/g amostra) foram obtidos, denotando a possibilidade da aplicação deste material em produtos de panificação e cárneos, respectivamente. Em adição, observou-se que o processo de extração alcoólica não interferiu na estabilidade das espumas produzidas, porém exerceu influência negativa na estabilidade das emulsões. Ademais, no estudo da recuperação do solvente, etapa subsequente ao processo de extração, dados de equilíbrio de fases determinados para sistemas lipídicos compostos por óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, e solventes alcoólicos, entre 10 e 60 °C, mostraram que a temperatura influenciou fracamente a solubilidade mútua dos componentes do sistema, enquanto a hidratação do solvente causou uma diminuição desta solubilidade, com consequente redução do coeficiente de partição para o óleo e ácidos graxos livres. Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais apresentaram adequada descrição do comportamento dos sistemas lipídicos, com desvios variando de 0,15 a 0,49 %. Em adição, buscando-se associar os resultados obtidos nos experimentos de extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim aos dados de equilíbrio líquido-líquido observou-se que os parâmetros estimados para os sistemas lipídicos contendo etanol e isopropanol conseguiram prever adequadamente os teores de sólidos solúveis contidos nas fases extrato oriundas dos experimentos de extração sólido-líquido nos quais Et0 e IPA12 foram utilizados como solventes. Ainda, os parâmetros de interação binários estimados foram utilizados para determinação da proporção mássica mínima de óleo:solvente no extrato que possibilitaria dessolventização parcial, devido à separação de fases com a redução da temperatura, sendo encontrados valores de 1:5 para Et0, 1:3 para IPA0 e 1:1 para os álcoois mais hidratados, Et6 e IPA12.

Palavras-chave: gergelim, farelo de arroz, etanol, isopropanol, sesamina, índice de solubilidade de nitrogênio, NRTL.

ABSTRACT

CAPELLINI, M. C. **Technical Feasibility of the Use of Alcoholic Solvents in Vegetable Oils Extraction: Physical-Chemical Characterization of Oil, Protein Fraction Functionalities and Solvent Recovery.** 2017, 251 p. Ph.D. Thesis, Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of Sao Paulo, Pirassununga, 2017.

During the development of this Ph.D. Thesis, the main objective was to study the technical feasibility of replacing the solvent used in the industrial process of vegetable oils extraction, hexane, by short chain alcohols, ethanol or isopropanol, with different degrees of hydration, which are considered safer due to the hexane high toxicity and flammability. Also, these alcoholic solvents can be partially recovered after the extraction process due to partial miscibility with oil at room temperature. In order to increase the oil extraction yield and add value to the protein-rich defatted meal, sesame seed cake was submitted to the alcoholic extraction process using ethanol or isopropanol, absolute or azeotropic, at temperatures from 50 to 90 °C. Results showed that the hydration of the alcoholic solvent negatively affected the oil extraction efficiency, while the increase in temperature favored this process, with extraction yield values of approximately 98 % being reached for absolute solvents at 90 °C, considering a single stage of contact. The sesame seed cake oil obtained from alcoholic extraction was rich in sesamin, containing approximately 4 g/kg of this compound, regardless of the alcohol hydration and temperature. Absolute isopropanol exhibited the best tocopherol extraction capacity, enabling to obtain sesame seed cake oil with 177 mg/kg of this minor compound. In addition, regardless of the process condition employed, the oil obtained from the alcoholic extraction showed a typical composition of sesame seed oil. Regarding the protein fraction, the use of temperatures ranging from 50 to 80 °C, for all alcoholic solvents studied, did not affect the protein solubility and the thermal stability of the defatted meals. For the rice bran, the low values of solubility index obtained, about 10 %, made the production of protein concentrates unfeasible and, therefore, the impact of the extraction conditions on the functional properties of the defatted meals from the sequential alcoholic extraction of rice bran oil, at 60 and 80 °C, was evaluated. High values of water (4 g/g sample) and oil (3 g / g sample) absorption capacities were obtained, denoting the possibility of applying this material to bakery and meat products, respectively. In addition, it was observed that the alcoholic extraction process did not interfere in the stability of the foams produced, but had a negative influence on the stability of the emulsions. Furthermore, in the solvent recovery study, a subsequent step from the extraction process, phase equilibrium data determined for lipid systems composed of crude sesame seed oil, obtained from industrial mechanical pressing, and alcoholic solvents, at temperatures of 10 to 60 °C, showed that the temperature weakly influenced the mutual solubility of the system components, while the solvent hydration caused a decrease of this solubility, with consequent reduction of the partition coefficient for the oil and free fatty acids. NRTL model parameters adjusted to the experimental data presented an adequate description of the lipid systems behavior, with deviations varying from 0.15 to 0.49 %. In addition, looking for associate the results obtained in the alcoholic extraction of sesame seed cake oil with the liquid-liquid equilibrium data, it was observed that the parameters estimated for the lipid systems containing ethanol and isopropanol were able to adequately predict the contents of soluble solids in the extract phases from the solid-liquid extraction experiments in which Et0 and IPA12 were used as solvents. Moreover, the estimated binary interaction parameters were used to determine the minimum oil:solvent mass ratio in the extract that would allow partial desolventization, due to the phase separation with the reduction of temperature, with values of 1:5 being found for Et0, 1:3 for IPA0 and 1:1 for the more hydrated alcohols, Et6 and IPA12.

Keywords: sesame, rice bran, ethanol, isopropanol, sesamin, nitrogen solubility index, NRTL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Partes componentes do grão de arroz.	31
Figura 4.1. (a) Extrator confeccionado em aço inox. (b) Cesto utilizado para acondicionamento da matéria-prima oleaginosa.	56
Figura 4.2. Esquema representativo do procedimento de extração sólido-líquido sequencial, em três estágios, em configuração correntes cruzadas.	57
Figura 5.1. Torta de sementes de gergelim (a) e óleo bruto de sementes de gergelim obtido por prensagem mecânica industrial (b).....	74
Figura 5.2. Teor de água na fase extrato em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	82
Figura 5.3. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	85
Figura 5.4. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim (%) em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	87
Figura 5.5. Teor de proteínas da fase refinado comparado ao teor de proteínas da matéria-prima ($45,7 \pm 0,6$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.	90
Figura 5.6. Aumento do teor de proteínas na fase refinado comparada ao teor de proteínas da matéria-prima ($45,7 \pm 0,6$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.....	93
Figura 5.7. Rendimento de extração de carboidratos totais da torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	96
Figura 5.8. Rendimento da extração de carboidratos totais (%) em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.....	98
Figura 5.9. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.....	100
Figura 5.10. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para torta de sementes de gergelim.	103

Figura 5.11. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN, %) no pH 11,0: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.....	105
Figura 5.12. Teor de água nas fases extrato em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).....	110
Figura 5.13. Rendimento da extração de carboidratos da torta de sementes de gergelim em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).....	113
Figura 5.14. Conteúdos de sesamina presentes nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo.....	115
Figura 5.15. Conteúdo de tocoferóis no óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (a) δ -tocoferol; (b) $(\gamma+\beta)$ -tocoferol; (c) α -tocoferol.....	118
Figura 5.16. Conteúdo de tocotrienóis no óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (a) δ -tocotrienol; (b) γ -tocotrienol; (c) α -tocotrienol.....	119
Figura 5.17. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b). 128	
Figura 5.18. Índice de retenção em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).....	133
Figura 5.19. Teores de compostos lipídicos (óleo + ácidos graxos livres, AGL) na fase alcoólica (FA) em função da temperatura, para diferentes razões mássicas óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL para sistemas contendo isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 1); (---) NRTL para sistemas contendo etanol e isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 2).	147
Figura 5.20. Teores de solvente (álcool + água) na fase oleosa (FO) em função da temperatura, para diferentes razões mássicas óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL para sistemas contendo isopropanol (parâmetros estimados a partir da	

abordagem 1); (---) NRTL para sistemas contendo etanol e isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 2).....	148
Figura 5.21. Fórmulas estruturais do (a) isopropanol (álcool isopropílico, 2-propanol) e do (b) etanol (álcool etílico).	149
Figura 5.22. Teores de compostos lipídicos (óleo + ácidos graxos livres, AGL) na fase alcoólica (FA), em função da temperatura, para sistemas contendo (a) etanol e (b) isopropanol, na proporção óleo:solvente 1:3. Sólidos solúveis no extrato: (■) Et0; (□) Et6; (---) NRTL para Et0; (---) NRTL para Et6 (Figura a); (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL para IPA12 (Figura b).....	152
Figura 5.23. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com Et0, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.....	154
Figura 5.24. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com IPA0, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.....	154
Figura 5.25. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com IPA12, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.....	155
Figura 5.26. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com Et6, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.....	156
Figura 5.27. Coeficientes de partição médios referentes ao óleo bruto de sementes de gergelim ($K_{\text{óleo}}$) em função da temperatura, para diferentes proporções óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL.....	159
Figura 5.28. Massa expandida de farelo de arroz gentilmente cedida pela empresa Irgovel/Nutracea - Lote 1.....	166
Figura 5.29. Rendimento de extração sequencial de óleo de farelo de arroz (%), após três estágios, em função do tipo de solvente e para as temperaturas de 60 e 80 °C.	168

Figura 5.30. Massa expandida de farelo de arroz gentilmente cedida pela empresa Irgovel/Nutracea - Lote 2.....	172
Figura 5.31. Massa expandida de farelo de arroz quebrada mecanicamente (Lote 2). 174	
Figura 5.32. Rendimento de extração sequencial de óleo de farelo de arroz (%), após três estágios, em função do tipo de solvente e para as temperaturas de 60 e 80 °C. 177	
Figura 5.33. Teor de proteínas na fase refinado comparada ao teor de proteínas do farelo inicial ($12,5 \pm 0,5$ %, em base seca), em função da temperatura do processo. 179	
Figura 5.34. Imagens da microestrutura superficial externa do farelo de arroz em pellets: 100X (a); 500X (b); 1500X (c); 3000X (d) e da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2): 100X (e); 500X (f); 1500X (g); 3000X (h).	181
Figura 5.35. Imagens da microestrutura superficial interna do farelo de arroz em pellets: 100X (a); 500X (b); 1500X (c) e da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2): 100X (d); 500X (e); 1500X (f).	182
Figura 5.36. Resíduos de grãos e cascas de arroz observados nas imagens da microestrutura da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) com aproximações de 50 (a) e 100X (b).	183
Figura 5.37. Microestruturas das fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração sequencial: Et0, a 60 °C (a, b, c); Et0, a 80 °C (d, e, f); IPA0, a 60 °C (g, h, i); IPA0, a 80 °C (j, k, l) com aproximações de 100 (a, d, g, j) e 1500X (b, c, e, f, h, i, k, l).	184
Figura 5.38. Microestruturas da massa expandida de farelo de arroz desengordurada com hexano, com aproximações de 100 (a), 500 (b) e 1500X (c).	184
Figura 5.39. Imagens geradas por microscopia confocal (MC) utilizando os corantes Nile Red (vermelho) e Acridine Orange (verde): farelo de arroz em pellets (a-c); massa expandida de farelo de arroz (d-f); refinado do terceiro estágio de extração sequencial utilizando-se Et0 a 60 °C (g-i); Et0 a 80 °C (j-l); IPA0 a 60 °C (m-o) e IPA0 a 80 °C.....	186

Figura 5.40. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para o farelo de arroz em pellets.....189

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição em aminoácidos da fração proteica do farelo de arroz.	33
Tabela 4.1. Condições empregadas na realização dos experimentos e caracterizações.	47
Tabela 5.1. Composição química da torta de sementes de gergelim.....	75
Tabela 5.2. Composição em ácidos graxos do óleo de torta de sementes de gergelim, extraído à frio segundo a metodologia descrita por Bligh e Dyer (1959). ..	77
Tabela 5.3. Composição em ácidos graxos do óleo bruto de sementes de gergelim, extraído por prensagem mecânica industrial.....	78
Tabela 5.4. Condições empregadas nos experimentos e desvios relativos médios para os experimentos de extração sólido-líquido em um único estágio.	81
Tabela 5.5. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração.....	83
Tabela 5.6. Rendimento médio de extração de óleo (em gramas de óleo/100 gramas de torta de sementes de gergelim seca) para diferentes condições de processo.	85
Tabela 5.7. Constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados no processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, em diferentes temperaturas. ...	88
Tabela 5.8. Fração proteica contida na torta inicial e fase refinado de torta de sementes de gergelim.	91
Tabela 5.9. Aumento do teor da fração proteica contida na fase refinado em relação à torta inicial de sementes de gergelim.	94
Tabela 5.10. Rendimento médio de extração de carboidratos totais (em gramas de carboidratos/100 gramas de torta de sementes de gergelim seca) para diferentes condições de processo.....	96
Tabela 5.11. Índice de retenção (kg solução aderida/kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração.....	100
Tabela 5.12. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para a torta de sementes de gergelim, em função dos diferentes valores de pH avaliados.	104

Tabela 5.13. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), no pH 11,0, para fases refinado oriundas de diferentes condições de processo.	107
Tabela 5.14. Condições empregadas nos experimentos de extração alcoólica sequencial.	108
Tabela 5.15. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.....	111
Tabela 5.16. Rendimento médio de extração de carboidratos totais (%) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.....	114
Tabela 5.17. Conteúdos de sesamina nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.	116
Tabela 5.18. Conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis no óleo de torta de sementes de gergelim para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.	120
Tabela 5.19. Composição em ácidos graxos dos óleos de torta de sementes de gergelim obtidos para diferentes condições de extração alcoólica sequencial, a 60 °C. 123	
Tabela 5.20. Composição em ácidos graxos dos óleos de torta de sementes de gergelim obtidos para diferentes condições de extração alcoólica sequencial, a 80 °C. 125	
Tabela 5.21. Rendimento médio de extração de óleo (%) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.....	129
Tabela 5.22. Teor de óleo residual nas fases refinado provenientes do primeiro e segundo estágios de extração.....	130
Tabela 5.23. Índice de retenção (kg solução aderida/kg sólidos inertes) das fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial.....	134
Tabela 5.24. Conteúdo de proteínas na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.	136
Tabela 5.25. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN, %), no pH 11,0, para fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial.....	138
Tabela 5.26. Temperaturas e entalpias de desnaturação para torta de sementes de gergelim e fases refinado obtidas sob diferentes condições de extração alcoólica. 140	

Tabela 5.27. Condições empregadas e desvios relativos médios para os experimentos de equilíbrio líquido-líquido.	142
Tabela 5.28. Composição provável em triacilgliceróis do óleo bruto de sementes de gergelim.....	143
Tabela 5.29. Parâmetros NRTL estimados para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + etanol + água.....	144
Tabela 5.30. Parâmetros NRTL estimados, a partir da abordagem 1, para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + isopropanol + água.	145
Tabela 5.31. Parâmetros NRTL estimados, a partir da abordagem 2, para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + isopropanol + água.	145
Tabela 5.32. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através dos parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim (1) + ácidos graxos livres (2) + álcool (3 ou 4) + água (5).	146
Tabela 5.33. Coeficientes de partição médios, experimentais (EXP) e calculados (CALC), referentes aos ácidos graxos livres (AGL) para as diferentes condições de processo.....	158
Tabela 5.34. Seletividades médias, experimentais (EXP) e calculadas (CALC), para as diferentes condições de processo.	162
Tabela 5.35. Constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes temperaturas...	163
Tabela 5.36. Composição química da massa expandida de farelo de arroz (Irgovel/Nutracea) – Lote 1.....	167
Tabela 5.37. Rendimento médio de extração de óleo de farelo de arroz (%) para diferentes condições de processo.	169
Tabela 5.38. Teor de óleo residual (%) nos refinados provenientes de diferentes condições de processo – Massa expandida de farelo de arroz (Lote 1, Irgovel/Nutracea).....	171
Tabela 5.39. Composição química da massa expandida de farelo de arroz (Irgovel/Nutracea) – Lote 2.....	173

Tabela 5.40. Teor de óleo residual (%) nos refinados provenientes de diferentes condições de processo – Massa expandida de farelo de arroz (Lote 2, Irgovel/Nutracea).....	175
Tabela 5.41. Rendimento médio de extração de óleo de farelo de arroz (%) para diferentes condições de processo.....	178
Tabela 5.42. Teor de proteínas na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração.	180
Tabela 5.43. Ângulos de contato médios determinados para as matérias-primas farelo de arroz em pellets e massa expandida de farelo de arroz (Lote 2).....	188
Tabela 5.44. Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), no pH 9,0, para massa expandida de farelo de arroz, farelo de arroz em pellets e fases refinado em função das diferentes condições de processo.....	192
Tabela 5.45. Temperaturas e entalpias de desnaturação para massa expandida de farelo de arroz e fases refinado obtidas sob diferentes condições de extração alcoólica sequencial.	197
Tabela 5.46. Capacidade de absorção de água.....	199
Tabela 5.47. Capacidade de absorção de óleo.....	200
Tabela 5.48. Capacidade de formação de espuma.....	202
Tabela 5.49. Estabilidade da espuma formada.	205
Tabela 5.50. Atividade emulsificante.....	207
Tabela 5.51. Diâmetro médio das gotículas de óleo.	209

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1	Emprego de solventes alternativos na extração de óleo de matrizes oleaginosas 28	
3.2	Farelo de arroz	31
3.3	Sementes de gergelim.....	35
3.4	Estudo do equilíbrio líquido-líquido aplicado à recuperação do solvente.....	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1	Materiais.....	43
4.1.1	Reagentes.....	43
4.1.2	Equipamentos	44
4.1.3	Diversos	46
4.2	Métodos.....	46
4.2.1	Caracterização das matérias-primas oleaginosas, torta de sementes de gergelim, massa expandida de farelo de arroz e óleo bruto de sementes de gergelim 49	
4.2.1.1	Ângulo de contato.....	50
4.2.1.2	Microestrutura.....	50
4.2.1.3	Microscopia confocal	50
4.2.1.4	Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)	51
4.2.1.5	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) .	52
4.2.1.6	Composição em ácidos graxos	53
4.2.1.7	Provável composição em triacilgliceróis	54
4.2.1.8	Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL).....	54
4.2.2	Experimentos de extração sólido-líquido, em estágio único, utilizando-se solventes alcoólicos	55
4.2.3	Experimentos de extração sólido-líquido sequenciais, em configuração correntes cruzadas, utilizando-se solventes alcoólicos	56

4.2.4	Análises da fase extrato	58
4.2.4.1	Determinação do conteúdo de água	58
4.2.4.2	Determinação do conteúdo de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)	58
4.2.4.3	Determinação do conteúdo de ácidos graxos livres (AGL)	59
4.2.4.4	Perfil de ácidos graxos	59
4.2.4.5	Cálculo do índice de iodo via cromatografia gasosa	59
4.2.4.6	Determinação do conteúdo de sesamina	60
4.2.4.7	Quantificação de tocoferóis e tocotrienóis	61
4.2.5	Análises da fase refinado	62
4.2.5.1	Determinação do conteúdo de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)	62
4.2.5.2	Determinação do teor de óleo residual	62
4.2.5.3	Determinação do conteúdo de proteínas	62
4.2.5.4	Microestrutura	63
4.2.5.5	Microscopia confocal	63
4.2.5.6	Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)	63
4.2.5.7	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	63
4.2.5.8	Capacidade de absorção de água e óleo	64
4.2.5.9	Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma	64
4.2.5.10	Capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão	65
4.2.5.11	Determinação do diâmetro médio das gotículas de óleo na emulsão	65
4.2.6	Rendimento de extração de óleo	66
4.2.7	Cálculos de balanço de massa para os experimentos de extração sólido-líquido	67
4.2.8	Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos	69
4.2.8.1	Cálculo de coeficiente de partição e seletividade	70
4.2.9	Procedimento de avaliação da qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido	70
4.2.10	Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido	71

4.2.11	Análise estatística	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1	Estudo do processo de extração de óleo de sementes de gergelim	74
5.1.1	Caracterização das matérias-primas: torta de sementes de gergelim e óleo bruto de sementes de gergelim.....	74
5.1.2	Extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim, em um único estágio	79
5.1.3	Extração alcoólica sequencial, em dois estágios, em configuração correntes cruzadas	108
5.1.4	Estudo do equilíbrio de fases para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos	141
5.2	Impacto da extração alcoólica sequencial nas funcionalidades da fração proteica desengordurada de farelo de arroz	165
6	CONCLUSÕES	211
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	215
8	MEMÓRIA DA PÓS-GRADUAÇÃO	216
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221
	APÊNDICE A	234
	APÊNDICE B	237
	APÊNDICE C	243
	APÊNDICE D	244
	APÊNDICE E.....	246
	APÊNDICE F.....	249
	APÊNDICE G	250
	APÊNDICE H	251

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente, o processamento de matérias-primas oleaginosas representa uma parcela essencial do sistema agroindustrial devido principalmente à utilização do óleo e, também, da fração proteica desengordurada, tanto pelas indústrias químicas e também de alimentos. De acordo com dados publicados pelo Soy Stats (2017), a produção mundial de sementes oleaginosas no ano de 2016 foi de aproximadamente 560 milhões de toneladas, sendo que a soja foi responsável pela maior porcentagem (61 %) seguida pela colza (12 %) e pelo algodão, amendoim e girassol que representaram, cada uma, aproximadamente 8 %. Desta produção, o consumo de óleo ultrapassou os 180 milhões de toneladas e, neste caso, o maior é representado pelo óleo de palma (34 %) seguido pelo óleo de soja (29 %). Os óleos de colza e girassol são apresentados em seguida, representando 16 e 9 % do consumo mundial, respectivamente. Em relação à fração proteica desengordurada, aproximadamente 316 milhões de toneladas foram consumidas mundialmente no ano de 2016, sendo que destas 71 % consistem em proteína de soja.

A extração de óleos vegetais utilizando-se solventes é uma técnica capaz de reduzir a níveis bastante baixos o teor de óleo residual presente na matriz sólida. O solvente tradicionalmente empregado para a extração de óleos vegetais é uma mistura de isômeros derivados do petróleo, industrialmente conhecido como hexana. Apesar de sua maior estabilidade e maior capacidade de extração de óleo do material sólido, a hexana apresenta alta toxicidade, inflamabilidade e possui grande capacidade poluidora quando não recuperada de maneira adequada (JOHNSON e LUSAS, 1983; ANDERSON, 2005; HAMMOND et al., 2005; TIR et al., 2012).

Diversos solventes alternativos têm sido estudados a fim de substituir a hexana. Dentre eles, os álcoois de cadeia curta como, por exemplo, o etanol e o isopropanol são amplamente citados. Por apresentarem maior polaridade, estes álcoois são capazes de extrair maior quantidade de material insaponificável da matriz sólida (NAGENDRA PRASAD et al., 2011) aumentando-se, assim, o valor nutricional dos óleos. Adicionalmente, estes solventes podem ser parcialmente retirados do extrato apenas com o abaixamento da temperatura em razão de sua característica de miscibilidade parcial com o óleo à temperatura ambiente (JOHNSON e LUSAS, 1983), possibilitando a separação das fases oleosa e solvente apenas com o resfriamento do extrato oriundo do extrator sólido-líquido sem a

necessidade de evaporação/destilação, o que reduz em cerca de 25 % a demanda energética quando comparada à extração utilizando hexana (JOHNSON e LUSAS, 1983).

De maneira geral, estudos reportam que a extração de óleos vegetais utilizando etanol como solvente, possibilita uma maior retirada de açúcares, fosfatídeos, fatores antinutricionais, pigmentos, ceras e compostos que conferem amargor ao farelo desengordurado, possibilitando, desta forma, a obtenção de produtos de melhor qualidade em relação àqueles obtidos com hexana (BECKEL et al., 1948a; FONSECA e REGITANO-D'ARCE, 1993; REGITANO-D'ARCE et al., 1994; JOHNSON e LUSAS, 1983; SILVA e TURATTI, 1991). Com relação ao isopropanol, estudos relatam que os óleos obtidos utilizando-se este solvente apresentam maior estabilidade oxidativa devido à maior extração de vitamina E da matriz sólida (PROCTOR e BOWEN, 1996).

Trabalhos de pesquisa realizados no Laboratório de Engenharia de Separações (LES) da FZEA/USP objetivaram avaliar o impacto das condições de operação, hidratação do solvente alcoólico e temperatura, na composição do óleo extraído. Com relação à matéria-prima farelo de arroz, a extração de γ -orizanol e de vitamina E foi correlacionada com as variáveis operacionais objetivando-se a obtenção de um óleo com características nutricionais superiores (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA et al., 2012a; CAPELLINI et al., 2017). No LES também foram conduzidos estudos que objetivaram delimitar as condições de extração em termos de temperatura e hidratação do solvente alcoólico para a extração de óleo de soja laminada (RODRIGUES et al., 2010) e estudo que avaliou o impacto das condições de processo sobre o número de estágios do extrator sólido-líquido e sobre a etapa de recuperação do solvente por resfriamento da miscela oriunda do processo de extração (OLIVEIRA et al., 2012b). A influência das variáveis do processo de extração, tipo de solvente alcoólico e temperatura, sobre as características físico-químicas do óleo de soja (SAWADA et al., 2014), óleo de gérmen de milho (NAVARRO et al., 2016), óleo de sementes de girassol (SCHARLACK et al., 2017) e óleo de farelo de arroz (CAPELLINI et al., 2017) foi também estudada pelo Grupo de Pesquisa do LES.

De fato, os trabalhos realizados até o presente momento pelo Grupo de Pesquisa da FZEA/USP tiveram como objetivo principal a avaliação da qualidade do

óleo extraído com solvente alcoólico e o impacto da hidratação do solvente e temperatura do processo na etapa de recuperação do solvente.

Porém, além do óleo, grandes montantes de material desengordurado provenientes do processo de extração são gerados, sendo boa parte deste constituída por componentes proteicos, como no caso do farelo de arroz desengordurado. De acordo com Khalid et al. (2003), as proteínas vegetais têm desempenhado papéis importantes na nutrição humana, particularmente nos países em desenvolvimento, onde a média de ingestão proteica é menor do que o valor requerido. Em função do fornecimento inadequado de proteínas alimentares, cresce a busca constante por novas fontes de proteínas, para uso tanto como ingredientes em alimentos funcionais quanto em suplementos nutricionais.

Para a adequada utilização de proteínas vegetais como ingredientes estas devem, idealmente, além de fornecer aminoácidos essenciais, possuir características desejáveis que poderão ser atribuídas aos alimentos, definidas como sendo suas propriedades funcionais (WANG e KINSELLA, 1976). Portanto, a relação entre as condições de processamento e o impacto sobre índices de qualidade proteicos necessita de intensa investigação (KHALID et al., 2003).

As propriedades funcionais são definidas como propriedades físico-químicas que afetam o comportamento de compostos moleculares em alimentos e contribuem significativamente para os atributos sensoriais e índices de qualidade dos produtos finais (KINSELLA, 1976; HUI, 2006). As proteínas apresentam características únicas devido ao seu grande tamanho molecular e suas propriedades anfífilas. No entanto, industrialmente, aplicações destas são limitadas, uma vez que geralmente são instáveis ao aquecimento, solventes orgânicos e ataque proteolítico (SAKAMOTO et al., 1994).

Desta maneira, a aplicação adequada da fração proteica em produtos destinados à alimentação humana ou animal depende de como as propriedades funcionais são afetadas em decorrência das condições operacionais utilizadas na etapa de extração do óleo.

Portanto, o conhecimento do comportamento de matérias-primas oleaginosas de importância econômica e nutricional submetidas ao processo de extração de óleo por solvente, frente à substituição do solvente tradicionalmente utilizado, hexana, exerce fundamental importância na avaliação do emprego de solventes alternativos, tais como os álcoois de cadeia curta. Ainda, especificamente, a avaliação do

impacto das variáveis do processo de extração sobre a composição das fases extrato e refinado oriundas deste processo fornece informações que guiarão o *scale up* e a aplicabilidade dos produtos obtidos na alimentação humana, sejam eles o óleo ou a fração proteica desengordurada.

Tendo em vista as razões apresentadas, através do desenvolvimento da presente tese de doutorado estudou-se a viabilidade técnica da substituição da hexana por álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol, com diferentes graus de hidratação, no processo de extração de óleos vegetais. Para atingir o objetivo principal, duas matérias-primas oleaginosas foram estudadas: a torta de sementes de gergelim, um subproduto da prensagem mecânica industrial para obtenção de óleo bruto de sementes de gergelim, e o farelo de arroz, um importante subproduto da indústria de beneficiamento do arroz em casca.

No caso do farelo de arroz, os esforços se concentraram na avaliação da influência das variáveis independentes do processo de extração sólido-líquido, tipo e grau de hidratação do solvente alcoólico e temperatura, sobre índices de qualidade e propriedades funcionais da fração proteica desengordurada. É importante ressaltar que aspectos relacionados à extração alcoólica do óleo de farelo de arroz foram previamente estudados pela doutoranda na execução de sua dissertação de mestrado (CAPELLINI, 2013; CAPELLINI et al., 2017). Naquela oportunidade foi verificada a necessidade de um refinamento do estudo das propriedades funcionais deste material para adequada interpretação da influência do processo sobre as características proteicas isto, de fato, como decorrência da complexa matriz sólida do farelo de arroz.

No que diz respeito à torta de sementes de gergelim, avaliou-se o rendimento da extração de óleo bem como suas características físico-químicas, principalmente em relação aos compostos antioxidantes de interesse como, por exemplo, a sesamina. O impacto das diferentes condições do processo de extração alcoólica sobre a solubilidade e o comportamento térmico da fração proteica desengordurada foi também estudado.

Adicionalmente, o estudo da etapa subsequente à extração do óleo de torta de sementes de gergelim deve ser considerado. Neste sentido, faz-se necessária a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas lipídicos em diferentes temperaturas, através dos quais pode-se prever como os constituintes destes sistemas irão se particionar de acordo com alterações nas

condições de processo, principalmente em relação ao resfriamento da fase extrato. Neste caso, a recuperação parcial do solvente alcoólico e o particionamento de compostos minoritários, ácidos graxos livres, foram avaliados. Ademais, a correlação dos dados experimentais utilizando-se modelos termodinâmicos adequados é essencial para o entendimento do equilíbrio de fases, uma vez que estes modelos permitem interpolações e extrapolações e podem descrever diversas situações de processamento.

2 OBJETIVOS

Com base nas considerações enumeradas, o desenvolvimento da presente tese de doutorado teve como objetivo principal o estudo da viabilidade técnica da substituição da hexana por álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol, com diferentes graus de hidratação, no processo de extração de óleos vegetais de matrizes oleaginosas com grande potencial, sementes de gergelim e farelo de arroz.

Para se atingir o objetivo proposto, as atividades realizadas se concentraram em:

i. Caracterização química e física das matérias-primas, torta de sementes de gergelim, massa expandida de farelo de arroz e óleo bruto de sementes de gergelim obtido da prensagem mecânica industrial;

ii. Determinação experimental de dados de extração de óleo de torta de sementes de gergelim utilizando-se como solventes etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90 °C;

iii. Avaliação do impacto das variáveis de processo de extração sólido-líquido, tipo e grau de hidratação do solvente alcoólico e temperatura, a partir da caracterização do óleo bruto de torta de sementes de gergelim em termos de rendimento, composição química, perfil de ácidos graxos e conteúdo de sesamina, tocoferóis e tocotrienóis;

iv. Avaliação do impacto das variáveis de processo de extração sólido-líquido, tipo e grau de hidratação do solvente alcoólico e temperatura, a partir da determinação da qualidade da fração proteica desengordurada contida na torta de sementes de gergelim em função de seu conteúdo e índice de retenção, bem como através do estudo das propriedades funcionais desta fração por meio da determinação do índice de solubilidade de nitrogênio e comportamento térmico através de análises de calorimetria diferencial de varredura;

v. Avaliação do impacto das variáveis do processo de extração sólido-líquido, tipo e grau de hidratação do solvente alcoólico e temperatura, sobre a funcionalidade

da fração proteica desengordurada contida na massa expandida de farelo de arroz por meio da determinação do índice de solubilidade de nitrogênio, do comportamento térmico através de análises de calorimetria diferencial de varredura, da capacidade de absorção de água e de óleo, da capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma e da capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão.

vi. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas lipídicos compostos por óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, e solventes alcoólicos, etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, nas temperaturas de 10, 15, 25 e 60 °C;

vii. Estudo da recuperação do solvente alcoólico e avaliação do particionamento de compostos minoritários, ácidos graxos livres, a partir da estimativa do coeficiente de partição e da seletividade;

viii. Ajuste de parâmetros de interação binários do modelo termodinâmico NRTL aos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Emprego de solventes alternativos na extração de óleo de matrizes oleaginosas

Segundo Terigar et al. (2011), de maneira geral, dois processos principais de extração de óleo de matérias-primas vegetais estão comercialmente disponíveis, dependendo das características do material oleaginoso. Do ponto de vista econômico, a prensagem é um método mais vantajoso quando o teor de óleo é relativamente alto, maior do que 25 % em massa e, neste caso, resulta num teor de óleo residual na torta de cerca de 4 a 5 %, em massa. Desta forma, se a matéria-prima for de boa qualidade e tratada adequadamente, o óleo produzido é prontamente comestível (OETTERER et al., 2005). Por outro lado, a extração utilizando-se solventes orgânicos é mais adequada para matérias-primas vegetais com baixo teor de óleo, cerca de 15 a 20 %, como é o caso do farelo de arroz e da soja (TERIGAR et al., 2011) e, para esta situação, o teor de óleo residual na matriz sólida é de aproximadamente 0,5 %, segundo Kemper (2005). Há, ainda, um terceiro método de extração possível, que combina os dois anteriormente citados, a extração por prensagem e a subsequente utilização de solventes de modo a aumentar o rendimento de extração do óleo, como é o caso das sementes de gergelim.

De acordo com Wakely e Wan (2006), independentemente do método de extração utilizado, em primeiro lugar, busca-se obter um óleo de boa qualidade e isento de impurezas com alta produtividade e, por consequência, deseja-se que o sólido desengordurado oriundo deste processo também seja de alta qualidade para que possa ser incluído na alimentação humana ou animal.

De acordo com Williams (2005), o processo de extração de óleo utilizando-se solventes constitui uma operação de transferência de massa envolvendo etapas de lavagem, difusão e osmose, objetivando-se separar o óleo das proteínas e carboidratos que compõem o material oleaginoso, reduzindo-o à um valor residual mínimo na matriz sólida.

O solvente tradicionalmente empregado para a extração de óleos vegetais é uma mistura de isômeros de hexano, derivados do petróleo, denominado industrialmente como hexana. Apesar de sua maior estabilidade e maior capacidade de extração de óleo do material oleaginoso, de 45 a 70 % da hexana é constituída

pelo composto n-hexano, considerado uma neurotoxina nos Estados Unidos. Adicionalmente, este solvente é altamente tóxico e inflamável, além de apresentar origem fóssil e grande capacidade poluidora quando não recuperado de maneira adequada (JOHNSON e LUSAS, 1983; ANDERSON, 2005; HAMMOND et al., 2005; TIR et al., 2012).

Neste sentido, segundo Tir et al. (2012), a procura por solventes alternativos seguros e capazes de produzir óleo e farelo desengordurado de boa qualidade tem gerado esforços por parte dos pesquisadores. Diversos solventes alternativos têm sido estudados de modo à substituir a hexana, principalmente tricloroetileno, hidrocarbonetos halogenados, aldeídos (furfural), cetonas, d-limoneno, água associada ou não à enzimas, dióxido de carbono supercrítico e álcoois de cadeia curta (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA et al., 2012a).

Dentre estes, destacam-se os álcoois de cadeia curta, especialmente o etanol e o isopropanol. Em função de sua maior polaridade, estes solventes são capazes de extrair maior quantidade de material insaponificável da matriz sólida (NAGENDRA PRASAD et al., 2011) e, adicionalmente, estes solventes alcoólicos podem ser parcialmente recuperados do extrato apenas com o resfriamento da solução solvente-óleo oriunda do extrator sólido-líquido em razão de sua miscibilidade parcial com o óleo (JOHNSON e LUSAS, 1983).

De acordo com o “*Guidance for Industry, Q3C — Tables and List*” da *Food and Drug Administration* (FDA, 2012), etanol e isopropanol são classificados como solventes pertencentes à Classe 3, enquanto a hexana é classificada como Classe 2. A Classe 2 de solventes diz que estes devem ser limitados em produtos farmacêuticos devido à sua inerente toxicidade, sendo que no caso da hexana, este limite é de 290 mg/kg. Etanol e isopropanol sendo pertencentes à Classe 3, que não inclui solventes com riscos conhecidos à saúde humana em níveis normalmente aceitos para produtos farmacêuticos, são considerados menos tóxicos e de menor risco à saúde humana. De fato, de acordo com as diretrizes indicadas acima, considera-se que quantidades residuais destes solventes de 5000 mg/kg ou 0,5 % seriam aceitáveis sem justificativas (FDA, 2012). Ainda, de acordo com informações fornecidas pelo *Government Printing Office* (GPO), o etanol possui o rótulo de substância GRAS (*Generally Recognized As Safe*) (GPO, 2017).

A extração de óleos vegetais de inúmeras matérias-primas utilizando-se os solventes alcoólicos alternativos propostos, etanol e isopropanol, já foi avaliada.

Estudos relatam a utilização de etanol na extração de óleo de algodão (MAGNE e SKAU, 1953; RAO e ARNOLD, 1958; HRON e KOLTUN, 1984; ABRAHAM et al., 1991, 1993; HRON et al., 1994); amendoim (KAPARTHI e CHARI, 1959; FONSECA e REGITANO-d'ARCE, 1993), avelã (FRANCO et al., 2009); buriti (RIBEIRO et al., 2010); café e girassol (FREITAS e LAGO, 2007); castanha-do-Brasil (FREITAS et al., 2007); girassol (REGITANO-d'ARCE, 1985, 1991; REGITANO-d'ARCE et al., 1994; SINEIRO et al., 1998; SCHARLACK et al., 2017); milho (KWIATKOWSKI e CHERYAN, 2002; CHIEN et al., 2002; NAVARRO et al., 2016); pinhão-manso (BROSSARD-GONZALEZ et al., 2010); rosa rubiginosa (FRANCO et al., 2007); sementes de uva (FERNANDEZ et al., 2010); farelo de arroz (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA et al., 2012a; KAMIMURA et al., 2017; BESSA et al., 2017; CAPELLINI et al., 2017) e soja (BECKEL et al., 1946, 1948b; ARNOLD e CHOUDHURY, 1962; LAGO et al., 1985; SILVA e TURATTI, 1991; RITTNER, 1992; GANDHI et al., 2003; RODRIGUES et al., 2010; SAWADA et al., 2014; TODA et al., 2016). No caso do solvente isopropanol são encontrados na literatura trabalhos utilizando-se algodão (HARRIS et al., 1947, 1949; HARRIS e HAYWARD, 1950; ZHANG et al., 2002a,b); farelo de arroz (PROCTOR e BOWEN, 1996; HU et al., 1996; CAPELLINI et al., 2017); milho (NAVARRO et al., 2016); girassol (SCHARLACK et al., 2017); jojoba (WLSNIAK et al., 1987); e soja (BAKER e SULLIVAN, 1983; SETH et al., 2010).

Outros trabalhos reportam dados de solubilidade crítica de óleo em etanol, de variadas matérias-primas, entre elas algodão, amendoim, gergelim e soja (RAO et al., 1955); babaçu, coco, oliva, palma e girassol (RAO e ARNOLD, 1956b); milho e linhaça (RAO e ARNOLD, 1956a); e em isopropanol de outras quatorze matérias-primas oleaginosas (RAO e ARNOLD, 1957).

De maneira geral, o material desengordurado obtido do processo de extração utilizando-se etanol como solvente apresenta melhor qualidade sensorial e nutricional do que aquele no qual emprega-se hexana (BECKEL et al., 1948a; FONSECA e REGITANO-D'ARCE, 1993; REGITANO-D'ARCE et al., 1994; JOHNSON e LUSAS, 1983; SILVA e TURATTI, 1991). No caso do isopropanol, estudos relatam que os óleos obtidos por este solvente apresentam maior estabilidade oxidativa devido à maior extração de vitamina E da matriz sólida quando comparado à hexana (PROCTOR e BOWEN, 1996).

Devido à melhor resistência à oxidação, induzida pela temperatura, apresentada por óleos extraídos com isopropanol, alguns autores sugerem que este solvente é melhor do que o etanol (WAN e WAKELYN, 1997; SAXENA et al., 2011; RUSSIN et al., 2011).

Dentre as matrizes oleaginosas citadas destaca-se o farelo de arroz, por seu complexo único de substâncias nutraceuticas presentes na matéria insaponificável, principalmente o γ -orizanol, um poderoso agente antioxidante (ORTHOEFER, 2005), e pela composição do material desengordurado que fornece característica hipoalergênica à fração proteica e à fibra dietária, transformando-a em um interessante produto a ser aplicado nos mais diversos tipos de formulações, aumentando seu valor nutricional (YADAV et al., 2011). A semente de gergelim, adicionalmente, destaca-se pelo alto conteúdo de óleo e proteína presentes em sua matriz sólida e pela elevada atividade antioxidante de seu extrato devido, principalmente, à sesamina (HWANG, 2005).

3.2 Farelo de arroz

Contribuindo com 25 % de toda a produção mundial de cereais em grãos, o arroz (*Oryza sativa*) é produzido como alimento de primeira necessidade (ADEBIYI et al., 2009; NAGENDRA PRASAD et al., 2011) em quantidades de aproximadamente 480 milhões de toneladas anuais (USDA, 2017). O farelo de arroz, película que é separada do grão (Figura 3.1) quando este é polido sem a presença da casca, ou seja, um subproduto originário do beneficiamento do arroz em casca (ADEBIYI et al., 2009) constitui, por sua vez, cerca de 8 a 10 % deste (ORTHOEFER, 2005; NAGENDRA PRASAD et al., 2011).

Figura 3.1. Partes componentes do grão de arroz.

Fonte: Josapar, 2017.

A grande quantidade de arroz cultivado gera, conseqüentemente, uma grande quantidade de farelo de arroz (aproximadamente 60 milhões de toneladas), segundo Capellini et al. (2017). Devido ao aumento da necessidade mundial de fornecimento de alimentos e baseado na sua composição (cerca de 20 % de óleo e 15 % de proteína), o farelo de arroz é considerado uma fonte barata de lipídeos e proteínas e de alta qualidade para o consumo humano (NESTERENKO et al., 2013; CAPELLINI et al., 2017), apresentando potencial de produção de óleo e fração proteica desengordurada de, aproximadamente, 12 e 9 milhões de toneladas, respectivamente.

De acordo com Oetterer et al. (2005), o farelo de arroz apresenta-se como importante fonte de ácidos graxos oleico e linoleico, em quantidades que variam de 38 a 48 % e de 16 a 36 %, respectivamente. Segundo Nagendra Prasad et al. (2011), acredita-se que o farelo de arroz possa ser utilizado como alimento funcional em função da presença de compostos em concentrações com potencial de atuação no abaixamento do colesterol, benéficos à saúde cardiovascular e com atividade antitumoral, como os tocóis (tocoferóis e tocotrienóis).

A manutenção da qualidade do farelo de arroz é afetada, principalmente, pelo seu ativo sistema enzimático. A lipase, principalmente, endogenamente presente no farelo, resultante de atividade microbiana, mas também a lipoxigenase e a peroxidase são as enzimas que causam maior impacto na qualidade e, por esta razão, observa-se a subutilização deste material. Neste sentido, a utilização do farelo de arroz tem se dado como fonte proteica da alimentação animal ou ainda como fertilizante, combustível ou para queima em caldeiras (NAGENDRA PRASAD et al., 2011; CAPELLINI et al., 2017).

O farelo é constituído de maior quantidade de proteínas do que qualquer outra parte do grão de arroz e pode ser melhor utilizado como fonte proteica na alimentação humana, de acordo com Yadav et al. (2011). O farelo de arroz contém, em média, 15 % de proteínas perfeitamente adequadas para serem incorporadas em produtos de panificação e cereais matinais, aumentando seu valor nutricional (CHANDI e SOGI, 2007).

Na Tabela 3.1 é apresentada a composição em aminoácidos das proteínas do farelo de arroz. Segundo Fabian e Ju (2011), entre os cereais, as proteínas do farelo de arroz são nutricionalmente superiores devido ao seu alto conteúdo de aminoácidos essenciais, como a lisina e a treonina. De acordo com Chandi e Sogi

(2007), devido ao alto conteúdo de lisina, a qualidade das proteínas do farelo de arroz é apenas inferior à da aveia, superando a do trigo e milho.

Tabela 3.1. Composição em aminoácidos da fração proteica do farelo de arroz.

Aminoácido	g aminoácido/g proteínas
Lisina	4,5 – 5,5
Histidina	2,7 – 4,5
Arginina	8,3 – 10,2
Ácido aspártico	8,0 – 11,2
Treonina	3,7 – 4,4
Serina	4,1 – 5,3
Ácido glutâmico	12,5 – 18,1
Prolina	4,2
Glicina	5,4 – 6,2
Alanina	6,1 – 7,3
Cistina	1,6 – 2,6
Valina	5,5 – 7,0
Metionina	2,0 – 2,7
Isoleucina	3,0 – 4,5
Leucina	6,9 – 8,0
Tirosina	3,1 – 3,7
Fenilalanina	4,4 – 5,1
Triptofano	0,7 – 1,2
Asparagina	Não reportado
Glutamina	Não reportado

Fonte: Adaptado de Fabian e Ju (2001) e Han et al. (2015).

Por ser considerado uma fonte hipoalergênica de proteínas e fibras dietárias, o farelo de arroz pode ser utilizado na formulação de alimentos para crianças com dietas restritivas (WANG et al., 1999; TANG et al., 2003; CHANDI e SOGI, 2007). Além disso, de acordo com Wang et al. (1999), a digestibilidade das proteínas do farelo de arroz é maior do que 90 % e seu perfil de aminoácidos apresenta-se melhor do que o da caseína do leite e o da proteína isolada de soja no cumprimento de requisitos nutricionais para crianças com idade entre 2 e 5 anos.

Por estas razões, a fração proteica do farelo de arroz está atraindo cada vez mais o interesse da indústria de alimentos devido à procura por fontes proteicas

mais baratas que possam ser incorporadas aos alimentos, aumentando seu valor comercial e nutricional. Mundialmente, a maioria das pesquisas está voltada às proteínas de fontes vegetais que possibilitam aumentar o valor nutricional de produtos alimentares a baixo custo (GORINSTEIN et al., 2002; RANGEL et al., 2003; SOGI et al., 2002; TOMOTAKE et al., 2002).

Porém, observa-se que não há isolados e concentrados proteicos de farelo de arroz comercialmente disponíveis e este fato é ocasionado, primeiramente, pela natureza complexa de sua composição, uma vez que contém 37 % de albumina, 36 % de globulina, 5 % de prolamina e 22 % de glutelina, segundo Betschart et al. (1977) e Xia et al. (2012). Ainda, o farelo de arroz contém grande quantidade de fitatos (1,7 %) e fibras (12 %) em sua composição, componentes que podem se ligar com as proteínas, fazendo com que seja muito difícil a separação destas (JULIANO, 1985). Adicionalmente, o emprego de altas temperaturas durante o processamento, geralmente, leva à desnaturação proteica e aumenta interações entre proteínas e carboidratos ou outros componentes, fazendo com que a proteína fique menos disponível e, assim, dificultando ainda mais a extração desta, acompanhado por uma diminuição na pureza devido à precipitação de componentes não proteicos juntamente com as proteínas (XIA et al., 2012).

Todavia, vale ressaltar que o conhecimento das funcionalidades proteicas é fundamental para decisão da melhor aplicação deste ingrediente em formulações de alimentos, e não apenas suas características nutricionais (TANG et al., 2003), uma vez que as propriedades funcionais, por sua vez, sendo definidas por variadas propriedades estruturais e físico-químicas intimamente ligadas ao comportamento proteico, influenciam significativamente as características sensoriais e, conseqüentemente, a qualidade dos produtos finais (KINSELLA, 1976; HUI, 2006).

Uma vez que as propriedades funcionais das proteínas estão relacionadas às suas características estruturais e físico-químicas, seu comportamento nos alimentos pode apenas ser melhorado se suas propriedades físicas, químicas, nutricionais e funcionais forem conhecidas, em adição às modificações ocorridas durante o processamento (DAMODARAN, 2000).

Em seu trabalho, Chandi e Sogi (2007) produziram concentrados proteicos de farelo de arroz desengordurado utilizando-se éter de petróleo como solvente. Para estes concentrados o comportamento funcional foi avaliado em termos de índice de

solubilidade de nitrogênio, absorção de água e óleo, densidade, capacidade de formação de espuma e propriedades emulsificantes.

Yadav et al. (2011) utilizaram farelo de arroz desengordurado com hexana para produção de um concentrado proteico para aplicação em biscoitos, de maneira a aumentar sua qualidade nutricional. Análises de propriedades funcionais dos concentrados e propriedades físicas dos biscoitos foram realizadas.

Isolados proteicos de farelo de arroz desengordurado com hexano foram produzidos por Wang et al. (1999). No processo de produção foi utilizado um método enzimático, empregando-se fitase e xilanase e as propriedades funcionais foram analisadas.

Experimentos de extração sólido-líquido em um estágio e em configuração correntes cruzadas utilizando-se etanol e isopropanol, com diferentes graus de hidratação, como solventes permitiram determinar a solubilidade da fração proteica desengordurada do farelo de arroz (CAPELLINI, 2013; CAPELLINI et al., 2017). Os resultados observados incitam a necessidade de maior investigação das características da fração proteica desengordurada de farelo de arroz de modo a inferir adequadamente sobre as potenciais aplicações deste material na alimentação humana de acordo com o impacto causado pelas condições de processo sobre as propriedades funcionais.

3.3 Sementes de gergelim

Acredita-se que o gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma das culturas mais antigas cultivadas pelos seres humanos. Foi registrado pela primeira vez como uma cultura na Babilônia e Assíria, há 4000 anos (HWANG, 2005). Atualmente, o gergelim constitui uma das mais importantes culturas oleaginosas cultivadas na América Central, África Tropical e Ásia Oriental, com produção anual ultrapassando 4 milhões de toneladas, mundialmente, segundo Achouri et al. (2012), Onsaard (2012) e Sarkis et al. (2014). Os principais países produtores são China, Índia, Sudão, Mianmar e Nigéria, sendo que a Ásia contribui com cerca de 63 % e a África com aproximadamente 33 % da produção total mundial (ABOU-GHARBIA et al., 1997; CHANG et al., 2002, HWANG, 2005; LEE et al., 2010; FAOSTAT, 2011;

SARKIS et al., 2014). De acordo com Hwang (2005), os principais consumidores de sementes de gergelim são China e Japão.

O gergelim constitui-se de uma erva ereta que pode crescer entre 50 e 250 cm de altura, dependendo da variedade e condições de cultivo. As sementes são pequenas (3 a 4 mm de comprimento e 1,5 a 2 mm de largura), planas, ovais, lisas ou reticuladas. A cor é variada, podendo ser branca, amarela, cinza, vermelha, marrom ou preta. Acredita-se, geralmente, que as sementes de cor clara são melhores em termos de qualidade e teor de óleo do que as sementes de cor escura, segundo Hwang (2005).

As sementes colhidas são utilizadas tanto como fonte de óleo quanto como condimento. Sementes de gergelim e seu óleo destinados à indústria alimentar são amplamente utilizados em produtos de panificação e confeitaria e em óleos para salada devido ao sabor suave, bem como encontram aplicações na indústria farmacêutica e de cosméticos. Índios antigos usavam óleo de gergelim para iluminação e a semente era utilizada em rituais religiosos hindus. Os chineses acreditavam que as sementes de gergelim poderiam promover a saúde e longevidade (ABOU-GHARBIA et al., 1997; HWANG, 2005; ACHOURI et al., 2012).

As sementes de gergelim contêm mais óleo do que as principais oleaginosas, tais como soja, canola, girassol e algodão. O conteúdo em óleo varia de acordo com a variedade, origem, cor e tamanho da semente, podendo compreender a faixa de 28 a 59 %. Em geral, as sementes cultivadas para extração contêm cerca de 50 % de óleo, segundo Hwang (2005) e Onsaard (2012), enquanto o teor de proteínas está em torno de 25 %. Contém, ainda, cerca de 5 % de cinzas e variado conteúdo de fibras e carboidratos (de 3,4 a 12,5 %).

Aproximadamente 17 % do peso da semente corresponde à casca, que é rica em ácido oxálico (2 a 3 %). A presença de ácido oxálico representa uma desvantagem uma vez que pode formar complexos com o cálcio também presente na casca reduzindo, assim, sua biodisponibilidade, enquanto o conteúdo de fibras não-digeríveis pode reduzir a biodisponibilidade das proteínas. Portanto, para aplicação da farinha de gergelim na alimentação humana, é recomendado que a casca das sementes seja removida (HWANG, 2005).

O óleo de gergelim apresenta menos de 20 % de ácidos graxos saturados sendo eles, principalmente, o ácido palmítico (7,9 a 12 %) e o ácido esteárico (4,8 a 6,1 %). Por sua vez, os ácidos graxos insaturados oleico e linoleico constituem mais

de 80 % dos ácidos graxos presentes no óleo de gergelim, em quantidades que variam de 35,9 a 42,3 % e 41,5 a 47,9 % de oleico e linoleico, respectivamente (HWANG, 2005).

Em comparação com outros óleos vegetais, o óleo de gergelim possui relativamente alto teor de material insaponificável, aproximadamente 2 %. Este material inclui esteróis, álcoois triterpênicos, tocoferóis e lignanas. Os fitoesteróis, especialmente o β -sitosterol, são reportados por inibir o crescimento de células cancerígenas no cólon humano, na próstata e nas mamas. Devido à sua quantidade de tocoferóis, variando de 330 a 1010 mg/kg, o óleo de gergelim é conhecido pela sua alta estabilidade à oxidação, sendo o γ -tocopherol o isômero predominante (HWANG, 2005).

A presença de lignanas, antioxidantes naturais, está relacionada tanto à estabilidade oxidativa superior deste óleo, apesar dos níveis elevados de ácidos graxos insaturados, quanto aos efeitos fisiológicos benéficos do gergelim. A resistência à deterioração oxidativa não é apenas atribuída à presença de tocoferóis, mas está associada, principalmente, com a presença de um complexo único de compostos de lignanas, largamente distribuídos em todas as partes das plantas. As sementes de gergelim e linhaça são consideradas as fontes mais ricas de lignanas entre todos os alimentos de origem vegetal, de acordo com Sarkis et al. (2014), e nas sementes de gergelim cruas, sesamina e sesamolina são as duas principais (HWANG, 2005; LEE et al., 2010; SARKIS et al., 2014). Segundo Bhatnagar et al. (2013), as sementes contêm composição variada de lignanas, compreendida entre 0,26 e 1,16 %, sendo que 0,4 % destes corresponde ao conteúdo de sesamina e 0,3 % de sesamolina.

Farhoosh et al. (2011) estudaram a atividade antioxidante da matéria insaponificável de óleo de gergelim baseada na inibição da formação de hidroperóxidos, compostos carbonílicos, compostos voláteis de cadeia curta e cátions de ferro. Suja et al. (2004) mostraram que o extrato de torta de sementes gergelim oferece proteção, em termos de atividade antioxidante aos óleos vegetais. Ghafoorunissa (2007) avaliou a eficácia de lignanas de sementes de gergelim (sesamina e sesamolina cristalizadas) em relação à estabilidade térmica e de armazenamento de óleo de soja, óleo de girassol e óleo de farelo de arroz. O grupo de pesquisa de Lee et al. (2010) determinou a estabilidade oxidativa de óleo de sementes de gergelim oriundo de prensagem e alterações no perfil de lignanas.

Os efeitos benéficos das lignanas sobre o organismo também têm sido estudados. Vários trabalhos relatam efeitos das lignanas sobre o metabolismo de ácidos graxos poli-insaturados, sendo estas benéficas, portanto, na prevenção da elevação da pressão arterial e doenças como trombose, obesidade e hiperglicemia. Reportam-se, também, a atividade hipocolesterolêmica destes compostos. Em adição, relacionam-se as lignanas à efeitos benéficos nas funções hepáticas e antienvhecimento e efeitos antioxidantes em sistemas biológicos (HWANG, 2005; LEE et al., 2010; SARKIS et al., 2014).

Hirose et al. (1992) demonstraram que a sesamina pode atuar como um forte agente quimiopreventivo contra tumores mamários em ratos. Ikeda et al. (2001) e Yamada et al. (2008) relataram que a sesamina melhora a biodisponibilidade de tocoferóis e tocotrienóis *in vivo*. Ghafoorunissa e Rao (2004) demonstraram que lignanas presentes nas sementes de gergelim inibem o dano oxidativo à sistemas biológicos *in vitro*.

De acordo com Hwang (2005), as principais diferenças no processamento de óleo de gergelim são referentes à remoção ou não do revestimento da semente e a submissão ou não das sementes ao processo de torrefação antes da etapa de extração. Geralmente, as sementes de gergelim são processadas sem a remoção do revestimento. O tegumento, além de conter ácido oxálico e fibra não digerível, que podem contribuir para diminuição do valor nutricional, também podem conferir cor escura e sabor amargo à torta (ABOU-GHARBIA et al., 1997). No entanto, a presença de antioxidantes naturais, tais como γ -tocoferol, sesamina e sesamolina no revestimento da semente pode contribuir para o aumento da estabilidade oxidativa do óleo (CHANG et al., 2002; HWANG, 2005).

Normalmente, as sementes de gergelim são torradas em temperaturas que variam de 140 a 200 °C antes da extração do óleo. Este processo é importante para o desenvolvimento de desejável cor e sabor. As condições do processo de torrefação são fundamentais para a qualidade do produto final, podendo influenciar nas características sensoriais e composição do óleo produzido. Depois de submetidas à etapa de tostagem, as sementes são pressionadas para obtenção do óleo de gergelim bruto. O óleo bruto é simplesmente filtrado, sem purificação adicional. A cor deste óleo varia do amarelo ao marrom escuro, dependendo das condições da torrefação (ABOU-GHARBIA et al., 1997; HWANG, 2005). Abou-Gharbia et al. (1997) estudaram a influência da temperatura de torrefação na

estabilidade oxidativa do óleo extraído com hexano proveniente de sementes de gergelim tostadas em diferentes combinações de tempo e temperatura.

Segundo Hwang (2005), a torta resultante da extração de óleo de sementes de gergelim com casca por prensagem mecânica ainda pode conter de 18 a 22 % de óleo residual. Muitas vezes esta quantidade de óleo é extraída com um solvente ou pressionada novamente para obtenção de mais óleo aumentando, assim, o rendimento da produção. O refinado dessolventizado de gergelim pode, então, ser transformado em farinha de gergelim de grau alimentício se a semente for descascada. Se as cascas das sementes não forem removidas, o refinado poderá ser utilizado como ingrediente em formulações para alimentação animal.

No trabalho de Tir et al. (2012) foi avaliada a influência da polaridade do solvente utilizado na extração de óleo de sementes de gergelim. O método de extração utilizado foi o Soxhlet e os solventes compreenderam hexano, etanol, acetona, diclorometano, isopropanol e misturas de hexano:isopropanol e clorofórmio:metanol. Os autores relataram que o rendimento de extração do óleo depende significativamente do solvente de extração.

Após a retirada do óleo, as sementes de gergelim parcialmente desengorduradas contêm proteínas de alta qualidade adequadas ao consumo humano, podendo ser utilizadas como ingrediente em alimentos funcionais e suplementos nutricionais. A maioria das proteínas presentes na semente de gergelim são proteínas de armazenamento e constituídas de globulinas (67,3 %), albuminas (8,6 %), prolaminas (1,4 %) e glutelinas (6,9 %), segundo Achouri et al. (2012) e Onsaard (2012). Estudos mostraram que a fração proteica das sementes de gergelim contém duas das principais proteínas de armazenamento: globulina 11S (α -globulina) e albumina 2S (β -globulina). Estes dois tipos constituem cerca de 85 % do total de proteínas presentes no gergelim (TAI et al., 2001; ZHAO et al., 2012).

As proteínas do gergelim são ricas em lisina (3,1 %) e, também, ricas em aminoácidos sulfurados metionina e cistina (6,1 %) que são, muitas vezes, aminoácidos limitantes em leguminosas. A fração proteica do gergelim está, no entanto, no limite de deficiência de outros aminoácidos essenciais, tais como a valina, treonina e isoleucina, porém contém uma quantidade adequada de triptofano, que é limitado em muitas proteínas de sementes oleaginosas. Devido à sua composição de aminoácidos, a fração proteica das sementes de gergelim é considerada como uma excelente fonte complementar de proteínas vegetais tais

como a soja e o amendoim, aumentando, assim, seu valor nutricional (ESCAMILLA-SILVA et al., 2003; HWANG, 2005).

Com base no exposto, nesta tese de doutorado foi proposta a utilização de solventes alcoólicos alternativos na extração do óleo residual contido na torta de sementes de gergelim, de maneira a aumentar o rendimento da extração e valorizar o material desengordurado, avaliando os impactos causados por esta substituição nas características físico-químicas do óleo e funcionalidades da fração proteica obtidos.

3.4 Estudo do equilíbrio líquido-líquido aplicado à recuperação do solvente

É reportado que o calor de vaporização do etanol é duas vezes e meia maior do que o da hexana e, aproximadamente, 20 % maior do que o calor de vaporização do isopropanol. Esta informação impactará diretamente na etapa de recuperação do solvente, na qual maior energia deverá ser despendida para que o etanol seja separado do óleo (WAN e WAKELYN, 1997; SETH et al., 2010; RUSSIN et al., 2011).

Segundo Rao et al. (1955) e Rao e Arnold (1957), os solventes etanol e isopropanol apresentam a característica de miscibilidade parcial com óleos vegetais, enquanto a hexana apresenta miscibilidade total, na condição de temperatura ambiente. Segundo Oliveira et al. (2012b), após o processo de extração do óleo da matriz sólida, a alta temperatura, e subsequente resfriamento do extrato, a utilização dos álcoois de cadeia curta como solventes permite a formação de duas fases líquidas, uma fase rica em álcool e uma fase rica em óleo. Este fenômeno ocorre em decorrência dos álcoois apresentarem a característica de miscibilidade parcial com óleos à temperaturas menores do que as de extração, o que possibilitaria a recuperação de parte do solvente alcoólico, contribuindo para a redução da demanda energética na etapa de dessolventização em cerca de 25 % quando comparada à extração com hexana e constituindo, assim, um processo subsequente economicamente vantajoso (JOHNSON e LUSAS, 1983).

Além disso, a particularidade da miscibilidade parcial entre óleos e álcoois pode ser também utilizada como uma alternativa vantajosa aos processos tradicionais de refino de óleos vegetais, conhecidos como refinados químicos e físicos,

uma vez que, através da partição dos ácidos graxos livres entre as fases oleosa e solvente, devido à uma diferença de solubilidade mútua entre os ácidos graxos livres e triacilgliceróis neutros em determinado solvente, pode-se proceder à desacidificação de óleos vegetais, sem que os compostos nutracêuticos sejam afetados (BATISTA et al., 1999; GONÇALVES et al., 2002; GONÇALVES e MEIRELLES, 2004; RODRIGUES et al., 2003, 2004, 2005, 2006a, 2006b, 2007; RODRIGUES e MEIRELLES, 2008; CHIYODA et al., 2010; CUEVAS et al., 2009, 2010; SANAIOTTI et al., 2010; REIPERT et al., 2011; SILVA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2012b).

Na literatura científica são encontrados diversos sistemas lipídicos modelo para os quais foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. Porém, estes dados ainda são escassos e exercem papel fundamental no desenvolvimento de equipamentos para utilização nos processos de refino de óleos vegetais com base na miscibilidade parcial entre óleo e solvente, tecnologia denominada extração líquido-líquido. Diversos trabalhos na literatura reportam o estudo do equilíbrio de fases utilizando-se variadas matérias-primas: girassol, milho, palma, babaçu, alho, sementes de uva e sementes de gergelim, amendoim e sementes de abacate (CUEVAS et al., 2010; GONÇALVES et al., 2002; GONÇALVES e MEIRELLES et al., 2004; REIPERT et al., 2011; RODRIGUES et al., 2006a; RODRIGUES e MEIRELLES, 2008). Na maioria dos casos citados os estudos foram realizados utilizando-se a temperatura de 25 °C.

No entanto, alguns autores relatam a utilização de diferentes temperaturas (BATISTA et al., 1999; CHIYODA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2012b; RODRIGUES et al., 2007; CUEVAS et al., 2009; SILVA et al., 2011).

Destes estudos observou-se que a solubilidade mútua dos componentes é fracamente afetada pela temperatura. Porém, a adição de água ao solvente alcoólico provoca um aumento da região bifásica, ou seja, diminui a solubilidade mútua entre o óleo e o solvente. Neste sentido, verifica-se que as proporções de solvente na fase oleosa e de óleo na fase alcoólica diminuem com a adição de água, facilitando a subsequente recuperação do solvente (OLIVEIRA et al., 2012b).

Em adição, os trabalhos de Rodrigues et al. (2003, 2004, 2005, 2006b), Gonçalves e Meirelles et al. (2004) e Ansolin et al. (2013) estudaram a partição de compostos minoritários dos óleos de farelo de arroz, algodão, palma e soja.

Observou-se que a adição de água ao solvente etanólico reduz a capacidade deste em extrair os compostos minoritários.

Como pode ser notado, trabalhos utilizando-se o óleo de sementes de gergelim como matéria-prima são escassos na literatura. Apenas no trabalho de Rodrigues et al. (2006a) o equilíbrio de fases para o óleo refinado de sementes de gergelim e etanol foi estudado, somente na temperatura de 25 °C. Em vista disso, faz-se necessário conhecer o comportamento do sistema composto por óleo de sementes de gergelim e solventes alcoólicos sob diferentes temperaturas para que a etapa de recuperação do solvente, subsequente ao processo de extração do óleo da matriz sólida, possa ser adequadamente planejada.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

- Torta de sementes de gergelim (Pazze Indústria de Alimentos Ltda, Panambi, RS, Brasil),
- Óleo bruto de sementes de gergelim (Pazze Indústria de Alimentos Ltda, Panambi, RS, Brasil),
- Massa expandida de farelo de arroz (Irgovel/Nutracea, Pelotas, RS, Brasil),
- Etanol absoluto (pureza $\geq 99,8$ %, CAS 64-17-5, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Etanol absoluto (grau cromatografia líquida, CAS 64-17-5, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Etanol absoluto P.A. (CAS 64-17-5, Synth, São Paulo, Brasil),
- 2-Propanol absoluto (pureza $\geq 99,5$ %, CAS 67-63-0, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- 2-Propanol absoluto P.A. (CAS 67-63-0, Synth, São Paulo, Brasil),
- n-Hexano (pureza $\geq 98,5$ %, CAS 110-54-3, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Hidróxido de Sódio (pureza ≥ 97 %, CAS 1310-73-2, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Solução Karl Fischer isenta de piridina (eficiência de 4,5 a 5,5 mg solução/mL água, Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA),
- Clorofórmio P.A. (CAS 67-66-3, Synth, São Paulo, Brasil),
- Metanol (pureza $\geq 99,9$ %, CAS 67-56-1, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Éter etílico (CAS 60-29-7, Synth, São Paulo, Brasil),
- Ácido Clorídrico P.A. (CAS 7647-01-0, Qhemis, Cotia, SP, Brasil),
- Hexanol (pureza ≥ 98 %, CAS 111-27-3, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Cloreto de Sódio (pureza ≥ 99 %, CAS 7647-14-5, Synth, São Paulo, Brasil),
- Biftalato de potássio P.A. (CAS 877-24-7, JTBaker, Nova Iorque, EUA),
- Solução tampão pH 9,0 (Merck, Darmstadt, Alemanha),
- EDTA (Leco, Michigan, EUA),

- Com aid (Leco, Michigan, EUA),
- Sulfato de sódio (pureza $\geq 99\%$, CAS 7757-82-6, Synth, São Paulo, Brasil),
- Reagente de esterificação BF_3 (pureza $\geq 99,5\%$, CAS 7637-07-2, Merck, Darmstadt, Alemanha),
- Mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Nuchek, Minnesota, EUA),
- Padrão interno metiltridecanoato (pureza $\geq 97\%$, CAS 1731-88-0, Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA),
- Sesamina (padrão analítico, pureza $\geq 95\%$, CAS 607-80-7, Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA).

4.1.2 Equipamentos

- Células de equilíbrio em vidro pyrex (FGG, Brasil),
- Extrator em aço inoxidável (Marconi, modelo MA-483/EC2, Brasil),
- Banho termo estático digital (Marconi, modelo MA184, Brasil),
- Estufa de vácuo (Tecnal, modelo TE395, Brasil),
- Estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, modelo N035/3, Brasil),
- Bomba de vácuo (Tecnal, modelo TE058, Brasil),
- Balança analítica eletrônica (0,00001 g) (Sartorius, modelo CPA225D, Alemanha),
- Balança analítica eletrônica (0,0001 g) (Adam, modelo PW254, Reino Unido),
- Balança semi-analítica (0,01 g) (Adam, modelo PGW1502i, Reino Unido),
- Agitador magnético (Heildolph, modelo MR Hei-Tec, Alemanha),
- Agitador de tubos automático (Heildolph, modelo Multi Reax, Alemanha),
- Cromatógrafo gasoso (Shimadzu, modelo GC2010, Japão) com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC20i, Japão),
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, modelo Prominence, Japão) equipado com detector de fluorescência (Shimadzu, modelo Prominence RL20-A, Japão),

- Cromatógrafo líquido de ultra-alta eficiência (*ultra-high performance liquid chromatography* - UPLC) acoplado a um espectrômetro de massas (Waters, modelo Waters Acquity Ultra Performance, EUA),
- Ultrassom (Ultronique, modelo DESRUPTOR ECO-SONICS, Brasil),
- Calorímetro diferencial de varredura (TA Instruments, modelo DSC TA 2010, EUA),
- Rotaevaporador (Heidolph, modelo Hei-VAP Silver, Alemanha),
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça),
- Titulador potenciométrico automático (Metrohm, modelo 848 Titrino Plus, Suíça),
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 775, Suíça),
- Centrífuga de bancada com sistema de refrigeração (ThermoElectron, modelo CR3i *multifunction*, EUA),
- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco, modelo FP-528, EUA),
- Sistema de extração de gordura a alta temperatura (Ankom, modelo XT10, EUA),
- Tensiômetro óptico (Biolin Scientific AB, modelo Theta Lite, Suécia),
- Microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, Tabletop Microscope, modelo TM3000, Japão),
- Microscópio invertido confocal (Zeiss, modelo LSM780-NLO, Alemanha),
- Analisador de tamanho de partícula por difração à laser (Shimadzu, modelo SALD-201V, Japão),
- Dispersador (IKA, Ultra-Turrax, modelo T25, Alemanha),
- Deionizador de água (Millipore, modelo Direct-Q 3, EUA),
- pHmetro (Mettler Toledo, modelo SevenCompact, EUA),
- Eletrodo medidor de pH (Mettler Toledo, modelo InLab® Expert Pro-ISM, EUA),
- Tacômetro digital (Icel, modelo TC-5010, Brasil),
- Pipetas automáticas (Gilson, modelos P20G, P200G e P1000G, França).

4.1.3 Diversos

- Vidros de amostra,
- Gases especiais para cromatografia gasosa (ar sintético, hélio, hidrogênio) e para determinação de nitrogênio pelo método de combustão (ar comprimido, hélio, oxigênio) (Linde),
- *Vials* para cromatografia gasosa e líquida,
- Vidrarias em geral (béqueres, erlenmeyers, placas de Petri, balões volumétricos calibrados, tubos de polipropileno para centrifugação, etc.),
- Termômetros calibrados,
- Microponteira para ultrassom,
- Ponteiras para pipetas automáticas,
- Pipetas Pasteur,
- Seringas com agulhas para amostragem,
- Papel filtro nº 1 (Whatman),
- Papel filtro XT4 (Ankom),
- Folhas e cápsulas de estanho (Leco),
- Cápsulas de alumínio para análise térmica (Waters).

4.2 Métodos

Os quatro solventes alcoólicos utilizados nas determinações dos dados experimentais estão designados por siglas nas Figuras e Tabelas que se apresentam na sequência desta tese: Et0, Et6, IPA0 e IPA12, representando os solventes etanol absoluto, etanol azeotrópico (contendo aproximadamente 6% de água, em massa, em sua composição), isopropanol absoluto e isopropanol azeotrópico (contendo cerca de 12% de água, em massa, em sua composição), respectivamente.

A Tabela 4.1 apresenta, de forma geral, as atividades experimentais realizadas durante a execução da presente tese de doutorado em termos de caracterização das matérias-primas, condições para realização dos experimentos de extração sólido-líquido e equilíbrio líquido-líquido e caracterização das fases extrato e refinado e alcoólica e oleosa.

Tabela 4.1. Condições empregadas na realização dos experimentos e caracterizações.

Experimentos de extração sólido-líquido			Caracterização
Torta de sementes de gergelim Umidade Teor de óleo Teor de proteínas Teor de cinzas Teor de fibras dietéticas totais, solúveis e insolúveis Densidade aparente Densidade real Porosidade Solubilidade proteica Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura	Extração de óleo de torta de sementes de gergelim em estágio único (Et0, Et6, IPA0 e IPA12 como solventes, nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90 °C)	Fase Extrato	Teor de água Teor de solvente
		Fase Refinado	Teor de solvente Teor de óleo residual Teor de proteínas Solubilidade proteica Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura
	Extração sequencial de óleo de torta de sementes de gergelim, em dois estágios, em configuração correntes cruzadas (Et0, Et6, IPA0 e IPA12 como solventes, nas temperaturas de 60 e 80 °C)	Fase Extrato (E1 e E2)	Teor de água Teor de solvente
		Óleo bruto de torta de sementes de gergelim oriundo da dessolventização das Fases Extrato (E1 e E2)	Composição em ácidos graxos Teores de sesamina, tocoferóis e tocotrienóis
		Fase Refinado (R1 e R2)	Teor de solvente Teor de óleo residual Teor de proteínas Solubilidade proteica Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura

Tabela 4.1. Continuação.

Massa expandida de farelo de arroz				Teor de solvente Teor de óleo residual Teor de proteínas Solubilidade proteica Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal Capacidade de absorção de água Capacidade de absorção de óleo Capacidade de formação de espuma Estabilidade da espuma Capacidade emulsificante Estabilidade da emulsão
Umidade				
Teor de óleo				
Teor de proteínas				
Teor de cinzas				
Hidrofobicidade por ângulo de contato	Extração sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz, em três estágios, em configuração correntes cruzadas (Et0 e IPA0 como solventes, nas temperaturas de 60 e 80 °C)	Fase Refinado (R3)		
Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal				
Solubilidade proteica				
Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura				
Óleo bruto de sementes de gergelim		Experimentos de equilíbrio líquido-líquido		Caracterização
	Determinação de dados de equilíbrio de fases para sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim + solventes alcoólicos (Et0, Et6, IPA0 e IPA12), nas proporções óleo:solvente de 1:2, 1:1 e 2:1 e nas temperaturas de 10, 15, 25 e 60 °C	Fase Alcoólica (FA) e Fase Oleosa (FO)		Teor de óleo Teor de acidez Teor de água Teor de solvente
Composição em ácidos graxos				
Acidez livre				

Fonte: Própria autoria.

4.2.1 Caracterização das matérias-primas oleaginosas, torta de sementes de gergelim, massa expandida de farelo de arroz e óleo bruto de sementes de gergelim

As matérias-primas oleaginosas torta de sementes de gergelim e massa expandida de farelo de arroz foram caracterizadas em termos de umidade (Ac 2-41, AOCS, 1998), teor de lipídeos através de sistema de extração com solvente à alta temperatura (Am 5-04, AOCS, 1998), cinzas (AOAC, 2007), teor de nitrogênio total (Ba 4f-00, AOCS, 1998), e índice de solubilidade de nitrogênio (MORR et al., 1985). Para conversão do teor de nitrogênio total em proteína, este foi multiplicado pelo fator 6,25 para a torta de sementes de gergelim e 5,95 para a massa expandida de farelo de arroz (AOAC, 2007).

Para a torta de sementes de gergelim foi realizada, em adição, a determinação do conteúdo de fibras dietéticas totais, solúveis e insolúveis, no Laboratório de Frutas e Hortaliças da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ-USP), segundo a metodologia descrita por Asp et al. (1983).

Para a torta de sementes de gergelim e a massa expandida de farelo de arroz, a densidade aparente (d_a) foi calculada utilizando-se a massa total de água e de matéria sólida contida em um béquer e o volume que esta quantidade de água ocupou neste mesmo béquer. Matematicamente, a densidade aparente é dada pela Equação 4.1.

$$d_a = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Na qual, m é a massa de matéria-prima sólida e V é o volume que esta matéria sólida ocupa no béquer.

A densidade real (d_r) das matrizes sólidas foi determinada pelo método de picnometria com gás hélio pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

Desta maneira, a partir da densidade real e da densidade aparente, pode-se calcular a porosidade (ϵ), de acordo com a Equação 4.2.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (4.2)$$

4.2.1.1 Ângulo de contato

A massa expandida de farelo de arroz foi avaliada quanto à hidrofilicidade por meio de análises de ângulo de contato segundo a metodologia estática proposta por Colivet e Carvalho (2017). Uma gota de água deionizada (aproximadamente 10 µL) foi depositada na superfície do material e o ângulo de contato (θ) foi determinado em função do tempo utilizando-se um tensiômetro óptico. Vale ressaltar que estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise de Alimentos (LMAA) da FZEA-USP.

4.2.1.2 Microestrutura

Inicialmente, amostras da matéria-prima massa expandida de farelo de arroz, sem pré-tratamento, foram secas em estufa de convecção forçada a 60 °C durante cerca de 72 horas. A microestrutura deste material foi caracterizada empregando-se um microscópio eletrônico de varredura (Tabletop Microscope, modelo TM3000, Hitachi, Japão) localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA-USP. Amostra previamente seca foi colocada em suporte de alumínio, fixada com auxílio de fita de carbono condutora e introduzida na câmara à vácuo, utilizando voltagem de aceleração de 15 kV. Foram realizadas visualizações das microestruturas externa e interna com aumentos de 50X, 100X, 500X, 1500X e 3000X.

4.2.1.3 Microscopia confocal

Ainda em relação à caracterização microestrutural da massa expandida de farelo de arroz, utilizou-se um microscópio invertido confocal (modelo Zeiss LSM780-NLO, Zen, Alemanha) localizado no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica Aplicada à Biologia Celular (INFABIC) do IFGW-UNICAMP.

Amostras deste material foram reduzidas a pó e coradas utilizando-se soluções de 0,05 %, em relação à massa de amostra, dos corantes *Nile Red*, diluído em Et6, e *Acridine Orange*, diluído em água deionizada. Após a adição da solução contendo o corante *Nile Red* as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa de convecção forçada a 60 °C durante 24 horas. Após este período, foi adicionada a solução contendo o corante *Acridine Orange* e as amostras foram secas novamente, por 24 horas, a 60 °C.

As imagens foram obtidas a partir da configuração do microscópio para filtro de excitação e emissão do *Nile Red* em comprimentos de onda de 488 nm e de 560 a 600 nm, respectivamente, e de 488 nm e 497 a 556 nm, respectivamente, para o *Acridine Orange*.

4.2.1.4 Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)

O índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Morr et al. (1985) com modificações em termos das quantidades de amostra e solvente, faixa de valores de pH, condições de centrifugação e método de determinação de proteína, e previamente utilizada para as matérias-primas massa expandida de soja (SAWADA et al., 2014) e gérmen de milho (NAVARRO et al., 2016) e farelo de arroz em *pellets* (CAPELLINI et al., 2017). O ISN corresponde à relação entre o conteúdo de nitrogênio dissolvido e o seu conteúdo na amostra inicial.

Cerca de 1,0 g de torta de sementes de gergelim, previamente seca a 60 °C durante 24 horas e triturada, foi dispersa em 50 g de NaCl 0,1 M. No caso do estudo do ISN em função do pH, estas dispersões foram ajustadas à faixa de pH de 1,0 a 13,0 utilizando-se HCl 0,1 N e/ou NaOH 0,1 N e mantidas sob agitação com auxílio de um agitador magnético, por 2 horas. Nestes experimentos foram utilizadas células de equilíbrio de vidro pyrex que possibilitam o controle da temperatura, mantida a $25,0 \pm 0,1$ °C ao longo de todo o período de agitação.

Em seguida, as dispersões foram transferidas para tubos de centrífuga de polipropileno e centrifugadas a 5000 x g por 30 minutos, a temperatura de 4 °C. Após este procedimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo nº 1 (Whatman). Aliquotas do material filtrado foram tomadas para determinação do

teor de nitrogênio pelo método de combustão (Ba 4f-00, AOCS, 1998). O ISN foi calculado de acordo com a Equação 4.3.

Seguindo-se o mesmo procedimento, determinou-se o ISN para massa expandida de farelo de arroz em função de diferentes solventes (água deionizada, NaCl 0,1 M ou solução tampão) somente no pH 9,0 (CAPELLINI et al., 2017).

$$ISN(\%) = \frac{Nitrogênio_{filtrado} \times M_{NaCl/água/tampão}}{Nitrogênio_{amostra} \times M_{amostra}} \times 100 \quad (4.3)$$

Na qual *Nitrogênio_{filtrado}* é a porcentagem mássica de nitrogênio no filtrado (%); *M_{NaCl/água/tampão}* é a massa de NaCl 0,1 M, de água deionizada ou de solução tampão (g); *Nitrogênio_{amostra}* é a porcentagem mássica de nitrogênio na amostra (%); e *M_{amostra}* é a massa de amostra (g).

4.2.1.5 Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para avaliação da estabilidade térmica das matérias-primas torta de sementes de gergelim e massa expandida de farelo de arroz no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA-USP, seguindo-se o procedimento descrito por Escamilla-Silva et al. (2003) e Sawada et al. (2014) para torta de sementes de gergelim, com pequenas modificações em termos de preparo de amostra e faixa de temperatura, e Capellini et al. (2017) para massa expandida de farelo de arroz.

Em relação à torta de sementes de gergelim, foram preparadas “pastas” das amostras sólidas trituradas, previamente secas por 24 horas a 60 °C, utilizando-se 20 % de água destilada, em massa. Estas “pastas” foram mantidas em repouso durante 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 ± 2 °C. Ao final deste período de condicionamento, estas foram pesadas em balança de precisão (modelo SA210, Scientech) nas cápsulas de alumínio. As cápsulas foram seladas hermeticamente e procedeu-se às análises utilizando-se o equipamento DSC TA2010 (TA Instruments). Aqueceu-se de 30 a 130 °C com rampa de temperatura de 10 °C/min.

Para a massa expandida de farelo de arroz pesaram-se, aproximadamente, 9 mg de água e 3 mg da amostra sólida triturada previamente seca (60 °C por 24 horas) em balança de precisão (modelo SA210, Scientech) nas cápsulas de alumínio. As cápsulas foram seladas hermeticamente e mantidas durante 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 ± 2 °C. Seguido ao período de condicionamento, procedeu-se a análise das amostras no equipamento DSC TA2010 (TA Instruments). Aqueceu-se de 0 a 100 °C com rampa de temperatura de 10 °C/min.

Para ambos os casos, uma cápsula vazia foi utilizada como referência e índio (TA Instruments) como padrão para calibração do equipamento. A temperatura de desnaturação (T_d) e a entalpia de desnaturação (ΔH) foram calculadas utilizando-se o *software* Universal Analyse V.3.9A (TA Instruments).

Após as análises, as cápsulas foram perfuradas e colocadas em estufa durante 24 horas à temperatura de 105 °C (AOAC, 2007), para completa secagem e determinação da umidade.

4.2.1.6 Composição em ácidos graxos

A análise do perfil de ácidos graxos presentes no óleo bruto de sementes de gergelim obtido da prensagem mecânica industrial e no óleo bruto de torta de sementes de gergelim oriundos do processo de extração a frio pelo método sugerido por Bligh e Dyer (1959) foi realizada através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com os métodos oficiais Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando-se como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBON et al., 2008).

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2010 AF (Japão), equipado com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão) e detector de ionização em chama, nas seguintes condições experimentais: coluna capilar altamente polar de bis-cianopropil polisiloxano 0,20 µm, 100 m x 0,25 mm i.d. (SP – 2560, Supelco, EUA), hélio como gás de arraste (com velocidade linear de 19,5 cm/seg); temperatura do injetor de 250 °C, temperatura da coluna de 140 °C (durante 5 minutos), de 140 a 240 °C (a uma taxa de 4 °C/min), 240 °C (durante 15 minutos); temperatura do detector de 260 °C e volume de injeção de 1,0 µL; split 100:1.

Os ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos adquiridos da Nucheck (EUA). A quantificação foi realizada com base nas relações de área de cada ácido graxo com a área do padrão interno, utilizando os fatores de correção de resposta do detector de ionização de chama e de conversão de ésteres metílicos em ácidos graxos.

4.2.1.7 Provável composição em triacilgliceróis

A estimativa da provável composição em triacilgliceróis do óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, foi realizada de acordo com o procedimento estatístico sugerido por Antoniosi Filho et al. (1995).

4.2.1.8 Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL)

A acidez livre no óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, foi determinada utilizando-se a massa molar média dos ácidos graxos livres, calculada com base na análise cromatográfica (vide item 4.2.1.2). A titulação foi realizada com hidróxido de sódio (NaOH) pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979) modificado, utilizando um titulador potenciométrico automático.

A porcentagem de acidez livre das amostras foi calculada conforme a Equação 4.4.

$$AGL(\%) = \frac{MM \times N_{NaOH} \times V}{M \times 10} \quad (4.4)$$

Na qual MM é a massa molar média dos AGL (g/mol); N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH (eq-g/L); V é o volume de NaOH gasto na titulação (mL); e M é a massa de amostra (g).

4.2.2 Experimentos de extração sólido-líquido, em estágio único, utilizando-se solventes alcoólicos

Para a execução dos experimentos de extração de óleo das matrizes sólidas foi utilizado um extrator construído em aço inoxidável e vedado hermeticamente, evitando perdas de massa por evaporação. A foto do equipamento extrator existente no Laboratório de Engenharia de Separações (LES, FZEA/USP), está apresentada na Figura 4.1a. O tampo do equipamento é dotado de manômetro, válvula de escape (sistema de segurança) e rotor. Os controles de temperatura e velocidade de agitação são realizados por controladores próprios do equipamento.

Os sistemas sólido-líquido foram obtidos adicionando-se massa conhecida da matéria-prima, acondicionada em cesto de aço inox, resistente ao ataque pelo solvente orgânico e temperatura, e permeável ao solvente e ao extrato (Figura 4.1b), e contactando-a com massa conhecida de solvente alcoólico, etanol ou isopropanol em grau absoluto ou azeotrópico, mantendo a proporção sólido:solvente em 1:3. As quantidades pré-estipuladas da matriz oleaginosa e solvente foram pesadas no suporte de aço inox e em béquer, respectivamente, por diferença, e transferidas para o extrator. O equipamento foi submetido à agitação constante de 175 rpm até a temperatura atingir o valor desejado e mantido sob esta velocidade de agitação por mais uma hora.

Vale ressaltar que as condições de razão sólido:solvente e agitação estão baseadas em trabalhos prévios desenvolvidos no Laboratório de Engenharia de Separações (OLIVEIRA et al., 2012a; RODRIGUES et al., 2010).

Após este tratamento, amostras da fase extrato foram retiradas pela válvula localizada na parte inferior do vaso e submetidas às análises de teor de água (item 4.2.4.1) e de solvente (item 4.2.4.2). A fase refinado foi submetida à pesagem, em balança semi-analítica para determinação do teor de solução aderida às fibras (índice de retenção) e, também, submetida às análises de teor de solvente (item 4.2.5.1), conteúdo de óleo residual (item 4.2.5.2), teor de nitrogênio (item 4.2.5.3) para o cálculo da quantidade de proteínas e índice de solubilidade de nitrogênio (item 4.2.5.4).

Figura 4.1. (a) Extrator confeccionado em aço inox. (b) Cesto utilizado para acondicionamento da matéria-prima oleaginosa.

(a)

(b)

Fonte: Própria autoria.

4.2.3 Experimentos de extração sólido-líquido sequenciais, em configuração correntes cruzadas, utilizando-se solventes alcoólicos

Foram realizadas duas ou três extrações consecutivas, em configuração correntes cruzadas, para a torta de sementes de gergelim e para a massa expandida de farelo de arroz, respectivamente, apenas para as temperaturas de processo de 60 e 80 °C, utilizando os solventes etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico. As extrações consecutivas foram realizadas sob as mesmas condições de temperatura, razão sólido:solvente e agitação, a partir de um mesmo material sólido, conforme o esquema apresentado na Figura 4.2.

Cada etapa de extração do processo sequencial foi realizada conforme o procedimento previamente descrito para o estágio único. Após o extrator atingir a temperatura ambiente, a fase refinado, proveniente do primeiro estágio de extração

e acondicionada no cesto de aço inox, foi novamente pesada, para manutenção da proporção de sólido:solvente em 1:3 no estágio subsequente, e submetida à outra extração utilizando-se solvente novo.

Figura 4.2. Esquema representativo do procedimento de extração sólido-líquido sequencial, em três estágios, em configuração correntes cruzadas.

Fonte: Própria autoria.

Para a torta de sementes de gergelim, as fases extrato, retiradas pela válvula localizada na parte inferior do vaso e provenientes do primeiro e segundo estágios de extração, foram dessolventizadas com auxílio de um rotaevaporador (iniciando-se o vácuo a 150 mbar e diminuindo até 60 mbar, a 50 °C) e o óleo bruto de torta de sementes de gergelim resultante, juntamente com o óleo bruto de sementes de gergelim obtido da prensagem mecânica industrial, utilizado para fins de comparação, foram caracterizados quanto ao perfil de ácidos graxos (item 4.2.4.3), teor de sesamina (item 4.2.4.5) e conteúdo dos principais isômeros de tocoferóis e tocotrienóis (item 4.2.4.6). Para a fase refinado, realizaram-se determinações do teor de solvente (item 4.2.5.1) e óleo residual (item 4.2.5.2). Além destas análises, o estudo da funcionalidade e do comportamento térmico da fração proteica desengordurada, contida nas fases refinado da torta de sementes de gergelim, oriundas do primeiro e segundo estágios de extração, foi realizado por meio da determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (item 4.2.5.6) e calorimetria diferencial de varredura (item 4.2.5.7), a partir da determinação das temperaturas e entalpias de desnaturação.

Em relação à massa expandida de farelo de arroz, as fases refinado resultantes do terceiro estágio de extração foram submetidas às análises de teor de solvente (vide item 4.2.5.1), conteúdo de óleo residual (vide item 4.2.5.2), teor de

nitrogênio (vide item 4.2.5.3) para o cálculo da quantidade de proteínas, microestrutura (item 4.2.5.4), microscopia confocal (4.2.5.5), índice de solubilidade de nitrogênio (item 4.2.5.6) e calorimetria diferencial de varredura (item 4.2.5.7). Adicionalmente, as fases refinado foram caracterizadas quanto à funcionalidade por meio da determinação da capacidade de absorção de água e óleo (item 4.2.5.8), capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma (4.2.5.9), capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão (item 4.2.5.10), bem como quanto ao tamanho da gotícula de óleo na emulsão (item 4.2.5.11).

4.2.4 Análises da fase extrato

4.2.4.1 Determinação do conteúdo de água

Os teores de água nos solventes alcoólicos e nas fases extrato oriundas dos experimentos de extração sólido-líquido (itens 4.2.2 e 4.2.3) foram determinados pelo método oficial de titulação Karl Fischer Ca 2e-84 (AOCS, 1998). A porcentagem mássica de água nas amostras foi calculada através da Equação 4.5.

$$Água(\%) = \frac{V_{KF} \times Título_{KF}}{M \times 100} \quad (4.5)$$

Na qual V_{KF} é o volume de solução Karl Fischer gasto na titulação (mL); e M é a massa de amostra (g).

4.2.4.2 Determinação do conteúdo de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)

O teor de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) foi determinado por evaporação em estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C, durante 24 horas. A porcentagem de solvente na fase extrato foi calculada pela Equação 4.6.

$$Solvent(\%) = \frac{(Massa_{inicial} - Massa_{final}) \times 100}{Massa_{inicial}} \quad (4.6)$$

As fases extrato obtidas das extrações sequenciais de óleo de torta de sementes de gergelim, a 60 e 80 °C foram dessolventizadas em um rotaevaporador (iniciando-se o vácuo a 150 mbar e diminuindo até 60 mbar, a 50 °C) e o óleo bruto de torta de sementes de gergelim obtido, juntamente com o óleo bruto de sementes de gergelim obtido do processo de prensagem mecânica industrial, foram submetidos à análises para determinação do conteúdo de ácidos graxos livres, perfil de ácidos graxos e conteúdo de sesamina e dos principais isômeros de tocoferol e tocotrienol, conforme os métodos descritos a seguir.

4.2.4.3 Determinação do conteúdo de ácidos graxos livres (AGL)

O conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) dos óleos brutos de torta de sementes de gergelim foi determinado conforme procedimento descrito no item 4.2.1.8.

4.2.4.4 Perfil de ácidos graxos

Esta análise foi conduzida através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos de acordo com os métodos oficiais Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando-se metiltridecanoato como padrão interno (ZENEBON et al., 2008), conforme procedimento descrito no item 4.2.1.6.

4.2.4.5 Cálculo do índice de iodo via cromatografia gasosa

O cálculo do índice de iodo foi realizado conforme descrito no método oficial Cd 1c-85(97) da AOCS (1998).

4.2.4.6 Determinação do conteúdo de sesamina

O conteúdo de sesamina foi determinado empregando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, no Laboratório de Produtos Funcionais (LAPROF) da FZEA-USP.

A extração da sesamina foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Schwertner e Rios (2012), com modificação em termos do solvente utilizado, etanol contendo 5 % de água, em massa, substituiu o metanol, de acordo com a metodologia proposta por Sarkis et al. (2014). Aproximadamente 0,5 mL do óleo foi contactado com 5 mL de etanol contendo $5,2 \pm 0,2$ % de água, em massa, o qual foi preparado pela diluição de etanol absoluto grau cromatográfico e água deionizada. Óleo e solvente foram adicionados em tubos de polipropileno de 15 mL e estas soluções foram vigorosamente agitadas por 20 minutos, com auxílio de um agitador de tubos automático. Após, os tubos foram então centrifugados a $1500 \times g$ por 20 minutos a temperatura ambiente.

Após a centrifugação, duas fases líquidas foram observadas: uma fase rica em álcool e uma fase rica em óleo. A fase superior, alcoólica, foi transferida com pipeta Pasteur para outro tubo de polipropileno e a fase oleosa foi submetida novamente à extração de sesamina, seguindo-se o mesmo procedimento. Após mais uma etapa de centrifugação, combinou-se o segundo extrato alcoólico com o primeiro e procedeu-se à diluição das amostras e transferência de alíquotas filtradas para os vials de cromatografia.

Vale ressaltar que foram, adicionalmente, realizados testes utilizando-se três estágios de extração, porém não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas em relação ao conteúdo de sesamina presente no extrato alcoólico oriundo de dois estágios.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se um sistema contendo um cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo Prominence, Shimadzu), equipado com injetor automático (modelo SIL-10AF, Shimadzu), forno (modelo Prominence CTO-20A, Shimadzu) com temperatura controlada de 35 °C e detector de fluorescência (modelo Prominence RL-20A, Shimadzu), nas seguintes condições experimentais: coluna C18 de fase reversa (Waters® Spherisorb® 5 µm ODS1, 4,6 x 250 mm, Waters) acoplada a uma coluna de guarda C18 (Shim-pack GVP-ODS 10 x 4,6 mm I.D., Shimadzu). Utilizou-se como fase móvel metanol:água

na proporção 70:30 v/v, com fluxo de 1,2 mL/min, e volume de injeção de 10 µL. Os comprimentos de onda de excitação e emissão do detector de fluorescência foram ajustados a 290 e 320 nm, respectivamente.

O pico da sesamina foi identificado por comparação com o tempo de retenção do padrão analítico adquirido da Sigma-Aldrich. A quantificação foi realizada com base nas relações de área do pico da sesamina para cada amostra com a concentração deste componente por meio da construção de uma curva de calibração.

Para esta curva, o padrão analítico foi dissolvido em etanol contendo $5,2 \pm 0,2$ % de água, em massa, para o preparo de uma solução estoque de 80,4 µg/mL. Esta solução foi diluída em volumes apropriados de etanol hidratado para obtenção de concentrações de 0,804; 0,724; 0,643; 0,531; 0,458; 0,402; 0,322; 0,201; 0,101; e 0,050 µg/mL. As soluções padrão foram injetadas em duplicata e o coeficiente de determinação para a curva de calibração obtido foi 0,9962 (vide Apêndice A).

4.2.4.7 Quantificação de tocoferóis e tocotrienóis

Os conteúdos de δ -, (γ + β)- e α -tocoferol e δ -, γ - e α -tocotrienol foram determinados nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim provenientes do primeiro e segundo estágios de extração nos experimentos em configuração correntes cruzadas, bem como no óleo bruto de gergelim obtido da prensagem mecânica industrial, de acordo com a metodologia descrita por Ansolin et al. (2017), no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) da FEA-UNICAMP, utilizando-se um sistema constituído por um cromatógrafo líquido de ultra-alta eficiência (*ultra-high performance liquid chromatography* - UPLC) acoplado a um espectrômetro de massas (modelo Waters Acquity Ultra Performance, Waters).

O UPLC era equipado com detector de arranjo de diodos (PDA) e as análises foram realizadas utilizando-se um sistema de espectrometria de massas de quadruplo simples (*single quadrupole* - SQD) com fonte de eletronebulização operando em modo negativo (*electrospray ionization* - ESI⁻). Uma coluna Acquity UPLC BEH C18 (2,1 mm x 100 mm, 1,7 µm de diâmetro de partícula) foi utilizada e os resultados foram analisados utilizando-se o *software* Mass Lynx (versão 4.1, Waters).

4.2.5 Análises da fase refinado

4.2.5.1 Determinação do conteúdo de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)

Os teores de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) presentes nas fases refinado oriundas das extrações de óleo de torta de sementes de gergelim e de óleo de massa expandida de farelo de arroz foram determinados por evaporação em estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C, durante 24 horas, conforme descrito no item 4.2.4.2.

4.2.5.2 Determinação do teor de óleo residual

O teor de óleo residual nas fases refinado foi determinado utilizando-se um sistema de extração de gordura com solvente à alta temperatura (método Am 5-04, AOCS, 1998) utilizando-se hexano como solvente de extração e temperatura de 90 °C durante uma hora.

O teor de óleo residual nas amostras foi calculado a partir da Equação 4.8.

$$\text{Óleo}_{\text{residual}}(\%) = \frac{(Massa_{\text{inicial}} - Massa_{\text{final}})}{Massa_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (4.8)$$

4.2.5.3 Determinação do conteúdo de proteínas

A determinação do conteúdo de proteínas nas fases refinado foi realizada a partir da quantificação do teor de nitrogênio presente nas amostras de torta de sementes de gergelim e massa expandida de farelo de arroz desengorduradas conforme descrito no item 4.2.1. A quantidade de proteína foi determinada multiplicando-se o teor de nitrogênio pelo fator 6,25 para a torta de sementes de gergelim e 5,95 para a massa expandida de farelo de arroz (AOAC, 2007).

4.2.5.4 Microestrutura

Análises de caracterização da microestrutura das fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura conforme descrito no item 4.2.1.2.

4.2.5.5 Microscopia confocal

Amostras de massa expandida de farelo de arroz desengordurada, oriundas do terceiro estágio de extração sequencial, foram caracterizadas utilizando-se um microscópio invertido confocal conforme procedimento descrito no item 4.2.1.3.

4.2.5.6 Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN)

As fases refinado obtidas dos experimentos de extração sólido-líquido de óleo de torta de sementes de gergelim e óleo de massa expandida de farelo de arroz, após a secagem, foram trituradas e caracterizadas em relação à solubilidade de nitrogênio conforme procedimento descrito no item 4.2.1.4, utilizando-se os valores de pH de 11,0 e 9,0 para amostras de torta de sementes de gergelim e massa expandida de farelo de arroz, respectivamente.

4.2.5.7 Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Amostras das fases refinado obtidas dos experimentos de extração do óleo de torta de sementes de gergelim e de óleo de massa expandida de farelo de arroz em diferentes condições, foram submetidas a análises de calorimetria diferencial de varredura conforme procedimento descrito no item 4.2.1.5.

4.2.5.8 Capacidade de absorção de água e óleo

As capacidades de absorção de água e óleo das fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz foram determinadas segundo a metodologia descrita por Zhang et al. (2012) com modificações. Amostras de 0,5 g de fase refinado foram contactadas com 20 g de água deionizada ou óleo de soja em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL. Estas soluções foram agitadas por 30 minutos com auxílio de um agitador de tubos automático e deixadas em repouso por mais 30 minutos, à temperatura ambiente. Após este período, as soluções foram centrifugadas a 3000 x g por 30 minutos, também à temperatura ambiente. Após a centrifugação, o fluido sobrenadante foi descartado e o que restou no tubo foi pesado para a realização do cálculo da massa de água ou óleo (em gramas) retida por grama de amostra. Vale ressaltar que estas análises foram realizadas em duplicata.

4.2.5.9 Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma

A capacidade de formação de espuma da fração proteica desengordurada contida na massa expandida de farelo de arroz oriunda do terceiro estágio de extração sequencial foi determinada conforme os procedimentos descritos por Zhang et al. (2012) e Yadav et al. (2011). Amostras de 0,4 g de fase refinado foram pesadas em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL, juntamente com 20 g da solução tampão de pH 9,0. Estas suspensões foram vigorosamente agitadas durante 5 minutos para formação da espuma. A altura da (espuma + suspensão) foi medida 30 segundos após a agitação e a capacidade de formação de espuma (CFE) foi calculada de acordo com a Equação (4.9).

$$CFE(\%) = \frac{Altura_{\text{após agitação}} - Altura_{\text{antes da agitação}}}{Altura_{\text{antes da agitação}}} \times 100 \quad (4.9)$$

Em que o termo *Altura antes da agitação* representa a altura da suspensão antes da agitação para formação da espuma (cm) e *Altura após agitação* refere-se à medida da altura da (espuma + suspensão) após agitação e 30 segundos de repouso (cm).

A estabilidade da espuma formada foi determinada medindo-se sua altura da (espuma + suspensão) em 10, 30, 45 e 60 minutos após sua formação, de acordo com o procedimento descrito por Bandyopadhyay et al. (2008).

Vale ressaltar que estas análises foram realizadas em duplicata.

4.2.5.10 Capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão

As fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz foram também caracterizadas em termos de capacidade emulsificante de acordo com a metodologia proposta por Yasumatsu et al. (1972) e utilizada para concentrados proteicos de farelo de arroz por Yadav et al. (2011). A emulsão foi preparada utilizando-se 1 g de amostra, 10 g de água deionizada e 10 g de óleo de soja em um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL. A mistura foi homogeneizada a 10000 rpm por 60 segundos e, posteriormente, centrifugada a 2000 x g por 5 minutos. A razão entre a altura da camada de emulsão e a altura total da mistura foi calculada como a capacidade emulsificante, expressa em porcentagem.

A estabilidade da emulsão foi estimada após aquecimento da emulsão anteriormente preparada a 80 °C durante 30 minutos, resfriamento por 15 minutos em água corrente e centrifugação a 2000 x g por 15 minutos. A estabilidade da emulsão, expressa em porcentagem, foi calculada como a razão entre a altura da camada emulsificada e a altura total da mistura.

Vale ressaltar que estas análises foram realizadas em duplicata.

4.2.5.11 Determinação do diâmetro médio das gotículas de óleo na emulsão

O diâmetro médio das gotículas de óleo em cada uma das emulsões obtidas foi determinado utilizando-se um analisador de tamanho de partícula por difração à laser (Shimadzu, modelo SALD-201V, Japão), localizado no Laboratório de Processos de Engenharia de Alimentos (LABPROCEA) da FZEA-USP.

Desta forma, uma gota de emulsão foi dissolvida em água deionizada (aproximadamente 2 mL) e inserida no equipamento para medição do diâmetro

médio das gotículas de óleo, calculado através das Equações (4.10) a (4.13) por meio do software WingSALD-201V (versão 1.30).

$$Diâmetromédio = 10^{\mu} \quad (4.10)$$

$$Desvio\ padrão = \sigma \quad (4.11)$$

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j+1}}{2} \quad (4.12)$$

$$\sigma = \sqrt{\left\{ \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j+1}}{2} \right)^2 \right\} - \mu^2} \quad (4.13)$$

Em que, x_j é o diâmetro da partícula, em μm , e q_j é a distribuição diferencial, em porcentagem.

4.2.6 Rendimento de extração de óleo

O rendimento de extração de óleo, em porcentagem, foi calculado considerando-se a massa de óleo na matéria-prima, torta de sementes de gergelim ou massa expandida de farelo de arroz, e a massa de óleo residual determinada na fase refinado, em gramas. Estes dados foram inseridos na Equação (4.14), na qual M^{MP} é a massa da matéria-prima, M^{FR} é a massa da fase refinado, e $w_{\text{óleo}}^{MP}$ e $w_{\text{óleo}}^{FR}$ são as frações mássicas de óleo na matéria-prima e na fase refinado, respectivamente.

$$Rendimento(\%) = \left(\frac{M^{MP} w_{\text{óleo}}^{MP} - M^{FR} w_{\text{óleo}}^{FR}}{M^{MP} w_{\text{óleo}}^{MP}} \right) \times 100 \quad (4.14)$$

4.2.7 Cálculos de balanço de massa para os experimentos de extração sólido-líquido

A repetibilidade e acuracidade dos resultados dos experimentos de extração sólido-líquido foi testada conforme metodologia sugerida por Marcilla et al. (1995) a qual foi previamente aplicada para sistemas de extração sólido-líquido por Rodrigues e Oliveira (2010), Rodrigues et al. (2010), Sawada et al. (2014), Navarro et al. (2016) e Capellini et al. (2017).

No processo de extração sólido-líquido, a matéria-prima, material que contém os sólidos solúveis, foi colocada em contato com o solvente (etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico) e, após o período de extração, este contato resultou em duas fases distintas: uma denominada extrato (FE) e outra refinado (FR).

O extrato caracteriza-se pela fase líquida, rica em solvente que está enriquecida dos compostos de interesse, e o refinado possui todos os sólidos que são insolúveis no solvente alcoólico, mas, ainda assim, agregado de uma fração do extrato que fica retida no material sólido.

Para os experimentos de extração em um estágio, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema (MARCILLA et al., 1995):

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FE} w_i^{FE} + M^{FR} w_i^{FR} \quad (4.15)$$

Na qual, M^{PM} é a massa da mistura inicial ou ponto de mistura, M^{FE} e M^{FR} são as massas das fases extrato e refinado, respectivamente; w_i^{PM} é a fração mássica do componente i na mistura inicial e w_i^{FE} e w_i^{FR} são as frações mássicas do componente i nas fases extrato e refinado, respectivamente.

Através destas i equações torna-se possível calcular os valores de w_i^{FR} com base nos valores experimentais de w_i^{FE} e M^{FR} , pelo método dos mínimos quadrados.

Se M é a matriz formada pelos valores de w_i^{PM} , B é a matriz transformação (composta pelos valores de w_i^{FE} e w_i^{FR}) e P é a matriz formada pela massa de cada fase (M^{FE} e M^{FR}), o sistema pode ser escrito como:

$$M = B \times P \quad (4.16)$$

Cálculos matemáticos levam à seguinte expressão:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (4.17)$$

Na qual B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $(B^T B)$. Desta forma, os valores de M^{FE} e w_i^{FR} , que minimizam os erros do sistema, podem ser calculados.

Vale ressaltar que M^{FR} foi determinada para cada sistema e pelo balanço de massa global:

$$M^{PM} = M^{FR} + M^{FE} \quad (4.18)$$

O desvio relativo global (δ) entre a soma ($M^{FE} + M^{FR}$) e M^{PM} pode ser calculado de acordo com a Equação 4.19.

$$\delta = \left(\frac{|(M^{FE} + M^{FR}) - M^{PM}|}{M^{PM}} \right) \times 100 \quad (4.19)$$

O desvio relativo para cada componente i do sistema (δ_i) pode ser calculado através da Equação 4.20.

$$\delta_i = \left(\frac{|(M^{FE} w_i^{FE} + M^{FR} w_i^{FR}) - M^{PM} w_i^{PM}|}{M^{PM} w_i^{PM}} \right) \times 100 \quad (4.20)$$

4.2.8 Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos

Com a finalidade de estudar o processo de recuperação parcial do solvente alcoólico com a redução da temperatura e avaliar o particionamento dos ácidos graxos livres, dados de equilíbrio líquido-líquido foram experimentalmente determinados para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim + solventes alcoólicos (etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico), em diferentes proporções mássicas de óleo:solvente (1:2, 1:1 e 2:1), a 10, 15, 25 e 60 °C, de acordo com a metodologia sugerida por Oliveira et al. (2012b).

Para as temperaturas de 10, 15 e 25 °C foram utilizados tubos de centrífuga de polipropileno e para os experimentos à temperatura de 60 °C foram utilizadas células de equilíbrio encamisadas confeccionadas em vidro pyrex de modo a garantir maior estabilidade térmica. Quantidades conhecidas dos componentes, respeitando-se as diferentes proporções, foram pesadas em balança analítica e, no caso da utilização dos tubos, estes foram vigorosamente agitados com o auxílio de um agitador de tubos automático por 30 minutos, centrifugados e, após, deixados em repouso em banho termostático à temperaturas de 10,0; 15,0 e 25,0 $\pm$ 0,1 °C por cerca de 24 horas, visando à formação de duas fases líquidas límpidas e com interface muito bem definida, uma fase rica em solvente (fase alcoólica, FA) e outra fase rica em óleo (fase oleosa, FO). Para os experimentos conduzidos em células de equilíbrio, as soluções de óleo e solvente foram também agitadas durante 30 minutos, com o auxílio de um agitador magnético e, após, deixadas em repouso por aproximadamente 24 horas, com a temperatura regulada com auxílio de um banho termostático em 60,0 $\pm$ 0,1 °C, para formação das duas fases líquidas, assim como observado para os tubos.

Em seguida, a composição de ambas as fases foi avaliada. O conteúdo de ácidos graxos livres foi determinado via titulação de acordo com o método descrito no item 4.2.1.8. A quantidade de água presente nas fases foi analisada por meio de titulação Karl Fischer (item 4.2.4.1) e o teor de solvente nas fases foi determinado por evaporação segundo o procedimento apresentado no item 4.2.4.2. Desta maneira, o conteúdo de óleo foi obtido por diferença.

Vale ressaltar que, para a temperatura de 60 °C, os dados experimentais foram determinados misturando-se as fases alcoólica e oleosa com hexanol na

proporção 1:1 de hexanol:fase, para prevenção de separação de fases durante a amostragem e análises.

4.2.8.1 Cálculo de coeficiente de partição e seletividade

Os resultados referentes à determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido são apresentados em termos de coeficiente de partição (k_i) e seletividade (S), matematicamente representados pelas Equações 4.21 e 4.22, respectivamente.

$$k_i = \frac{w_i^{FA}}{w_i^{FO}} \quad (4.21)$$

$$S_{AGL/\acute{o}leo} = \frac{k_{AGL}}{k_{\acute{o}leo}} \quad (4.22)$$

Na Equação 4.21, w_i^{FA} é a fração mássica do componente i na fase alcoólica, w_i^{FO} é a fração mássica do componente i na fase oleosa e i representa o componente de interesse, ácidos graxos livres ou óleo. Já na Equação 4.22, $S_{AGL/\acute{o}leo}$ é a seletividade do solvente alcoólico calculada para os ácidos graxos livres em relação ao óleo.

4.2.9 Procedimento de avaliação da qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

A repetibilidade e acuracidade dos dados obtidos experimentalmente no estudo do equilíbrio líquido-líquido foi testada conforme metodologia sugerida por Marcilla et al. (1995). De acordo com esta metodologia, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema, como mostrado na Equação 4.23, a seguir:

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FA} w_i^{FA} + M^{FO} w_i^{FO} \quad (4.23)$$

Em que M^{PM} é a massa da mistura inicial ou ponto de mistura, M^{FA} e M^{FO} são as massas das fases alcoólica e oleosa, respectivamente; w_i^{PM} é a fração mássica do componente i na mistura inicial e w_i^{FA} e w_i^{FO} são as frações mássicas do componente i nas fases alcoólica e oleosa, respectivamente.

Através destas i equações, torna-se possível calcular os valores de M^{FA} e M^{FO} pelo método dos mínimos quadrados, com base nos valores experimentais de w_i^{FA} e w_i^{FO} , conforme procedimento descrito no item 4.2.7.

O desvio relativo global (δ) entre a soma ($M^{FA} + M^{FO}$) e M^{PM} pode ser calculado de acordo com a Equação 4.24.

$$\delta = \left(\frac{|(M^{FA} + M^{FO}) - M^{PM}|}{M^{PM}} \right) \times 100 \quad (4.24)$$

Os desvios relativos para o balanço de massa de cada componente i do sistema (δ_i) pode ser calculado de acordo com a Equação 4.25.

$$\delta_i = \left(\frac{|(M^{FA} w_i^{FA} + M^{FO} w_i^{FO}) - M^{PM} w_i^{PM}|}{M^{PM} w_i^{PM}} \right) \times 100 \quad (4.25)$$

4.2.10 Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, previamente determinados, foram utilizados para o ajuste de parâmetros de interação binária do modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968). Os ajustes foram realizados considerando-se os sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim (1) + ácidos graxos livres (acidez naturalmente presente no óleo bruto) (2) + etanol (3) +

água (5) e óleo bruto de sementes de gergelim (1) + ácidos graxos livres (acidez naturalmente presente no óleo bruto) (2) + isopropanol (4) + água (5).

Tradicionalmente, frações molares são utilizadas para o ajuste de parâmetros utilizando-se o modelo NRTL, porém dados de frações mássicas proporcionam maior conveniência devido às grandes diferenças nas massas molares dos componentes do sistema lipídico (CHIYODA et al., 2010). Portanto, o modelo NRTL, utilizando-se frações mássicas, pode ser expresso como nas Equações (4.26) a (4.30).

$$\ln \gamma_i^w = \frac{\sum_j^K \tau_{ji} G_{ji} w_j / \bar{M}_j}{\sum_j^K G_{ji} w_j / \bar{M}_j} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{w_j G_{ji}}{\bar{M}_j \sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \bar{M}_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^K \tau_{kj} G_{kj} w_k / \bar{M}_k}{\sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \bar{M}_k} \right) \right] \quad (4.26)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (4.27)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij} T \quad (4.28)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4.29)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (4.30)$$

Em que γ_i^w é o coeficiente de atividade do componente i expresso em fração mássica, $\bar{M}$ e w são a massa molar média e a fração mássica dos componentes, Δg_{ij} e τ_{ij} são as interações em termos de energia molecular entre os componentes i e j , α_{ij} é o parâmetro de não-randomicidade da mistura, T é a temperatura absoluta e $A_{0,ij}$, $A_{0,ji}$, $A_{1,ij}$ e $A_{1,ji}$ são os parâmetros de energia característica das interações entre os componentes i e j . Desta maneira, cinco parâmetros ajustáveis foram utilizados para cada par de componentes.

Os parâmetros de interação binários foram estimados com base na minimização da função objetivo (FO) de composição (Equação (4.31)), de acordo com o algoritmo desenvolvido na linguagem FORTRAN por Stragevitch e d'Ávila (1997), utilizando o Método Simplex Modificado.

$$FO(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{FO}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FA,exp} - w_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}}^{FA}} \right)^2 \right] \quad (4.31)$$

Na qual D é o número total de bancos de dados, N é o número total de linhas de amarração (*tie-lines*) em cada sistema, e K é o número total de componentes no banco de dados m ; w é a fração mássica; os subscritos i , n e m representam o componente, linha de amarração e número do banco de dados, respectivamente; os sobrescritos FO e FA representam as fases oleosa e alcoólica, respectivamente; *exp* e *calc* se referem às composições experimentais e calculadas, respectivamente; e $\sigma_{w_{i,n,m}}^{FO}$ e $\sigma_{w_{i,n,m}}^{FA}$ são os desvios padrão das composições das duas fases líquidas.

Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas de ambas as fases foram estimados de acordo com a Equação (4.32).

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[\left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FA,exp} - w_{i,n}^{FA,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (4.32)$$

4.2.11 Análise estatística

Os valores médios dos resultados provenientes dos experimentos de extração foram comparados por análise de variância utilizando o teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança (DUNCAN, 1955), com o auxílio do programa SAS® (Versão 9.3, SAS Institute Inc., EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo do processo de extração de óleo de sementes de gergelim

5.1.1 Caracterização das matérias-primas: torta de sementes de gergelim e óleo bruto de sementes de gergelim

A Figura 5.1 apresenta as matérias-primas torta de sementes de gergelim e óleo bruto de sementes de gergelim, obtido por prensagem mecânica industrial. Estes materiais foram gentilmente cedidos pela empresa Pazze Indústria de Alimentos Ltda (Panambi, RS, Brasil) e utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido e de determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, respectivamente.

Figura 5.1. Torta de sementes de gergelim (a) e óleo bruto de sementes de gergelim obtido por prensagem mecânica industrial (b).

(a)

(b)

Fonte: Própria autoria.

A Tabela 5.1 apresenta a composição química da torta de sementes de gergelim. De maneira geral, os valores de umidade, teor de óleo residual na torta após prensagem mecânica e conteúdos de proteínas e cinzas estão de acordo com dados encontrados na literatura (ESCAMILLA-SILVA et al., 2003; HWANG, 2005; ONSAARD, 2012; NASCIMENTO et al., 2012; SARKIS et al., 2014). Em adição, vale ressaltar que mesmo sendo a torta de sementes de gergelim um material obtido da prensagem mecânica industrial por meio de um extrator hidráulico no qual trabalha-se com cerca de 50 MPa de pressão, segundo informações fornecidas pela própria empresa, este ainda apresenta considerável conteúdo de óleo, o qual reforça a possibilidade de utilização de solventes no sentido do aumento do rendimento de extração de óleo.

Tabela 5.1. Composição química da torta de sementes de gergelim.

Componente	Média ± desvio padrão (%)
Umidade	8,30 ± 0,06
Lipídeos ^a	18,8 ± 0,2
Proteínas ^{a,b}	45,63 ± 0,01
Cinzas ^a	6,74 ± 0,06
Fibra dietética	
Solúveis ^a	6,4 ± 0,3
Insolúveis ^a	27,3 ± 0,5
Outros (carboidratos não fibrosos) ^{a,c}	-5 ± 1

^aEm base seca.

^bN x 6,25.

^cCalculado por diferença.

Fonte: Própria autoria.

Na literatura são encontradas diferentes composições em relação ao conteúdo de fibras presentes nas sementes de gergelim. Rizki et al. (2015) determinaram valores nas faixas de 12,34 a 15,58 % e 5,09 a 5,65 % para fibras insolúveis e solúveis, respectivamente, em sementes de gergelim provenientes de 35 cultivares. Da mesma maneira, Elleuch et al. (2007) apresentaram valores de cerca de 13,96 e 5,37 % para fibras insolúveis e solúveis, respectivamente, para sementes de gergelim. De acordo com Sunil et al. (2015), para torta de sementes de

gergelim proveniente do processo industrial foram determinados valores de 2,4 e 50,5 % de fibras solúveis e insolúveis, respectivamente.

Elleuch et al. (2007) e Elleuch et al. (2012), estudando a composição da testa das sementes de gergelim, um subproduto do processo de descascamento, determinaram, em média, a faixa entre 26,08 a 33,41 % para fibras insolúveis e entre 5,55 a 8,62 % para fibras solúveis. Estes valores são semelhantes aos reportados na presente tese e estão de acordo com as informações fornecidas pelo Sr. Jorge Luiz dos Santos, diretor administrativo da empresa Pazze Indústria de Alimentos Ltda, fornecedora da torta de sementes de gergelim utilizada neste projeto. Segundo ele, não é realizada a etapa de descascamento das sementes antes da prensagem mecânica para extração do óleo bruto, ou seja, a torta parcialmente desengordurada é composta, também, de cascas.

De acordo com Elleuch et al. (2007), a maior fração de fibra dietética nas sementes de gergelim é representada pelas fibras insolúveis. No entanto, a quantidade de fibras solúveis apresenta-se relativamente alta quando comparada a alguns derivados de cereais como farelo de milho, de trigo, de aveia e de arroz (entre 0,4 e 4,1 %).

Ainda, segundo Elleuch et al. (2012), as fibras dietéticas apresentam importante atividade terapêutica, prevenindo constipação, doenças colo-retais, diabetes e obesidade, por exemplo, e oferecendo benefícios protetivos à saúde humana. Em adição, estas fibras contribuem com algumas vantagens funcionais como, por exemplo, a capacidade de retenção de água e óleo e auxílio na emulsificação e/ou gelificação. De fato, as fibras dietéticas podem ser incorporadas em produtos alimentícios, como laticínios, sopas, produtos cárneos, de panificação e geleias, para modificação de propriedades texturais, proteção contra sinérese e podem garantir maior estabilidade a produtos ricos em gordura e a emulsões.

Em adição, ainda em relação à Tabela 5.1, vale ressaltar que o valor negativo obtido para “outros componentes”, representados pelos carboidratos não-fibrosos, é justificado uma vez que este foi calculado por meio de balanço de massa e refere-se às incertezas experimentais na determinação dos demais componentes do material oleaginoso.

De acordo com análises por picnometria de gás hélio realizadas pela Central Analítica, do Instituto de Química da UNICAMP, a torta de sementes de gergelim apresentou densidade real de $1340 \pm 10 \text{ kg/m}^3$, em uma média de dez

determinações. A densidade aparente, a partir de experimentos realizados no Laboratório de Engenharia de Separações (LES) da FZEA-USP apresentou como resultado o valor de $572 \pm 6 \text{ kg/m}^3$, em uma média de três determinações. Realizando-se o cálculo da porosidade (ϵ) obteve-se o valor médio de $0,573 \pm 0,007$.

A caracterização das duas matérias-primas em termos da composição em ácidos graxos, tanto do óleo da torta de sementes de gergelim obtido por meio de extração pelo método descrito por Bligh e Dyer (1959), quanto do óleo de gergelim bruto extraído por prensagem industrial, são apresentadas nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.2. Composição em ácidos graxos do óleo de torta de sementes de gergelim, extraído à frio segundo a metodologia descrita por Bligh e Dyer (1959).

Símbolo	Ácido graxo	Cx:y ^a	MM (g·mol ⁻¹) ^b	Mol (%)	Massa (%) ^c	Massa (%) ^d
M	Mirístico	C14:0	228,38	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0 – 0,1
P	Palmítico	C16:0	256,43	$8,91 \pm 0,03$	$8,17 \pm 0,03$	7,6 – 16,7
Po	Palmitoleico	C16:1	254,41	0,08*	0,07*	0 – 0,2
S	Estearico	C18:0	284,49	$5,53 \pm 0,09$	$5,63 \pm 0,09$	3,8 – 6,7
O	Oleico	C18:1	282,47	$42,3 \pm 0,4$	$42,7 \pm 0,4$	33,5 – 50
Li	Linoleico	C18:2	280,45	$42,5 \pm 0,4$	$42,6 \pm 0,4$	34,6 – 50,9
Ga	Gadoleico	C20:1	310,53	$0,30 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	0 – 0,3
A	Araquídico	C20:0	312,54	$0,10 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	0 – 1,2
Ln	Linolênico	C18:3	278,44	$0,30 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,02$	0 – 1,1
Be	Behênico	C22:0	340,60	$0,06 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	0 – 0,3
Lg	Lignocerico	C24:0	368,65	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0 – 0,3
Massa molar média (g·mol ⁻¹)					$279,53 \pm 0,03$	$278,8 \pm 0,3$
Índice de iodo					$111,6 \pm 0,4$	112 ± 32
Razão Insaturados/Saturados					$6,15 \pm 0,03$	5 ± 1

^aCx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

^bMassa molar.

^cÓleo extraído da torta de sementes de gergelim pela metodologia de Bligh e Dyer (1959).

^dFirestone (2006).

nd: não detectado.

*Dados que não possuem duplicata.

Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 verifica-se que o perfil de ácidos graxos e o índice de iodo, tanto do óleo de torta de sementes de gergelim extraído com solvente, quanto do óleo de sementes de gergelim extraído por prensagem, apresentaram-se de acordo com os dados disponíveis na literatura, de maneira geral (ANVISA, 2005; FIRESTONE, 2006).

Tabela 5.3. Composição em ácidos graxos do óleo bruto de sementes de gergelim, extraído por prensagem mecânica industrial.

Símbolo	Ácido graxo	Cx:y ^a	MM (g·mol ⁻¹) ^b	Mol (%)	Massa (%) ^c	Massa (%) ^d
M	Mirístico	C14:0	228,38	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0 – 0,1
P	Palmítico	C16:0	256,43	11,03 ± 0,01	10,15 ± 0,01	7,6 – 16,7
Po	Palmitoleico	C16:1	254,41	0,46 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0 – 0,2
S	Estearico	C18:0	284,49	4,2 ± 0,1	4,3 ± 0,1	3,8 – 6,7
O	Oleico	C18:1	282,47	33,4 ± 0,1	33,9 ± 0,1	33,5 – 50
Li	Linoleico	C18:2	280,45	33,61 ± 0,05	33,82 ± 0,07	34,6 – 50,9
Ga	Gadoleico	C20:1	310,53	0,21 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0 – 0,3
A	Araquídico	C20:0	312,54	0,25 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0 – 1,2
Ln	Linolênico	C18:3	278,44	16,1 ± 0,2	16,1 ± 0,2	0 – 1,1
Be	Behênico	C22:0	340,60	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0 – 0,3
Lg	Lignocerico	C24:0	368,65	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0 – 0,3
Massa molar média (g·mol ⁻¹)					278,7 ± 0,2	278,8 ± 0,3
Índice de iodo					130,5 ± 0,6	112 ± 32
Razão Insaturados/Saturados					5,45 ± 0,09	5 ± 1

^aCx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações.

^bMassa molar.

^cÓleo extraído da torta de sementes de gergelim por prensagem mecânica industrial.

^dFirestone (2006).

Fonte: Própria autoria.

Segundo estes dados, o ácido graxo saturado presente majoritariamente nos óleos é o ácido palmítico (entre 8 e 10 %). Entre os ácidos graxos insaturados, oleico e linoleico apresentam-se em quantidades semelhantes, tanto no óleo bruto de sementes de gergelim obtido da prensagem, quanto no óleo proveniente da torta, perfazendo aproximadamente 34 e 43 % da composição destes óleos,

respectivamente. Os valores de massa molar média e a razão entre ácidos graxos insaturados e saturados apresentam pequenas diferenças quando comparados à faixa de valores disponível na literatura (FIRESTONE, 2006). Segundo a Resolução RDC número 270, da ANVISA (2005), que regulamenta padrões de identidade para o óleo de gergelim em seu anexo 14, o valor para o índice de iodo deve estar situado na faixa de 104 a 120 gramas por 100 gramas de óleo.

Determinou-se, em adição, a acidez livre contida naturalmente no óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, obtendo-se os valores de $(1,1 \pm 0,4)$ e $(1,1 \pm 0,5)$ %, em massa, expressos em ácido linoleico e ácido oleico, respectivamente, em uma média de diversas determinações realizadas no período de fevereiro de 2014 a agosto de 2016. Segundo Fariku et al. (2007), as variedades branca e preta da semente de gergelim apresentam entre 0,78 e 0,73 % de acidez livre inicial, sendo estes valores expressos em porcentagem de ácido oleico. Ainda, de acordo com a Resolução RDC número 270, da ANVISA (2005), Anexo 14, os índices máximos de acidez para o óleo bruto e refinado, são de 2,0 e 0,3, expressos em grama de ácido oleico por 100 gramas de óleo, respectivamente.

Variações na composição química das sementes de gergelim são comuns, assim como para todos os materiais vegetais. Estas são, possivelmente, decorrentes de variações climáticas regionais, tipos de solos em que estas sementes são cultivadas, variabilidade genética dos cultivares, estágio de maturação, tempo de colheita, cor e tamanho da semente, métodos analíticos utilizados, entre outros (HWANG, 2005; ONSAARD, 2012; SINGHARAJ e ONSAARD, 2015). As mesmas variações podem impactar, em adição, no perfil de ácidos graxos do óleo.

5.1.2 Extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim, em um único estágio

Foram realizados 49 experimentos de extração sólido-líquido, em estágio único, de acordo com as condições enumeradas na Tabela 5.4. Os dados experimentais foram avaliados a partir do cálculo dos desvios relativos médios por meio da metodologia proposta por Marcilla et al. (1995). Os desvios para cada sistema estudado, calculados de acordo com a Equação 4.14, e o número de

repetições de cada condição experimental são também apresentados na Tabela 5.4. Não houve padronização para esta última quantidade, porém foram realizadas, ao menos, duas repetições para cada condição experimental proposta.

Como pode ser observado na Tabela 5.4, os valores de desvio relativo (δ) médio variaram de 0,51 a 1,52 %. Estes desvios são referentes ao cálculo do balanço de massa, ou seja, à comparação entre as massas do ponto de mistura inicial e as massas das duas fases obtidas, extrato e refinado. Os baixos valores de desvio calculados, menores do que 10 %, indicam que os experimentos foram realizados precisamente e apresentaram dados com boa qualidade e repetibilidade.

Para cada experimento foram realizadas análises das fases extrato e refinado. Na fase extrato monitorou-se o teor de água e rendimento de extração de compostos lipídicos, conforme os itens 4.2.4.1, 4.2.4.2 e 4.2.6. Para a fase refinado, a quantificação do óleo residual, teor de proteínas e a determinação de seu índice de solubilidade foram realizadas de acordo com a descrição nos itens 4.2.5.2, 4.2.5.3 e 4.2.5.6, respectivamente.

Tabela 5.4. Condições empregadas nos experimentos e desvios relativos médios para os experimentos de extração sólido-líquido em um único estágio.

T (°C)	Teor de água no solvente alcoólico (%, em massa)	δ (desvio relativo) médio (%)	Repetições
50,0 ± 0,1	Etanol	0,20 ± 0,02	1,21
		5,89 ± 0,07	1,26
	Isopropanol	0,22 ± 0,01	1,43
		11,91 ± 0,01	0,51
60,0 ± 0,1	Etanol	0,18 ± 0,03	1,08
		6,0 ± 0,2	1,29
	Isopropanol	0,25 ± 0,01	1,28
		11,90 ± 0,01	0,56
70,0 ± 0,1	Etanol	0,15 ± 0,05	0,89
		6,3 ± 0,3	1,13
	Isopropanol	0,25 ± 0,01	1,52
		11,90 ± 0,01	1,04
80,0 ± 0,1	Etanol	0,16 ± 0,05	1,26
		6,7 ± 0,4	1,16
	Isopropanol	0,23 ± 0,02	1,41
		12,43 ± 0,01	1,20
90,0 ± 0,1	Etanol	0,19 ± 0,01	0,93
		6,39 ± 0,01	0,74
	Isopropanol	0,21 ± 0,01	1,16
		12,2 ± 0,4	0,87

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.2 são apresentados os teores de água nas fases extrato provenientes de cada condição experimental. Nota-se a presença de água nas fases extrato mesmo utilizando-se solventes absolutos, Et0 ou IPA0. Nestes casos, é possível inferir que, devido sua umidade intrínseca, esta quantidade de água seja oriunda da matéria-prima, uma vez que a torta de sementes de gergelim não foi submetida à secagem antes das extrações. Já para os solventes azeotrópicos, Et6 e

IPA12, verifica-se que a hidratação destes é a responsável pela água presente nas fases extrato.

Figura 5.2. Teor de água na fase extrato em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Rodrigues e Oliveira (2010) relacionaram a umidade contida na matriz oleaginosa e o teor de água no solvente utilizado para a extração do óleo. Quando Et0 foi utilizado como solvente, notou-se que este extraiu maior quantidade de água da matéria-prima do que os solventes mais hidratados.

De fato, como notado nos trabalhos de Abraham et al. (1993), Franco et al. (2007), Sawada (2012), Capellini (2013), Navarro et al. (2016) e Scharlack (2015) nos quais foram utilizadas as matérias-primas algodão, Rosa rubiginosa, soja expandida, farelo de arroz em *pellets*, gérmen de milho em *pellets* e torta de sementes de girassol para extração alcoólica, respectivamente, bem como os resultados apresentados, a transferência de água da matriz sólida para a fase extrato será menor quanto maior for a quantidade de água presente no solvente alcoólico.

A comparação estatística entre os valores médios de água na fase extrato entre os resultados obtidos para os quatro solventes alcoólicos é apresentada na Tabela 5.5. Estas comparações foram realizadas utilizando-se o Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.5. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	1,9 ± 0,2 ^B	7,17 ± 0,05 ^A	2,1 ± 0,6 ^A	11,1 ± 0,4 ^B
60	2,2 ± 0,4 ^B	7,7 ± 0,4 ^A	1,68 ± 0,03 ^A	11,29 ± 0,09 ^{AB}
70	1,9 ± 0,4 ^B	7 ± 1 ^A	1,80 ± 0,06 ^A	12,0 ± 0,6 ^{AB}
80	4 ± 1 ^A	7 ± 1 ^A	2,5 ± 0,3 ^A	12,4 ± 0,3 ^{AB}
90	3,0 ± 0,6 ^{AB}	8,0 ± 0,8 ^A	2,5 ± 0,1 ^A	13 ± 1 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 mostram que o teor de água presente no extrato proveniente da extração utilizando-se Et6 e IPA0 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas para todas as temperaturas empregadas no processo. No caso do solvente Et0, não foram observadas diferenças significativas de conteúdo de água no extrato para as temperaturas de 50 a 70 °C, sendo que o maior valor é encontrado quando se utiliza a temperatura de 80 °C. Para o IPA12, apenas observam-se diferenças significativas entre as temperaturas de 50 e 90 °C.

De acordo com estudos realizado por Rodrigues e Oliveira (2010) e Rodrigues et al. (2010), nos quais trabalhou-se com a extração de óleo farelo de arroz em *pellets* e óleo de soja em lâminas, respectivamente, utilizando-se etanol como solvente, pode-se inferir que não há dependência entre a temperatura e a quantidade de água transferida para o extrato durante o processo de extração de óleo.

Os resultados de rendimento de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, expressos em termos da quantidade de compostos lipídicos por 100 gramas de torta de sementes de gergelim seca, utilizando-se etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes, são apresentados na Figura 5.3.

Na Tabela 5.6 é apresentada a análise estatística para os valores de rendimento médio de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, utilizando-se etanol ou isopropanol, absoluto ou azeotrópico, como solventes, pelo Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Com base na análise estatística pode-se inferir que o aumento do nível de hidratação do solvente alcoólico influencia negativamente o rendimento da extração de compostos lipídicos, independentemente da temperatura utilizada no processo. Este fato é devido, possivelmente, à diminuição da solubilidade dos componentes lipídicos com o aumento da quantidade de água no sistema. Sendo assim, o solvente IPA0 apresentou a maior capacidade de extração de óleo de torta de sementes de gergelim chegando a atingir a quantidade de, aproximadamente, 16,5 gramas de óleo por 100 gramas de torta, na temperatura de 90 °C.

Por outro lado, o aumento da temperatura do processo favoreceu a extração de óleo de torta de sementes de gergelim, independentemente do álcool utilizado.

Figura 5.3. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.6. Rendimento médio de extração de óleo (em gramas de óleo/100 gramas de torta de sementes de gergelim seca) para diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	12,7 ± 0,3 ^{E,b}	10,7 ± 0,2 ^{E,c}	13,8 ± 0,4 ^{D,a}	12,3 ± 0,3 ^{C,b}
60	14,0 ± 0,2 ^{D,b}	12,2 ± 0,3 ^{D,d}	14,9 ± 0,2 ^{C,a}	13,61 ± 0,08 ^{B,c}
70	14,8 ± 0,2 ^{C,b}	13,60 ± 0,06 ^{C,d}	15,56 ± 0,09 ^{BC,a}	14,1 ± 0,4 ^{AB,c}
80	15,7 ± 0,2 ^{B,b}	14,63 ± 0,03 ^{B,c}	16,0 ± 0,1 ^{AB,a}	14,8 ± 0,1 ^{A,c}
90	16,36 ± 0,02 ^{A,a}	15,5 ± 0,2 ^{A,b}	16,5 ± 0,4 ^{A,a}	14,6 ± 0,5 ^{A,c}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.4 são apresentados os rendimentos de extração de óleo de torta de sementes de gergelim em relação à quantidade total de óleo contida na matriz

sólida, para os solventes etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico. Observa-se que os solventes Et0 e IPA0 apresentaram a maior capacidade de extração de óleo, quando comparados aos solventes azeotrópicos, chegando à aproximadamente 100 % de extração do óleo total contido na matriz sólida, em um único estágio, na temperatura de 90 °C.

Novamente, com base nos resultados apresentados na Figura 5.4, pode-se inferir que o aumento do grau de hidratação do solvente alcoólico influencia negativamente a extração dos componentes lipídicos da torta de sementes de gergelim. Por outro lado, com o aumento da temperatura do processo, observa-se um aumento no rendimento da extração, independentemente do solvente utilizado.

Em relação ao IPA12, nota-se que este solvente apresentou capacidade de extração de óleo similar aos solventes em grau absoluto entre as temperaturas de 50 e 70 °C. Desta forma, pode-se inferir que a presença da água no sistema lipídico afeta principalmente o desempenho do etanol.

Os efeitos da hidratação do solvente alcoólico e da temperatura no rendimento de extração de óleo foram mencionados por Johnson e Lusas (1983) e observados para diferentes matérias-primas como, por exemplo, farelo de arroz (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA et al., 2012a; CAPELLINI et al., 2017), gérmen de milho (NAVARRO et al., 2016), massa expandida de soja (SAWADA et al., 2014) e torta de sementes de girassol (SCHARLACK et al., 2017) em estudos prévios.

Este comportamento pode estar relacionado à solubilidade do óleo vegetal nos diferentes solventes estudados. Rao et al. (1955) e Rao e Arnold (1957) determinaram a solubilidade de óleo de gergelim em etanol e isopropanol, em função da temperatura. Nestes casos, as temperaturas críticas estimadas, nas quais é observada a completa solubilidade do óleo no solvente, foram de aproximadamente 65, 70 e 90 °C para solventes etanólicos contendo 0; 2 e 4,6 % de água, e 30, 35, 45 e 70 °C para isopropanol contendo 0; 2; 4,8 e 9,5 % de água, respectivamente. No caso da torta de sementes de gergelim utilizada no presente estudo, a 90 °C, para Et0 foi encontrado que cerca de 97 % de óleo foi solubilizado e para Et6 esta quantidade foi de aproximadamente 90 %. Da mesma maneira, notou-se que aproximadamente 98 e 85 % do óleo de torta de sementes de gergelim é solubilizado quando IPA0 ou IPA12, respectivamente, foram utilizados como solventes (Figura 5.4).

Figura 5.4. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim (%) em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

De fato, é importante mencionar que o mecanismo de extração do óleo da matriz sólida vegetal utilizando solventes (extração sólido-líquido) envolve, além da solubilização do óleo, uma sequência de etapas de transferência de massa como: a transferência do solvente sobre a superfície sólida, a penetração do solvente através da parede celular da matriz oleaginosa, a difusão do solvente pelo interior da matriz até alcançar os compostos lipídicos, a difusão da solução composta pelos lipídeos solubilizados e solvente para a superfície da matriz oleaginosa e, finalmente, a transferência desta solução a partir da superfície para o seio da solução (TODA et al., 2016). Neste sentido, uma vez que os dados publicados por Rao et al. (1955) e Rao e Arnold (1957) tratam exclusivamente da dissolução do óleo vegetal no solvente, diferenças entre as temperaturas são esperadas.

A solubilidade do óleo em determinado solvente pode ser também afetada pela polaridade deste solvente. Tir et al. (2012) avaliaram a influência de diversos solventes orgânicos (hexano, etanol, acetona, diclorometano, isopropanol) e misturas de hexano:isopropanol e clorofórmio:metanol na extração de óleo de

sementes de gergelim. Os autores relataram que o rendimento de extração do óleo depende significativamente do solvente utilizado e, neste caso, a constante dielétrica (que é uma medida da polaridade do solvente) é o parâmetro chave na determinação das interações soluto:solvente.

Desta forma, os valores das constantes dielétricas (D_i) para os solventes alcoólicos utilizados no presente estudo, a diferentes temperaturas, foram calculados para os componentes puros (álcool e água) pela equação proposta por Wohlfarth (2014) e para misturas de solventes (álcool + água) pela equação proposta por Tir et al. (2012) e são apresentados na Tabela 5.7.

Da Tabela 5.7 pode ser notado que, para todos os tipos de álcool, um aumento da hidratação leva ao aumento dos valores de D_i , independentemente da temperatura. Portanto, o melhor e o pior desempenhos do IPA0 e do Et6, respectivamente, na extração de óleo de torta de sementes de gergelim podem ser explicados pelos menores e maiores valores de D_i associados a estes solventes.

Tabela 5.7. Constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados no processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, em diferentes temperaturas.

Solvente ^a	Temperatura (°C)				
	50	60	70	80	90
Et0	22,35	21,47	20,67	19,95	19,31
Et6	25,26	24,12	23,33	22,64	21,73
IPA0	15,67	14,33	13,07	11,88	10,78
IPA12	22,12	20,46	19,00	17,89	16,49

^aValores determinados pela equação proposta por Wohlfarth (2014): $D_i = a + bT + cT^2 + dT^3$, na qual T é a temperatura absoluta em K, e a, b, c, d são constantes. Para misturas de solventes (álcool + água) foi utilizada a equação proposta por Tir et al. (2012): $D_i = D_{i_A} w_A + D_{i_W} w_W$, na qual w_A e w_W são as frações mássicas dos componentes álcool (A) e água (W), respectivamente, e D_{i_A} e D_{i_W} são os valores das constantes dielétricas dos componentes puros (álcool e água).

Fonte: Própria autoria.

Ainda da Tabela 5.7, é observado que, embora os valores de D_i relacionados ao solvente IPA12 sejam menores do que os valores para Et0, o solvente Et0 apresenta melhor desempenho na extração de óleo (Figura 5.4). De fato, conforme sugerido por Toda et al. (2016), o mecanismo de extração de óleo de matrizes sólidas oleaginosas é também dependente da difusão do solvente e da difusão da

solução de solvente e óleo (extrato) para dentro e para fora da matriz sólida, sendo estas etapas difusivas dependentes das propriedades físicas do soluto e do solvente.

Neste sentido, as viscosidades dos solventes alcoólicos foram experimentalmente determinadas de acordo com Granero et al. (2014) e reportadas por Toda (2016), sendo obtidos valores (mPa.s) de $1,190 \pm 0,003$ a $0,531 \pm 0,004$ para Et0; $1,4052 \pm 0,0009$ a $0,551 \pm 0,004$ para Et6; $1,2086 \pm 0,0009$ a $0,531 \pm 0,004$ para IPA0; e $2,583 \pm 0,006$ a $0,705 \pm 0,003$ para IPA12, em temperaturas variando de 20 a 70 °C, respectivamente.

Entre os quatro solventes e toda faixa de temperatura estudada, pode-se notar que o IPA12 apresenta os maiores valores de viscosidade. Portanto, pode-se inferir que o pior desempenho deste solvente na extração de óleo, em relação ao Et0, está associado à sua maior viscosidade, o que afeta as etapas de transferência de massa durante o processo de extração, de acordo com o sugerido por Toda et al. (2016).

Na Figura 5.5 são apresentados os teores de proteínas contidos na torta de sementes de gergelim antes desta ser submetida ao processo de extração alcoólica de óleo (torta inicial) e na torta desengordurada (fase refinado), ou seja, após o processo de extração com os solventes alcoólicos, nas temperaturas de 50 a 90 °C, comparando-se os resultados obtidos para os solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico. Na Tabela 5.8 é apresentada a análise estatística para estes valores de fração proteica, tanto da torta inicial como das fases refinado, ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Figura 5.5. Teor de proteínas da fase refinado comparado ao teor de proteínas da matéria-prima ($45,7 \pm 0,6 \%$, em base seca), em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, pode-se dizer que os teores de proteínas na fase refinado são significativamente superiores ao teor de proteínas presente na matriz oleaginosa ainda não submetida à extração, independentemente da condição de processo empregada. Este teor superior está relacionado à extração do óleo do material, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo retirada da torta de sementes de gergelim, maior será a proporção de proteínas na fase refinado proveniente do processo de extração. Neste sentido, observam-se diferenças sutis mas não significativas entre os teores proteicos dos refinados quando aumenta-se o grau de hidratação do solvente alcoólico, independentemente da temperatura de processo. Empregando-se Et0 ou IPA0, a quantidade de proteínas é maior do que quando Et6 ou IPA12 são utilizados na extração do óleo, uma vez que o emprego do solvente em grau absoluto resulta, de maneira geral, em maiores valores de rendimento de extração de compostos lipídicos (Figuras 5.3 e 5.4).

Sawada et al. (2014), Navarro et al. (2016) e Capellini et al. (2017) notaram comportamentos similares nos processos de extração alcoólica de óleo de soja, óleo de gérmen de milho e óleo de farelo de arroz, respectivamente.

Tabela 5.8. Fração proteica contida na torta inicial e fase refinado de torta de sementes de gergelim.

Temperatura (°C)		Et0	Et6	IPA0	IPA12
	Torta Inicial*	45,7 ± 0,6 ^D	45,7 ± 0,6 ^E	45,7 ± 0,6 ^B	45,7 ± 0,6 ^C
50	45,7 ± 0,6 ^b	60 ± 1 ^{C,a}	59 ± 3 ^{D,a}	60 ± 2 ^{A,a}	60,4 ± 0,9 ^{A,a}
60	45,7 ± 0,6 ^b	60 ± 2 ^{BC,a}	60,1 ± 0,5 ^{CD,a}	61,0 ± 0,1 ^{A,a}	60,64 ± 0,03 ^{A,a}
70	45,7 ± 0,6 ^d	63 ± 2 ^{A,a}	61,3 ± 0,3 ^{BC,ab}	61,2 ± 0,4 ^{A,b}	58,77 ± 0,09 ^{B,c}
80	45,7 ± 0,6 ^c	62 ± 2 ^{AB,a}	62,0 ± 0,7 ^{B,a}	61,7 ± 0,2 ^{A,ab}	59,1 ± 0,3 ^{B,b}
90	45,7 ± 0,6 ^c	64,00 ± 0,01 ^{A,a}	63,8 ± 0,9 ^{A,a}	61 ± 3 ^{A,b}	59,2 ± 0,3 ^{B,b}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. *Amostras da fase refinado foram comparadas com a amostra de torta de sementes de gergelim seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 5.6 apresenta os valores de teor de proteínas nas fases refinado, em porcentagem, em comparação ao teor proteico da torta de sementes de gergelim inicial, ou seja, antes de ser submetida ao processo de extração. Na Tabela 5.9, estes valores médios são comparados, para todas as condições de processo, utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

De maneira geral, os valores de teor de proteínas para a fase refinado aumentaram de cerca de 28 % até 40 % em relação ao conteúdo de proteínas contido inicialmente na matriz sólida.

Para uma mesma temperatura de extração, de maneira geral, não são observadas diferenças significativas no aumento do teor proteico na fase refinado quando aumenta-se o grau de hidratação do solvente alcoólico, de Et0 para Et6 ou de IPA0 para IPA12.

Em relação aos solventes absolutos, não são observadas diferenças na porcentagem de aumento de proteínas na fase refinado com o aumento da temperatura de processo.

Figura 5.6. Aumento do teor de proteínas na fase refinado comparada ao teor de proteínas da matéria-prima ($45,7 \pm 0,6$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.9. Aumento do teor da fração proteica contida na fase refinado em relação à torta inicial de sementes de gergelim.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	31 ± 2 ^{B,a}	29 ± 6 ^{C,a}	30 ± 4 ^{A,a}	32 ± 2 ^{A,a}
60	32 ± 4 ^{B,a}	31 ± 1 ^{BC,a}	33,3 ± 0,3 ^{A,a}	32,64 ± 0,07 ^{A,a}
70	37 ± 3 ^{AB,a}	34,1 ± 0,6 ^{BC,a}	33,9 ± 0,8 ^{A,a}	28,5 ± 0,2 ^{B,b}
80	36 ± 5 ^{AB,a}	36 ± 1 ^{AB,ab}	34,9 ± 0,4 ^{A,ab}	29,2 ± 0,8 ^{B,b}
90	39,98 ± 0,01 ^{A,a}	40 ± 2 ^{A,a}	34 ± 6 ^{A,ab}	29,5 ± 0,7 ^{B,b}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Amostras da fase refinado foram comparadas com a amostra de torta de sementes de gergelim seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

De acordo com o procedimento previamente descrito no item 4.2.4.2, o teor de solvente contido na fase extrato foi determinado por evaporação. Através da realização desta análise foi possível notar, na placa de Petri, a presença de sólidos solúveis compostos, possivelmente, por materiais não-lipídicos. Estes componentes não-lipídicos poderiam ser proteínas ou carboidratos e sua transferência da matriz oleaginosa para a fase extrato poderia ser influenciada tanto pela presença de água no solvente quanto pela temperatura do processo de extração (KWIATKOWSKI e CHERYAN, 2002).

Com o objetivo de estimar a extensão de uma possível extração de carboidratos totais do material oleaginoso para a fase extrato foram realizados cálculos de balanço de massa com base nos resultados das análises de solvente (etanol ou isopropanol, absoluto ou azeotrópico), proteínas e lipídeos nas fases extrato e refinado.

Na Figura 5.7 são apresentados os resultados referentes ao rendimento de extração de carboidratos totais, em função da temperatura de extração, para os solventes etanol e isopropanol, absoluto e azeotrópico. Na Tabela 5.10 é apresentada, por sua vez, a análise estatística para os valores de rendimento médio de extração de carboidratos totais da torta de sementes de gergelim pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança, nestas mesmas condições.

A partir da análise estatística observa-se que o aumento da hidratação do solvente alcoólico acarreta em aumento significativo da extração de carboidratos da matriz oleaginosa para as temperaturas de 80 e 90 °C para os solventes etanólicos. Já para o IPA12 nota-se uma maior extração de carboidratos para todas as temperaturas empregadas no processo, em relação ao IPA0.

De outro ponto de vista, com o aumento da temperatura do processo de extração, de 50 para 90 °C, observa-se um aumento no rendimento de extração de carboidratos para todos os solventes alcoólicos utilizados, à exceção do IPA0 a 90 °C, para o qual nota-se uma diminuição nesta transferência.

De acordo com os resultados apresentados, o solvente IPA12 é o solvente que apresenta maior rendimento de extração de carboidratos totais da matriz sólida, torta de sementes de gergelim.

Figura 5.7. Rendimento de extração de carboidratos totais da torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.10. Rendimento médio de extração de carboidratos totais (em gramas de carboidratos/100 gramas de torta de sementes de gergelim seca) para diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	2,7 ± 0,7 ^{BC,b}	2 ± 2 ^{D,b}	0,0 ± 0,4 ^{D,c}	7,58 ± 0,05 ^{C,a}
60	2 ± 1 ^{C,b}	3 ± 2 ^{CD,b}	1,79 ± 0,07 ^{BC,b}	9,5 ± 0,2 ^{B,a}
70	5 ± 1 ^{AB,b}	4,8 ± 0,7 ^{BC,b}	2,17 ± 0,09 ^{B,c}	8,2 ± 0,5 ^{BC,a}
80	3 ± 1 ^{BC,c}	7,2 ± 0,7 ^{AB,b}	3,0 ± 0,3 ^{A,c}	11,10 ± 0,07 ^{A,a}
90	5,7 ± 0,3 ^{A,c}	9,2 ± 0,2 ^{A,b}	1,29 ± 0,03 ^{C,d}	12 ± 1 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.8 são apresentados os rendimentos de extração de carboidratos em relação à quantidade total de carboidratos presentes na torta de sementes de gergelim.

Novamente, verifica-se que o solvente IPA12 mostrou maior capacidade de transferência de carboidratos totais para a fase extrato dentre todos os solventes utilizados, em todas as temperaturas de processo empregadas.

Para a temperatura de 90 °C, condição de maior transferência de carboidratos para os solventes Et6 e IPA12, têm-se um rendimento de extração de cerca de 35 e 45 %, em média, respectivamente, dos carboidratos contidos na matriz sólida.

Diversos autores reportam que a utilização do etanol como solvente no processo de extração de óleos vegetais possibilita uma maior retirada de açúcares, além de fosfatídeos, compostos antinutricionais, pigmentos e ceras, possibilitando, desta forma, a obtenção de produtos desengordurados de melhor qualidade em relação àqueles obtidos da extração com hexana (BECKEL et al., 1948a; FONSECA e REGITANO-D'ARCE, 1993; REGITANO-D'ARCE et al., 1994; JOHNSON e LUSAS, 1983; SILVA e TURATTI, 1991).

Os resultados obtidos nesta tese estão de acordo com o que foi reportado por Johnson e Lusas (1983) em seu estudo de comparação entre solventes alternativos para extração de óleos vegetais. Segundo estes autores, com o aumento do conteúdo de água nos solventes alcoólicos, aumenta-se a capacidade destes solventes em extrair compostos não-lipídicos como, por exemplo, açúcares.

Beckel et al. (1948b) reportaram a presença de açúcares no óleo recuperado da miscela alcoólica, em seu estudo de extração de óleo de soja utilizando-se diversos solventes como tetracloreto de carbono, tricloroetileno, dicloreto de etileno, isobutanol, isopropanol, etanol e hexano. Neste trabalho os solventes alcoólicos foram mantidos na faixa de composição de 95 a 99,5 % de álcool. Em comparação com o óleo bruto recuperado da extração com os outros solventes, observou-se que o óleo oriundo da extração etanólica apresentou considerável conteúdo de açúcares em sua composição, além de fosfatídeos e uma porção de pigmentos.

Cheryan et al. (2012) possuem uma patente que compreende o processo de extração de óleo de gérmen de milho utilizando-se etanol absoluto como solvente. Neste estudo, os autores observaram uma diminuição do rendimento de extração de compostos lipídicos devido à transferência de compostos proteicos e não-lipídicos presentes na matriz sólida oleaginosa. Os autores relataram que com o aumento da temperatura do processo, de 50 para 80 °C, o rendimento de extração de componentes lipídicos foi reduzido em 20 %, em média.

Figura 5.8. Rendimento da extração de carboidratos totais (%) em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.5, pode-se observar que tanto para a utilização dos solventes Et0 ou IPA0 quanto para Et6 ou IPA12 no processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, pequenas diferenças significativas existem em relação ao conteúdo proteico contido na fase refinado. Com base nos dados observados na Figura 5.4, uma vez que os solventes absolutos apresentaram maior capacidade de extração de compostos lipídicos da matriz oleaginosa frente aos solventes azeotrópicos, era esperado que o teor de proteínas presente na fase refinado oriunda das extrações com solventes absolutos fosse maior.

No entanto, avaliando-se os valores de rendimento de extração de óleo e o conteúdo proteico presente nas fases refinado correspondentes pode-se inferir que, além da extração de compostos lipídicos, os solventes alcoólicos utilizados também extraem compostos não-lipídicos, entre eles, proteínas e carboidratos.

Normalmente determina-se o conteúdo de proteínas na fase extrato por análise instrumental, porém devido a dificuldades relacionadas à esta determinação, uma vez que estes teores apresentam-se muito próximos ou abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado, fez-se necessário avaliar o desempenho dos solventes alcoólicos no processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim por meio de cálculos de balanço de massa para a estimativa da extração de carboidratos totais.

A partir destes cálculos e dos resultados apresentados, pode-se sugerir que há uma compensação de fatores entre os quatro solventes utilizados (etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico). Ou seja, as fases refinado provenientes das extrações com Et6 ou IPA12 apresentam teor proteico semelhante à fase refinado obtida via Et0 ou IPA0, uma vez que quando se utiliza um solvente mais hidratado, maior quantidade de componentes não-lipídicos é extraída da matriz sólida, juntamente com os componentes lipídicos.

Em adição, na presente tese de doutorado foi realizada a determinação do índice de retenção da fase refinado, que é dado pela quantidade de solução extrato aderida à massa de sólidos inertes e expresso em kg solução aderida/kg sólidos inertes (TAKEUCHI et al., 2009).

De acordo com Rodrigues e Oliveira (2010), o índice de retenção é uma variável que exerce grande influência sobre o número de estágios de contato necessários para a adequada extração de óleo de matrizes vegetais. De fato, esta variável impactará no dimensionamento do equipamento extrator e, em adição, na etapa de dessolventização do material desengordurado.

Na Figura 5.9 são apresentados os valores de índice de retenção para cada condição experimental estudada e na Tabela 5.11, os valores médios de índice de retenção foram avaliados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Figura 5.9. Índice de retenção em função da temperatura de processo: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.11. Índice de retenção (kg solução aderida/kg sólidos inertes) da fase refinado para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	0,42 ± 0,01 ^{A,c}	0,46 ± 0,01 ^{A,b}	0,38 ± 0,02 ^{A,d}	0,61 ± 0,01 ^{BC,a}
60	0,38 ± 0,02 ^{B,c}	0,45 ± 0,04 ^{AB,b}	0,38 ± 0,01 ^{A,c}	0,60 ± 0,01 ^{C,a}
70	0,35 ± 0,01 ^{BC,c}	0,42 ± 0,01 ^{AB,b}	0,34 ± 0,01 ^{B,c}	0,60 ± 0,01 ^{C,a}
80	0,33 ± 0,04 ^{C,c}	0,41 ± 0,03 ^{B,b}	0,30 ± 0,01 ^{C,c}	0,65 ± 0,02 ^{B,a}
90	0,31 ± 0,03 ^{C,c}	0,46 ± 0,01 ^{AB,b}	0,26 ± 0,01 ^{D,c}	0,75 ± 0,03 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.11, é possível notar que, de maneira geral, a utilização de temperaturas de processo entre 50 e 80 °C parece não exercer influência sobre os valores de índice de retenção das fases refinado

oriundas da extração com Et6 e IPA12. No entanto, para os solventes Et0 e IPA0, observa-se uma diminuição estatisticamente significativa nos valores de índice de retenção com o aumento da temperatura. Quanto ao grau de hidratação do solvente alcoólico, para uma mesma temperatura de processo, observa-se um aumento estatisticamente significativo no índice de retenção quando o solvente utilizado passa de Et0 ou IPA0 para Et6 ou IPA12.

O mesmo comportamento foi reportado por Navarro et al. (2016) no processo de extração de óleo de gérmen de milho utilizando os mesmos solventes alcoólicos, à temperaturas entre 50 e 80 °C. Segundo estes autores, o índice de retenção é fortemente influenciado pelo grau de hidratação do solvente e, conseqüentemente, pelo conteúdo de água na fase extrato, com maiores valores de índice de retenção associados com fases extrato mais hidratadas (Figura 5.2).

Resultados semelhantes foram discutidos no trabalho de Rodrigues e Oliveira (2010), no qual extraiu-se óleo de farelo de arroz em *pellets* utilizando-se solventes etanólicos com diferentes teores de água em sua composição, nas temperaturas de 40 a 60 °C. Os autores observaram que o índice de retenção é dependente do teor de água presente no solvente, ou seja, houve um aumento da quantidade de solução aderida conforme aumentou-se a hidratação do solvente. Estes autores sugeriram que, uma vez que a polaridade dos solventes que contêm grande quantidade de água é maior, conforme observado na Tabela 5.7, tem-se como resultado maior interação da fase extrato com as proteínas e carboidratos que compõem a porção hidrofílica da matriz sólida.

Rittner (1992) e Wlsniak et al. (1987) compararam os valores de índice de retenção para os solventes etanol e isopropanol nos processos de extração de óleo de soja e de jojoba, respectivamente, em relação ao solvente hexano. Os valores de índice de retenção reportados para os solventes alcoólicos apresentaram-se maiores. Neste caso, a grande atração entre o solvente alcoólico polar e a matriz sólida foi considerada como responsável pelos resultados.

As propriedades físicas, densidade e viscosidade, da solução extrato também podem ser correlacionadas ao índice de retenção, de acordo com o estudo realizado por Kocatas e Cornell (1954). Neste caso, os autores sugerem que maiores valores de retenção serão observados para extratos mais viscosos resultando em menores taxas de extração. Desta maneira, um maior número de estágios de contato será necessário para exaurir completamente a matriz oleaginosa (WLSNIAK et al., 1987).

De acordo com a Tabela 5.11, os valores de índice de retenção variam, em média, de 0,31 a 0,42; de 0,41 a 0,46; de 0,26 a 0,38; e de 0,60 a 0,75 para Et0, Et6, IPA0 e IPA12, respectivamente, entre as temperaturas de 50 a 90 °C. De maneira geral, estes valores encontram-se próximos aos reportados na extração do óleo de soja em *pellets* utilizando-se hexano (0,39 kg solução aderida/kg sólidos inertes) e para o Et6 (0,43 kg solução aderida/kg sólidos inertes) como solventes (RITTNER, 1992). No trabalho de Capellini (2013), no qual óleo de farelo de arroz em *pellets* foi extraído utilizando-se Et0, Et6, IPA0 e IPA12 como solventes, em temperaturas de 50 a 80 °C, foram obtidos valores de índice de retenção que variaram de 0,44 a 0,48 para Et0; 0,55 a 0,57 para Et6; 0,36 a 0,42 para IPA0; e de 0,67 a 0,68 para IPA12.

Os valores de índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para as fases refinado provenientes das extrações sólido-líquido utilizando-se solventes alcoólicos foram determinados a fim de se avaliar o impacto das variáveis do processo nas propriedades funcionais da fração proteica desengordurada.

Primeiramente construiu-se uma curva de solubilidade para a matéria-prima torta de sementes de gergelim, a qual está apresentada na Figura 5.10. Na Tabela 5.12 é apresentada a análise estatística, realizada a partir do Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, para os valores de ISN para este material, em função de cada pH avaliado.

Figura 5.10. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para torta de sementes de gergelim.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, pode-se observar que a curva de solubilidade apresenta um valor mínimo no pH 4,0. A partir do pH 7,0 observa-se um acentuado aumento da solubilidade, até o pH 11,0, ponto no qual é estabelecido o valor máximo.

Resultados semelhantes foram descritos anteriormente na literatura. Rivas et al. (1981) e Inyang e Iduh (1996) apresentaram resultados de ISN para proteínas da semente de gergelim utilizando soluções com diferentes concentrações de NaCl. Em ambos os casos, os autores observaram o mínimo valor de solubilidade em torno do pH 4,0. Em adição, Inyang e Iduh (1996) observaram que em valores de pH acima de 4,0 a solubilidade aumentou significativamente. De acordo com estes autores, este aumento se deve à maior atividade e capacidade dos íons cloreto se ligarem aos grupos proteicos carregados positivamente.

Escamilla-Silva et al. (2003), Kanu et al. (2007), Khalid et al. (2003), Onsaard et al. (2010) e Zhao et al. (2012), trabalhando com concentrados e isolados proteicos de gergelim, observaram pontos mínimos de solubilidade proteica em valores de pH ao redor de 4,5 e 5,0.

Tabela 5.12. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para a torta de sementes de gergelim, em função dos diferentes valores de pH avaliados.

pH	ISN (%)
1,0	15 ± 4 ^A
2,0	20,0 ± 0,8 ^B
4,0	11,0 ± 0,4 ^C
4,5	12,3 ± 0,2 ^{AC}
5,0	14,6 ± 0,1 ^{AC}
7,0	16,0 ± 0,2 ^A
9,0	32,9 ± 0,6 ^D
11,0	64,9 ± 0,9 ^E

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

A partir da curva de solubilidade proteica obtida para a torta de sementes de gergelim, a qual indicou maior solubilização no pH 11,0, optou-se por determinar os dados de ISN das frações proteicas das diferentes fases refinado apenas neste valor de pH, devido às menores incertezas associadas à esta condição experimental, decorrente do maior valor de ISN.

A Figura 5.11 apresenta os resultados para o ISN, no pH 11,0, em função da temperatura do processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim utilizando-se etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico como solventes. A linha contínua que se vê no gráfico representa o valor do ISN para torta inicial, ou seja, amostra de torta de sementes de gergelim seca e não submetida ao processo de extração. As médias destes valores de solubilidade para cada fase refinado foram comparadas estatisticamente à média de solubilidade obtida para a torta inicial utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, como mostra a Tabela 5.13.

Figura 5.11. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN, %) no pH 11,0: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, nota-se que o processo de extração de óleo, a temperaturas entre 50 e 80 °C, não afetou a solubilidade proteica significativamente, ou seja, os valores de ISN determinados para estes materiais desengordurados não apresentam diferenças significativas comparados aos obtidos para a torta de sementes de gergelim. Ainda, para esta mesma faixa de temperatura, não foram observadas diferenças significativas entre os valores de ISN determinados para os diferentes solventes alcoólicos, absolutos ou hidratados. Por outro lado, os valores de ISN determinados para as fases refinado oriundas do processo de extração de óleo a 90 °C são significativamente menores do que o valor para a torta inicial e também menores do que os valores reportados para as fases refinado das extrações realizadas de 50 a 80 °C, independentemente do solvente alcoólico utilizado.

Neste sentido, na Tabela 5.13 é possível observar que de 50 a 80 °C, condições em que a solubilidade proteica não variou significativamente, os valores de ISN permaneceram por volta de 57 a 75,5 %, independentemente do solvente

utilizado. Para as extrações realizadas a 90 °C, os menores valores de ISN são relacionados aos solventes hidratados. Para Et0 e IPA0 estes valores são de aproximadamente 52 % e para Et6 e IPA12, a solubilidade proteica apresentou-se próxima aos 31 %.

De acordo com Vojdani (1996), a redução da solubilidade pode ser decorrente da desnaturação proteica devido à utilização de altas temperaturas no processo de extração de óleo.

Em relação à influência da hidratação do solvente, comportamento semelhante foi reportado por Capellini et al. (2017), Navarro et al. (2016) e Sawada et al. (2014) em seus estudos de determinação da solubilidade proteica em farelo de arroz em *pellets*, gérmen de milho em *pellets* e massa expandida de soja desengordurados via extração alcoólica, respectivamente.

Capellini et al. (2017) observou que os valores de ISN diminuíram de 40 para 17 e 15 % na extração de óleo com Et6 e IPA12, respectivamente, a 80 °C. Navarro et al. (2016) reportou redução drástica no ISN, de 31 para 0 %, quando IPA12 foi utilizado na extração de óleo a 70 °C, enquanto Sawada et al. (2014) encontrou redução nos valores de ISN de 48 para 13 % para extração com Et6 a 90 °C.

Sessa et al. (1998) avaliaram a influência do grau de hidratação do solvente etanólico (variando de 0 a 30 %) na solubilidade da fração proteica desengordurada de soja. Os resultados mostraram que, uma vez que as misturas de etanol e água possuem tanto características hidrofóbicas quanto hidrofílicas, quanto maior o conteúdo de água no solvente, menor é a solubilidade proteica, devido, possivelmente, à desestabilização das proteínas pelo enfraquecimento das interações hidrofóbicas entre os compostos não polares, assim como também pela perturbação da água que envolve a molécula proteica.

Tabela 5.13. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), no pH 11,0, para fases refinado oriundas de diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)		Et0	Et6	IPA0	IPA12
	Torta Inicial¹	64,9 ± 0,9 ^A	64,9 ± 0,9 ^A	64,9 ± 0,9 ^B	64,9 ± 0,9 ^{BC}
50	64,9 ± 0,9 ^b	62 ± 3 ^{AB,b}	62 ± 1 ^{AB,b}	74,3 ± 0,6 ^{A,a}	66 ± 2 ^{BC,b}
60	64,9 ± 0,9 ^c	58 ± 2 ^{B,d}	62,94 ± 0,03 ^{A,c}	75,5 ± 0,4 ^{A,a}	69,5 ± 0,9 ^{A,b}
70	64,9 ± 0,9 ^{ab}	63 ± 3 ^{AB,ab}	59 ± 1 ^{B,b}	65 ± 3 ^{B,ab}	68 ± 2 ^{AB,a}
80	64,9 ± 0,9 ^a	62 ± 3 ^{AB,a}	57 ± 3 ^{C,b}	64,2 ± 0,3 ^{B,a}	63,0 ± 0,8 ^{C,a}
90	64,9 ± 0,9 ^a	52 ± 3 ^{C,b}	30,8 ± 0,5 ^{D,c}	52 ± 2 ^{C,b}	32 ± 1 ^{D,c}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. ¹Amostras da fase refinado foram comparadas com a amostra de torta de sementes de gergelim seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

5.1.3 Extração alcoólica sequencial, em dois estágios, em configuração correntes cruzadas

Ainda no contexto da extração de óleo de sementes de gergelim foram realizados 16 experimentos de extração sólido-líquido sequenciais, em dois estágios e em configuração correntes cruzadas, conforme esquematizado na Figura 4.2. Os experimentos foram realizados com a finalidade de monitorar a extração de compostos minoritários como sesamina, tocoferóis e tocotrienóis, além de proteínas, carboidratos e lipídeos. Com relação à solubilidade proteica da fase refinado, os experimentos em configuração correntes cruzadas objetivaram relacionar o ISN com o teor de óleo residual no farelo, tipo de solvente utilizado e temperatura de extração.

Nestes experimentos, duas extrações consecutivas foram realizadas a partir de um mesmo material sólido e sob as mesmas condições experimentais. Utilizou-se como solvente etanol ou isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, somente nas temperaturas de 60 e 80 °C.

As condições utilizadas nos experimentos de extração sequencial são apresentadas na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Condições empregadas nos experimentos de extração alcoólica sequencial.

T (°C)	Teor de água no Solvente (% em massa)	
60,0 ± 0,1	Etanol	0,2 ± 0,1
		6,1 ± 0,2
	Isopropanol	0,27 ± 0,09
		12,3 ± 0,3
80,0 ± 0,1	Etanol	0,18 ± 0,06
		6,1 ± 0,1
	Isopropanol	0,20 ± 0,01
		12,2 ± 0,4

Fonte: Própria autoria.

Cada experimento resultou em duas fases extrato (extrato 1, oriundo do primeiro estágio de extração, e extrato 2, oriundo do segundo estágio de extração). Estes extratos foram caracterizados em termos de quantidade de água, extração de compostos lipídicos e de carboidratos totais. Os dois extratos foram rotaevaporados dando origem à óleos brutos de torta de sementes de gergelim oriundos do primeiro e segundo estágios de extração. Estes óleos, por sua vez, foram caracterizados em termos de conteúdo de compostos minoritários (sesamina e principais isômeros de tocoferóis e tocotrienóis) e perfil de ácidos graxos.

Foram também obtidas duas fases refinado (refinado 1, oriundo do primeiro estágio de extração, e refinado 2, oriundo do segundo estágio extração), sendo estas fases caracterizadas em termos de índice de retenção, conteúdo de proteínas, ISN, comportamento térmico por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e teor de óleo residual.

Na Figura 5.12 são apresentados os teores de água presentes na fase extrato, em duas extrações consecutivas, para as diferentes condições de processo. Na Tabela 5.15 é apresentada, por sua vez, a análise estatística para os valores médios referentes ao conteúdo de água presente no extrato pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Analisando-se os dados compilados na Tabela 5.15, apenas observam-se diferenças estatisticamente significativas para o conteúdo de água presente na fase extrato oriunda do segundo estágio de extração utilizando-se EtO como solvente e na temperatura de 80 °C. Exclusivamente para esta condição de processo, pode-se dizer que a maior parte da água contida na torta de sementes de gergelim é transferida para o extrato no primeiro estágio de extração. Para as demais condições, igual quantidade de água é transferida nos dois estágios.

Figura 5.12. Teor de água nas fases extrato em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.15. Teor de água na fase extrato (% em massa) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Solvente	Temperatura (°C)			
	60		80	
	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2
Et0	2,7 ± 0,5 ^a	2,3 ± 0,4 ^a	2,8 ± 0,1 ^a	1,35 ± 0,02 ^b
Et6	7,3 ± 0,1 ^a	7,4 ± 0,7 ^a	7,4 ± 0,1 ^a	7,4 ± 0,3 ^a
IPA0	2,5 ± 0,4 ^a	1,3 ± 0,2 ^a	2,3 ± 0,1 ^a	2,0 ± 0,7 ^a
IPA12	11,9 ± 0,4 ^a	12,7 ± 0,3 ^a	11,8 ± 0,4 ^a	12,5 ± 0,2 ^a

Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 5.13 apresenta os resultados referentes ao rendimento de extração de carboidratos totais em duas extrações consecutivas, para diferentes condições de processo. Na Tabela 5.16 é apresentada a análise estatística para os valores de rendimento médio de extração de carboidratos totais da torta de sementes de gergelim pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança. Novamente, vale ressaltar que, uma vez que estes valores de rendimento foram determinados por meio de cálculos de balanço de massa, os valores negativos são justificados e referem-se às incertezas experimentais na determinação do conteúdo dos outros componentes do sistema.

A partir da análise estatística observa-se que o aumento da hidratação do solvente alcoólico acarreta em aumento significativo da extração de carboidratos da matriz oleaginosa para as temperaturas de 60 e 80 °C, tanto para o primeiro quanto para o segundo estágio de extração. Novamente, entre os solventes hidratados, o IPA12 é o que apresenta maior capacidade de extração de carboidratos da matéria-prima.

Para todos os solventes alcoólicos utilizados não foram notadas diferenças significativas para o rendimento da extração de carboidratos, tanto com o aumento da temperatura quanto com o número do estágio de extração.

Figura 5.13. Rendimento da extração de carboidratos da torta de sementes de gergelim em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.16. Rendimento médio de extração de carboidratos totais (%) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Solvente	Temperatura (°C)			
	60		80	
	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 1	Estágio 2
Et0	5 ± 10 ^{B,a}	10 ± 17 ^{A,a}	5 ± 21 ^{B,a}	20 ± 9 ^{C,a}
Et6	26 ± 5 ^{AB,a}	41 ± 23 ^{A,a}	32 ± 4 ^{AB,a}	46 ± 3 ^{AB,a}
IPA0	14 ± 8 ^{AB,a}	14 ± 9 ^{A,a}	21,90 ± 0,04 ^{AB,a}	28 ± 10 ^{BC,a}
IPA12	36 ± 6 ^{A,b}	40 ± 9 ^{A,ab}	43 ± 2 ^{A,ab}	54 ± 5 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os extratos oriundos do primeiro e segundo estágios de extração foram submetidos à rotaevaporação dando origem ao óleo bruto de torta de sementes de gergelim, o qual foi utilizado para as análises que se seguem.

A Figura 5.14 reporta o conteúdo de sesamina presente no óleo bruto de torta de sementes de gergelim oriundo do processo de extração sequencial, em dois estágios, para diferentes condições de processo. Na Tabela 5.17 é apresentada a análise estatística para os resultados médios de extração de sesamina pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Figura 5.14. Conteúdos de sesamina presentes nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, pode-se notar que o óleo bruto de sementes de gergelim, obtido por meio de prensagem mecânica industrial, é o que apresenta menor quantidade de sesamina, sendo este valor aproximadamente 10 vezes menor do que o teor de sesamina presente nos óleos provenientes da extração alcoólica. Em relação aos óleos brutos de torta de sementes de gergelim, pequenas diferenças estatisticamente significativas foram observadas no conteúdo de sesamina devido à utilização de diferentes condições de processo.

O aumento da hidratação do solvente apenas permite maior extração de sesamina quando etanol é utilizado como solvente a 60 °C. Em adição, foi observado que o aumento da temperatura do processo de extração, de 60 para 80 °C, não influenciou a quantidade de sesamina presente nas amostras de óleo bruto de torta de sementes de gergelim.

Tabela 5.17. Conteúdos de sesamina nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Temperatura (°C)	Solvente	Estágio de extração	Sesamina (g/kg óleo bruto)
60	Et0	Extrato 1	4,5 ± 0,4 ^A
		Extrato 2	3,3 ± 0,4 ^{DE}
	Et6	Extrato 1	4,1 ± 0,3 ^{ABC}
		Extrato 2	3,0 ± 0,5 ^E
	IPA0	Extrato 1	3,5 ± 0,2 ^{CDE}
		Extrato 2	3,0 ± 0,2 ^E
	IPA12	Extrato 1	4,3 ± 0,1 ^{AB}
		Extrato 2	3,8 ± 0,1 ^{BCDE}
80	Et0	Extrato 1	3,88 ± 0,03 ^{ABCD}
		Extrato 2	3,5 ± 0,3 ^{CDE}
	Et6	Extrato 1	4,2 ± 0,5 ^{ABC}
		Extrato 2	3,7 ± 0,6 ^{BCDE}
	IPA0	Extrato 1	3,2 ± 0,2 ^{DE}
		Extrato 2	3,7 ± 0,3 ^{BCDE}
	IPA12	Extrato 1	3,7 ± 0,6 ^{BCDE}
		Extrato 2	3,6 ± 0,3 ^{BCDE}
Óleo bruto de sementes de gergelim*			0,393 ± 0,004 ^F

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

*Óleo bruto de sementes de gergelim obtido por prensagem mecânica industrial.

Fonte: Própria autoria.

Para amostras de óleo de sementes de gergelim de diferentes marcas comerciais, obtidos em mercados locais da Índia, Taiwan e Tailândia, sendo estes produzidos por prensagem mecânica das sementes ou extração com solventes,

valores na faixa de 0,0067 a 13,89 g/kg óleo foram reportados (BHATNAGAR et al., 2015; HEMALATHA e GHAFLOORUNISSA, 2004; LEE et al., 2013; RANGKADILOK et al., 2010; WAN et al., 2015).

Sarkis et al. (2014) determinaram teores de sesamina na faixa de 3,2 a 25,7 mg/100 g torta de sementes de gergelim desengordurada a partir de testes com concentrações de etanol variando de 0 a 95 % em soluções hidroalcoólicas, proporções de 1:9 e 1:33 (sólido:mL de solvente) e temperaturas de 25 a 90 °C, durante 40 minutos de extração. Do mesmo modo como observado no presente estudo, a temperatura não influenciou significativamente a extração de sesamina.

Para fins de comparação, os resultados obtidos no presente trabalho foram expressos da mesma maneira dos de Sarkis et al. (2014). Valores de 54,05 a 70,71 mg sesamina/100 g de torta de sementes de gergelim desengordurada foram calculados para as amostras da extração alcoólica, com o maior valor associado ao Et0 e o valor mais baixo com Et6, ambos a 60 °C.

Pode-se notar que os valores obtidos neste trabalho são maiores do que aqueles reportados por Sarkis et al. (2014), possivelmente devido à condição inicial do material a partir do qual a sesamina foi extraída. No presente estudo, a torta de sementes de gergelim foi submetida à extração simultânea de óleo e sesamina utilizando-se solventes alcoólicos. Sarkis et al. (2014) inicialmente procederam à completa remoção do óleo da torta de sementes de gergelim utilizando-se hexano e, em seguida, a sesamina foi extraída do material desengordurado com solventes etanólicos. Portanto, pode-se inferir que o processo de extração simultânea de óleo e sesamina utilizando-se solventes alcoólicos pode ser mais vantajoso para obtenção de óleo de torta de sementes de gergelim rico neste composto minoritário.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam o conteúdo dos isômeros de tocoferóis (δ , $\gamma+\beta$ e α) e tocotrienóis (δ , γ e α), respectivamente, presentes nos óleos de torta de sementes de gergelim oriundos do processo de extração sequencial, bem como para o óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial. Na Tabela 5.18 é apresentada a análise estatística para os resultados médios de extração destes isômeros pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Figura 5.15. Conteúdo de tocoferóis no óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (a) δ -tocoferol; (b) $(\gamma+\beta)$ -tocoferol; (c) α -tocoferol.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, observa-se que o óleo bruto de sementes de gergelim, obtido por meio da prensagem mecânica industrial, é o que apresenta as maiores quantidades de todos os isômeros de tocoferóis e tocotrienóis. De acordo com Rangkadilok et al. (2010) e Hwang (2005), a fração predominante de tocoferóis é o isômero γ . De fato, esta observação está de acordo com as análises realizadas no presente trabalho.

Em média, da Tabela 5.18, foram determinados cerca de 0,80; 161; e 1,80 mg/kg dos isômeros δ -, $(\gamma+\beta)$ - e α -tocoferol, respectivamente, e aproximadamente 1,35; 1,90; e 1,05 mg/kg de δ -, γ - e α -tocotrienol, respectivamente, para os óleos oriundos da extração alcoólica.

Ainda em relação a estes óleos, de maneira geral, não foi possível inferir sobre a influência do tipo de solvente e da temperatura do processo no conteúdo dos isômeros δ - e α -tocoferol e γ -tocotrienol, uma vez que para estes componentes

não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre todas as condições estudadas.

Figura 5.16. Conteúdo de tocotrienóis no óleo de torta de sementes de gergelim em função da temperatura de processo: (a) δ -tocotrienol; (b) γ -tocotrienol; (c) α -tocotrienol.

Fonte: Própria autoria.

Adicionalmente, da Tabela 5.18 pode-se observar que os isômeros ($\gamma+\beta$)-tocoferol estão presentes em maiores quantidades em todas as amostras de óleo de torta de sementes de gergelim, e o IPA0 foi o solvente que proporcionou o maior rendimento de extração destes isômeros, independentemente da temperatura do processo. Também pode ser verificado que o IPA12 apresenta a maior capacidade de extração do isômero δ -tocotrienol, a 60 °C.

Em adição, de maneira geral, com o aumento da temperatura do processo de 60 para 80 °C, uma diminuição da transferência destes tipos de isômeros, ($\gamma+\beta$)-tocoferol e δ -tocotrienol, da matriz sólida para o óleo pôde ser observada.

Tabela 5.18. Conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis no óleo de torta de sementes de gergelim para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Temperatura (°C)	Solvente	Estágio de extração	Tocoferóis (mg/kg óleo bruto)			Tocotrienóis (mg/kg óleo bruto)		
			δ	$(\gamma + \beta)$	α	δ	γ	α
60	Et0	Extrato 1	$1,00 \pm 0,05^{BC}$	164 ± 1^{EF}	$1,62 \pm 0,02^F$	$1,38 \pm 0,09^E$	$2,02 \pm 0,01^{BCD}$	<i>nd</i>
		Extrato 2	$0,67 \pm 0,01^{EF}$	166 ± 2^{DEF}	$1,62 \pm 0,05^F$	$1,13 \pm 0,03^H$	$2,14 \pm 0,01^B$	$1,44 \pm 0,02^B$
	Et6	Extrato 1	$0,92 \pm 0,02^{BCDEF}$	170 ± 3^B	$1,61 \pm 0,04^F$	$1,60 \pm 0,06^D$	$2,0 \pm 0,2^{BCD}$	$1,5 \pm 0,4^B$
		Extrato 2	$0,72 \pm 0,03^F$	151 ± 2^{CD}	$1,68 \pm 0,02^F$	$1,2 \pm 0,1^{GH}$	$1,7 \pm 0,1^{DE}$	<i>nd</i>
	IPA0	Extrato 1	$0,78 \pm 0,02^{BCDE}$	$177,4 \pm 0,5^G$	$1,57 \pm 0,02^{CDEF}$	$1,78 \pm 0,08^C$	$1,9 \pm 0,2^{BCDE}$	<i>nd</i>
		Extrato 2	$0,57 \pm 0,01^{DEF}$	168 ± 1^H	$1,56 \pm 0,03^{CDEF}$	$1,67 \pm 0,04^{CD}$	$1,93 \pm 0,08^{BCDE}$	$0,58 \pm 0,00^D$
	IPA12	Extrato 1	$0,93 \pm 0,03^{BCD}$	163 ± 2^B	$1,68 \pm 0,03^{CDEF}$	$1,92 \pm 0,07^B$	$2,1 \pm 0,3^{BC}$	<i>nd</i>
		Extrato 2	$0,83 \pm 0,01^{DEF}$	166 ± 1^C	$1,73 \pm 0,03^{BCD}$	$1,30 \pm 0,07^{EFG}$	$1,702 \pm 0,03^{DE}$	$0,44 \pm 0,00^D$
	Et0	Extrato 1	$0,92 \pm 0,03^{BCDE}$	157 ± 2^C	$1,83 \pm 0,04^F$	$1,32 \pm 0,05^{EF}$	$1,99 \pm 0,03^{BCD}$	$1,40 \pm 0,02^B$
		Extrato 2	$0,71 \pm 0,01^{CDEF}$	151 ± 2^H	$1,81 \pm 0,01^{EF}$	$1,2 \pm 0,1^{FGH}$	$1,79 \pm 0,09^{BCDE}$	<i>nd</i>
80	Et6	Extrato 1	$1,00 \pm 0,01^{BCDE}$	164 ± 2^F	$1,93 \pm 0,03^{EF}$	$1,43 \pm 0,02^E$	$1,99 \pm 0,02^{BCD}$	<i>nd</i>
		Extrato 2	$0,72 \pm 0,01^{BCDEF}$	$152,0 \pm 0,7^{DE}$	$2,24 \pm 0,03^{EF}$	$1,19 \pm 0,03^{FGH}$	$1,9 \pm 0,2^{BCDE}$	<i>nd</i>
	IPA0	Extrato 1	$1,00 \pm 0,01^B$	176 ± 2^{EF}	$1,81 \pm 0,02^{CDE}$	$1,6 \pm 0,1^D$	$2,2 \pm 0,1^B$	<i>nd</i>
		Extrato 2	$0,71 \pm 0,01^{CDEF}$	170 ± 1^H	$2,02 \pm 0,02^B$	$0,74 \pm 0,09^I$	$1,8 \pm 0,1^{CDE}$	<i>nd</i>
	IPA12	Extrato 1	$0,81 \pm 0,03^{BCDEF}$	144 ± 2^I	$1,78 \pm 0,01^{DEF}$	$1,10 \pm 0,02^H$	$1,72 \pm 0,02^{DE}$	$0,90 \pm 0,01^C$
		Extrato 2	$0,57 \pm 0,02^F$	131 ± 2^J	$2,07 \pm 0,02^{BC}$	$0,85 \pm 0,06^I$	$1,59 \pm 0,02^E$	<i>nd</i>
	Óleo bruto de sementes de gergelim*		$62,1 \pm 0,6^A$	221 ± 2^A	67 ± 1^A	$2,97 \pm 0,04^A$	88 ± 1^A	$5,53 \pm 0,01^A$

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. *Óleo bruto de sementes de gergelim obtido por prensagem mecânica industrial.

Fonte: Própria autoria.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que reportam variadas composições de tocoferóis e tocotrienóis no óleo de sementes de gergelim. Para os tocoferóis, valores variando de 0,54 a 130; 50,9 a 578; e 2,4 a 360 mg/kg óleo para os isômeros δ -, (γ + β)- e α -tocoferol, respectivamente, foram determinadas (AUED-PIMENTEL et al., 2006; LATIF e ANWAR, 2011; RANGKADILOK et al., 2010; RESHMA et al., 2010; SCHWARTZ et al., 2008). Na quantificação de tocotrienóis em óleos de sementes de gergelim comercialmente disponíveis em lojas de varejo, Schwartz et al. (2008) reportaram valores de aproximadamente 3,4 mg/kg óleo de γ -tocotrienol e traços de α - e δ -tocotrienol.

Vale ressaltar que variações em ambos conteúdos de sesamina e dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis são esperadas e, de acordo com Rangkadilok et al. (2010), altamente dependentes da origem das amostras, de fatores ambientais, dos processos utilizados para extração destes compostos da matriz oleaginosa, dos processos aos quais o óleo é submetido e também dos diferentes métodos analíticos.

Portanto, dos resultados apresentados é possível apontar a utilização do solvente EtO a 60 °C como a melhor condição de processo para obtenção de óleo de torta de sementes de gergelim com maior conteúdo de sesamina, enquanto IPA0 foi o solvente que mostrou a melhor performance na extração de tocoferóis da matriz sólida.

Nas Tabelas 5.19 e 5.20 são apresentados os resultados das análises de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos para os óleos brutos provenientes do primeiro e segundo estágios de extração, a 60 e 80 °C, respectivamente. Esta análise permitiu avaliar a influência das variáveis do processo de extração (temperatura e tipo de solvente) frente à qualidade dos óleos de torta de sementes de gergelim obtidos, medida em função da composição em ácidos graxos, massa molar média, índice de iodo e pela relação entre as quantidades de ácidos graxos insaturados e saturados.

A partir da análise estatística dos dados verifica-se que, de maneira geral, não há diferença significativa entre os conteúdos dos ácidos graxos, independentemente do tipo de solvente e temperatura. De acordo com estes dados, o ácido graxo saturado presente majoritariamente é o ácido palmítico (cerca de 8 %) e o principal ácido graxo insaturado é o ácido linoleico, representando aproximadamente 44 % da composição.

Neste sentido, não foram observadas alterações significativas no perfil de ácidos graxos de óleos de torta de sementes de gergelim obtidos via extração alcoólica, assim como observado para óleo de soja (SAWADA et al., 2014), óleo de gérmen de milho (NAVARRO et al., 2016) e óleo de farelo de arroz (CAPELLINI et al., 2017) extraídos com etanol ou isopropanol em temperaturas variando de 60 a 90 °C.

Em adição, o perfil de ácidos graxos e as propriedades químicas foram comparadas e estão de acordo com os dados reportados por Firestone (2006), ou seja, os óleos obtidos através do processo de extração alcoólica apresentam composição típica de óleo de sementes de gergelim, bem como apresentam concordância com a composição do óleo de torta de sementes de gergelim obtido por extração à frio (BLIGH e DYER, 1959) e com a composição do óleo bruto de sementes de gergelim, obtido por prensagem mecânica industrial.

Tabela 5.19. Composição em ácidos graxos dos óleos de torta de sementes de gergelim obtidos para diferentes condições de extração alcoólica sequencial, a 60 °C.

Solventes		Et0		Et6		IPA0		IPA12		Bligh e Dyer ¹	Prensagem ²	Literatura ³
		Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	(%, em massa)	(%, em massa)	(%, em massa)
Mirístico	C14:0	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,06 ± 0,01	0 – 0,1
Palmítico	C16:0	8,04 ± 0,02 ^{cd}	7,5 ± 0,2 ^f	8,2 ± 0,1 ^b	7,7 ± 0,1 ^e	7,85 ± 0,09 ^{ed}	7,67 ± 0,08 ^{ef}	8,09 ± 0,03 ^{bc}	8,01 ± 0,05 ^{cd}	8,17 ± 0,03 ^{bc}	10,15 ± 0,01 ^a	7,6 – 16,7
Palmitoleico	C16:1	0,08 ± 0,03 ^b	0,05 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,01 ^b	0,04 ± 0,02 ^b	0,05 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,02 ^b	0,04 ± 0,02 ^b	0,07 [*]	0,42 ± 0,02 ^a	0 – 0,2
Estearico	C18:0	5,3 ± 0,2 ^{ab}	5,1 ± 0,2 ^a	5,39 ± 0,09 ^{ab}	5,36 ± 0,06 ^{ab}	5,52 ± 0,05 ^a	5,4 ± 0,3 ^{ab}	5,4 ± 0,1 ^{ab}	5,4 ± 0,1 ^{ab}	5,63 ± 0,09 ^a	4,3 ± 0,1 ^c	3,8 – 6,7
Oleico	C18:1	41,9 ± 0,2 ^a	42 ± 1 ^a	42,1 ± 0,6 ^a	43,1 ± 0,3 ^a	42,7 ± 0,3 ^a	42,8 ± 0,5 ^a	42,6 ± 0,4 ^a	42,3 ± 0,4 ^a	42,7 ± 0,4 ^a	33,9 ± 0,1 ^b	33,5 – 50
Linoleico	C18:2	44,0 ± 0,6 ^{ab}	44 ± 2 ^a	43,5 ± 0,6 ^{ab}	43,0 ± 0,2 ^{ab}	43,2 ± 0,3 ^{ab}	43,4 ± 0,9 ^{ab}	43,1 ± 0,4 ^{ab}	43,4 ± 0,6 ^{ab}	42,6 ± 0,4 ^b	33,82 ± 0,07 ^c	34,6 – 50,9
Gadoleico	C20:1	0,28 ± 0,01 ^b	0,26 ± 0,01 ^{bc}	0,27 ± 0,01 ^{bc}	0,30 ± 0,01 ^{ab}	0,26 ± 0,02 ^{bc}	0,28 ± 0,03 ^{bc}	0,27 ± 0,01 ^{bc}	0,28 ± 0,01 ^{bc}	0,33 ± 0,01 ^a	0,23 ± 0,03 ^c	0 – 0,3
Araquídico	C20:0	0,11 ± 0,05 ^b	0,10 ± 0,06 ^b	0,10 ± 0,01 ^b	0,14 ± 0,02 ^b	0,10 ± 0,02 ^b	0,10 ± 0,01 ^b	0,11 ± 0,01 ^b	0,13 ± 0,01 ^b	0,12 ± 0,02 ^b	0,28 ± 0,01 ^a	0 – 1,2
Linolênico	C18:3	0,31 ± 0,04 ^b	0,32 ± 0,05 ^b	0,29 ± 0,01 ^b	0,32 ± 0,03 ^b	0,29 ± 0,03 ^b	0,25 ± 0,01 ^b	0,28 ± 0,02 ^b	0,34 ± 0,01 ^b	0,30 ± 0,02 ^b	16,1 ± 0,2 ^a	0 – 1,1
Behênico	C22:0	0,08 [*]	0,08 [*]	0,06 [*]	0,08 [*]	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,06 ± 0,01 ^b	0,07 ± 0,02 ^b	0,08 ± 0,01 ^b	0,4 ± 0,1 ^a	0 – 0,3

Tabela 5.19. Continuação.

Lignocérico	C24:0	<i>nd</i>	0,03*	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,3 ± 0,2	0 – 0,3
MM média (g·mol ⁻¹)		279,49 ± 0,06 ^a	279,6 ± 0,1 ^a	279,44 ± 0,07 ^a	279,61 ± 0,03 ^a	279,55 ± 0,05 ^a	279,60 ± 0,01 ^a	279,51 ± 0,02 ^a	279,54 ± 0,01 ^a	279,53 ± 0,03 ^a	278,7 ± 0,2 ^b	278,8 ± 0,3 ^b
Índice de iodo		113,3 ± 0,7 ^a	114 ± 1 ^a	112,6 ± 0,5 ^a	112,58 ± 0,04 ^a	112,6 ± 0,3 ^a	113 ± 1 ^a	112,3 ± 0,5 ^a	112,7 ± 0,7 ^a	111,6 ± 0,4 ^a	130,5 ± 0,6 ^a	112 ± 32 ^a
Insat/sat		6,4 ± 0,2 ^a	6,8 ± 0,1 ^a	6,26 ± 0,01 ^{ab}	6,53 ± 0,05 ^a	6,43 ± 0,01 ^a	6,6 ± 0,2 ^a	6,31 ± 0,05 ^{ab}	6,3 ± 0,1 ^{ab}	6,15 ± 0,03 ^{ab}	5,45 ± 0,09 ^{bc}	5 ± 1 ^c

¹Bligh e Dyer (1959).²Óleo extraído das sementes de gergelim por prensagem mecânica industrial.³Firestone (2006).

Médias seguidas por letra minúscula diferentes na mesma linha diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

nd: não detectado.

*Dados que não possuem duplicata.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.20. Composição em ácidos graxos dos óleos de torta de sementes de gergelim obtidos para diferentes condições de extração alcoólica sequencial, a 80 °C.

Solventes		Et0		Et6		IPA0		IPA12		Bligh e Dyer ¹	Prensagem ²	Literatura ³
		Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	Extrato 1	Extrato 2	(%, em massa)	(%, em massa)	(%, em massa)
Mirístico	C14:0	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,06 ± 0,01	0 – 0,1
Palmítico	C16:0	8,1 ± 0,2 ^{bcd}	7,7 ± 0,5 ^d	8,14 ± 0,06 ^{bc}	8,07 ± 0,04 ^{bcd}	8,0 ± 0,1 ^{bcd}	7,84 ± 0,06 ^{bcd}	8,11 ± 0,07 ^{bcd}	7,74 ± 0,05 ^{cd}	8,17 ± 0,03 ^b	10,15 ± 0,01 ^a	7,6 – 16,7
Palmitoleico	C16:1	0,04 ± 0,01 ^b	0,04 ± 0,01 ^b	0,05 ± 0,01 ^b	0,06 ± 0,01 ^b	0,05 ± 0,01 ^b	0,04 ± 0,01 ^b	0,1 ± 0,1 ^b	0,05* 0,05*	0,07* 0,07*	0,42 ± 0,02 ^a	0 – 0,2
Estearico	C18:0	5,4 ± 0,2 ^{abc}	5,1 ± 0,2 ^{bc}	5,40 ± 0,03 ^{ab}	5,3 ± 0,02 ^{abc}	5,6 ± 0,3 ^a	5,6 ± 0,1 ^a	5,3 ± 0,3 ^{abc}	4,99 ± 0,06 ^c	5,63 ± 0,09 ^a	4,3 ± 0,1 ^d	3,8 – 6,7
Oleico	C18:1	42,2 ± 0,4 ^{bc}	42,1 ± 0,6 ^{bc}	42,68 ± 0,08 ^{ab}	42,6 ± 0,2 ^{ab}	42,9 ± 0,5 ^{ab}	43,3 ± 0,2 ^a	42,20 ± 0,07 ^{bc}	41,6 ± 0,5 ^c	42,7 ± 0,4 ^{ab}	33,9 ± 0,1 ^d	33,5 – 50
Linoleico	C18:2	43,6 ± 0,7 ^{bc}	44,3 ± 0,2 ^{ab}	43,07 ± 0,09 ^{cd}	43,2 ± 0,4 ^{cd}	43 ± 1 ^{cd}	42,4 ± 0,4 ^d	43,5 ± 0,3 ^{bcd}	44,9 ± 0,4 ^a	42,6 ± 0,4 ^{cd}	33,82 ± 0,07 ^e	34,6 – 50,9
Gadoleico	C20:1	0,29 ± 0,01 ^{abc}	0,27 ± 0,02 ^{bc}	0,27 ± 0,03 ^{bc}	0,24 ± 0,04 ^{bc}	0,28 ± 0,04 ^{abc}	0,30 ± 0,01 ^{ab}	0,28 ± 0,01 ^{abc}	0,26 ± 0,01 ^{bc}	0,33 ± 0,01 ^a	0,23 ± 0,03 ^c	0 – 0,3
Araquídico	C20:0	0,09 ± 0,03 ^d	0,13 ± 0,01 ^{bcd}	0,09 ± 0,01 ^d	0,11 ± 0,01 ^{cd}	0,12 ± 0,01 ^{bcd}	0,11 ± 0,01 ^{bcd}	0,13 ± 0,01 ^{bc}	0,14 ± 0,02 ^b	0,12 ± 0,02 ^{bcd}	0,28 ± 0,01 ^a	0 – 1,2
Linolênico	C18:3	0,34 ± 0,04 ^b	0,35 ± 0,01 ^b	0,28 ± 0,01 ^b	0,36 ± 0,05 ^b	0,24 ± 0,01 ^b	0,30 ± 0,05 ^b	0,32 ± 0,01 ^b	0,37 ± 0,02 ^b	0,30 ± 0,02 ^b	16,1 ± 0,2 ^a	0 – 1,1
Behênico	C22:0	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,06*	0,05*	0,04*	0,07 ± 0,03 ^b	0,08 ± 0,01 ^b	0,07* 0,07*	0,08 ± 0,01 ^b	0,4 ± 0,1 ^a	0 – 0,3

Tabela 5.20. Continuação.

Lignocérico	C24:0	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	0,3 ± 0,2	0 – 0,3
MM média (g·mol ⁻¹)		279,48 ± 0,02 ^a	279,6 ± 0,1 ^a	279,48 ± 0,01 ^a	279,49 ± 0,03 ^a	279,54 ± 0,02 ^a	279,62 ± 0,04 ^a	279,49 ± 0,03 ^a	279,57 ± 0,05 ^a	279,53 ± 0,03 ^a	278,7 ± 0,2 ^b	278,8 ± 0,3 ^b
Índice de iodo		113 ± 1 ^a	114,1 ± 0,7 ^a	112,3 ± 0,2 ^a	112,7 ± 0,7 ^a	112 ± 1 ^a	111,8 ± 0,3 ^a	112,8 ± 0,6 ^a	114,7 ± 0,3 ^a	111,6 ± 0,4 ^a	130,5 ± 0,6 ^a	112 ± 32 ^a
Insat/sat		6,4 ± 0,2 ^{ab}	6,7 ± 0,4 ^a	6,32 ± 0,07 ^{ab}	6,4 ± 0,1 ^{ab}	6,3 ± 0,2 ^{ab}	6,32 ± 0,05 ^{ab}	6,4 ± 0,2 ^{ab}	6,75 ± 0,06 ^a	6,15 ± 0,03 ^{ab}	5,45 ± 0,09 ^{bc}	5 ± 1 ^c

¹Bligh e Dyer (1959).²Óleo extraído das sementes de gergelim por prensagem mecânica industrial.³Firestone (2006).

Médias seguidas por letra minúscula diferentes na mesma linha diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

nd: não detectado.

*Dados que não possuem duplicata.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.17 são apresentados os dados de rendimento de extração de óleo de torta de sementes de gergelim, em duas extrações consecutivas, para diferentes condições de processo. Na Tabela 5.21 é apresentada, por sua vez, a análise estatística para os valores de rendimento médio de extração de óleo de torta de sementes de gergelim pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

De maneira geral, tanto para a temperatura de 60 quanto para 80 °C, o segundo estágio apresenta rendimentos de extração de aproximadamente 100%.

Novamente, em relação aos estágios 1 e 2, nas temperaturas de 60 e 80 °C, pode-se observar que o aumento do grau de hidratação do solvente alcoólico, tanto para o etanol (de 0 para 6% de água, em massa) quanto para o isopropanol (de 0 para 12% de água, em massa), ocasiona uma diminuição no rendimento de extração de óleo, evidenciando, assim, a influência negativa da presença da água no solvente.

Ainda, o aumento da temperatura de processo, de 60 para 80 °C, favorece a extração de óleo da torta de sementes de gergelim para os estágios 1 e 2 e independentemente do solvente alcoólico utilizado, da mesma maneira à observada para os experimentos de extração em único estágio.

Figura 5.17. Rendimento da extração de óleo de torta de sementes de gergelim em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.21. Rendimento médio de extração de óleo (%) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Solvente	Temperatura (°C)			
	60		80	
	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 1	Estágio 2
Et0	83,5 ± 0,2 ^{B,d}	92,1 ± 0,2 ^{B,c}	93,5 ± 0,1 ^{B,b}	95,8 ± 0,3 ^{AB,a}
Et6	72,7 ± 0,8 ^{D,d}	83,9 ± 0,4 ^{C,c}	87,0 ± 0,2 ^{D,b}	93,1 ± 0,2 ^{B,a}
IPA0	88,45 ± 0,03 ^{A,c}	94,1 ± 0,5 ^{A,b}	95,1 ± 0,4 ^{A,b}	98,0 ± 0,08 ^{A,a}
IPA12	80,4 ± 0,3 ^{C,d}	92,9 ± 0,5 ^{B,b}	88,6 ± 0,5 ^{C,c}	97 ± 3 ^{AB,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.22 são apresentados os teores de óleo residual das fases refinado provenientes do primeiro e segundo estágios de extração sequencial (refinados 1 e 2), em todas as condições de processo, determinados a partir de extração com hexano utilizando um sistema extrator de gordura à alta temperatura (conforme condições descritas no item 4.2.5.2).

Tabela 5.22. Teor de óleo residual nas fases refinado provenientes do primeiro e segundo estágios de extração.

Temperatura (°C)	Solvente	Óleo residual no refinado 1 (%)	Óleo residual no refinado 2 (%)
60	Et0	4,7 ± 0,2 ^C	1,59 ± 0,06 ^B
	Et6	6,7 ± 0,3 ^A	3,45 ± 0,05 ^A
	IPA0	3,8 ± 0,3 ^E	1,2 ± 0,1 ^{CD}
	IPA12	5,1 ± 0,1 ^B	1,6 ± 0,1 ^B
80	Et0	2,9 ± 0,2 ^F	0,87 ± 0,08 ^D
	Et6	4,2 ± 0,2 ^D	1,49 ± 0,09 ^{BC}
	IPA0	2,6 ± 0,2 ^G	0,4 ± 0,1 ^E
	IPA12	3,7 ± 0,3 ^E	1,1 ± 0,3 ^D

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos são consistentes com os apresentados na Figura 5.4 para rendimento de extração de óleo e reforçam que o solvente com a menor capacidade de extração é o Et6. Para este solvente, a fase refinado, após dois estágios de extração consecutivos, ainda apresenta, em média, (3,45 ± 0,05) e (1,49 ± 0,09) % de óleo residual a 60 e 80 °C, respectivamente. Por outro lado, a 80 °C, os solventes absolutos, Et0 e IPA0, tornam possível a obtenção de materiais com os menores valores de óleo residual (0,87 ± 0,08 e 0,4 ± 0,1 %, respectivamente).

Segundo Kemper (2005), o processo de extração com solvente é dito eficiente se o refinado apresentar um teor menor do que 0,5 % de óleo após deixar o extrator. Por esta razão, pode-se inferir que é necessária a utilização de um extrator com maior número de estágios ou, ainda, pode-se também sugerir uma mudança na

configuração do processo de extração sequencial, de correntes cruzadas para contracorrente, de modo que maior quantidade de óleo seja exaurida da torta de sementes de gergelim, uma vez que dois estágios de extração sucessivos, na configuração proposta, não foram suficientes para atingir o nível de óleo residual estabelecido pela literatura.

Oliveira et al. (2012a) determinaram, através de estudo computacional, a dependência do número de estágios teóricos de um extrator sólido-líquido configurado em contracorrente, em relação ao tipo de solvente (hexano e etanol com diferentes graus de hidratação) e temperatura de extração (50 e 80 °C). Os autores observaram que o número de estágios necessários para a extração de 97 % do óleo de farelo de arroz contido na matriz sólida utilizando-se etanol é maior do que o número de estágios requerido quando utiliza-se hexano. Em adição, o número de estágios aumenta à medida que a hidratação do solvente etanólico aumenta e, por outro lado, o aumento da temperatura de extração resulta em uma diminuição do número de estágios teóricos.

As observações reportadas por Oliveira et al. (2012a) aliadas aos resultados apresentados nas Tabelas 5.21 e 5.22 permitem inferir que, a 60 e 80 °C, o número de estágios teóricos necessários para a extração aumentará com o aumento da hidratação quando considera-se um mesmo tipo de álcool. No entanto, a operação de extração utilizando-se Et6, necessitará de um extrator de maior volume, independentemente da temperatura empregada no processo.

Oliveira et al. (2012a) ainda comentam que os efeitos da hidratação do solvente etanólico e da temperatura do processo estão relacionados não somente com a extensão da solubilidade do óleo no solvente, mas também com a influência destas variáveis sobre o índice de retenção. Como comentado anteriormente, este índice é uma variável de engenharia que afeta fortemente o número de estágios requeridos para realizar a extração.

A Figura 5.18 apresenta os valores médios de índice de retenção (kg solução aderida/kg sólidos inertes) das fases refinado para as diferentes condições avaliadas nos experimentos de extração sequencial. Na Tabela 5.23 as médias foram comparadas estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Novamente, a partir da Tabela 5.23 é possível notar que a utilização do solvente IPA12 resulta em maiores valores de índice de retenção.

Desta forma, embora o IPA12 apresente índices de retenção maiores, este solvente apresenta boa capacidade de dissolução de óleo, o que lhe confere um melhor desempenho em relação ao Et6. Pode-se sugerir que os maiores valores de índice de retenção resultarão, neste caso, na utilização de maiores volumes de solvente em relação à massa de sólido e maior gasto energético para dessolventização da fase refinado.

Adicionalmente, são observadas diferenças estatisticamente significativas entre o primeiro e o segundo estágios de extração, no sentido do aumento do índice de retenção para o segundo estágio, para todos os solventes utilizados e independentemente da temperatura de extração.

Ainda, o aumento da hidratação dos solventes alcoólicos causa um aumento no valor do índice de retenção para todos os refinados à exceção dos refinados 1 e 2 oriundos da extração com solventes etanólicos, à temperatura de 80 °C, para os quais não foram observadas diferenças estatisticamente significativas.

Figura 5.18. Índice de retenção em função do teor de água no solvente alcoólico para as temperaturas de 60 (a) e 80 °C (b).

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.23. Índice de retenção (kg solução aderida/kg sólidos inertes) das fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial.

Solvente	Temperatura (°C)			
	60		80	
	Rafinado 1	Rafinado 2	Rafinado 1	Rafinado 2
Et0	0,32 ± 0,03 ^{C,b}	0,53 ± 0,01 ^{C,a}	0,28 ± 0,05 ^{B,b}	0,50 ± 0,01 ^{B,a}
Et6	0,42 ± 0,02 ^{B,bc}	0,58 ± 0,03 ^{B,a}	0,35 ± 0,04 ^{B,c}	0,49 ± 0,02 ^{B,b}
IPA0	0,32 ± 0,01 ^{C,b}	0,49 ± 0,01 ^{C,a}	0,28 ± 0,04 ^{B,b}	0,41 ± 0,08 ^{B,ab}
IPA12	0,60 ± 0,01 ^{A,c}	0,67 ± 0,01 ^{A,a}	0,56 ± 0,01 ^{A,d}	0,62 ± 0,01 ^{A,b}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.24 são apresentados os teores médios de proteínas, em base seca, para as fases refinado provenientes das extrações sequenciais. As médias foram comparadas estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Nota-se que o refinado oriundo do segundo estágio de extração apresenta maior teor proteico em relação ao primeiro, independentemente do solvente e da temperatura empregada no processo. O maior conteúdo de proteínas está relacionado ao processo de extração de óleo, ou seja, conforme a quantidade de óleo extraído da matéria-prima aumenta, maior é a proporção de proteínas contida no material desengordurado, uma vez que com a remoção de grande parte do óleo pelo solvente alcoólico no primeiro estágio de extração, a fração proteica da fase refinado é determinada como se estivesse praticamente em base livre de compostos lipídicos.

Sawada et al. (2014), Navarro et al. (2016) e Capellini et al. (2017) notaram comportamentos similares nos processos de extração alcoólica sequencial de óleos de soja, gérmen de milho e farelo de arroz, respectivamente.

Tabela 5.24. Conteúdo de proteínas na fase refinado (% , em base seca) para diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Solvente	Temperatura (°C)			
	60		80	
	Rafinado 1	Rafinado 2	Rafinado 1	Rafinado 2
Et0	58,0 ± 0,4 ^{D,c}	64,3 ± 0,5 ^{B,ab}	61 ± 2 ^{A,bc}	69 ± 3 ^{A,a}
Et6	60,40 ± 0,01 ^{B,c}	67,4 ± 0,7 ^{AB,b}	61,0 ± 0,2 ^{A,c}	69,5 ± 0,9 ^{A,a}
IPA0	59,4 ± 0,3 ^{C,b}	65 ± 2 ^{AB,a}	61 ± 1 ^{A,b}	67,30 ± 0,08 ^{A,a}
IPA12	61,3 ± 0,1 ^{A,b}	69 ± 3 ^{A,a}	61,7 ± 0,6 ^{A,b}	71 ± 2 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Com a finalidade de se investigar a real influência da hidratação do solvente e da temperatura de extração na solubilidade proteica, realizaram-se determinações de ISN para os refinados provenientes do segundo estágio de extração sequencial, a 60 e 80 °C. Estes resultados foram comparados ao valor do ISN da torta de sementes de gergelim inicial, ou seja, antes de passar pelo processo de extração e, adicionalmente, ao ISN dos refinados provenientes do primeiro estágio.

Na Tabela 5.25 os valores médios de ISN, no pH 11,0, para as fases refinado oriundas da extração alcoólica sequencial, foram comparados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança. Observou-se, entre os estágios de extração consecutivos, uma significativa redução no ISN das fases refinado provenientes da extração com IPA0 e IPA12, a 60 e 80 °C, respectivamente. Para as outras condições de processo, de maneira geral, não foram verificadas diferenças estatisticamente significativas entre os valores de ISN determinados para o primeiro e segundo estágios de extração, independentemente do tipo de solvente alcoólico e temperatura.

Neste sentido, dos resultados apresentados na Tabela 5.25, associados aos resultados reportados para o rendimento de extração de óleo (Figura 5.4 e Tabela 5.22), pode-se inferir que a solubilidade da fração proteica não é dependente da presença de óleo residual na fase refinado, uma vez que não há relação definida entre o valor da solubilidade e a quantidade de óleo extraída em uma determinada condição. De fato, as variáveis grau de hidratação do solvente e temperatura de extração influenciam mais fortemente a solubilidade proteica e conclusões similares foram reportadas por Capellini et al. (2017), Navarro et al. (2016) e Sawada et al. (2014).

Tabela 5.25. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN, %), no pH 11,0, para fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial.

Temperatura (°C)			Et0	Et6	IPA0	IPA12
60		Torta Inicial*	64,9 ± 0,9 ^A	64,9 ± 0,9 ^A	64,9 ± 0,9 ^B	64,9 ± 0,9 ^{AB}
	Rafinado 1	64,9 ± 0,9 ^c	58 ± 2 ^{B,d}	62,94 ± 0,03 ^{A,c}	75,5 ± 0,4 ^{A,a}	69,5 ± 0,9 ^{A,b}
	Rafinado 2	64,9 ± 0,9 ^a	66 ± 5 ^{A,a}	61 ± 3 ^{AB,a}	60 ± 2 ^{C,a}	64 ± 3 ^{B,a}
80	Rafinado 1	64,9 ± 0,9 ^a	62 ± 3 ^{AB,a}	55 ± 3 ^{C,b}	64,2 ± 0,3 ^{B,a}	63,0 ± 0,8 ^{B,a}
	Rafinado 2	64,9 ± 0,9 ^a	61 ± 4 ^{AB,b}	57 ± 1 ^{BC,b}	67 ± 1 ^{B,a}	56 ± 2 ^{C,b}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. *Amostras das fases refinado foram comparadas com a amostra de torta de sementes de gergelim seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

A influência das variáveis do processo de extração de óleo foi avaliada sobre o comportamento térmico da fração proteica de torta de sementes de gergelim desengordurada oriunda dos experimentos de extração sequencial considerando dois estágios, a 60 e 80 °C, e experimentos em um único estágio, a 90 °C, e está apresentada na Tabela 5.26 em termos de temperatura e entalpia de desnaturação. Na Tabela 5.26 os valores médios de temperatura e entalpia de desnaturação foram analisados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Em relação à temperatura de desnaturação (T_d), dois eventos térmicos foram observados (T_{d1} e T_{d2} , vide Apêndice B). Valores na faixa de 97 a 108 °C foram determinados, estando estes resultados em concordância com os reportados por Escamilla-Silva et al. (2003) para concentrados proteicos de sementes de gergelim.

Pode ser visto da Tabela 5.26 que a estabilidade térmica da fração proteica contida nas fases refinado obtidas a 60 e 80 °C não foi afetada, independentemente do número de estágios de extração e do solvente utilizado. De fato, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os valores de entalpia de desnaturação (ΔH), calculados compreendendo os dois eventos térmicos observados, para a matéria-prima e as fases refinado oriundas dos experimentos de extração. Em relação à influência da temperatura de extração de óleo, foi verificada uma redução no valor de ΔH para os materiais oriundos do processo a 90 °C com solventes etanólicos (Et0 e Et6). Para o isopropanol, não foram encontradas diferenças significativas para os valores de ΔH , independentemente do grau de hidratação do solvente, número de estágios de extração ou temperatura.

Estes resultados apresentam-se em concordância com os valores de ISN previamente reportados nas Tabelas 5.13 e 5.25, nas quais é possível notar que para temperaturas de 60 e 80 °C não existem diferenças significativas. Em adição, há uma redução da solubilidade para fases refinado oriundas da extração a 90 °C possivelmente devido à desnaturação proteica em função da utilização de altas temperaturas no processo de extração de óleo (ESCAMILLA-SILVA et al., 2003; VOJDANI, 1996). Neste sentido, pode-se inferir que a proximidade entre as temperaturas de desnaturação proteica (Tabela 5.26) e o valor de 90 °C utilizado no processo de extração de óleo de torta de sementes de gergelim está possivelmente associada à expressiva redução dos valores de solubilidade proteica.

Tabela 5.26. Temperaturas e entalpias de desnaturação para torta de sementes de gergelim e fases refinado obtidas sob diferentes condições de extração alcoólica.

Temperatura (°C)	Solvente	Estágio de extração	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	ΔH (J/g proteína)
60	Et0	Rafinado 1	103 ± 1 ^{AB}	106,7 ± 0,8 ^{ABCD}	13 ± 2 ^{ABC}
		Rafinado 2	98,5 ± 0,8 ^{EF}	106,1 ± 0,4 ^{BCDE}	13 ± 2 ^{ABC}
	Et6	Rafinado 1	101 ± 4 ^{BCDE}	104,3 ± 0,5 ^E	14 ± 3 ^{AB}
		Rafinado 2	98 ± 1 ^F	105,7 ± 0,9 ^{BCDE}	13 ± 1 ^{ABC}
	IPA0	Rafinado 1	102 ± 2 ^{ABCD}	106 ± 2 ^{BCDE}	15 ± 4 ^A
		Rafinado 2	99,8 ± 0,8 ^{CDEF}	105,7 ± 0,8 ^{BCDE}	14 ± 3 ^{AB}
	IPA12	Rafinado 1	99,3 ± 0,5 ^{DEF}	104,8 ± 0,8 ^{CDE}	14 ± 1 ^{ABC}
		Rafinado 2	97,2 ± 0,7 ^F	105 ± 1 ^{BCDE}	14 ± 2 ^{AB}
80	Et0	Rafinado 1	104 ± 2 ^A	106,9 ± 0,2 ^{AB}	12 ± 2 ^{ABC}
		Rafinado 2	99 ± 1 ^{EF}	106 ± 1 ^{BCDE}	12 ± 3 ^{ABC}
	Et6	Rafinado 1	98,4 ± 0,5 ^{EF}	105,7 ± 0,4 ^{BCDE}	12 ± 1 ^{ABC}
		Rafinado 2	97,3 ± 0,6 ^F	107 ± 1 ^{ABCD}	10 ± 1 ^C
	IPA0	Rafinado 1	98,4 ± 0,2 ^{EF}	105,3 ± 0,9 ^{BCDE}	13 ± 2 ^{ABC}
		Rafinado 2	98 ± 2 ^{EF}	105,9 ± 0,6 ^{BCDE}	13 ± 2 ^{ABC}
	IPA12	Rafinado 1	98,15 ± 0,09 ^{EF}	106 ± 1 ^{BCD}	12 ± 2 ^{ABC}
		Rafinado 2	97,0 ± 0,8 ^F	105,4 ± 0,7 ^{BCDE}	13 ± 1 ^{ABC}
90	Et0	Rafinado 1	103 ± 2 ^{AB}	106,74 ± 0,01 ^{ABC}	6 ± 1 ^D
	Et6		102,5 ± 0,5 ^{ABC}	108,3 ± 0,7 ^A	3,5 ± 0,1 ^D
	IPA0		100 ± 2 ^{CDEF}	105 ± 1 ^{BCDE}	12 ± 1 ^{ABC}
	IPA12		101,8 ± 0,8 ^{ABCD}	107 ± 1 ^{AB}	11 ± 3 ^{BC}
Torta de sementes de gergelim*			101,73 ± 0,01 ^{ABCD}	104,7 ± 0,1 ^{DE}	14 ± 2 ^{ABC}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

*Material não processado. Amostras de fases refinado foram comparadas com a torta de sementes de gergelim seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração de óleo utilizando-se solventes alcoólicos.

Fonte: Própria autoria.

Portanto, de acordo com os resultados apresentados para teor de proteínas e de caracterização da fração proteica desengordurada em termos de ISN e comportamento térmico, pode-se inferir que a utilização dos diferentes solventes

alcoólicos na extração de óleo de torta de sementes de gergelim, em temperaturas variando de 50 a 80 °C, permite a obtenção de material desengordurado rico em proteínas e com características funcionais bem preservadas.

5.1.4 Estudo do equilíbrio de fases para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos

Foram realizados 155 experimentos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas lipídicos compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos, em diferentes proporções de óleo:solvente (1:2, 1:1 e 2:1), nas temperaturas de 10, 15, 25 e 60 °C, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 5.27.

Nesta Tabela são mostrados também os desvios relativos médios calculados para cada condição experimental de acordo com a metodologia proposta por Marcilla et al. (1995), com a finalidade de se avaliar a repetibilidade e acuracidade dos experimentos. O número de repetições para cada condição experimental é apresentado, em adição, na Tabela 5.27. Não houve padronização para esta quantidade, porém cada condição experimental foi repetida ao menos duas vezes.

Como pode ser observado na Tabela 5.27, os valores de desvio relativo (δ) médio, referentes ao cálculo do balanço de massa, relacionando-se a massa da mistura inicial e as massas das FA e FO obtidas, variaram de 0,11 a 1,35 %. Estes valores de desvio baixos, inferiores ou próximos a 1 %, indicam que os experimentos foram realizados com precisão e resultaram em dados com boa qualidade e reproduzíveis.

Tabela 5.27. Condições empregadas e desvios relativos médios para os experimentos de equilíbrio líquido-líquido.

Temperatura (°C)	Proporção óleo:solvente	Teor de água nos solventes alcoólicos (% em massa)	δ (desvio relativo) médio (%)	Repetições
10	1:2	Etanol	0,13 $\pm$ 0,01	2
			6,40 $\pm$ 0,01	2
		Isopropanol	0,23 $\pm$ 0,01	2
			12,59 $\pm$ 0,01	2
	1:1	Etanol	0,13 $\pm$ 0,02	4
			6,06 $\pm$ 0,06	4
		Isopropanol	0,18 $\pm$ 0,01	2
			12,55 $\pm$ 0,01	2
	2:1	Etanol	0,13 $\pm$ 0,01	4
			6,2 $\pm$ 0,2	4
		Isopropanol	0,23 $\pm$ 0,01	2
			12,54 $\pm$ 0,01	2
15	1:2	Etanol	0,23 $\pm$ 0,01	2
			6,04 $\pm$ 0,08	4
		Isopropanol	0,23 $\pm$ 0,02	2
			12,07 $\pm$ 0,05	6
	1:1	Etanol	0,23 $\pm$ 0,01	2
			6,04 $\pm$ 0,08	4
		Isopropanol	0,23 $\pm$ 0,02	2
			12,03 $\pm$ 0,03	2
	2:1	Etanol	0,23 $\pm$ 0,01	2
			6,0 $\pm$ 0,1	5
		Isopropanol	12,07 $\pm$ 0,05	4
			0,47	
25	1:2	Etanol	0,19 $\pm$ 0,05	3
			6,0 $\pm$ 0,1	3
		Isopropanol	12,2 $\pm$ 0,2	4
			0,15	
	1:1	Etanol	0,18 $\pm$ 0,05	3
			6,04 $\pm$ 0,08	3
		Isopropanol	12,6 $\pm$ 0,4	3
			0,62	
	2:1	Etanol	0,19 $\pm$ 0,05	3
			6,1 $\pm$ 0,2	4
		Isopropanol	12,2 $\pm$ 0,2	4
			0,42	
60	1:2	Etanol	0,28 $\pm$ 0,02	2
			6,10 $\pm$ 0,02	2
		Isopropanol	12,3 $\pm$ 0,6	4
			1,07	
	1:1	Etanol	0,22 $\pm$ 0,02	6
			6,5 $\pm$ 0,5	5
		Isopropanol	13,6 $\pm$ 0,6	5
			0,60	
	2:1	Etanol	6,4 $\pm$ 0,4	4
			0,37	
		Isopropanol	12,3 $\pm$ 0,6	4
			0,57	

Fonte: Própria autoria.

Da totalidade dos dados experimentais determinados, foram selecionadas 103 linhas de amarração que melhor representavam o comportamento do sistema lipídico para serem utilizadas no procedimento de modelagem termodinâmica.

A partir da composição em ácidos graxos do óleo bruto de sementes de gergelim, apresentado na Tabela 5.3, a provável composição em triacilgliceróis foi estimada através da metodologia sugerida por Antoniosi Filho et al. (1995) (Tabela 5.28).

Tabela 5.28. Composição provável em triacilgliceróis do óleo bruto de sementes de gergelim.

Grupo	Triacilglicerol principal ^b	MM (g.mol ⁻¹) ^c	Mol (%)	Massa (%)
50:1 ^a	POP	833,37	1,15	1,10
50:2	PLiP	831,35	1,29	1,23
50:3	PLnP	829,34	0,72	0,69
52:1	POS	861,42	0,88	0,87
52:2	POO	859,41	5,06	4,98
52:3	POLi	857,39	8,94	8,79
52:4	PLiLi	855,38	8,51	8,34
52:5	PLnLi	853,36	4,32	4,23
52:6	LnLnP	851,34	1,11	1,09
54:2	SOO	887,46	1,85	1,89
54:3	OOO	885,44	7,13	7,23
54:4	OLiO	883,43	14,56	14,74
54:5	OLiLi	881,41	18,47	18,66
54:6	LiLiLi	879,40	15,20	15,32
54:7	LiLnLi	877,38	8,16	8,20
54:8	LiLnLn	875,37	2,65	2,66

^ax:y, x = número de carbonos (exceto carbonos do glicerol) e y = número de duplas ligações.

^bGrupos com composição total de triacilgliceróis inferior a 0,5 % foram ignorados.

^cMM = massa molar.

Fonte: Própria autoria.

Considerou-se que os sistemas lipídicos eram formados por um triacilglicerol representativo, com massa molar média calculada a partir da provável composição em triacilgliceróis do óleo bruto de sementes de gergelim, ácido graxo livre (AGL) representativo com massa molar média calculada de acordo com o perfil de ácidos graxos, etanol ou isopropanol e água. Portanto, dos resultados apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.28 foi possível calcular a massa molar média do óleo bruto de sementes de gergelim ($872,54 \text{ g.mol}^{-1}$) e dos AGL presentes neste óleo ($278,73 \text{ g.mol}^{-1}$).

Após o cálculo das massas molares, deu-se início ao procedimento de modelagem termodinâmica. Primeiramente, utilizou-se os parâmetros estimados por Rodrigues et al. (2006a) para sistemas contendo óleo refinado de sementes de gergelim e etanol, a 25°C , como “chute” inicial para os sistemas com etanol obtidos neste trabalho. Na Tabela 5.29 são apresentados os parâmetros de interação binários do modelo NRTL estimados para estes sistemas.

Tabela 5.29. Parâmetros NRTL estimados para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + etanol + água.

Par i^a	$A_{0,ij}(\text{K})$	$A_{0,ji}(\text{K})$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
12	-213,99	1596,8	-13,92	0,12	0,56
13	3404,2	361,86	-11,50	3,73	0,48
15	1703,8	3527,6	-4,39	4,75	0,16
23	4009,7	-3913,5	-9,74	0,90	0,22
25	2917,3	-2136,4	49,83	10,48	0,57
35	-1061,1	-704,98	7,47	0,34	0,55

^aÓleo bruto de sementes de gergelim (1), ácidos graxos livres (2), etanol (3) e água (5).

Fonte: Própria autoria.

No caso de sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim e isopropanol, duas abordagens diferentes foram testadas, sendo obtidos dois conjuntos de dados. Na abordagem 1, os parâmetros estimados para sistemas com etanol que são comuns aos sistemas em que isopropanol foi utilizado, pares 12, 15 e 25, foram fixados e procedeu-se ao ajuste dos demais parâmetros. Os parâmetros obtidos para esta primeira abordagem são apresentados na Tabela 5.30.

Tabela 5.30. Parâmetros NRTL estimados, a partir da abordagem 1, para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + isopropanol + água.

Par ij^a	$A_{0,ij}$ (K)	$A_{0,ji}$ (K)	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
12	-213,99	1596,8	-13,92	0,12	0,56
14	3834,5	95,58	-14,22	4,23	0,45
15	1703,8	3527,6	-4,39	4,75	0,16
24	2447,4	4356,5	-10,77	50,33	0,55
25	2917,3	-2136,4	49,83	10,48	0,57
45	2928,2	-27,77	2,05	-5,17	0,12

^aÓleo bruto de sementes de gergelim (1), ácidos graxos livres (2), isopropanol (4) e água (5).

Fonte: Própria autoria.

A Tabela 5.31 apresenta a segunda abordagem para estimativa dos parâmetros de interação binários para sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim e isopropanol, utilizando, novamente, os parâmetros ajustados por Rodrigues et al. (2006a) como “chute” inicial.

Tabela 5.31. Parâmetros NRTL estimados, a partir da abordagem 2, para o sistema óleo bruto de sementes de gergelim + ácidos graxos livres (AGL) + isopropanol + água.

Par ij^a	$A_{0,ij}$ (K)	$A_{0,ji}$ (K)	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
12	-114,65	26,96	-6,36	-1,45	0,57
14	3834,1	133,87	-14,25	4,21	0,45
15	1704,1	3467,1	-8,75	0,67	0,11
24	2543,3	3918,1	-11,34	43,53	0,57
25	-587,11	1920,6	-2,16	-11,56	0,19
45	1466,4	-46,65	1,10	-4,60	0,12

^aÓleo bruto de sementes de gergelim (1), ácidos graxos livres (2), isopropanol (4) e água (5).

Fonte: Própria autoria.

Os desvios entre as composições experimentais e calculadas, para ambas as fases, estimados pela Equação (4.29) e apresentados na Tabela 5.32 variaram de 0,15 a 0,47 % para os sistemas com etanol, de 0,70 a 3,27 % para a abordagem 1 e de 0,22 a 0,49 % para a abordagem 2 dos sistemas com isopropanol, indicando que o modelo NRTL somente não foi capaz de descrever adequadamente o

comportamento dos componentes dos sistemas lipídicos contendo isopropanol quando a abordagem 1 foi utilizada para estimativa dos parâmetros.

Tabela 5.32. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através dos parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim (1) + ácidos graxos livres (2) + álcool (3 ou 4) + água (5).

Álcool	Temperatura (°C)	$100w_{55}^a$	$100\Delta w^b$
Etanol	10	$0,13 \pm 0,01$	0,30
		$6,2 \pm 0,2$	0,23
	15	$0,23 \pm 0,01$	0,15
		$6,0 \pm 0,1$	0,18
	25	$0,19 \pm 0,05$	0,39
		$6,0 \pm 0,2$	0,25
	60	$0,28 \pm 0,02$	0,28
		$6,4 \pm 0,5$	0,47
	Desvio global		0,29
Isopropanol (abordagem 1)	10	$0,19 \pm 0,03$	0,70
		$12,4 \pm 0,2$	0,85
	15	$0,23 \pm 0,02$	0,77
		$12,07 \pm 0,05$	0,93
	25	$12,4 \pm 0,3$	1,23
	60	$12,4 \pm 0,3$	3,27
	Desvio global		1,16
Isopropanol (abordagem 2)	10	$0,19 \pm 0,03$	0,22
		$12,4 \pm 0,2$	0,37
	15	$0,23 \pm 0,02$	0,35
		$12,07 \pm 0,05$	0,32
	25	$12,4 \pm 0,3$	0,22
	60	$12,4 \pm 0,3$	0,49
	Desvio global		0,32

^a $100w_{55}$ = percentagem mássica de água no solvente alcoólico.

^bDesvios calculados de acordo com a Equação (4.32).

Fonte: Própria autoria.

As Figuras 5.19 e 5.20 apresentam os teores de compostos lipídicos (óleo bruto de sementes de gergelim + AGL) solubilizados na FA e os teores de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) solubilizados na FO, respectivamente, em função da temperatura e para as diferentes proporções óleo:solvente estudadas.

Figura 5.19. Teores de compostos lipídicos (óleo + ácidos graxos livres, AGL) na fase alcoólica (FA) em função da temperatura, para diferentes razões mássicas óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL para sistemas contendo isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 1); (---) NRTL para sistemas contendo etanol e isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 2).

Fonte: Própria autoria.

Comparações entre os quatro solventes alcoólicos revelaram que o aumento da hidratação resultou em diminuição da solubilidade mútua tanto para os componentes lipídicos (óleo + AGL) na FA quanto para o solvente (etanol + água ou isopropanol + água) na FO, independentemente da proporção óleo:solvente estudada. Ainda, pode-se ressaltar que o comportamento do sistema quanto à solubilidade manteve-se semelhante, em cada caso, para as três proporções óleo:solvente.

Figura 5.20. Teores de solvente (álcool + água) na fase oleosa (FO) em função da temperatura, para diferentes razões mássicas óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; (---) NRTL para sistemas contendo isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 1); (---) NRTL para sistemas contendo etanol e isopropanol (parâmetros estimados a partir da abordagem 2).

Fonte: Própria autoria.

Entretanto, apesar de o solvente IPA12 ser composto de maior quantidade de água (cerca de 12 %, em massa), ao se comparar apenas os solventes em grau azeotrópico, Et6 e IPA12, notou-se um ligeiro aumento da solubilidade de (óleo + AGL) na FA e um aumento mais acentuado da quantidade de solvente alcoólico solubilizado na FO, para o IPA12 em comparação ao Et6. Este fato, possivelmente, é decorrente da característica de cada álcool, uma vez que pode-se observar na Figura 5.21a que o isopropanol possui um átomo de carbono adicional em sua molécula, em comparação ao etanol (Figura 5.21b). Desta maneira, pode-se inferir que, possivelmente, o carbono adicional na molécula de isopropanol contribui para um aumento considerável das interações entre solvente alcoólico, óleo e AGL.

Figura 5.21. Fórmulas estruturais do (a) isopropanol (álcool isopropílico, 2-propanol) e do (b) etanol (álcool etílico).

Fonte: Própria autoria.

Segundo Batista et al. (1999), em seu estudo do equilíbrio de fases para sistemas contendo óleo de canola, ácido oleico e álcoois de cadeia curta, nas temperaturas de 10 a 30 °C, a adição de água ao solvente alcoólico causa um grande impacto, principalmente diminuindo a solubilidade mútua entre óleo e solvente e, para uma dada temperatura, esta solubilidade tende a aumentar com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do álcool.

De acordo com Oliveira et al. (2012b), o processo de recuperação do solvente é facilitado quando há diminuição do teor de solvente na FO e de compostos lipídicos na FA, decorrentes do aumento da hidratação do solvente.

Em adição, de maneira geral, pode-se observar que o aumento da temperatura acarretou em aumento tanto da solubilidade de óleo e AGL na FA, quanto de solvente na FO, independentemente da proporção óleo:solvente estudada. Porém, pode-se notar, principalmente na Figura 5.19 que o efeito da temperatura sobre a solubilidade mútua dos componentes dos sistemas foi mais significativo para sistemas compostos por solventes com baixo teor de água em sua composição, ou seja, em sistemas com solventes azeotrópicos a solubilidade mútua dos compostos foi fracamente afetada pelo aumento da temperatura da solução.

Estas observações estão de acordo com os trabalhos de Sanaiotti et al. (2008), Cuevas et al. (2009) e Chiyoda et al. (2010) para sistemas contendo óleo de sementes de uva, óleo degomado de sementes de girassol e óleo de soja, respectivamente.

Cuevas et al. (2009) sugerem que quando a quantidade de água no solvente é elevada podem ser gerados aglomerados moleculares, originários de ligações de hidrogênio entre o álcool e a água, resultando em influência moderada da temperatura sobre o comportamento das fases dos sistemas lipídicos.

Ainda, segundo Chiyoda et al. (2010), moléculas do soluto apolar podem tornar-se solvatadas quando em contato com um solvente rico em água, através do fenômeno de hidratação hidrofóbica, uma vez que a interação entre a água e as moléculas não polares pode aumentar com o aumento do conteúdo de água no álcool. Desta forma, pode-se inferir que a pequena influência da temperatura da solução sobre a solubilidade mútua dos componentes em sistemas contendo solventes azeotrópicos pode ser também decorrente do fenômeno de hidratação hidrofóbica.

Dos resultados apresentados anteriormente nesta tese de doutorado, nota-se que altos rendimentos de extração de óleo de sementes de gergelim podem ser obtidos quando solventes alcoólicos são utilizados na etapa de extração sólido-líquido (Figura 5.4). Neste sentido, de maneira geral, pode-se inferir que a utilização de solventes alcoólicos, em grau absoluto ou azeotrópico, na etapa de extração do óleo da matriz sólida vegetal, utilizando-se temperaturas maiores que a temperatura ambiente, além de possibilitar altos rendimentos, permitirá a dessolventização parcial da solução solvente-óleo oriunda do extrator sólido-líquido por meio de seu resfriamento, devido à característica de miscibilidade parcial entre o óleo bruto de sementes de gergelim e os diferentes solventes alcoólicos.

Em adição, através da análise das Figuras 5.19 e 5.20 pode-se notar que os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais possibilitaram uma boa descrição do comportamento da solubilidade dos compostos (óleo + AGL) na FA e (etanol + água) ou (isopropanol + água) na FO, respectivamente, resultado que é confirmado pelos baixos valores de desvio obtidos (Tabela 5.32).

Ainda, em relação ao IPA12, pode-se observar que a descrição utilizando-se as abordagens 1 ou 2 para sistemas com isopropanol apresentou-se semelhante para as proporções mássicas óleo:solvente de 1:2 e 1:1. Para os sistemas com proporção 2:1 (Figuras 5.19c e 5.20c), miscibilidade total foi detectada para os cálculos utilizando-se os parâmetros estimados a partir da abordagem 1.

Portanto, devido aos maiores valores de desvio obtidos e à miscibilidade total detectada para sistemas com IPA12 e proporção mássica óleo:solvente de 2:1, a

partir do ajuste de parâmetros para sistemas lipídicos contendo isopropanol utilizando-se a abordagem 1, as análises subsequentes foram realizadas considerando-se apenas o conjunto de dados obtidos a partir da abordagem 2.

Buscando-se associar os resultados obtidos nos experimentos de extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim aos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos, realizou-se uma predição extrapolando-se os valores de temperatura, até 100 °C, de forma a avaliar a solubilidade de (óleo + AGL) nos solventes alcoólicos estudados e compará-la aos teores de sólidos solúveis nos extratos oriundos de cada condição do processo de extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim.

O banco de dados para predição foi montado considerando-se proporção mássica óleo:solvente de 1:3 e cerca de 1 % de AGL no ponto de mistura. Na Figura 5.22, as linhas apresentam os teores de (óleo + AGL) na FA calculados para cada um dos solventes alcoólicos utilizando-se os parâmetros estimados e os pontos representam os teores de sólidos solúveis no extrato para cada condição do processo de extração sólido-líquido. Em adição, o símbolo “X” indica a temperatura a partir da qual foi detectada miscibilidade total.

Da Figura 5.22a pode-se observar que os parâmetros estimados para os sistemas lipídicos contendo etanol conseguiram prever adequadamente os teores de sólidos solúveis contidos nas fases extrato oriundas dos experimentos de extração sólido-líquido nos quais Et0 foi utilizado como solvente. Ainda, neste caso, detectou-se miscibilidade total a partir da temperatura de 85 °C. Para os dados referentes ao Et6, nota-se que a predição calculou teores de sólidos solúveis menores que os determinados experimentalmente.

Para os sistemas que utilizaram isopropanol como solvente, pode-se observar, da Figura 5.22b que o modelo conseguiu prever de maneira adequada o comportamento para os sistemas com IPA12 até a temperatura de 80 °C, a partir da qual detectou-se miscibilidade total. Para o processo utilizando-se IPA0, a predição resultou em miscibilidade total para toda a faixa de temperaturas estudada (de 50 a 100 °C), fato notado anteriormente, uma vez que apenas foi possível obter dados de equilíbrio de fases para sistemas contendo IPA0 até a temperatura de 15 °C.

Figura 5.22. Teores de compostos lipídicos (óleo + ácidos graxos livres, AGL) na fase alcoólica (FA), em função da temperatura, para sistemas contendo (a) etanol e (b) isopropanol, na proporção óleo:solvente 1:3. Sólidos solúveis no extrato: (■) Et0; (□) Et6; (---) NRTL para Et0; (---) NRTL para Et6 (Figura a); (▲) IPA0; (△) IPA12; (---) NRTL para IPA12 (Figura b).

Fonte: Própria autoria.

Em adição, o estudo da recuperação do solvente foi associado ao processo de extração sólido-líquido por meio de análises que permitam inferir sobre a composição mínima de óleo no extrato que possibilitaria a garantia da separação de fases com a redução da temperatura. Para tanto, foi utilizada a composição de óleo e solvente (álcool + água) para cada um dos extratos oriundos do processo de extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim, nas temperaturas de 50 a 90 °C, sendo testadas reduções de temperatura para 10, 15 e 25 °C. Novamente, realizou-se uma predição utilizando-se os parâmetros de interação binários estimados para os sistemas lipídicos contendo óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos.

Inicialmente, a proporção óleo:solvente nos extratos era de 1:20, condição que resultou em predição de miscibilidade total para todas as condições. Reduzindo-se a proporção mássica para 1:15 e 1:10, ainda detectou-se miscibilidade total. Considerando-se a proporção de 1:5, observou-se separação de fases para o EtO, em todas as temperaturas de resfriamento (25, 15 e 10 °C) e temperaturas de extração (de 50 a 90 °C). Nas Figuras 5.23a e 5.23b são apresentados os teores de óleo na FA e de solvente na FO, respectivamente, em função da temperatura do processo de extração utilizando-se EtO, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Para o IPA0, nesta mesma proporção, para as temperaturas de 60 a 90 °C observou-se separação de fases com o resfriamento até 10 ou 15 °C (vide Apêndice C).

Nas Figuras 5.24a e 5.24b são apresentados os teores de óleo na FA e de solvente na FO, respectivamente, em função da temperatura do processo de extração utilizando-se IPA0, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C, na proporção óleo:solvente de 1:3.

Figura 5.23. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com Et0, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.24. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com IPA0, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Fonte: Própria autoria.

Ainda testando-se a proporção óleo:solvente de 1:3, observou-se separação de fases para algumas condições de extração utilizando-se IPA12 como solvente. Para o sistema a 50 °C observou-se separação com resfriamento a 10 °C, para os

sistemas a 60, 70 ou 80 °C a separação foi obtida com 10 e 15 °C e para o sistema a 90 °C, observou-se separação a 25, 15 e 10 °C (vide Apêndice C).

Considerando-se a proporção óleo:solvente de 1:1, observou-se separação de fases para todos os sistemas com IPA12 e Et6, independentemente da temperatura utilizada no processo de extração e da temperatura de resfriamento. Nas Figuras 5.25a e b e 5.26a e b são apresentados os teores de óleo na FA e de solvente na FO para sistemas contendo os solventes IPA12 e Et6, respectivamente.

Figura 5.25. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com IPA12, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.26. (a) Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e (b) teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com Et6, para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Fonte: Própria autoria.

De acordo com os cálculos realizados, pode-se sugerir que a proporção mínima de óleo:solvente que compõe os extratos oriundos do processo de extração sólido-líquido, permitindo a separação de fases e a subsequente recuperação do solvente alcoólico, reduzindo-se a temperatura para 25, 15 ou 10 °C, é de 1:5 para Et0, 1:3 para IPA0 e 1:1 para os solventes mais hidratados, Et6 e IPA12.

Em adição, a partir das Figuras 5.23 a 5.26 pode-se inferir que os menores teores de óleo na FA e de solvente na FO, associados a temperaturas mais baixas (10 °C), possibilitam maiores índices de recuperação de solvente.

Ainda devido à miscibilidade parcial entre os componentes do sistema lipídico, pode-se estudar o particionamento de alguns compostos minoritários de interesse entre as FA e FO. No caso dos AGL, esta análise impactará no desenvolvimento de métodos alternativos vantajosos que poderão ser utilizados para a desacidificação de óleos vegetais, por exemplo.

Os resultados referentes ao cálculo dos valores de coeficiente de partição (k) médios obtidos por meio da Equação 4.21 (vide item 4.2.9.1) para os AGL e o óleo bruto de sementes de gergelim, a partir dos dados experimentais (EXP), estão

apresentados na Tabela 5.33, sendo os valores comparados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, e na Figura 5.27, respectivamente. Em adição, na Tabela 5.33 e na Figura 5.27 são apresentados os coeficientes de partição para AGL e óleo bruto de sementes de gergelim calculados (CALC) pelo modelo termodinâmico NRTL.

Sabendo-se que os valores de coeficiente de partição denotam afinidade do solvente pelos AGL ou pelo óleo, é possível observar na Tabela 5.33 e na Figura 5.27 que o aumento do conteúdo de água no solvente alcoólico (de 0 para 6 %, para o etanol, e de 0 para 12 %, para o isopropanol) leva a uma diminuição significativa do valor do coeficiente de partição, tanto para os AGL quanto para o óleo de gergelim, independentemente da proporção óleo:solvente utilizada em cada sistema. A diminuição nos valores dos coeficientes de partição mostra que há menor migração dos AGL e do óleo para a FA quando aumenta-se o grau de hidratação do solvente alcoólico, ou seja, existirá menor quantidade destes componentes solubilizados na FA e, por sua vez, estes resultados estão coerentes aos apresentados na Figura 5.19.

Em relação aos solventes em grau azeotrópico, Et6 e IPA12, observa-se que, apesar de o IPA12 apresentar maior quantidade de água em sua composição, os valores do coeficiente de partição apresentam diferenças sutis quando comparados aos valores referentes ao Et6, independentemente da proporção óleo:solvente estudada. Como discutido anteriormente, um aumento da solubilidade mútua entre os componentes do sistema pode ser decorrente do átomo de carbono adicional que o isopropanol possui em sua molécula (Figura 5.21).

Para todos os solventes, em grau absoluto ou azeotrópico, é possível verificar que com a elevação da temperatura praticamente não houve alteração significativa no valor do coeficiente de partição para os AGL, porém observou-se um aumento mais acentuado no valor do coeficiente de partição do óleo, independentemente da proporção óleo:solvente estudada. O aumento no valor do coeficiente de partição do óleo bruto de sementes de gergelim expressa maior migração deste para a FA ao se aumentar a temperatura, enquanto a transferência dos AGL não foi relevante. Da mesma maneira como citado anteriormente, pode-se notar que a temperatura exerce fraca influência em sistemas com solventes que apresentam maiores quantidades de água em sua composição.

Tabela 5.33. Coeficientes de partição médios, experimentais (EXP) e calculados (CALC), referentes aos ácidos graxos livres (AGL) para as diferentes condições de processo.

Proporção óleo:solvente	Solvente	Temperatura (°C)							
		10		15		25		60	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
1:2	Et0	1,54 ± 0,07 ^{A,a}	1,53 ± 0,00	1,39 ± 0,01 ^{A,a}	1,37 ± 0,00	1,48 ± 0,03 ^{A,a}	1,16 ± 0,01	1,12 ± 0,07 ^{A,b}	1,18 ± 0,01
	Et6	0,99 ± 0,03 ^{FG,b}	1,71 ± 0,00	1,03 ± 0,03 ^{D,b}	1,40 ± 0,01	1,21 ± 0,06 ^{C,a}	0,99 ± 0,01	1,06 ± 0,03 ^{AB,b}	0,54 ± 0,01
	IPA0	1,27 ± 0,05 ^{C,a}	1,25 ± 0,02	1,138 ± 0,003 ^{B,a}	1,52 ± 0,02	-	-	-	-
	IPA12	0,99 ± 0,04 ^{FG,b}	0,93 ± 0,03	1,02 ± 0,02 ^{D,ab}	0,92 ± 0,01	1,04 ± 0,04 ^{D,a}	0,95 ± 0,03	-	-
1:1	Et0	1,43 ± 0,02 ^{B,a}	1,57 ± 0,00	1,41 ± 0,04 ^{A,a}	1,41 ± 0,01	1,44 ± 0,04 ^{AB,a}	1,20 ± 0,01	-	-
	Et6	1,07 ± 0,02 ^{E,b}	1,75 ± 0,01	1,07 ± 0,03 ^{C,ab}	1,45 ± 0,00	1,11 ± 0,01 ^{D,a}	1,05 ± 0,00	1,07 ± 0,03 ^{AB,ab}	0,63 ± 0,01
	IPA0	1,26 ± 0,06 ^{C,a}	1,26 ± 0,00	1,157 ± 0,008 ^{B,a}	1,51 ± 0,01	-	-	-	-
	IPA12	0,99 ± 0,03 ^{FG,b}	0,95 ± 0,02	1,007 ± 0,002 ^{D,ab}	0,95 ± 0,00	1,05 ± 0,02 ^{D,a}	0,96 ± 0,02	0,97 ± 0,03 ^{B,b}	0,80 ± 0,01
2:1	Et0	1,476 ± 0,009 ^{AB,a}	1,60 ± 0,00	1,42 ± 0,02 ^{A,ab}	1,46 ± 0,01	1,37 ± 0,03 ^{B,b}	1,26 ± 0,00	-	-
	Et6	1,05 ± 0,01 ^{EF,a}	1,80 ± 0,00	1,09 ± 0,01 ^{C,a}	1,49 ± 0,01	1,12 ± 0,05 ^{D,a}	1,09 ± 0,02	1,113 ± 0,04 ^{A,a}	0,71 ± 0,03
	IPA0	1,18 ± 0,01 ^D	1,22 ± 0,00	-	-	-	-	-	-
	IPA12	0,96 ± 0,01 ^{G,b}	1,10 ± 0,00	1,01 ± 0,01 ^{D,ab}	1,06 ± 0,03	1,1 ± 0,1 ^{D,a}	1,10 ± 0,03	-	-

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.27. Coeficientes de partição médios referentes ao óleo bruto de sementes de gergelim ($k_{\text{óleo}}$) em função da temperatura, para diferentes proporções óleo:solvente: (a) 1:2; (b) 1:1; (c) 2:1, para os diferentes solventes estudados: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (△) IPA12; (---) NRTL.

Fonte: Própria autoria.

A partir da Tabela 5.33 é possível observar que os valores de coeficientes de partição para os AGL são sempre próximos ou maiores do que a unidade, independentemente do solvente, temperatura e proporção óleo:solvente estudados. Valores de coeficientes de partição maiores do que 1 indicam que os AGL se concentrarão na FA (Equação 4.21), o que é, de fato, interessante para o bom desempenho do processo de desacidificação do óleo bruto de sementes de gergelim utilizando-se a tecnologia de extração líquido-líquido. Ainda, de acordo com a Equação 4.21, coeficiente de partição igual a 1 indica que o componente i se distribui de maneira igualitária entre as duas fases líquidas.

Segundo a Figura 5.27, o óleo bruto de sementes de gergelim apresenta coeficientes de partição bem menores do que a unidade, indicando pouca transferência deste componente para a FA, permanecendo preferencialmente na FO.

Do ponto de vista do processo de desacidificação por meio do processo de extração líquido-líquido, é interessante que o coeficiente de partição dos AGL

assuma valores elevados. No entanto, coeficientes de partição para estes componentes próximos a 1, ou ainda menores do que a unidade, aliados a coeficientes de partição baixos para o óleo, não inviabilizam o processo. Estes casos demandarão maior número de estágios de contato entre as fases, ou seja, colunas de extração líquido-líquido com maior área de contato.

Resultados semelhantes foram apresentados por Batista et al. (1999), Sanaiotti et al. (2008), Cuevas et al. (2009), Chiyoda et al. (2010) e Oliveira et al. (2012b) em seus trabalhos com sistemas lipídicos compostos por óleo de canola, óleo bruto de sementes de uva, óleo degomado de sementes de girassol, óleo de soja e óleo degomado de farelo de arroz, respectivamente.

Rodrigues et al. (2006a) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas lipídicos compostos por óleo de gergelim refinado, ácido linoleico comercial e solvente etanólico contendo 0 e 6,22 % de água, em massa, na temperatura de 25 °C. Foram obtidos os valores de 1,27 e 0,08 e de 1,11 e 0,01 para os coeficientes de partição dos AGL e do óleo para sistemas com Et0 contendo 1,5 % de ácido linoleico e para Et6 contendo 0,9 % de ácido linoleico no ponto de mistura, respectivamente. Neste sentido, da mesma maneira que o observado na presente tese, a adição de água ao etanol provocou um aumento da região bifásica dos sistemas, evidenciando a diminuição da solubilidade mútua entre os componentes e, portanto, observou-se uma diminuição nos valores de coeficiente de partição do ácido linoleico e do óleo.

Deste modo, pode-se inferir que o emprego do processo de extração líquido-líquido aplicado à desacidificação do óleo bruto de sementes de gergelim é possível devido à grande migração de AGL para a FA, associada à baixa transferência de óleo.

Através da análise da Tabela 5.33 e da Figura 5.27 pode-se observar que os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais possibilitaram uma descrição adequada do comportamento do coeficiente de partição do óleo bruto de sementes de gergelim. Porém pode-se notar que, principalmente para sistemas com Et6, independentemente da proporção óleo:solvente e da temperatura, o modelo termodinâmico NRTL não conseguiu descrever adequadamente o comportamento do coeficiente de partição dos AGL.

A seletividade de um solvente, determinada pela capacidade deste em diferenciar os componentes do sistema e, assim, extrair os compostos de interesse sem grande perda de óleo, pode ser calculada relacionando-se os valores de

coeficiente de partição dos AGL e do óleo e está matematicamente representada na Equação 4.22 (vide item 4.2.9.1). A Tabela 5.34 apresenta os valores de seletividade, em função da temperatura, para os diferentes solventes alcoólicos e proporções óleo:solvente estudadas, calculadas a partir dos dados experimentais (EXP), sendo estes comparados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança. Nesta Tabela também são apresentados os valores de seletividade calculados (CALC) pelo modelo termodinâmico NRTL.

Observa-se que os valores de seletividade para o Et6 e para o IPA12 são sempre maiores do que os valores calculados para o Et0 e o IPA0, possivelmente, devido à maior quantidade de água presente no solvente azeotrópico, fato que acarreta em menor solubilidade mútua entre estes solventes e o óleo, conforme mostrado na Figura 5.20.

Comparando-se os resultados de seletividade obtidos apenas para sistemas contendo solventes em grau azeotrópico, os valores para o Et6 são maiores do que os valores obtidos para o IPA12, apesar deste último apresentar maior teor de água em sua composição. Este fato pode ser decorrente, mais uma vez, da característica do isopropanol que, devido à presença de um átomo de carbono a mais em sua molécula, acarreta em aumento da solubilidade de óleo no solvente (Figura 5.21).

Tabela 5.34. Seletividades médias, experimentais (EXP) e calculadas (CALC), para as diferentes condições de processo.

Proporção óleo:solvente	Solvente	Temperatura (°C)							
		10		15		25		60	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
1:2	Et0	29 ± 1 ^{DE,a}	27,26 ± 0,04	22,7 ± 0,4 ^{D,b}	22,34 ± 0,04	20 ± 2 ^{C,b}	15,40 ± 0,00	3,4 ± 0,3 ^{C,c}	3,52 ± 0,05
	Et6	74 ± 3 ^{AB,a}	124 ± 1	71 ± 3 ^{A,a}	89 ± 4	58 ± 8 ^{A,b}	55 ± 2	24,2 ± 0,4 ^{A,c}	13,4 ± 0,2
	IPA0	9,2 ± 0,4 ^{F,a}	8,64 ± 0,07	6,1 ± 0,1 ^{E,b}	7,98 ± 0,02	-	-	-	-
	IPA12	45 ± 3 ^{C,a}	37 ± 2	38 ± 2 ^{C,b}	32 ± 1	31 ± 2 ^{B,c}	28 ± 2	-	-
1:1	Et0	24,6 ± 0,8 ^{E,a}	26,22 ± 0,04	22 ± 2 ^{D,b}	21,8 ± 0,2	16,6 ± 0,2 ^{C,c}	14,94 ± 0,04	-	-
	Et6	76 ± 10 ^{A,a}	114 ± 1	60 ± 5 ^{B,b}	90 ± 2	56,0 ± 0,4 ^{A,b}	54,7 ± 0,8	23,74 ± 0,07 ^{A,c}	13,6 ± 0,2
	IPA0	8,3 ± 0,5 ^{F,a}	8,17 ± 0,01	5,45 ± 0,02 ^{E,b}	7,50 ± 0,00	-	-	-	-
	IPA12	43 ± 3 ^{C,a}	37 ± 2	36,58 ± 0,09 ^{C,b}	33,0 ± 0,2	30,7 ± 0,4 ^{B,c}	27 ± 1	10,7 ± 0,2 ^{B,d}	9,1 ± 0,3
2:1	Et0	22,8 ± 0,2 ^{E,a}	25,22 ± 0,01	19,9 ± 0,3 ^{D,b}	21,1 ± 0,3	16,4 ± 0,4 ^{C,c}	14,60 ± 0,00	-	-
	Et6	66,7 ± 0,6 ^{B,a}	117 ± 3	61 ± 10 ^{B,ab}	93 ± 2	51 ± 6 ^{A,b}	56 ± 3	24 ± 4 ^{A,c}	14,68 ± 0,08
	IPA0	7,04 ± 0,08 ^F	7,41 ± 0,03	-	-	-	-	-	-
	IPA12	36 ± 2 ^{CD,a}	46,0 ± 0,5	38 ± 2 ^{C,a}	40 ± 2	38 ± 4 ^{B,a}	35 ± 2	-	-

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Como forma de complementar a discussão destes resultados, foram calculados os valores de constante dielétrica, que representa uma medida da polaridade molecular, para os solventes alcoólicos utilizados no presente trabalho, considerando seus respectivos teores de água e as temperaturas estudadas, conforme sugerido por Tir et al. (2012) e Wohlfarth (2014).

Desta forma, os valores das constantes dielétricas para os solventes alcoólicos utilizados no presente estudo, a diferentes temperaturas, foram calculados para os componentes puros (álcool e água) pela equação proposta por Wohlfarth (2014) e para misturas de solventes (álcool + água) pela equação proposta por Tir et al. (2012), vide Tabela 5.7, e são apresentados na Tabela 5.35.

Tabela 5.35. Constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes temperaturas.

Solvente	Temperatura (°C)			
	10	15	25	60
Et0	26,81	26,21	24,95	21,50
Et6	30,29	29,44	28,08	24,27
IPA0	21,88	21,04	-	-
IPA12	29,55	28,26	26,59	21,01

Fonte: Própria autoria.

A partir dos resultados obtidos nota-se que os valores de constante dielétrica diminuem com o aumento da temperatura, independentemente do tipo de álcool, ou seja, de acordo com Tir et al. (2012), a diminuição da constante dielétrica dos solventes leva a um aumento das interações soluto-solvente, aumentando a solubilidade entre os compostos.

Pela Tabela 5.35 pode-se verificar que os valores das constantes dielétricas para o Et6 são sempre mais altos do que para o IPA12, independentemente da temperatura estudada, indicando maior polaridade do solvente Et6. Neste sentido, pode-se inferir que sistemas contendo óleo e Et6 possuem menor solubilidade mútua, ou seja, o Et6 apresenta menor tendência em migrar para a FO e o óleo menor tendência em se solubilizar na FA devido à característica de maior polaridade,

resultando em menores valores de coeficiente de partição para o óleo vegetal, o que leva a um aumento da seletividade para este solvente.

Em relação aos solventes em grau absoluto, vale ressaltar que os coeficientes de partição para os AGL são similares (Tabela 5.33), porém o coeficiente de partição do óleo em sistemas com IPA0 é muito maior do que o coeficiente de partição do óleo em sistemas com Et0 (Figura 5.27), possivelmente devido à característica de menor polaridade do solvente IPA0 em relação ao Et0. A menor polaridade do IPA0 acarreta em um aumento da solubilidade mútua entre óleo e solvente, levando a uma diminuição da seletividade para o IPA0.

Em relação às temperaturas de processo, para todos os solventes, nota-se que com o aumento desta há diminuição do valor da seletividade, independentemente da proporção óleo:solvente utilizada. Uma vez que o coeficiente de partição dos AGL é fracamente afetado pela temperatura (Tabela 5.33), nota-se que o valor da seletividade diminui em função do aumento da solubilidade mútua entre o óleo e os diferentes solventes, possivelmente devido à diminuição dos valores das constantes dielétricas com o aumento da temperatura.

Novamente, resultados semelhantes foram observados nos estudos com óleo de canola, óleo de sementes de uva bruto e óleo de farelo de arroz degomado (BATISTA et al., 1999; SANAIOTTI et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2012b).

Na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de gergelim refinado, ácido linoleico comercial e solvente etanólico contendo etanol com 0 e 6,22 % de água, em massa, a temperatura de 25 °C, realizado por Rodrigues et al. (2006a), os resultados obtidos em relação à seletividade foram semelhantes aos obtidos no presente trabalho. Para sistemas com solvente Et0, contendo 1,5 % de ácido linoleico no ponto de mistura, foram encontrados valores de seletividade de cerca de 16,4. Já quando foi utilizado o solvente Et6, para sistemas contendo 0,9 % de ácido linoleico no ponto de mistura, calcularam-se valores de seletividade de cerca de 84,4. Portanto, da mesma forma como observado neste trabalho, com o aumento do grau de hidratação do solvente alcoólico, notou-se um aumento no valor da seletividade, devido à diminuição da solubilidade mútua entre os componentes do sistema.

A partir dos resultados apresentados nesta etapa da presente tese de doutorado, pode-se inferir que a adição de água ao solvente alcoólico aumenta a seletividade deste, ou seja, permite que este solvente diferencie melhor os

componentes do sistema. Neste sentido, vale enfatizar que para a possível utilização da técnica de extração líquido-líquido no contexto da desacidificação do óleo bruto de sementes de gergelim é necessário que o solvente seja seletivo aos AGL, ou seja, quantidades apreciáveis destes componentes devem ser extraídas pelo álcool sem que altos teores de óleo migrem para a FA. Os altos valores de seletividade para os AGL em relação ao óleo de gergelim bruto denotam esta possibilidade.

Em relação à modelagem, uma vez que o modelo NRTL não conseguiu descrever adequadamente o comportamento dos coeficientes de partição dos AGL para sistemas contendo Et6, pode-se observar que a descrição da seletividade para estes sistemas também foi prejudicada, de acordo com os dados calculados mostrados na Tabela 5.34.

5.2 Impacto da extração alcoólica sequencial nas funcionalidades da fração proteica desengordurada de farelo de arroz

Na proposta inicial da presente tese de doutorado sugeriu-se um refinamento do estudo dos índices de qualidade da fração proteica presente no farelo de arroz desengordurado, após o processo de extração do óleo de farelo de arroz utilizando-se solventes alcoólicos, estudo realizado por Capellini et al. (2017). Sugeriu-se avaliar estes índices com base em análises que caracterizassem mais profundamente a fração proteica e indicassem como as condições de operação influenciam a qualidade e propriedades funcionais da proteína presente nos concentrados proteicos de farelo de arroz a serem produzidos.

Portanto, de modo a dar continuidade ao estudo do impacto das condições de extração, tipo de solvente alcoólico e temperatura do processo, na qualidade e funcionalidades da fração proteica contida no farelo de arroz, foram retomados, primeiramente, os experimentos de extração sólido-líquido sequenciais de óleo de farelo de arroz, utilizando-se etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes e nas temperaturas de 60 e 80 °C, com objetivo de reproduzir os dados de composição das fases refinado obtidos por Capellini (2013). Para tanto, solicitou-se novo lote de matéria-prima da empresa Irgovel/Nutracea e, neste momento, o Sr. Adreano Gomes Spessato, coordenador de produção,

comunicou que a operação de pelletização do farelo de arroz não estava mais sendo utilizada como forma de estabilização do material, em função de grandes perdas devido à quebra dos *pellets* durante o transporte.

De acordo com informações fornecidas (comunicação pessoal) pelo Sr. Adreano Gomes Spessato, coordenador de produção na Irgovel/Nutracea, no novo processo de estabilização térmica do farelo de arroz, produção da massa expandida, vapor d'água é adicionado ao material e a temperatura aumentou de 90 °C (utilizada anteriormente para produção dos *pellets*) para 120 °C.

Neste sentido, solicitou-se o novo material, farelo de arroz estabilizado na forma de massa expandida. Na Figura 5.28 está apresentada uma foto deste material, que possui dimensões de cerca de 5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento, e na Tabela 5.36 explicita-se a composição química da massa expandida de farelo de arroz (Lote 1).

Figura 5.28. Massa expandida de farelo de arroz gentilmente cedida pela empresa Irgovel/Nutracea - Lote 1.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.36. Composição química da massa expandida de farelo de arroz (Irgovel/Nutracea) – Lote 1.

Componente	Média ± desvio padrão (%)
Umidade	8,4 ± 0,2
Lipídeos ^a	20,6 ± 0,5
Proteínas ^{a,b}	13,6 ± 0,3
Cinzas ^a	10,6 ± 0,1
Carboidratos totais ^{a,c}	55,2 ± 0,9

^a Em base seca.^b N x 5,95.^c Calculado por diferença.*Fonte: Própria autoria.*

De maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 5.36 estão de acordo com dados observados na literatura e descritos em Capellini et al. (2017). De acordo com Lilitchan et al. (2008), o farelo de arroz contém 18 a 22 % de lipídeos e segundo Khan et al. (2011), o teor de proteínas está situado na faixa de 12 a 18 %.

Na Figura 5.29 são apresentados os resultados para rendimento de extração de óleo de farelo de arroz, em três estágios consecutivos e em configuração correntes cruzadas, de modo a garantir a máxima extração do óleo da matriz sólida, utilizando-se etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes, nas temperaturas de 60 e 80 °C. Em relação ao grau de hidratação, os solventes alcoólicos Et0, Et6, IPA0 e IPA12 apresentaram, em média, (0,23 ± 0,03), (6,0 ± 0,2), (0,14 ± 0,04) e (11,9 ± 0,5) % de água, em massa, em suas composições, respectivamente.

Na Tabela 5.37 os valores médios de rendimento de extração foram analisados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança, e comparados aos dados apresentados na dissertação de mestrado (CAPELLINI, 2013).

Figura 5.29. Rendimento de extração sequencial de óleo de farelo de arroz (%), após três estágios, em função do tipo de solvente e para as temperaturas de 60 e 80 °C.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.37. Rendimento médio de extração de óleo de farelo de arroz (%) para diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Solvente	Rendimento de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz - Lote 1 (%) após 3 estágios consecutivos (E3)	Rendimento de extração de óleo de farelo de arroz em <i>pellets</i> (%) após 2 estágios consecutivos (E2)*
60	Et0	81,4 ± 0,3 ^{D,b}	91,9 ± 0,1 ^{C,a}
	Et6	59,1 ± 0,4 ^{G,b}	82 ± 1 ^{F,a}
	IPA0	88,47 ± 0,02 ^{C,b}	94,6 ± 0,3 ^{B,a}
	IPA12	70,0 ± 0,6 ^{F,b}	89,0 ± 0,5 ^{E,a}
80	Et0	91,09 ± 0,03 ^{B,b}	97,2 ± 0,4 ^{A,a}
	Et6	78,62 ± 0,04 ^{E,b}	90,7 ± 0,4 ^{D,a}
	IPA0	95,99 ± 0,04 ^{A,b}	97,7 ± 0,2 ^{A,a}
	IPA12	88,83 ± 0,01 ^{C,b}	95,22 ± 0,08 ^{B,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

*Resultados para rendimento de extração sequencial de óleo de farelo de arroz em *pellets*, em dois estágios e configuração correntes cruzadas, reportados em Capellini (2013).

Fonte: Própria autoria.

A partir da Figura 5.29 e da análise estatística apresentada na Tabela 5.37 pode-se observar que o nível de hidratação do solvente influencia negativamente o rendimento da extração de óleo de farelo de arroz, independentemente da temperatura de processo, diminuindo a extração de compostos lipídicos à medida em que se aumenta a hidratação de um mesmo tipo de álcool devido, possivelmente, à diminuição da solubilidade destes componentes. Desta forma, os solventes Et0 e IPA0 apresentaram maior capacidade de extração de óleo de farelo de arroz com valores que ultrapassaram os 90 %. Ainda, em relação ao IPA12 a temperatura de 80 °C, nota-se que este apresentou capacidade de extração de óleo similar ao solvente IPA0 na temperatura de 60 °C.

Por outro lado, verifica-se que o aumento da temperatura do processo, independentemente do tipo de álcool e grau de hidratação, favorece a extração de óleo de farelo de arroz.

Portanto, em adição, a Figura 5.29 indica claramente que o melhor solvente alcoólico para extração de óleo do farelo de arroz é o IPA0, atingindo valores próximos ao de 100 % de rendimento em um estágio de contato.

Semelhantes influências das diferentes condições do processo de extração de óleo de farelo de arroz foram observadas por Capellini et al. (2017). Porém, quando os resultados de rendimento das extrações realizadas neste trabalho e das extrações reportadas por Capellini (2013) (Tabela 5.37) são comparados pode-se observar que os valores obtidos no presente trabalho são, independentemente da condição estudada, sempre significativamente menores do que os valores obtidos por Capellini (2013). Desta forma, verificou-se que os dados obtidos na dissertação de mestrado não puderam ser reproduzidos, mesmo com a adição de mais um estágio de extração de óleo. Sendo assim, pode-se inferir que as novas condições de estabilização do farelo adotadas pela empresa Irgovel/Nutracea influenciaram negativamente os resultados de rendimento de extração alcoólica de óleo de farelo de arroz.

Por esta razão, diversos testes foram realizados com o objetivo de favorecer a extração do óleo, tais como: modificação mecânica do tamanho, diferentes proporções sólido:solvente, aumento do tempo de contato entre sólido e solvente dentro do equipamento extrator e em cada estágio de extração e aumento do número de estágios. Neste sentido, para cada uma das alterações nas condições de processo monitorou-se o conteúdo de óleo residual presente no sólido desengordurado oriundo de cada um dos estágios de extração e estes valores foram comparados com os descritos em Capellini (2013). Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.38.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.38 pode-se verificar que nenhuma das alterações às quais o material ou o processo foram submetidos levou a uma aproximação dos teores de óleo residual aos valores reportados por Capellini (2013).

Tabela 5.38. Teor de óleo residual (%) nos refinados provenientes de diferentes condições de processo – Massa expandida de farelo de arroz (Lote 1, Irgovel/Nutracea).

Amostra	Temperatura (°C)	Solvente	Proporção sólido:solvente	Tempo de contato (h)	Estágios (Óleo residual, %)			
					1°	2°	3°	4°
Massa expandida de farelo de arroz INTEGRAL ^a	60	Et0	1:3	1			5,24 ± 0,04	
		IPA0					2,4 ± 0,2	
		Et6					10 ± 1	
		IPA12					7,5 ± 0,9	
	80	Et0	1:3	1			2,2 ± 0,7	
		IPA0					1,6 ± 0,3	
		Et6					6,0 ± 0,5	
		IPA12					3,1 ± 0,4	
Massa expandida de farelo de arroz QUEBRADA ^b	60	Et6	1:3	1	16,0 ± 0,4	13,2 ± 0,7	10,49 ± 0,08	
			1:4	2		10,91 ± 0,07	8,1 ± 0,2	
			1:6	1	15,17 ± 0,07	12 ± 1	9,1 ± 0,2	7,7 ± 0,3
			1:6	2	13,41 ± 0,01	9,6 ± 0,2	7,0 ± 0,1	5,8 ± 0,3
	60	Et6	1:4	2				8 ± 1
Farelo de arroz em PELLETS ^d	60	Et0	1:3	1		2,4 ± 0,1		
		IPA0				1,73 ± 0,09		
		Et6				5,31 ± 0,01		
		IPA12				3,2 ± 0,2		
	80	Et0	1:3	1		0,9 ± 0,2		
		IPA0				0,8 ± 0,1		
		Et6				2,8 ± 0,2		
		IPA12				1,5 ± 0,2		

^aMassa expandida de farelo de arroz utilizada da maneira como foi recebida.

^bMassa expandida de farelo de arroz, com cerca de 5 mm de diâmetro e 30 mm de altura, quebrada mecanicamente de modo que apresentasse tamanho similar aos *pellets* descritos em Capellini (2013), de 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura, aproximadamente.

^cMassa expandida de farelo de arroz quebrada mecanicamente e oriunda de três estágios consecutivos de extração de óleo, submetida ao quarto estágio de extração na forma de pó com auxílio de filtro.

^dResultados reportados por Capellini (2013).

Fonte: Própria autoria.

Neste sentido, decidiu-se por entrar novamente em contato com o Sr. Adreano Gomes Spessato, coordenador de produção na Irgovel/Nutracea e, neste momento, foi recebida a informação (comunicação pessoal) de que havia sido realizada uma nova modificação no formato da massa expandida em função dos baixos rendimentos de extração de óleo que a própria empresa estava obtendo, sendo importante ressaltar que a empresa utiliza hexano como solvente de extração.

Assim, realizou-se uma solicitação deste novo material e, novamente, este foi gentilmente cedido pela Irgovel/Nutracea. Na Figura 5.30 está apresentada uma foto da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2), que possui formato cilíndrico perfurado, com diâmetro externo de cerca de 15 mm, 5 mm de diâmetro interno e aproximadamente 45 mm de comprimento, e na Tabela 5.39 explicita-se sua composição química.

Figura 5.30. Massa expandida de farelo de arroz gentilmente cedida pela empresa Irgovel/Nutracea - Lote 2.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.39. Composição química da massa expandida de farelo de arroz (Irgovel/Nutracea) – Lote 2.

Componente	Média ± desvio padrão (%)
Umidade	10,9 ± 0,4
Lipídeos ^a	19,2 ± 0,3
Proteínas ^{a,b}	12,5 ± 0,5
Cinzas ^a	9,85 ± 0,04
Carboidratos totais ^{a,c}	58,5 ± 0,8

^a Em base seca.^b N x 5,95.^c Calculado por diferença.

Fonte: Própria autoria.

Novamente, de maneira geral, os resultados apresentados na Tabela 5.39 estão de acordo com dados observados na literatura (LILITCHAN et al., 2008; KHAN et al., 2011) e apresentam similaridade com os resultados reportados por Capellini et al. (2017).

Análises por picnometria de gás hélio foram realizadas na Central Analítica, no Instituto de Química da UNICAMP, e determinaram valores próximos de densidade real, em uma média de dez determinações, para a massa expandida de farelo de arroz ($1360 \pm 10 \text{ kg/m}^3$) e para o farelo de arroz em *pellets* ($1340 \pm 10 \text{ kg/m}^3$). A partir de experimentos realizados no Laboratório de Engenharia de Separações (LES) da FZEA-USP determinou-se a densidade aparente sendo de 480 ± 34 e $569 \pm 3 \text{ kg/m}^3$ para a massa expandida e o farelo de arroz em *pellets*, respectivamente, em uma média de três determinações. Portanto, calculando-se a porosidade de cada um destes materiais (ϵ) foram obtidos os valores médios de $0,65 \pm 0,03$ para massa expandida de farelo de arroz e de $0,576 \pm 0,002$ para o farelo de arroz em *pellets*.

Mais uma vez, para efeitos de comparação com os resultados obtidos por Capellini (2013), foram realizados experimentos de extração de óleo de farelo de arroz e monitorou-se como as condições do processo impactaram no conteúdo de óleo residual das fases refinado. Neste caso, além da utilização de etanol e isopropanol como solventes alcoólicos, com diferentes graus de hidratação, foram realizados testes alterando-se, também, a umidade da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2), variável que não havia sido estudada anteriormente. A Tabela 5.40

apresenta estes resultados para todos os testes realizados utilizando proporção sólido:solvente de 1:3 e tempo de contato de 1 hora.

Antes do início dos testes supramencionados, na tentativa de aumentar o rendimento de extração de óleo de farelo de arroz utilizando-se o Lote 2, procurou-se, em adição, diminuir mecanicamente o tamanho do material, conforme mostrado na Figura 5.31.

Figura 5.31. Massa expandida de farelo de arroz quebrada mecanicamente (Lote 2).

Fonte: Própria autoria.

Primeiramente, realizou-se um experimento de extração sequencial utilizando-se a matéria-prima quebrada e com o teor de umidade com o qual esta foi recebida, $(10,9 \pm 0,4) \%$. Utilizou-se, também, a condição de extração que apresentou o menor valor de rendimento, Et6 e na temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como o teor de óleo residual ainda permaneceu muito alto, mesmo após três estágios de extração, decidiu-se reduzir o teor de umidade da matéria-prima, em estufa de convecção forçada durante 30 minutos e a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, para cerca de 7% . Porém, após os experimentos de extração sequencial utilizando-se a melhor e a pior condição em termos de capacidade de extração de óleo, IPA0 a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e Et6 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, o teor de óleo residual após o terceiro estágio ainda não se apresentou de acordo com os valores reportados por Capellini (2013).

Tabela 5.40. Teor de óleo residual (%) nos refinados provenientes de diferentes condições de processo – Massa expandida de farelo de arroz (Lote 2, Irgovel/Nutracea).

Amostra	Umidade (%)	Solvente	Temperatura (°C)	Estágios (Óleo residual, %)		
				1°	2°	3°
Massa expandida de farelo de arroz QUEBRADA ^a	~ 11	Et6	60	15,1 ± 0,3	12,27 ± 0,09	10,9 ± 0,2
	~ 7	IPA0	80	4,7 ± 0,5	2,0 ± 0,2	1,51 ± 0,02
	~ 7	Et6	60	14,7 ± 0,5	13,5 ± 0,2	12,2 ± 0,2
	~ 5	Et6	60	12,9 ± 0,1		
	~ 5	Et0	60			2,1 ± 0,1
		IPA0				1,7 ± 0,3
		Et0	80			1,0 ± 0,2
		IPA0				0,9 ± 0,3
		Et0	60		2,4 ± 0,1	
Farelo de arroz em PELLETS ^b	~ 7,5	IPA0			1,73 ± 0,09	
		Et0	80		0,9 ± 0,2	
		IPA0			0,8 ± 0,1	

^aMassa expandida de farelo de arroz, com cerca de 15 mm de diâmetro externo, 5 mm de diâmetro interno e 45 mm de altura, quebrada mecanicamente de modo que apresentasse tamanho similar aos *pellets* descritos em Capellini (2013), de 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura, aproximadamente.

^bResultados reportados por Capellini (2013).

Fonte: Própria autoria.

Novamente, optou-se por reduzir ainda mais o teor de umidade do material, de $(10,9 \pm 0,4)$ para $(4,9 \pm 0,3)$ %, utilizando-se estufa de convecção forçada a temperatura de 60 °C e durante 3 horas. Assim, foram realizados testes com a massa expandida de farelo de arroz do Lote 2 contendo cerca de 5 % de umidade e utilizando-se o solvente Et6 e a temperatura de 60 °C como condições de extração. Neste caso, logo após o primeiro estágio, já foi determinado um teor alto de óleo residual para fase refinado, muito semelhante aos teores obtidos para os materiais contendo aproximadamente 11 e 7 % de umidade. Portanto, pôde-se inferir que os solventes hidratados não conseguiriam atingir a mesma capacidade de extração de óleo da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2), assim como os valores obtidos por Capellini (2013).

Desta maneira, decidiu-se testar a capacidade de extração dos solventes alcoólicos em grau absoluto. Assim, como pode ser observado na Tabela 5.40, conseguiu-se obter um teor de óleo residual no farelo desengordurado, após três estágios consecutivos de extração, com proporção sólido:solvente de 1:3 e tempo de contato em cada um dos estágios de uma hora, utilizando-se os solventes Et0 ou IPA0 nas temperaturas de 60 e 80 °C, próximo aos teores descritos em Capellini (2013), para estas mesmas condições.

Neste sentido, determinou-se que para continuidade do estudo do impacto das diferentes condições de processo de extração alcoólica na qualidade e funcionalidades da fração proteica contida no farelo de arroz seriam utilizados apenas os solventes alcoólicos em grau absoluto, Et0 e IPA0, nas temperaturas de 60 e 80 °C e três estágios de extração, em configuração correntes cruzadas, para a obtenção do material desengordurado.

A Figura 5.32 apresenta os resultados para rendimento de extração de óleo de farelo de arroz (Lote 2) em três estágios de extração consecutivos e utilizando-se Et0 e IPA0 como solventes a 60 e 80 °C. Em relação ao grau de hidratação, os solventes alcoólicos Et0 e IPA0 apresentaram, em média, $(0,3 \pm 0,2)$ e $(0,4 \pm 0,1)$ % de água, em massa, respectivamente.

Na Tabela 5.41 os valores médios de rendimento de extração foram analisados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança, e comparados aos resultados obtidos com o Lote 1 de farelo de arroz e com os obtidos por Capellini (2013).

Figura 5.32. Rendimento de extração sequencial de óleo de farelo de arroz (%), após três estágios, em função do tipo de solvente e para as temperaturas de 60 e 80 °C.

Fonte: Própria autoria.

Do mesmo modo como observado anteriormente, o aumento da temperatura de processo, de 60 para 80 °C favorece a extração de óleo de farelo de arroz quando Et0 é utilizado como solvente. Para o IPA0, pode-se notar que os rendimentos de extração apresentam valores semelhantes.

Comparando-se os resultados obtidos para o Lote 1 de farelo de arroz com o Lote 2, pode-se notar que as etapas de pré-tratamento às quais a matéria-prima foi submetida foram eficazes no sentido do aumento do rendimento de extração de óleo de farelo de arroz. Para a temperatura de 60 °C, verificou-se um aumento de $(81,4 \pm 0,3) \%$ para $(89,78 \pm 0,04) \%$ e de $(88,47 \pm 0,02) \%$ para $(95,42 \pm 0,04) \%$ quando Et0 e IPA0 foram utilizados, respectivamente. Em relação às extrações realizadas a 80 °C, os rendimentos obtidos aumentaram de $(91,09 \pm 0,03) \%$ para $(95,00 \pm 0,02) \%$ quando utilizou-se Et0 como solvente e de $(95,99 \pm 0,04) \%$ para $(96,42 \pm 0,01) \%$ para IPA0.

Tabela 5.41. Rendimento médio de extração de óleo de farelo de arroz (%) para diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Solvente	Rendimento de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz - Lote 2 (%) após 3 estágios consecutivos (E3)	Rendimento de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz - Lote 1 (%) após 3 estágios consecutivos (E3)	Rendimento de extração de óleo de farelo de arroz em <i>pellets</i> (%) após 2 estágios consecutivos (E2)*
60	Et0	89,78 ± 0,04 ^{D,b}	81,4 ± 0,3 ^{D,c}	91,9 ± 0,1 ^{C,a}
	IPA0	95,42 ± 0,04 ^{B,a}	88,47 ± 0,02 ^{C,c}	94,6 ± 0,3 ^{B,b}
80	Et0	95,00 ± 0,02 ^{C,b}	91,09 ± 0,03 ^{B,c}	97,2 ± 0,4 ^{A,a}
	IPA0	96,42 ± 0,01 ^{A,b}	95,99 ± 0,04 ^{A,c}	97,7 ± 0,2 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

*Resultados reportados por Capellini (2013).

Fonte: Própria autoria.

Ainda, pode-se notar que, apesar dos resultados descritos em Capellini (2013) serem estatisticamente maiores, na maioria das condições, do que os rendimentos de extração de óleo do Lote 2 de farelo de arroz, os valores numéricos apresentam-se muito próximos.

Na Figura 5.33 são apresentados os valores de teor de proteínas contidos no Lote 2 de farelo de arroz antes deste ser submetido ao processo de extração do óleo, chamado aqui de farelo inicial, e do farelo de arroz desengordurado, fase refinado, após três estágios consecutivos de extração, utilizando-se Et0 e IPA0 como solventes e nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Na Tabela 5.42 os teores de proteínas na fase refinado são estatisticamente comparados com o farelo inicial por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Figura 5.33. Teor de proteínas na fase refinado comparada ao teor de proteínas do farelo inicial (12,5 $\pm$ 0,5 %, em base seca), em função da temperatura do processo.

Fonte: Própria autoria.

Em vista dos resultados obtidos pode-se dizer que, de maneira geral, os teores de proteínas na fase refinado são significativamente superiores ao teor de proteínas presente na matriz oleaginosa ainda não submetida à extração,

independentemente da condição de processo empregada. Este teor superior está relacionado à extração do óleo do material, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo retirada da massa expandida de farelo de arroz, maior será a proporção de proteínas na fase refinado proveniente do processo de extração. Neste sentido, observam-se diferenças não significativas entre os teores proteicos dos refinados quando se utiliza etanol ou isopropanol, independentemente da temperatura de processo.

Tabela 5.42. Teor de proteínas na fase refinado (% em base seca) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Solventes		
	Farelo Inicial	EtO	IPA0
		12,5 ± 0,5 ^B	12,5 ± 0,5 ^B
60	12,5 ± 0,5 ^b	14,9 ± 0,5 ^{A,a}	15,2 ± 0,2 ^{A,a}
80	12,5 ± 0,5 ^b	15,2 ± 0,3 ^{A,a}	15,3 ± 0,4 ^{A,a}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Buscando-se obter um maior entendimento em relação os efeitos causados pelo novo processo de estabilização da matéria-prima, produção de massa expandida de farelo de arroz, sobre o rendimento de extração de óleo, foram realizadas análises de caracterização morfológica do farelo de arroz em *pellets* e da massa expandida (Lote 2), bem como das fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração alcoólica sequencial, utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal (MC).

Segundo Kaláb et al. (1995), a MEV é uma técnica utilizada para examinar superfícies nas quais são expostas as estruturas sólidas de determinado material seco. Nas Figuras 5.34 e 5.35 são apresentadas as imagens das superfícies externa e interna, respectivamente, do farelo de arroz na forma de *pellets* (Figuras 5.34 (a), (b), (c), (d) e Figuras 5.35 (a), (b), (c)) e de massa expandida (Figuras 5.34 (e), (f), (g), (h) e Figuras 5.35 (d), (e), (f)).

Figura 5.34. Imagens da microestrutura superficial externa do farelo de arroz em pellets: 100X (a); 500X (b); 1500X (c); 3000X (d) e da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2): 100X (e); 500X (f); 1500X (g); 3000X (h).

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.35. Imagens da microestrutura superficial interna do farelo de arroz em pellets: 100X (a); 500X (b); 1500X (c) e da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2): 100X (d); 500X (e); 1500X (f).

Fonte: Própria autoria.

De acordo com Walton e Wallace (2005) e Chambi et al. (2008) os corpos lipídicos apresentam formato esférico, coloração branca ou cinza e grande variedade no tamanho. Portanto, a partir das Figuras 5.34 e 5.35 pode-se notar que os corpos lipídicos estão distribuídos de maneira semelhante por toda superfície, interna e externa, dos *pellets* e da massa expandida de farelo de arroz.

Verificou-se, em adição, a presença de muitos pedaços de casca e de grãos de arroz na massa expandida, resíduos do processo de polimento do grão de arroz para obtenção do farelo (Figura 5.36).

Figura 5.36. Resíduos de grãos e cascas de arroz observados nas imagens da microestrutura da massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) com aproximações de 50 (a) e 100X (b).

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.37 são apresentadas as imagens para as fases refinado, na forma de pó, oriundas do terceiro estágio de extração sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz utilizando-se EtO e IPA0 como solventes, nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Nota-se, apesar da grande heterogeneidade em função da observação de diferentes partículas, uma diminuição da quantidade de corpos lipídicos, sendo esta redução associada à extração de óleo. Ou seja, uma vez que maior quantidade de óleo é extraída da matriz sólida, menor quantidade de corpos lipídicos são observados.

Realizou-se, em adição, uma análise de MEV para amostra de massa expandida de farelo de arroz desengordurada com hexano através da metodologia descrita no item 4.2.5.2 (Figura 5.38). Em concordância ao observado para as amostras de fase refinado oriundas da extração alcoólica sequencial, as imagens

apresentam partículas contendo corpos lipídicos distribuídos de maneira heterogênea.

Figura 5.37. Microestruturas das fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração sequencial: Et0, a 60 °C (a, b, c); Et0, a 80 °C (d, e, f); IPA0, a 60 °C (g, h, i); IPA0, a 80 °C (j, k, l) com aproximações de 100 (a, d, g, j) e 1500X (b, c, e, f, h, i, k, l).

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.38. Microestruturas da massa expandida de farelo de arroz desengordurada com hexano, com aproximações de 100 (a), 500 (b) e 1500X (c).

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.39 são apresentadas as imagens resultantes da microscopia confocal para amostras de farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) e fases refinado oriundas do terceiro estágio de extração alcoólica sequencial.

Para a realização destas análises foram utilizados os compostos fluorescentes *Nile Red* (vermelho), que possui característica lipofílica, e *Acridine Orange* (verde), que possui característica hidrofílica e afinidade com proteínas, que ligados à componentes específicos resultam em imagens que mostram a localização destes na amostra sob análise. Estes mesmos compostos foram também utilizados por He et al. (2007), Li et al. (2016), Ni et al. (2016) e Preece et al. (2015) em análises morfológicas de soja, amendoim e gérmen de milho.

Nas Figuras 5.39 (a), (d), (g), (j), (m) e (p) pode-se observar regiões coradas tanto com o *Nile Red* (vermelho), quanto com o *Acridine Orange* (verde). Nas Figuras 5.39 (b), (e), (h), (k), (n) e (q) somente podem ser vistos os componentes corados com *Nile Red* (vermelho), enquanto que nas Figuras 5.39 (c), (f), (i), (l), (o) e (r) são apresentados apenas os componentes corados com o *Acridine Orange* (verde).

A partir destas Figuras pode-se notar que os componentes lipídicos, em vermelho, apresentam-se distribuídos ao longo de toda a superfície da matriz sólida, tanto para os *pellets* quanto para a massa expandida (Figuras 5.39 (b) e (e)). Este resultado confirma as imagens obtidas pela MEV, na qual podem ser observados corpos lipídicos em toda a extensão do material. Da mesma maneira, nota-se que os componentes proteicos, em verde, também estão presentes em toda a matriz oleaginosa (Figuras 5.39 (c) e (f)).

Para as imagens obtidas das fases refinado (Figuras 5.39 (h), (k), (n) e (q)), observa-se uma diminuição da intensidade da cor vermelha. Novamente, este resultado está associado ao processo de extração do óleo da matriz sólida. Quanto aos componentes proteicos, observa-se que a intensidade da coloração verde mantém-se semelhante à da matéria-prima (Figuras 5.39 (i), (l), (o), (r)).

Figura 5.39. Imagens geradas por microscopia confocal (MC) utilizando os corantes *Nile Red* (vermelho) e *Acridine Orange* (verde): farelo de arroz em *pellets* (a-c); massa expandida de farelo de arroz (d-f); refinado do terceiro estágio de extração sequencial utilizando-se EtO a 60 °C (g-i); EtO a 80 °C (j-l); IPA0 a 60 °C (m-o) e IPA0 a 80 °C.

Fonte: Própria autoria.

Li et al. (2016) e Ni et al. (2016), estudando o processo de extração aquosa de óleo e proteínas de amendoim e gérmen de milho, respectivamente, utilizaram a técnica de microscopia confocal para visualização da distribuição destes componentes na matriz sólida. Da mesma forma como observado no presente trabalho, os autores reportam a presença de óleo e corpos proteicos por toda a extensão do material devido, possivelmente, ao rompimento das células e o espalhamento destes em função da utilização de um processo térmico na tentativa de aumentar o rendimento de extração. No caso do amendoim, é reportado que as gotas de óleo sofreram coalescência e corpos lipídicos intactos não foram encontrados (LI et al., 2016). Para o gérmen de milho, após o tratamento com vapor, não foi possível identificar a estrutura da parede celular com clareza (NI et al., 2016).

Uma vez que não foram encontradas diferenças na distribuição dos corpos lipídicos entre as amostras de farelo de arroz em *pellets* e massa expandida, o que poderia explicar as dificuldades para extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz com solventes alcoólicos, refletidas em baixos rendimentos, foram realizadas análises de ângulo de contato.

Segundo Colivet e Carvalho (2017), o ângulo de contato é um parâmetro utilizado para medir a hidrofobicidade de superfícies. Além disso, estes autores sugerem que as superfícies podem ser classificadas como hidrofóbicas (ângulo maior do que 65°) ou hidrofílicas (ângulo menor do que 65°).

Na Tabela 5.43 são apresentados os ângulos de contato determinados para o farelo de arroz em *pellets* e para a massa expandida de farelo de arroz, em função do tempo, utilizando-se como máximo o período de 300 segundos de medição.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.43 pode-se observar que o farelo de arroz em *pellets*, entre os tempos de 1 e 299 segundos de medição, apresentou ângulo de contato médio em valores superiores a 65°, enquanto a massa expandida, após apenas 5 segundos, já apresentou ângulo de aproximadamente 50°. Ainda para a massa expandida, após 25 segundos não foi possível continuar realizando a medição do ângulo de contato pois observou-se o desaparecimento quase completo da gota.

A partir destes resultados, pode-se confirmar que a massa expandida de farelo de arroz apresenta característica muito mais hidrofílica do que os *pellets*, o que permite inferir que os baixos rendimentos de extração obtidos com a utilização dos solventes alcoólicos com maior nível de hidratação são decorrentes desta

característica do material, o que dificulta a mobilidade dos solventes durante as etapas de transferência de massa no processo de extração de óleo da matriz sólida (TODA et al., 2016).

Tabela 5.43. Ângulos de contato médios determinados para as matérias-primas farelo de arroz em pellets e massa expandida de farelo de arroz (Lote 2).

Material	Tempo (s)	Ângulo de contato médio (θ , em graus)
Farelo de arroz em <i>pellets</i>	1	119 $\pm$ 5
	30	101 $\pm$ 7
	60	96 $\pm$ 9
	120	92 $\pm$ 10
	180	86 $\pm$ 11
	240	83 $\pm$ 11
	299	77 $\pm$ 12
Massa expandida de farelo de arroz	1	86 $\pm$ 8
	5	50 $\pm$ 2
	10	35 $\pm$ 1
	15	24 $\pm$ 2
	20	20,3 $\pm$ 0,7
	25	21 $\pm$ 7

Fonte: Própria autoria.

Visando dar continuidade à avaliação do impacto das condições do processo de extração do óleo de farelo de arroz na fração proteica do material desengordurado foram realizadas determinações do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para a matéria-prima massa expandida de farelo de arroz (Lote 2).

Na Figura 5.40 é apresentada a curva de solubilidade de nitrogênio, para valores de pH de 2,0 a 9,0, para o farelo de arroz em *pellets* determinada na execução da dissertação de mestrado da doutoranda Maria Carolina Capellini (CAPELLINI, 2013).

A partir da curva apresentada na Figura 5.40 pode-se notar que o valor mínimo de solubilidade é encontrado no pH 2,0 e o máximo no pH 9,0. Na faixa de

pH compreendida entre estes valores, verifica-se que até o pH 5,0 há um ténue aumento no ISN e, após este valor, o aumento é mais acentuado.

Estas observações estão de acordo com o trabalho de Bera e Mukherjee (1989), o qual apresenta uma curva de ISN para concentrados proteicos de farelo de arroz, contendo lipídeos e desengordurado, na faixa de pH de 2,0 a 10,5, utilizando como solvente NaCl 0,1 M. O autor verificou solubilidade mínima no pH 4,5 e máxima na faixa de pH de 9,0 a 10,5. Zhang et al. (2012) avaliaram a solubilidade de concentrados proteicos de farelo de arroz desengordurado e estabilizado termicamente. Utilizou-se a faixa de pH de 3,0 a 11,0 e água como solvente. Os autores reportaram o valor de solubilidade mínima no pH 4,0, sendo que a solubilidade aumentou gradativamente do pH 4,0 a 6,0, em seguida, acima do pH 9,0, a solubilidade aumentou a uma taxa menor. Em adição, segundo Betschart et al. (1977), o farelo de arroz norte americano apresenta máxima extração de nitrogênio no pH 9,0.

Figura 5.40. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para o farelo de arroz em pellets.

Fonte: Capellini (2013).

Segundo Bera e Mukherjee (1989), fitatos, que são compostos comumente encontrados no farelo de arroz, são solúveis em água e podem formar complexos

com proteínas catiônicas que predominam na faixa de pH ácido levando a insolubilização das mesmas. Desta maneira, o ISN nesta faixa de pH apresenta valores menores.

Portanto, a partir da curva de solubilidade proteica obtida para o farelo de arroz em *pellets* (CAPELLINI, 2013), a qual indicou maior solubilização de proteínas no pH 9,0, optou-se por determinar os dados de ISN da nova matéria-prima, massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) apenas neste valor de pH, devido às menores incertezas associadas à esta condição experimental, decorrente do maior valor de ISN.

A Tabela 5.44 apresenta os resultados de ISN, no pH 9,0, para a massa expandida de farelo de arroz (Lote 2), em diferentes condições de processo. Nesta Tabela, os valores médios de solubilidade proteica foram comparados estatisticamente pelo Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Inicialmente determinou-se o ISN para matéria-prima massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) e, também, para os refinados oriundos do terceiro estágio de extração sequencial, de modo a avaliar se a presença do óleo, quando se compara farelo inicial e refinados, afeta a solubilidade proteica. Após a extração do óleo da matriz sólida, a proteína, componente majoritário da fase refinado, pode se tornar, possivelmente, mais disponível para ser solubilizada.

Inicialmente, testou-se como solvente uma solução salina de NaCl 0,1 M e temperatura de 25 °C, mesmas condições utilizadas para construção da curva de solubilidade reportada por Capellini (2013), e notou-se que este valor apresentou-se inferior ao determinado por Capellini et al. (2017) para o farelo de arroz em *pellets* (Tabela 5.44).

Em seguida, decidiu-se utilizar água como solvente, mantendo-se a temperatura em 25 °C. Mais uma vez, pode-se notar que estes valores se apresentaram inferiores aos reportados por Capellini et al. (2017) para o farelo de arroz em *pellets*, matéria-prima, e para os refinados oriundos da extração em um e dois estágios, a temperaturas de 50 a 80 °C (entre 32 e 14 %).

Neste caso, não há indícios de que o solvente utilizado para determinação da solubilidade proteica tenha influenciado nos valores inferiores de ISN determinados para a massa expandida, em comparação ao farelo de arroz em *pellets*, uma vez que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas para o ISN da massa expandida de farelo de arroz obtido com NaCl 0,1 M ou água.

Ainda, de acordo com os resultados obtidos, pode-se notar que a presença de óleo na massa expandida de farelo de arroz não causa influência significativa sobre a solubilidade proteica, bem como também não foram notadas diferenças estatisticamente significativas entre os valores de ISN determinados para os refinados oriundos das diferentes condições de processo, tipo de álcool (EtO ou IPA0) e temperatura de extração (60 ou 80 °C).

Buscando-se maior estabilidade na manutenção do pH da solução em 9,0, uma solução tampão foi utilizada como solvente na determinação da solubilidade da fração proteica contida na massa expandida e nos refinados oriundos da extração sequencial. Pode-se notar que, para a matéria-prima, obteve-se um ISN significativamente maior do que o valor obtido quando se utilizou água ou NaCl 0,1 M.

Ainda, é possível observar que, neste caso, o processo de extração do óleo, independentemente do tipo de álcool e temperatura, afetou negativamente a solubilidade proteica das fases refinado, ou seja, diferenças estatisticamente significativas foram observadas entre os ISN da massa expandida de farelo de arroz e dos sólidos desengordurados.

Tabela 5.44. Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), no pH 9,0, para massa expandida de farelo de arroz, farelo de arroz em *pellets* e fases refinado em função das diferentes condições de processo.

Amostra	Tratamento		Solvente Solubilidade Temperatura (°C)	ISN (%)
	Solvente de extração	Temperatura (°C)		
Massa expandida ~ 5 % de umidade	Secagem a 60 °C durante 24 horas		NaCl 0,1 M 25 °C	11 ± 1 ^{DEF}
Farelo de arroz em <i>pellets</i> ~ 8 % de umidade*	Secagem a 60 °C durante 24 horas		NaCl 0,1 M 25 °C	38,8 ± 0,7 ^A
Massa expandida ~ 5 % de umidade	Secagem a 60 °C durante 24 horas			10,9 ± 0,5 ^{EF}
Refinado (3 estágios)	EtO	60	Água 25 °C	9,8 ± 0,3 ^{FG}
		80		8,3 ± 0,8 ^G
	IPA0	60		12 ± 2 ^{DE}
		80		13 ± 1 ^D
Massa expandida ~ 5 % de umidade	Secagem a 60 °C durante 24 horas			18,8 ± 0,5 ^B
Refinado (3 estágios)	EtO	60	Solução tampão pH 9,0 25 °C	12 ± 1 ^{DE}
		80		11,8 ± 0,8 ^{DEF}
	IPA0	60		15,5 ± 0,1 ^C
		80		11,6 ± 0,1 ^D

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. *Resultado reportado por Capellini et al. (2017).

Fonte: Própria autoria.

Em estudos de extração aquosa de óleo e proteínas do amendoim e da soja, Li et al. (2016) e Preece et al. (2015), respectivamente, observaram que o tratamento térmico das amostras causou diminuição da solubilidade proteica em função da agregação de corpos proteicos, bem como da exposição de grupos hidrofóbicos destes, devido à desnaturação.

Possivelmente, os menores valores de ISN determinados para massa expandida de farelo de arroz são devidos ao tratamento térmico à que este material foi submetido durante o processo de estabilização. De acordo com informações fornecidas (comunicação pessoal) pelo Sr. Adreano Gomes Spessato, coordenador de produção na Irgovel/Nutracea, no novo processo de estabilização térmica do farelo de arroz, produção da massa expandida, a temperatura aumentou de 90 °C (utilizada anteriormente para produção dos *pellets*) para 120 °C. Portanto, pode-se inferir que o aumento de cerca de 30 °C na temperatura do processo de estabilização térmica levou à desnaturação proteica, fato que culminou com a redução do ISN para este novo material.

Adicionalmente, a utilização do calor na etapa de estabilização pode levar a um aumento das interações entre proteínas e carboidratos ou outros componentes, fazendo com que esta fique menos disponível e, assim, dificultando ainda mais sua extração, acompanhado por uma diminuição na pureza devido à precipitação de componentes não proteicos juntamente com as proteínas (XIA et al., 2012).

Ainda, segundo Juliano (1985), em função do farelo de arroz possuir grande quantidade de fitatos (1,7 %) e fibras (12 %) em sua composição, componentes que podem se ligar às proteínas, a separação destas do material pode ser dificultada.

Portanto, de maneira geral, o que pôde-se notar através dos dados expressos na Tabela 5.44 é que nenhuma das variáveis estudadas (força iônica na determinação do ISN, quando se utiliza água, NaCl 0,1 M ou solução tampão, presença de óleo, tipo de solvente e temperatura de extração de óleo) afetou a solubilidade proteica.

Segundo Hu et al. (2013), a solubilidade de isolados proteicos de soja aumentou quando estes materiais passaram por pré-tratamentos utilizando-se ultrassom em potências de 200, 400 ou 600 W durante 15 ou 30 minutos. Jambrak et al. (2008) reportaram que um aumento da temperatura após o pré-tratamento de suspensões de proteína do soro com ultrassom pode contribuir com a melhora da

solubilidade. De acordo com os autores, em geral, a solubilidade aumenta a temperaturas entre 40 e 50 °C.

Segundo Vojdani (1996), de maneira geral, a solubilidade proteica é aumentada com a temperatura na faixa de 0 a 40-50 °C, porém quando esta temperatura é elevada a um valor suficientemente alto e durante determinado tempo, a proteína pode ser desnaturada. Em adição, para a maioria das proteínas a faixa de temperatura ideal para medição da solubilidade é de 5 a 25 °C. Em alguns casos, este limite superior pode se estender até cerca de 37 °C, dependendo da proteína.

Pelegrine e Gasparetto (2005), no estudo da influência da temperatura na determinação do índice de solubilidade de isolados proteicos do soro de leite, observaram queda na solubilidade destes materiais quando se aumentou a temperatura de 40 para 60 °C, para determinações nos valores de pH de 4,5 e 6,8. Foi reportado que, no ponto isoelétrico ($pI = 4,5$), a solubilidade proteica diminuiu devido ao efeito do aquecimento sobre as ligações não-covalentes como, por exemplo, ligações de hidrogênio, hidrofóbicas e eletrostáticas, envolvidas na estabilização das estruturas secundárias ou terciárias das proteínas, levando ao desdobramento da cadeia, que favorece a exposição dos aminoácidos e o aumento das interações proteína-proteína, com consequente redução das interações proteína-água, o que resulta em redução da solubilidade (VOJDANI, 1996; PEREZ-GAGO e KROCHTA, 2001). Na condição de neutralidade ($pH = 6,8$) verificou-se que a solubilidade proteica diminuiu com a temperatura indicando que uma desnaturação térmica ocorreu.

Neste sentido, foram realizados experimentos adicionais, delineados por meio de um planejamento experimental, para determinação da condição ótima de solubilização das proteínas contidas na massa expandida de farelo de arroz (Lote 2) e, assim, dar continuidade à avaliação da funcionalidade desta fração por meio da produção de concentrados proteicos.

Para a correta avaliação dos efeitos do pré-tratamento com ultrassom e da temperatura sobre o ISN da fração proteica contida na massa expandida de farelo de arroz foi executado um planejamento experimental compreendendo 2^2 ensaios, 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (vide Apêndice D). As variáveis independentes são representadas pela potência do ultrassom e a temperatura. Os pontos axiais foram calculados conforme descrito por Rodrigues e

lemma (2009). Desta maneira, os valores codificados das variáveis independentes são -1,41; -1; 0; 1 e 1,41.

A partir do planejamento experimental, foram realizadas diversas replicatas para todas as condições. Porém, devido à grande variabilidade dos resultados e, por consequência, à não existência de diferença estatisticamente significativa entre estes, não foi possível chegar à uma conclusão com relação à influência da utilização do ultrassom e de diferentes temperaturas na busca da condição ótima de solubilização das proteínas da massa expandida de farelo de arroz.

Portanto, devido aos baixos valores de ISN apresentados pelos refinados oriundos da extração alcoólica sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz, próximos a 10 %, e aos efeitos inconclusivos do emprego do ultrassom e de diferentes temperaturas, chegou-se à conclusão de que a produção de concentrados proteicos de farelo de arroz, a partir dos sólidos desengordurados obtidos é tecnicamente inviável.

Por esta razão e buscando-se dar continuidade ao trabalho, de modo a estudar potenciais aplicações deste material que apresenta características nutricionais tão interessantes, decidiu-se caracterizar a fração proteica desengordurada contida na massa expandida de farelo de arroz por meio da análise do comportamento térmico, capacidade de absorção de água e de óleo, capacidade de formação de espuma e atividade emulsificante.

A influência das variáveis do processo de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz, tipo de solvente e temperatura, foi avaliada sobre o comportamento térmico da fração proteica da massa expandida de farelo de arroz desengordurada oriunda dos experimentos de extração sequencial, em três estágios, a 60 e 80 °C. Na Tabela 5.45 os valores médios de temperatura e entalpia de desnaturação foram analisados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Em relação à temperatura de desnaturação (T_d), três eventos térmicos foram observados (T_{d1} , T_{d2} e T_{d3} , vide Apêndice E), sendo determinados valores na faixa de 70 a 115 °C. Estes valores apresentam-se maiores do que os reportados por Capellini et al. (2017) no estudo do comportamento térmico da fração proteica contida no farelo de arroz em *pellets*.

Na literatura são reportados valores de T_d variando de 66 a 108 °C para concentrados, hidrolisados e isolados proteicos de farelo de arroz (CHINMA et al., 2014; TANG et al., 2003; WANG et al., 1999). Adebisi et al. (2009) e Wang et al. (2014) determinaram T_d para as diferentes frações da proteína do farelo de arroz, sendo estas de aproximadamente 46 a 88 °C, 77 a 93 °C, 80 a 88 °C e 79 °C para as frações albumina, globulina, prolamina e glutelina, respectivamente.

Tabela 5.45. Temperaturas e entalpias de desnaturação para massa expandida de farelo de arroz e fases refinado obtidas sob diferentes condições de extração alcoólica sequencial.

Temperatura (°C)	Solvente	Estágio de extração	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d3} (°C)	ΔH (J/g proteína)
60	Et0	Refinado 3	71,31 ± 0,04 ^A	100 ± 5 ^A	106,2	45 ± 10 ^B
	IPA0		70 ± 3 ^A	104 ± 5 ^A	115 ± 5 ^A	32,8 ± 0,1 ^B
80	Et0		71 ± 2 ^A	97 ± 3 ^{AB}	105 ± 8 ^{AB}	37 ± 7 ^B
	IPA0		73 ± 1 ^A	89 ± 2 ^B	100 ± 2 ^B	56 ± 11 ^B
Massa expandida de farelo de arroz*			72,8 ± 0,7 ^A	nd	108,9 ± 0,4 ^{AB}	94 ± 30 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

*Material não processado. Amostras de fases refinado foram comparadas com a massa expandida de farelo de arroz seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração de óleo utilizando-se solventes alcoólicos.

Fonte: Própria autoria.

Ainda na Tabela 5.45 nota-se que o processo de extração de óleo afetou negativamente a estabilidade térmica da fração proteica contida nas fases refinado, independentemente do solvente utilizado e da temperatura. Observou-se redução significativa nos valores de entalpia de desnaturação (ΔH) quando se compara a matéria-prima com os sólidos desengordurados, sendo estes valores calculados compreendendo-se todos os eventos térmicos observados.

O mesmo efeito negativo do processo de extração foi observado em termos da solubilidade proteica, determinada utilizando-se solução tampão como solvente. De acordo com a Tabela 5.44, os valores de ISN para os sólidos desengordurados oriundos do processo com EtO e IPA0, a 60 e 80 °C, são significativamente menores quando comparados com a matéria-prima.

Capellini et al. (2017) não observaram diferenças estatisticamente significativas para os valores de entalpia de desnaturação determinados para o farelo de arroz em *pellets* e as fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial, em dois estágios, nas temperaturas de 60 e 80 °C.

Segundo Zhang et al. (2012), as capacidades de absorção de água e óleo são propriedades que influenciam diretamente importantes funções das proteínas do farelo de arroz em produtos cárneos, de panificação e bebidas lácteas.

Na Tabela 5.46 é apresentada a capacidade de absorção de água (em g água/g amostra) para o farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz e fases refinado oriundas do processo de extração alcoólica sequencial. Nesta Tabela, os valores médios foram avaliados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.46. Capacidade de absorção de água.

Material			Capacidade de absorção de água (g água/g amostra)
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			2,5 ± 0,2 ^B
Massa expandida de farelo de arroz			2,8 ± 0,1 ^B
Refinado 3	60	EtO	3,91 ± 0,05 ^A
		IPA0	3,8 ± 0,2 ^A
	80	EtO	3,7 ± 0,1 ^A
		IPA0	3,6 ± 0,3 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Pode-se observar que as amostras de massa expandida desengordurada, após três estágios de extração, independentemente do solvente e temperatura de processo, apresentam maior capacidade de absorção de água em comparação à matéria-prima e ao farelo de arroz em *pellets*. Nota-se, ainda, que o novo processo de estabilização do material, produção da massa expandida, não influenciou significativamente na capacidade de absorção de água da fração proteica.

Em concordância com os resultados reportados na presente tese, valores de 2,9 a 5,6 g água/g amostra foram determinados para concentrados proteicos de farelo de arroz (CHANDI e SOGI, 2007; YADAV et al., 2011; ZHANG et al., 2012; CHINMA et al., 2014). Ainda, Wang et al. (2014) reportaram capacidades de retenção de água variando de 1 a 5 g água/g amostra para as diferentes frações da proteína do farelo de arroz (albumina, globulina, prolamina e glutelina).

Segundo Wang et al. (2014), a capacidade de absorção de água de uma proteína é influenciada por diversos fatores de interação como, por exemplo, tamanho, formato, características estéricas e conformacionais e o balanço de aminoácidos hidrofílicos e hidrofóbicos nas moléculas proteicas.

A alta absorção de água das proteínas auxilia na redução da perda de umidade em produtos de panificação embalados e, também, é necessária para a manutenção do frescor e do paladar úmido de alimentos cozidos (CHANDI e SOGI, 2007; ZHANG et al., 2012; CHINMA et al., 2014). Ainda, de acordo com Chandi e Sogi (2007) e Zhang et al. (2012), capacidades de absorção de água variando de

aproximadamente 1,5 a 5 g água/g amostra são consideradas críticas em alimentos viscosos, como sopas e molhos.

Portanto, a alta capacidade de absorção de água determinada para os refinados oriundos da extração alcoólica sequencial, a 60 e 80 °C, sugere que estes materiais podem encontrar aplicação úteis em produtos de panificação, nos quais a hidratação seja importante para melhorar as características de manipulação de massas, por exemplo (CHINMA et al., 2014).

A capacidade de absorção de óleo (em g óleo/g amostra) para amostras de farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz e refinados provenientes do processo de extração alcoólica sequencial é apresentada na Tabela 5.47. Em adição, os valores médios foram comparados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.47. Capacidade de absorção de óleo.

Material			Capacidade de absorção de óleo (g óleo/g amostra)
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			2,64 ± 0,02 ^A
Massa expandida de farelo de arroz			2,6 ± 0,2 ^A
Refinado 3	60	Et0	3,2 ± 0,2 ^A
		IPA0	3,3 ± 0,6 ^A
	80	Et0	3,0 ± 0,2 ^A
		IPA0	3,01 ± 0,09 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

A partir da Tabela 5.47, não foram notadas diferenças estatisticamente significativas entre as capacidades de absorção de óleo da fração proteica, independentemente da característica da amostra. Portanto, pode-se inferir que tanto o processo de estabilização, quanto a extração alcoólica, não influenciaram significativamente esta propriedade funcional.

Chandi e Sogi (2007), Yadav et al. (2011), Zhang et al. (2012) e Chinma et al. (2014) determinaram valores entre 2,3 e 9,2 g óleo/g amostra para capacidade de absorção de óleo de concentrados proteicos de farelo de arroz. Por sua vez, para as diferentes frações da proteína do farelo de arroz, sendo estas albumina, globulina,

prolamina e glutelina, Wang et al. (2014) reportaram valores na faixa de 1 a 3,5 g óleo/g amostra.

Segundo Wang et al. (2014), a capacidade de absorção de óleo é uma das características fundamentais das proteínas, permitindo que esta seja utilizada como substituto de produtos cárneos ou na forma de um extensor para retenção e melhora do sabor. Em adição, a alta absorção de óleo é essencial na formulação de sistemas alimentícios como linguiças, massas de bolo, maionese e molhos para salada (CHANDI e SOGI, 2007).

Para que as proteínas sejam capazes de formar espumas, estas devem estar solubilizadas em uma fase aquosa e rapidamente alterarem sua conformação e se rearranjarem, formando uma camada proteica coesa em torno das gotículas de gás ou ar (WANG, 1999; TANG et al., 2003; CHANDI e SOGI, 2007; ZHANG et al., 2012). De acordo com Tang et al. (2003), esta formação requer moléculas proteicas flexíveis, ou seja, compostas de poucas estruturas secundárias e terciárias. Por sua vez, para produção de espumas estáveis, é importante que as interações proteína-proteína, que promovem a criação de filmes viscoelásticos multicamada em torno de cada bolha de gás ou ar, aumentem, uma vez que coesão e elasticidade intermoleculares são fundamentais para estabilização das espumas (WANG et al., 1999; TANG et al., 2003; ZHANG et al., 2012; CHINMA et al., 2014).

A capacidade de formação de espuma de um material proteico muda com a variação do pH, uma vez que, além desta ser decidida pela flexibilidade da molécula proteica, também está positivamente relacionada à solubilidade (WANG et al., 2014). Portanto, para estas determinações, o pH da fase aquosa foi mantido em 9,0 com auxílio de uma solução tampão. De acordo com Chandi e Sogi (2007), à medida em que a solubilidade da proteína aumenta com a alcalinidade, a capacidade de desdobramento e formação da camada coesa também aumenta, resultando em maior envolvimento do gás ou do ar contido nas soluções. Chinma et al. (2014) e Zhang et al. (2012) observaram maior capacidade de formação de espuma e estabilidade para amostras de concentrados proteicos de farelo de arroz no pH 9,0.

Na Tabela 5.48 são apresentados os resultados obtidos para capacidade de formação de espuma das amostras de farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz e fases refinado oriundas da extração alcoólica sequencial, em

diferentes condições. Os valores médios foram comparados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Da Tabela 5.48 pode-se observar que o material que apresenta menor capacidade de formação de espuma é a massa expandida de farelo de arroz (vide Apêndice F). Em seguida, são observadas diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de farelo de arroz em *pellets* e refinado oriundo da extração com EtO, a 60 °C, em relação aos outros sólidos desengordurados, obtidos das demais condições de extração sequencial. De acordo com Bera e Mukherjee (1989), menores capacidades de formação de espumas podem estar associadas à presença de lipídeos no material. Portanto, verifica-se que, para as matérias-primas e amostra que possui maior quantidade de óleo residual em sua composição (vide Tabela 5.40), são encontradas menores capacidades de formação de espuma do que para as amostras das quais foi possível extrair maior quantidade de óleo de massa expandida de farelo de arroz.

Em relação às matérias-primas, a menor capacidade de formação de espuma obtida para massa expandida pode estar associada aos menores valores de ISN determinados para este material, em comparação ao farelo de arroz em *pellets* (Tabela 5.44).

Tabela 5.48. Capacidade de formação de espuma.

Material			Capacidade de formação de espuma (%)
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			17 ± 5 ^B
Massa expandida de farelo de arroz			3 ± 2 ^C
Refinado 3	60	EtO	26 ± 1 ^B
		IPA0	44 ± 1 ^A
	80	EtO	46,1 ± 0,6 ^A
		IPA0	50 ± 7 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Wang et al. (2014) determinaram a capacidade de formação de espuma para as diferentes frações da proteína do farelo de arroz, em função de diferentes valores de pH. De maneira geral, as frações apresentaram de 20 a 90 % de capacidade de

formação de espuma, sendo que esta aumentou com o aumento do pH. Especificamente no pH 9,0, foram reportados valores nas faixas de 55 a 90 %, 50 a 70 %, 30 a 40 % e 40 a 45 % para as frações albumina, globulina, prolamina e glutelina, respectivamente.

Uma extensa faixa de valores de capacidade de formação de espuma, de 0,2 a 150 %, é reportada na literatura para amostras de isolados, concentrados e hidrolisados proteicos de farelo de arroz (BERA e MUKHERJEE, 1989; CHANDI e SOGI, 2007; BANDYOPADHYAY et al., 2008; YADAV et al., 2011; ZHANG et al., 2012; CHINMA et al., 2014). Além da influência do pH, a capacidade de formação de espuma para concentrados proteicos de farelo de arroz foi avaliada Chandi e Sogi (2007) sob diversos teores de sal e açúcar. Os autores relataram que em menores concentrações de sal e açúcar, os concentrados proteicos apresentaram-se mais capazes de formar espumas.

Na Tabela 5.49 são apresentados os resultados obtidos para estabilidade das espumas formadas a partir das diferentes amostras. Vale ressaltar que os valores de estabilidade médios, em função do tempo, foram comparados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Dos dados apresentados na Tabela 5.49, nota-se que a massa expandida de farelo de arroz, além de ser a amostra com a menor capacidade de formação de espuma, é também a que apresenta espuma menos estável, uma vez que após 30 minutos não foi mais possível observar a presença de espuma. Para a outra matéria-prima, farelo de arroz em *pellets*, verifica-se que a espuma formada manteve-se estável a partir dos 30 minutos até o tempo máximo de medição, 60 minutos.

De maneira geral, em relação às fases refinado obtidas da extração alcoólica sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz, nota-se que as espumas formadas se mantiveram estáveis durante todo o tempo de medição, ou seja, não são observadas diferenças estatisticamente significativas entre os valores obtidos para estas amostras, independentemente da condição de processo empregada.

Para análises realizadas mantendo-se o pH da solução em 9,0, Chandi e Sogi (2007) reportaram períodos de 1,33 a 3,67 horas de estabilidade para espumas produzidas a partir de concentrados proteicos de farelo de arroz. Variando-se o pH e os teores de sal e açúcar, estes mesmos autores determinaram de 0,65 a 42,60 horas de manutenção da estabilidade de espumas oriundas destes concentrados (CHANDI e SOGI, 2007).

Para espumas obtidas a partir de isolados proteicos de farelo de arroz, foram reportados tempos de estabilidade de cerca de 108 minutos (WANG et al., 1999).

Valores de 52 a 63 % e de cerca de 90 %, em relação à espuma inicial, foram obtidos por Chinma et al. (2014) e Yadav et al. (2011), respectivamente, após 1 hora estudando-se a estabilidade de espumas formadas a partir de concentrados proteicos de farelo de arroz.

Zhang et al. (2012) observaram estabilidades de espuma quase insignificantes para amostras de concentrados proteicos de farelo de arroz. Segundo estes autores, é possível que a presença de peptídeos hidrolisados formados durante a extração das proteínas impediu a formação de camadas coesas para estabilizar a espuma, uma vez que, embora o aumento da solubilidade proteica devido à proteólise tenha aumentado a capacidade de formação de espuma, a hidrólise extensa pode diminuir a estabilidade devido à carga excessiva (ZHANG et al., 2012).

Tabela 5.49. Estabilidade da espuma formada.

Material			Estabilidade (% em relação à espuma inicial)			
			Tempo (minutos)			
			10	30	45	60
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			89 ± 16 ^a	33,33 ± 0,01 ^b	28 ± 8 ^b	28 ± 8 ^b
Massa expandida de farelo de arroz			75 ± 35	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Refinado 3	60	Et0	74 ± 2 ^a	57 ± 10 ^{ab}	52 ± 3 ^{ab}	44 ± 15 ^b
		IPA0	90 ± 7 ^a	76 ± 2 ^a	71 ± 2 ^a	71 ± 2 ^a
	80	Et0	81 ± 6 ^a	68 ± 9 ^a	64 ± 16 ^a	61 ± 12 ^a
		IPA0	88 ± 11 ^a	83 ± 18 ^a	83 ± 12 ^a	85 ± 15 ^a

Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

nd: não detectada a presença de espuma.

Fonte: Própria autoria.

Emulsões são formadas devido à presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos nas estruturas proteicas (FABIAN e JU, 2011; CHINMA et al., 2014). Para a formação destas emulsões, estudos revelaram que os grupos hidrofóbicos geralmente tendem a se distribuir em torno da interface óleo-água ou líquido-ar e que os grupos hidrofílicos são expostos à fase aquosa (WANG et al., 2014).

A atividade emulsificante é principalmente dependente da difusão de peptídeos através de interfaces óleo-água. Peptídeos com alta solubilidade e menores tamanhos moleculares apresentam difusão facilitada e melhoram a interação entre os componentes proteicos e lipídicos (ZHANG et al., 2012).

Por outro lado, a estabilidade da emulsão é a habilidade das proteínas de manter uma emulsão estável por determinado período a partir da prevenção da floculação e coalescência das gotas de óleo (CHINMA et al., 2014).

Na Tabela 5.50 são apresentados os resultados de atividade emulsificante e estabilidade da emulsão para amostras de farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz e fases refinado obtidas da utilização de diferentes condições no processo de extração alcoólica sequencial de óleo de massa expandida de farelo de arroz (vide Apêndice G). Os valores médios apresentados na Tabela 5.50 foram avaliados estatisticamente por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.50. Atividade emulsificante.

Material			Atividade emulsificante (%)	Atividade emulsificante (%) após teste de estabilidade
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			29 ± 7 ^{A,a}	19 ± 9 ^{AB,a}
Massa expandida de farelo de arroz			31 ± 9 ^{A,a}	30 ± 2 ^{A,a}
Refinado 3	60	Et0	14 ± 4 ^{B,a}	8 ± 2 ^{C,a}
		IPA0	14 ± 5 ^{B,a}	9,8 ± 0,3 ^{BC,a}
	80	Et0	25 ± 4 ^{AB,a}	11 ± 6 ^{BC,a}
		IPA0	25 ± 1 ^{AB,a}	7,0 ± 0,4 ^{C,b}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.
Médias seguidas por letra minúscula iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: *Própria autoria.*

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.50 pode-se observar que os compostos proteicos contidos nas fases refinado oriundas da extração com EtO e IPA0, a 60 °C, apresentaram as menores atividades emulsificantes. Portanto, pode-se inferir que o processo de extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz nestas condições influenciou negativamente a capacidade de formação de emulsão da fração proteica desengordurada contida nestes materiais.

De acordo com Zhang et al. (2012), a utilização de altas temperaturas durante o processo de extração de óleo pode causar a desnaturação das proteínas do farelo de arroz e, devido à exposição dos grupos hidrofóbicos das proteínas desnaturadas, as propriedades funcionais podem ser afetadas.

Este comentário, de fato, se encaixa no contexto do presente trabalho quando são observadas reduções nos valores de ISN, determinados utilizando solução tampão como solvente, e entalpia de desnaturação para a massa expandida de farelo de arroz desengordurada proveniente da extração alcoólica sequencial, independentemente do tipo de álcool e temperatura empregados no processo. Ainda, a atividade emulsificante também é afetada pelo processo de extração do óleo quando se utilizam EtO ou IPA0 como solventes, a 60 °C. Por outro lado, notou-se que as capacidades de absorção de água e óleo e de formação de espuma não foram afetadas por este processo.

A atividade emulsificante das diferentes frações da proteína do farelo de arroz foram determinadas por Wang et al. (2014). Os autores reportaram valores entre 30 e 65 % para albumina, 30 e 50 % para globulina, 15 e 20 % para prolamina e 20 e 50 % para glutelina.

Atividades de emulsão entre 24 e 74 % são encontradas na literatura em estudos das propriedades funcionais de concentrados proteicos de farelo de arroz (CHANDI e SOGI, 2007). Para estes mesmos materiais, Yadav et al. (2011) reportou cerca de 40 % de capacidade de emulsificante, enquanto Chinma et al. (2014) encontrou valores de aproximadamente 51 a 68 %.

Em relação à estabilidade da emulsão, os dados da Tabela 5.50 mostram que, de maneira geral, para as fases refinado, independentemente da condição do tipo de solvente e temperatura do processo, a atividade emulsificante foi significativamente reduzida quando comparada aos resultados obtidos para as matérias-primas.

Ainda da Tabela 5.50, pode-se observar apenas para emulsão produzida utilizando-se o sólido desengordurado do processo com IPA0 a 80 °C, uma diminuição estatisticamente significativa da atividade emulsificante após o teste de estabilidade.

Após testes de estabilidade de emulsões produzidas utilizando-se concentrados proteicos de farelo de arroz, Yadav et al. (2011) e Chinma et al. (2014) reportaram aproximadamente 45 % e a faixa de valores de 54 a 72 % para atividade emulsificante.

Em adição, partindo-se das emulsões produzidas, foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partículas através de medidas dos diâmetros médios das gotículas de óleo. Para todas as emulsões foram obtidas distribuição de tamanhos de gotículas monomodal com picos relativamente simétricos (vide Apêndice H).

Na Tabela 5.51 são apresentados os diâmetros médios das gotículas de óleo em emulsões produzidas utilizando-se farelo de arroz em *pellets*, massa expandida de farelo de arroz e fases refinado oriundas da extração alcoólica sequencial em diferentes condições. Os valores médios foram comparados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.51. Diâmetro médio das gotículas de óleo.

Material			Diâmetro médio (μm)
Farelo de arroz em <i>pellets</i>			1,061 ± 0,004 ^A
Massa expandida de farelo de arroz			1,2 ± 0,2 ^A
Refinado 3	60	Et0	1,1 ± 0,2 ^A
		IPA0	1,22 ± 0,05 ^A
	80	Et0	1,12 ± 0,07 ^A
		IPA0	1,04 ± 0,03 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Da Tabela 5.51, independentemente das características do material utilizado no preparo da emulsão, não foram observadas diferenças estatisticamente

significativas entre os diâmetros médios das gotículas, que se apresentaram próximos a 1 μm .

Segundo McClements (2007) diâmetros médios na faixa de 0,1 a 100 μm podem ser encontrados para gotículas de óleo em emulsões alimentares, sendo esta distribuição influenciada pela formulação, bem como pelas condições de homogeneização utilizadas durante o preparo das emulsões (McCLEMENTS, 2012).

Da mesma forma como obtido no presente trabalho, Xia et al. (2012) reportaram diâmetros médios de gotículas de óleo distribuídos entre 0,45 e 1,25 μm em emulsões produzidas utilizando-se isolados proteicos de farelo de arroz.

6 CONCLUSÕES

Na primeira etapa de desenvolvimento da presente tese de doutorado foram apresentados dados provenientes de experimentos de extração sólido-líquido em um único estágio e sequencial, em dois estágios e em configuração correntes cruzadas, utilizando-se os álcoois etanol e isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes alternativos à hexana. Com base nos resultados obtidos para estes experimentos, pode-se inferir que, de maneira geral, a hidratação do solvente alcoólico exerce forte influência no sentido de suprimir a transferência de compostos lipídicos da matriz sólida para a fase extrato, ou seja, o aumento do conteúdo de água na composição do solvente alcoólico, de 0 para 6 % e de 0 para 12 % para o etanol e isopropanol, respectivamente, acarretou em diminuição da quantidade de óleo de torta de sementes de gergelim extraído. Por outro lado, o aumento da temperatura de processo, de 50 para 90 °C, favoreceu a extração, independentemente do solvente alcoólico empregado.

A utilização dos solventes alcoólicos permitiu, ainda, a obtenção de óleos de torta de sementes de gergelim ricos em sesamina, com EtO a 60 °C demonstrando-se a condição mais favorável para extração deste componente minoritário. Quanto ao grau de hidratação do solvente (0, 6 ou 12 % de água, em massa), temperatura (60 ou 80 °C) e número de estágios de extração (um ou dois), notou-se que estas variáveis influenciam fracamente o conteúdo de sesamina nos óleos brutos de torta de sementes de gergelim. Em adição, pode-se observar que o óleo bruto de sementes de gergelim, obtido da prensagem mecânica industrial, apresenta menor conteúdo de sesamina em comparação aos óleos obtidos via extração alcoólica.

Por outro lado, o óleo de sementes de gergelim extraído por prensagem mecânica apresenta maior conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis em comparação aos óleos obtidos via extração alcoólica. Para estas últimas amostras, verificou-se que o solvente IPA0 foi o que apresentou o melhor desempenho na extração de tocoferóis.

Em adição, independentemente da condição de processo estudada, a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos manteve-se típica para óleo de sementes de gergelim.

Em relação aos impactos sofridos pela fração proteica contida no material desengordurado, fases refinado, pode-se notar que a utilização dos solventes

alcoólicos permite a obtenção de material rico em proteínas, sendo notado que, para temperaturas na faixa de 50 a 80 °C, as características da fração proteica em termos de índice de solubilidade e estabilidade térmica, foram preservadas. Apenas para os processos conduzidos à temperatura de 90 °C uma diminuição na solubilidade proteica foi observada, independentemente do tipo de solvente utilizado.

Estes resultados foram confirmados pelas análises de comportamento térmico, nas quais pode ser verificado a diminuição da entalpia de desnaturação para os materiais oriundos dos experimentos a 90 °C devido, possivelmente, à desnaturação proteica.

De maneira geral, pode-se concluir que a utilização dos quatro solventes alcoólicos propostos neste estudo (Et0, Et6, IPA0 e IPA12), à temperaturas de até 80 °C, permitem a extração de óleo de torta de sementes de gergelim rico em compostos minoritários e, simultaneamente, obtenção de material desengordurado rico em proteínas não desnaturadas.

Em relação à etapa de estudo do equilíbrio líquido-líquido foram determinados dados para sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim e os solventes alcoólicos etanol ou isopropanol (grau absoluto ou azeotrópico), em diferentes proporções mássicas óleo:solvente (1:2, 1:1 e 2:1) nas temperaturas de 10, 15, 25 e 60 °C. Neste sentido, verificou-se que a utilização de álcoois de cadeia curta, etanol e isopropanol, como solventes em sistemas lipídicos contendo óleo bruto de sementes de gergelim permitiu a formação de duas fases líquidas, com base na miscibilidade parcial entre óleo e solvente. Desta maneira, pode-se inferir que é possível realizar uma etapa subsequente à extração sólido-líquido, a recuperação parcial do solvente, utilizando-se a metodologia de extração líquido-líquido.

Notou-se que a adição de água ao solvente alcoólico leva à diminuição da solubilidade mútua entre os componentes do sistema lipídico, aumentando a seletividade dos solventes mais hidratados aos ácidos graxos livres em relação ao óleo, ou seja, facilitando a diferenciação entre os componentes que devem ser extraídos pelo solvente e os que devem permanecer, preferencialmente, na fase oleosa. Em adição, notou-se que o aumento da temperatura acarretou em aumento tanto do teor de óleo e ácidos graxos livres na fase alcoólica, quanto de solvente na

fase oleosa devido, possivelmente, ao aumento da solubilidade mútua entre os componentes do sistema.

Uma vez que foram obtidos valores de coeficientes de partição para os ácidos graxos livres maiores do que a unidade, pode-se dizer que este componente se transfere de maneira satisfatória para a fase alcoólica e, portanto, pode-se inferir que o desenvolvimento de processos alternativos de desacidificação do óleo bruto de sementes de gergelim por meio de extração líquido-líquido utilizando-se solventes alcoólicos é, também, possível.

Em adição, de maneira geral, o modelo termodinâmico NRTL apresentou adequada capacidade de descrição dos dados experimentais, o que possibilita a utilização dos parâmetros estimados na modelagem e simulação de processos de dessolventização e desacidificação.

Buscando-se associar os resultados obtidos nos experimentos de extração alcoólica de óleo de torta de sementes de gergelim aos dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos, pode-se observar que os parâmetros estimados para os sistemas lipídicos contendo etanol e isopropanol conseguiram prever adequadamente os teores de sólidos solúveis contidos nas fases extrato oriundas dos experimentos de extração sólido-líquido nos quais Et0 e IPA12 foram utilizados como solventes.

Em adição, os parâmetros de interação binários estimados foram utilizados para determinação da proporção mássica mínima de óleo:solvente no extrato que possibilitaria a separação de fases, com a redução da temperatura, e a subsequente dessolventização parcial, sendo encontrados valores de 1:5 para Et0, 1:3 para IPA0 e 1:1 para os álcoois mais hidratados, Et6 e IPA12.

Visando dar continuidade ao estudo das funcionalidades da fração proteica do farelo de arroz, iniciado na execução da dissertação de mestrado da doutoranda Maria Carolina Capellini, foram realizados experimentos de extração sólido-líquido sequenciais, em três estágios e em configuração correntes cruzadas, nas temperaturas de 60 e 80 °C, utilizando-se etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes alcoólicos, de modo a obter a fração proteica desengordurada.

Notou-se que o novo método de estabilização térmica utilizado pela empresa fornecedora do material, produção de massa expandida, acarretou em aumento da hidrofiliidade deste e, portanto, não foi possível realizar a extração de óleo de massa expandida de farelo de arroz com solventes azeotrópicos.

Ainda, devido aos baixos valores de solubilidade proteica determinados para os materiais desengordurados com EtO e IPA0, cerca de 10 %, chegou-se à conclusão de que a produção de concentrados proteicos de farelo de arroz era tecnicamente inviável.

A partir disso, decidiu-se caracterizar a fração proteica contida na massa expandida de farelo de arroz desengordurada com solventes alcoólicos. Foram obtidos bons resultados para capacidade de absorção de água e óleo, denotando a possibilidade da aplicação deste material em produtos de panificação e carnes, respectivamente. Em adição, pode-se observar que o processo de extração alcoólica não interferiu na estabilidade das espumas produzidas, porém exerceu influência negativa na estabilidade das emulsões.

Desta maneira, de acordo com os resultados apresentados nesta tese de doutorado pode-se inferir que a substituição da hexana, utilizada industrialmente no processo de extração de óleos vegetais, por solventes alternativos, etanol ou isopropanol, é tecnicamente viável, tanto na etapa de extração do óleo da matriz sólida, quanto em etapas posteriores, de dessolventização e desacidificação. No entanto, as características que regem as potenciais aplicações dos produtos obtidos, óleo e fração proteica desengordurada, devem ser cuidadosamente avaliadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, são sugeridas as seguintes atividades:

Estudo da cinética de extração de compostos minoritários de interesse da torta de sementes de gergelim, como, por exemplo, sesamina.

Avaliação da atividade antioxidante e da estabilidade oxidativa do óleo bruto de torta de sementes de gergelim obtido via extração alcoólica.

Estudo de métodos de pré-tratamento, tais como utilização de enzimas e ultrassom, no sentido do aumento do rendimento de extração de óleo e proteínas.

Produção de concentrados proteicos de torta de sementes de gergelim desengordurada utilizando-se solventes alcoólicos e caracterização destes materiais em termos de composição em aminoácidos e propriedades funcionais tais como solubilidade proteica, absorção de água e óleo, capacidade de formação de espuma e atividade emulsificante.

Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos utilizando-se o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Simulação dos processos de dessolventização e desacidificação utilizando-se os dados de equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim e solventes alcoólicos determinados experimentalmente.

Estudo da viabilidade econômica dos processos de extração sólido-líquido e líquido-líquido utilizando-se solventes alcoólicos.

8 MEMÓRIA DA PÓS-GRADUAÇÃO

Artigos publicados em periódicos internacionais

OLIVEIRA, C. M.; KOSHIMA, C. C.; CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K **Fluid Phase Equilibria**, v.360, p.233-238, 2013.

FLORIDO, P. M.; ANDRADE, I. M. G.; CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; ARACAVA, K. K.; KOSHIMA, C. C.; RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFAC-VISCO parameters. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.72, p.172-160, 2014.

CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; KOSHIMA, C. C.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Phase equilibrium data for systems composed of oregano essential oil compounds and hydroalcoholic solvents at T = 298.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.88, p.61-71, 2015.

NAVARRO, S. L. B.; CAPELLINI, M. C.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Corn germ-bran oils extracted with alcoholic solvents: Extraction yield, oil composition and evaluation of protein solubility of defatted meal. **Food and Bioproducts Processing**, v.100, p.185-194, 2016.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v.104, p.133-143, 2017.

Resumos publicados em Anais de eventos

CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Caracterização físico-química de óleo de farelo de arroz obtido via extração alcoólica. **SBOG 20 Anos – Novos Horizontes para a Ciência e Tecnologia de Óleos e Gorduras**, Florianópolis/SC, 2013.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; RODRIGUES, C. E. C. Impacto das condições de processo na fração proteica de farelo de arroz desengordurado utilizando-se solventes alcoólicos. **SBOG 20 Anos – Novos Horizontes para a Ciência e Tecnologia de Óleos e Gorduras**, Florianópolis/SC, 2013.

GIACOMINI, V.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Índice de solubilidade da fração proteica de farelo de arroz desengordurado utilizando-se solventes alcoólicos. **21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo – 21º SIICUSP**, Piracicaba/SP, 2013.

CHIAVOLONI, L.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Influência das variáveis do processo de extração de óleo de torta de gergelim com solventes alcoólicos na solubilidade proteica da fração desengordurada. **23º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo – 23º SIICUSP**, Pirassununga/SP, 2015.

MARGOTO, C. M.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Desacidificação do Óleo de Semente de Gergelim por Extração com Etanol e Isopropanol. **23º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo – 23º SIICUSP**, Pirassununga/SP, 2015.

CAPELLINI, M. C.; CHIAVOLONI, L.; GIACOMINI, V.; RODRIGUES, C. E. C. Extração de óleo da torta de sementes de gergelim utilizando solventes alcoólicos e avaliação da solubilidade da fração proteica. **I Encontro da Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo**, Pirassununga/SP, 2015.

CAPELLINI, M. C.; CHIAVOLONI, L.; RODRIGUES, C. E. C. Physico-chemical characterization of oils extracted from sesame seed cake using alcoholic solvents. **7° Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos + X Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos – INNOVA 2015 + X CIBIA**, Montevideu, Uruguai, 2015.

CAPELLINI, M. C.; CHIAVOLONI, L.; GIACOMINI, V.; RODRIGUES, C. E. C. Protein solubility indices of sesame seed cakes defatted by alcoholic solvents. **7° Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos + X Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos – INNOVA 2015 + X CIBIA**, Montevideu, Uruguai, 2015.

COPPA, C. F. S. C.; ROSIM, R. E.; OLIVEIRA, C. A. F.; RODRIGUES, C. E. C.; CAPELLINI, M. C.; GONÇALVES, C. B. Efeito da adição de extrato de folhas de oliva obtidos com solvente hidroalcoólico sob a estabilidade oxidativa de azeites de oliva. **7° Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos + X Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos – INNOVA 2015 + X CIBIA**, Montevideu, Uruguai, 2015.

ALMEIDA, C. H.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Estudo do equilíbrio de fases de sistemas contendo óleos vegetais e álcoois de cadeia curta à diferentes temperaturas. **24° Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo – 24° SIICUSP**, Pirassununga/SP, 2016.

Publicação de trabalhos completos em Anais de eventos

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; RODRIGUES, C. E. C. Extração de óleo de gergelim proveniente de torta residual da prensagem utilizando-se solventes alcoólicos. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XX COBEQ**, Florianópolis/SC, 2014.

CAPELLINI, M. C.; MARGOTO, C.; RODRIGUES, C. E. C. Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de gergelim e solventes alcoólicos. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XX COBEQ**, Florianópolis/SC, 2014.

CAPELLINI, M. C.; CHIAVOLONI, L.; SOARES, I. D.; VEIGA, B. Q.; RODRIGUES, C. E. C. Caracterização do óleo de torta de sementes de gergelim obtido via extração alcoólica e funcionalidades da fração proteica desengordurada. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XXI COBEQ**, Fortaleza/CE, 2016.

CAPELLINI, M. C.; MARGOTO, C. M.; SHINKAWA, H. T.; SOARES, I. D.; RODRIGUES, C. E. C. Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por óleo de gergelim bruto e solventes alcoólicos em diferentes temperaturas. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XXI COBEQ**, Fortaleza/CE, 2016.

CUEVAS, M. S.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Determinação experimental e modelagem de isotermas de adsorção de ácidos graxos e óleos vegetais em resina aniônica forte. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – XXI COBEQ**, Fortaleza/CE, 2016.

Prêmio recebido:

Prêmio de 2º lugar entre os trabalhos apresentados de forma oral atribuído pelo Comitê Científico Avaliador e pela Comissão Avaliadora das Apresentações Orais do I Encontro da Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, realizado em 11 de setembro de 2015 no Campus USP de Pirassununga, pelo trabalho intitulado “Extração de Óleo de Torta de Sementes de Gergelim Utilizando Solventes alcoólicos e Avaliação da Solubilidade da Fração Proteica”, de autoria de Maria Carolina Capellini, Larissa Chiavoloni, Vanessa Giacomini e sob orientação da Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues.

Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto às seguintes disciplinas do curso de graduação em Engenharia de Alimentos:

ZEA0665 – Operações Unitárias I, sob supervisão do Prof. Dr. Gustavo César Dacanal (2º semestre de 2013, participação como voluntária);

ZEA0766 – Operações Unitárias II, sob supervisão do Prof. Dr. Gustavo César Dacanal (1º semestre de 2014, participação como voluntária);

ZEA 0861 – Análise de Alimentos II, sob supervisão da Profa. Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho (2º semestre de 2014, participação como bolsista);

ZEA 0762 – Análise de Alimentos I, sob supervisão da Profa. Dra. Mônica Roberta Mazalli Medina (1º semestre de 2015, participação como bolsista).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC. **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington, D. C.: AOAC, 2007. 1051 p.
- AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Press, 3rd ed. Champaign, v.1-2, 1998.
- ABOU-GHARBIA, H. A.; SHAHIDI, F.; SHEHATAB, A. A. Y.; YOUSSEF, M. M. Effects of Processing on Oxidative Stability of Sesame Oil Extracted from Intact and Dehulled Seeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.74, n.3, 1997.
- ABRAHAM, G.; DECOSSAS, K. M.; HRON, R. J.; KUK, M. S. Process engineering economic-evaluation of the ethanol extraction of cottonseed – preliminary-analysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.68, n.6, p.418-421, 1991.
- ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KUK, M. S.; WAN, P. J. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.70, n.2, p.207-210, 1993.
- ACHOURI, A.; NAIL, V.; BOYE, J. I. Sesame protein isolate: Fractionation, secondary structure and functional properties. **Food Research International**, v.46, p.360–369, 2012.
- ADEBIYI, A. P.; ADEBIYI, A. O.; HASEGAWA, Y.; OGAWA, T.; MURAMOTO, K. Isolation and characterization of protein fractions from deoiled rice bran. **European Food Research and Technology**, v.228, n.3, p.391-401, 2009.
- ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.5, Cap. 1, p.1-56.
- ANSOLIN, M.; BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Experimental data for liquid-liquid equilibrium of fatty systems with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. **Fluid Phase Equilibria**, v.338, p.78-86, 2013.
- ANSOLIN, M.; SOUZA, P. T.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Tocopherols and Tocotrienols: an Adapted Methodology by UHPLC/MS Without Sample Pretreatment Steps. **Food Analytical Methods**, 2017.
- ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. **Chromatographia**, v.40, p.557-562, 1995.
- ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 2 julho 2014.
- ARNOLD, L. K.; CHOUDHURY, R. B. R. Ethanol extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.39, n.8, p.379, 1962.
- ASP, N. G.; JOHANSSON, C. G.; HALLMER, H.; SILJESTROEM, M. Rapid enzymic assay of insoluble and soluble dietary fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.31, p.476–482, 1983.
- AUED-PIMENTEL, S.; TAKEMOTO, E.; ANTONIASSI, R.; BADOLATO, E. S. G. Composition of tocopherols in sesame seed oil: an indicative of adulteration. **Grasas y Aceites**, v.57, n.2, p.205-210, 2006.
- BAKER, E. C.; SULLIVAN, D. A. Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl-alcohol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.60, n.7, p.1271-1277, 1983.

BANDYOPADHYAY, K.; MISRA, G.; GHOSH, S. Preparation and characterisation of protein hydrolysates from Indian defatted rice bran meal. **Journal of Oleo Science**, v.57, p.47-52, 2008.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.44, p.1360-1364, 1999.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Laboratory study of continuous vegetable oil extraction – countercurrent extractor, rising-film evaporator, and oil stripper. **Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition**, v.18, n.1, p.56-58, 1946.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. The nondistillation alcohol extraction process for soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.25, n.1, p.10-11, 1948a.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.25, n.1, p.7-9, 1948b.

BERA, M. B.; MUKHERJEE, R. K. Solubility, Emulsifying and Foaming Properties of Rice Bran Protein Concentrates. **Journal of Food Science**, v.54, n.1, p.142-143, 1989.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. **Journal of Food Engineering**, v.202, p.99-113, 2017.

BETSCHART, A. A.; FONG, R. Y.; SAUNDERS, R. M. Rice byproducts: comparative extraction and precipitation of nitrogen from U.S. and Spanish bran and germ. **Journal of Food Science**, v.42, p.1088-1093, 1977.

BHATNAGAR, A. S.; HEMAVATHY, J.; GOPALA KRISHNA, A. G. Development of a rapid method for determination of lignans content in sesame oil. **Journal of Food Science and Technology**, 2013.

BHATNAGAR, A. S.; HEMAVATHY, J.; GOPALA KRISHNA, A. G. Development of a rapid method for determination of lignans content in sesame oil. **Journal of Food Science and Technology**, v.52, p.521-527, 2015.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v.37, p.911-917, 1959.

BROSSARD-GONZÁLEZ, C. O.; FERRARI, R. A.; PIGHINELLIA, A. L.; PARK, K. J. Preliminary evaluation of anhydrous ethanol as a solvent in the oilseed extraction of *Jatropha curcas* L. **Grasas y Aceites**, v.61, n.3, p.295-302, 2010.

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v.104, p.133-143, 2017.

CHAMBI, H. N. M.; ALVIM, I. D.; BARRERA-ARELLANO, D.; GROSSO, C. R. F. Solid lipid microparticles containing water-soluble compounds of different molecular mass: Production, characterisation and release profiles. **Food Research International**, v.41, p.229-236, 2008.

CHANDI, G. K.; SOGI, D. S. Functional properties of rice bran protein concentrates. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.592-597, 2007.

CHANG, L.; YEN, W.; HUANG, S. C.; DUH, P. Antioxidant activity of sesame coat. **Food Chemistry**, v.78, p.347-354, 2002.

CHERYAN, M.; SHANE, P.; ARANA, F. **Germ oil extraction with ethanol**. E.E.U.U. Patente de invenção, n. US 20,120,141,644, 6 de dezembro, 2010, 7 de junho, 2012.

CHIEN, J. T.; HOFF, J. E.; LEE, M. J.; LIN, H. M.; CHEN, Y. J.; CHEN, L. F. Oil extraction of dried ground corn with ethanol. **The Chemical Engineering Journal**, v.43, p.B103-B113, 2002.

CHINMA, C. E.; ILOWEFAH, M.; SHAMMUGASAMY, B.; RAMAKRISHNAN, Y.; MUHAMMAD, K. Chemical, antioxidant, functional and thermal properties of rice bran proteins after yeast and natural fermentations. **International Journal of Food Science and Technology**, v.49, p.2204–2213, 2014.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid–liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v.299, p.141–147, 2010.

COLIVET, J.; CARVALHO, R. A. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. **Industrial Crops and Products**, v.95, p.599–607, 2017.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **Journal of Food Engineering**, v.95, p.291–297, 2009.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; GOMES, G. B.; MEIRELLES, A. J. A. Vegetable Oils Deacidification by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Sunflower Seed Oil at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.55, p.3859–3862, 2010.

DAMODARAN, S. Aminoácidos, péptidos y proteínas. In: Fennema, O.R. (Ed.). **Química de los Alimentos**. Editorial Acribia SA, Zaragoza, p.381–511, 2000.

DUNCAN, D. Multiple range and multiple F tests. **Biometrics**, v.11, p.1–42, 1955.

ELLEUCH, M.; BESBES, S.; ROISEUX, O.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Quality characteristics of sesame seeds and by-products. **Food Chemistry**, v.103, p.641–650, 2007.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre characteristics and antioxidant activity of sesame seed coats (testae). **International Journal of Food Properties**, v.15, p.25–37, 2012.

ESCAMILLA-SILVA, E. M.; GUZMAN-MALDONADO, S. H.; CANO-MEDINAL, A.; GONZALEZ-ALATORRE, G. Simplified process for the production of sesame protein concentrate. Differential scanning calorimetry and nutritional, physicochemical and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 972 – 979, 2003.

FABIAN, C.; JU, Y.-H. A Review on Rice Bran Protein: Its Properties and Extraction Methods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.51, p.816–827, 2011.

FAOSTAT. Sesame seed. In: **Food and Agriculture Organization of The United Nation**. 2011.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H.; SHARIF, A. Antioxidant activity of sesame, rice bran and bene hull oils and their unsaponifiable matters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.113, p.506–512, 2011.

FARIKU, S.; NDONYA, A. E.; BITRUS, P. Y. Biofuel characteristics of (*Sesamum indicum*) oil. **African Journal of Biotechnology**, v.6, n.21, p.2442–2443, 2007.

FDA, 2012. US Food and Drug Administration - **Guidance for Industry - Q3C Tables and Lists**.

FERNANDEZ, C. M.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A.; RODRIGUEZ, J. F. Production of biodiesel from winery waste: Extraction, refining and transesterification of grape seed oil. **Bioresource Technology**, v.101. n.18, p.7019–7024, 2010.

FIRESTONE, D. (Ed.) **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. Washington, D.C: AOCS Press, 2006. 2nd ed.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola, Piracicaba**, v.50, p.154-156, 1993.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; PINELO, M.; NUNEZ M. J. Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.79, n.1, p.150-157, 2007.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Analysis of variables and modeling of gejunia avellana oil extraction with ethanol near azeotrope conditions. **Journal of Food Process Engineering**, v.32, n.5, p.664-681, 2009.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.14-17, 2007.

FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A. Equilibrium data for the extraction of coffee and sunflower oils with ethanol. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.10, n.3, p. 220-224, 2007.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, n.3, p.369-375, 2003.

GHAFOORUNISSA, S. H.; RAO, M. V. Sesame lignans enhance the antioxidant activity of vitamin E in lipid peroxidation systems. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v.262, p. 195–202, 2004.

GHAFOORUNISSA, S. H. Sesame lignans enhance the thermal stability of edible vegetable oils. **Food Chemistry**, v.105, p.1076–1085, 2007.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.47, p.416-420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v.221, p.139–150, 2004.

GORINSTEIN, S.; PAWELZLK, E.; LICON, E. D.; HARUENKIT, R.; WEISZ, M.; TRAKHTENBERG, S. Characterisation of pseudocereal and cereal proteins by protein and amino acid analyses. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.82, p.886–891, 2002.

GPO. Code of Federal Regulations. Title 21: Food and Drugs (Parts 170 to 199). Disponível em: <<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2016-title21-vol3/pdf/CFR-2016-title21-vol3.pdf>>. Acesso em: 29 abril 2017.

GRANERO, M. G.; ROCHA, B. B.; CHAVES, M. A.; BRASIL, F. C. G.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C.; CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B. Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.92, p.1939–1950, 2014.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.1., Cap. 6, p.213-267.

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.2, Cap. 13, p.577-650.

HAN, S.; CHEE, K.; CHO, S. Nutritional quality of rice bran protein in comparison to animal and vegetable protein. **Food Chemistry**, v.172, p.766–769, 2015.

HARRIS, W. D.; HAYWARD, J. W. Isopropanol as solvent for extraction of cottonseed oil. III. The use of recycling to effect solvent economy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.27, p.273-275, 1950.

HARRIS, W. D.; BISHOP, F. F.; LYMAN, C. M.; HELPERT, R. Isopropanol as solvent for extraction of cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.26, n.12, p.719-723, 1949.

HARRIS, W. D.; HAYWARD, J. W.; LAMB, R. A. Isopropanol as solvent for extraction of cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.24, n.11, p.370-375, 1947.

HE, F.; HUANG, F.; WILSON, K. A.; TAN-WILSON, A. Protein storage vacuole acidification as a control of storage protein mobilization in soybeans. **Journal of Experimental Botany**, v.58, p.1059-1070, 2007.

HEMALATHA, S.; GHAFORUNISSA, H. S. Lignans and Tocopherols in Indian Sesame Cultivars. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.81, p.467-471, 2004.

HIROSE, N.; DOI, F.; UEKI, T.; AKAZAWA, K.; CHIJIWA, K.; SUGANO, M.; AKIMOTO, K.; SHIMIZU, S.; YAMADA, H. Suppressive effect of sesamin against 7,12-dimethylbenz[a]-anthracene induced rat mammary carcinogenesis. **Anticancer Research**, v.12, p.1259-1265, 1992.

HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.61, n.9, p.1457-1460, 1984.

HRON, R. J.; KUK, M. S.; ABRAHAM, G.; WAN, P. J. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.4, p.417-421, 1994.

HU, W.; WELLS, J. H.; SHIN, T.; GODBER, J. S. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and Oryzanols from stabilized rice bran. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.12, p.1653-1656, 1996.

HU, H.; WU, J.; LI-CHAN, E. C. Y.; ZHU, L.; ZHANG, F.; XU, X.; FAN, G.; WANG, L.; HUANG, X.; PAN, S. Effects of ultrasound on structural and physical properties of soy protein isolate (SPI) dispersions. **Food Hydrocolloids**, v.30, p.647-655, 2013.

HUI, Y. H. (Ed.) **Handbook of food science, technology, and engineering**. v.01. Melbourne: CRC Press, 2006.

HWANG, L. S. Sesame Oil In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.2, Cap. 12, p.537-576.

IKEDA, S.; TOYOSHIMA, K.; YAMASHITA, K. Dietary sesame seeds elevate alpha and gamma-tocotrienol concentrations in skin and adipose tissue of rats fed the tocotrienol-rich fraction extracted from palm oil. **Journal of Nutrition**, v.131, p.2892-2897, 2001.

INYANG, U. E.; IDUH, A. O. Influence of pH and salt concentration on protein solubility, emulsifying and foaming properties of sesame protein concentrate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 12, 1996.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6th ed., part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergamon Press, 1979.

JAMBRAK, A. R.; MASON, T. J.; LELAS, V.; HERCEG, Z.; HERCEG, I. L. Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.281-287, 2008.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.60, n.2, p.229-242, 1983.

JOSAPAR. Disponível em: <<http://josapar.com.br/>>. Acesso em: 11 julho 2017.

JULIANO, B. O. **Rice: Chemistry and technology**. St. Paul, Minn., USA: American Association of Cereal Chemists, 2nd ed., 774 p., 1985.

KALÁB, M.; ALLAN-WOJTAS, P.; MILLER, S. S. Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, p.177–186, 1995.

KAMIMURA, J. A. A. M.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Experimental data and modeling of rice bran oil extraction kinetics using ethanol as solvent. **Separation Science and Technology**, p.1–8, 2017.

KANU, P. J.; KERUI, Z.; MING, Z. H.; HAIFENG, Q.; KANU, J. B.; KEXUE, Z. Sesame Protein 11: Functional properties of sesame (*Sesamum indicum* L.) protein isolate as influenced by pH, temperature, time and ratio of flour to water during its production. **Asian Journal of Biochemistry**, v.2, p.289-301, 2007.

KAPARTHI, R.; CHARI, K. S. Laboratory investigations on the extraction of oil from vegetable oil-cakes with ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.36, p.81-83, 1959.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.5., Cap. 2, p.57-98.

KHALID, E. K.; BABIKER, E. E.; TINAY, A. H. (2003). Solubility and functional properties of sesame seed proteins as influenced by pH and/or salt concentration. **Food Chemistry**, v. 82, p. 361 - 366, 2003.

KHAN, S. H.; BUTT, M. S.; SHARIF, M. K. Biological quality and safety assessment of rice bran protein isolates. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.2366–2372, 2011.

KINSELLA, J. E. Functional properties of proteins in foods: a survey. **Critical reviews in food science and nutrition**, Boca Raton, v.7, n.3, p.219–280, 1976.

KOCATAS, B. M.; CORNELL, D. Holdup and residual saturation of hexane in gravity-drained soybean flake beds. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.46, p. 1219-1224, 1954.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, n.8, p.825-830, 2002.

LAGO R. C. A.; SZPIZ, R. R.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A.; HARTMAN, L. Extraction and transesterification of vegetable-oils with ethanol. **Oleagineux**, v.40, n.3, p.147-154, 1985.

LATIF, S.; ANWAR, F. Aqueous enzymatic sesame oil and protein extraction. **Food Chemistry**, v.125, p.679-684, 2011.

LEE, S. W.; JEUNG, M. K.; PARK, M. H.; LEE, S. Y.; LEE, J. H. Effects of roasting conditions of sesame seeds on the oxidative stability of pressed oil during thermal oxidation. **Food Chemistry**, v.118, p.681–685, 2010.

LEE, W. J.; SU, N. W.; LEE, M. H.; LIN, J. T. Assessment of authenticity of sesame oil by modified Villavecchia Test and HPLC-ELSD analysis of triacylglycerol profile. **Food Research International**, v.53, p.195–202, 2013.

LI, P.; GASMALLA, M. A. A.; ZHANG, W.; LIU, J.; BING, R.; YANG, R. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing. **Journal of Food Engineering**, v.173, p.15–24, 2016.

LILITCHAN, S.; TANGPRAWAT, C.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, S.; CHOKMOH, S.; KRISNANGKURA, K. Partial method extraction for the rapid analysis of total lipids and γ - orizanol contents in rice bran. **Food Chemistry**, v. 106, p.752-759, 2008.

MAGNE, F. C.; SKAU, E. L. Phase equilibrium data pertaining to the extraction of cottonseed oil with ethanol and 2-propanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.30, p.288-291, 1953.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v.112, p.273-289, 1995.

McCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.47, p.611–649, 2007.

McCLEMENTS, D. J. Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.17, p.235–245, 2012.

MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E.; REGENSTEINS, J. M.; VAN BUREN, J. M.; KILARA, A.; LEWIS, B. A.; MANGINO, M. E. A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, n.6, p.1715-1718, 1985.

NAGENDRA PRASAD, M. N.; SANJAY, K. R.; SHRAVYA KHATOKAR, M.; VISMAYA, M. N.; NANJUNDA SWAMY, S. Health Benefits of Rice Bran - A Review. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, v.3, 2011.

NASCIMENTO, E. M. G. C.; CARVALHO, C. W. P.; TAKEITI, C. Y.; FREITAS, D. D. G. C.; ASCHERI, J. L. R. Use of sesame oil cake (*Sesamum indicum* L.) on corn expanded extrudates. **Food Research International**, v.45, p.434–443, 2012.

NAVARRO, S. L. B.; CAPELLINI, M. C.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Corn germ-bran oils extracted with alcoholic solvents: Extraction yield, oil composition and evaluation of protein solubility of defatted meal. **Food and Bioproducts Processing**, v.100, p.185–194, 2016.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; SILVESTRE, F.; DURRIEU, V. Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.469–479, 2013.

NI, S.; ZHAO, W.; ZHANG, Y.; GASMALLA, M. A. A.; YANG, R. Efficient and eco-friendly extraction of corn germ oil using aqueous ethanol solution assisted by steam explosion. **Journal of Food Science and Technology**, v.53, p.1–9, 2016.

OETTERER, M.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F.(Ed.) **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Manole, 2005. 1ª ed.

OLIVEIRA, R.; OLIVEIRA, V.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, v.90, p.22-31, 2012a.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v.110, p.418–427, 2012b.

ONSAARD, E.; POMSAMUD, P.; AUDTUM, P. Functional properties of sesame protein concentrates from sesame meal. **Asian Journal of Food and Agro-Industry**, v.3, p.420-431, 2010.

ONSAARD, E. Sesame proteins. **International Food Research Journal**, v.19, p.1287-1295, 2012.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.2., Cap. 10, p.465-489.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. **LWT- Food Science and Technology**, v.38, p.77–80, 2005.

- PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation Time and Temperature Effects on Solubility, Tensile Properties, and Oxygen. **Journal of Food Science**, v.66, p.705–10, 2001.
- PREECE, K. E.; DROST, E.; HOOSHYAR, N.; KRIJGSMAN, A.; COX, P. W.; ZUIDAM, N. J. Confocal imaging to reveal the microstructure of soybean processing materials. **Journal of Food Engineering**, v.147, p.8–13, 2015.
- PROCTOR, A.; BOWEN, D. J. Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.6, p.811-813, 1996.
- RANGEL, A.; DOMONT, G. B.; PEDROSA, C.; FERRIERA, S. T. Functional properties of purified vicilins from cowpea (*Vigna unguiculata*) and Pea (*Pisum sativum*) and cowpea protein isolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.5792–5797, 2003.
- RANGKADILOK, N.; PHOLPHANA, N.; MAHIDOL, C.; WONGYAI, W.; SAENGSOOKSREE, K.; NOOKABKAEW, S.; SATAYAVIVAD, J. Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. **Food Chemistry**, v.122, p.724-730, 2010.
- RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.32, p.420-423, 1955.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.33, p.82-84, 1956a.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapessed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.33, p.389-391, 1956b.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic Extraction of Vegetable Oils. Part IV. Solubilities of Vegetable Oils in Aqueous 2-Propanol I. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.34, p.401-404, 1957.
- RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.35, p.277-281, 1958.
- REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ensaios de Extração de Óleo de Girassol (*Helianthus annus* L.) com Álcool Etílico**. 1985. 133 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luís de Queiróz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.
- REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração de Óleo de Girassol com Etanol: Cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável**. 1991. 145 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 1991.
- REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; ASSIS, R. P.; LIMA, U. A. Functional Properties of Sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Caracas, v.44, p. 29-32, 1994.
- REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.43, p.1784–1790, 2011.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems with Dibutyl Ketone, Dimethyl Sulfoxide, n-Hexane, and 1-Hexene. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.7, p.220–225, 1968.

RESHMA, M.V.; BALACHANDRAN, C.; ARUMUGHAN, C.; SUNDERASAN, A.; SUKUMARAN, D.; THOMAS, S.; SARITHA, S.S. Extraction, separation and characterisation of sesame oil lignin for nutraceutical applications. **Food Chemistry**, v.120, p.1041-1046, 2010.

RIBEIRO, B. D.; NASCIMENTO, R. F.; BARRETO, D. W.; COELHO, M. A. Z.; FREITAS, S. P. An ethanol-based process to simultaneously extract and fractionate carotenoids from mauritia flexuosa pulp. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.32, n.3, p.657-663, 2010.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oléagineux**, v. 47, n.1, p. 29, 1992.

RIVAS, R. N.; DENCH, J. E.; CAYGILL, J. C. Nitrogen extractability os sesame (*Sesamum indicum* L.) seed and preparation of two protein isolates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.32, p.565-571, 1981.

RIZKI, H.; KZAIBER, F.; ELHARFI, M.; NABLOUSI, A.; HANINE, H. Chemical Composition And Morphological Markers Of 35 Cultivars Of Sesame (*Sesamum Indicum* L.) From Different Areas In Morocco. **International Journal Of Technology Enhancements And Emerging Engineering Research**, v.3, p.50–55, 2015.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.48, p.367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSOA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. **Fluid Phase Equilibria**, v.216, p.271–283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, E. C. C. D.; SOUZA, A. F.; PESSOA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n.2, p.193-203, 2005.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.51, p.15-21, 2006a.

RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid–liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, v.73, p.370–378, 2006b.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol +water, at 323.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v.261, p.122–128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53, p.1698–1704, 2008.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.45, p.2407–2414, 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.813–820, 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Noções sobre experimentos fatoriais In: **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 2 ed., Cap. 3, p. 95-123.

RUSSIN, T. A.; BOYE, J. I.; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S. H. Alternative techniques for defatting soy: A practical review. **Food and Bioprocess Technology**, v.4, p.200–223, 2011.

SAKAMOTO, H.; KUMAZAWA, Y.; MOTOKI, M. Strength of protein gels prepared with microbial transglutaminase as related to reaction conditions. **Journal of Food Science**, v.59, p.866–871, 1994.

SANAIOTTI, G.; COIMBRA, J. S. R.; GOMES, J. C.; MINIM, L. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7, and 298.2) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53, p.1492–1497, 2008.

SANAIOTTI, G.; SILVA, C. A. S.; PARREIRA, A. G.; TÓTOLA, M. R.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.55, p.5237–5245, 2010.

SARKIS, J. R.; MICHEL, I.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Optimization of phenolics extraction from sesame seed cake. **Separation and Purification Technology**, v.122, p.506–514, 2014.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SAWADA, M. M.; VENÂNCIO, L. L.; TODA, T. A.; RODRIGUES, C. E. C. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v.62, p.662–670, 2014.

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Comparative extraction of cottonseed oil by n-hexane and etanol. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.6, p.84–89, 2011.

SCHARLACK, N. K. **Estudo do efeito do tipo e grau de hidratação de solventes alcoólicos na extração simultânea de óleo e de ácidos clorogênicos de torta de sementes de girassol**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

SCHARLACK, N. K.; ARACAVAL, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2017. *Artigo aceito para publicação*.

SCHWARTZ, H.; OLLILAINEN, V.; PIIRONEN, V.; LAMPI, A. M. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, p.152–161, 2008.

SCHWERTNER, H. A.; RIOS, D. C. Analysis of Sesamin, Asarinin, and Sesamolin by HPLC with Photodiode and Fluorescent Detection and by GC/MS: Application to Sesame Oil and Serum Samples. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.89, p.1943–1950, 2012.

SESSA, D. J.; NELSEN, T. C.; SNYDER, J. M. Effect of salts on soy storage proteins defatted with supercritical CO₂ and alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p.911–916, 1998.

SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food and Bioprocess Technology**, v.3, p.121–127, 2010.

SILVA, A. E.; LANZA, M.; BATISTA, E. A. C., RODRIGUES, A. M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; SILVA, L. H. M. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Palm Oil Fractions + Fatty Acids + Ethanol + Water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 1892–1898, 2011.

SILVA, M. T. C.; TURATTI, J. M. Extração de óleo de soja com etanol. **Coletânea Ital**, Campinas, v.21, n.1, p.73-89, 1991.

SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Ethanol extraction of sunflower oil in a pulsing extractor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, n.6, p.753-754, 1998.

SINGHARAJ, S.; ONSAARD, E. Production and characteristic of sesame proteins. **Journal of Food Science and Agricultural Technology**, v.1, p.188–192, 2015.

SOGI, D. S.; GARG, S. K.; BAWA, A. S. Functional properties of seed meals and protein concentrates from tomato processing waste. **Journal of Food Science**, v.67, p.2997–3001, 2002.

SOYSTATS. Disponível em: <<http://www.soystats.com>> Acesso em: 19 junho 2017.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S.G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Phase Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41–52, 1997.

SUJA, K. P.; JOHN, T. A.; SELVAM, N. T.; JAYALEKSHMY, A.; ARMUGHAM, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, v.84, p.393–400, 2004.

SUNIL, L.; APPAIAH, P.; PRASANTH KUMAR, P. K.; GOPALA KRISHNA, A. G. Preparation of food supplements from oilseed cakes. **Journal of Food Science and Technology**, v.52, p.2998–3005, 2015.

TAI, S. S. K.; LEE, T. T. T.; TSAI, C. C. Y.; YIU, T. J.; TZEN, J. T. C. Expression pattern and deposition of three storage proteins, 11S globulin, 2S albumin and 7S globulin in maturing sesame seeds. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.39, p.981-992, 2001.

TAKEUCHI, T. M.; PEREIRA, C. G.; BRAGA, M. E. M.; MARÓSTICA, M. R.; LEAL, P. F.; MEIRELES, M. A. A. (Ed.). **Low-Pressure Solvent Extraction (Solid-Liquid Extraction, Microwave Assisted, and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants. In: Extracting Bioactive Compounds for Food Products – Theory and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009. 1st ed., Cap. 4, p.137-218.

TANG, S.; HETTIARACHCHY, N. S.; HORAX, R.; ESWARANANDAM, S. Physicochemical Properties and Functionality of Rice Bran Protein Hydrolyzate Prepared from Heat-stabilized Defatted Rice Bran with the Aid of Enzymes. **Journal of Food Science**, v.68, p.152-157, 2003.

TERIGAR, B. G.; BALASUBRAMANIAN, S.; SABLIOV, C. M.; LIMA, M.; BOLDOR D. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, v.104, p. 208-217, 2011.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.114, p.1427–1438, 2012.

TODA, T. A. **Minimização de resíduos do processamento do café solúvel através do reaproveitamento da borra para extração de óleo utilizando solvente renovável**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v.98, p.1–10, 2016.

TOMOTAKE, H.; SHIMAOKA, I.; KAYASHITA, J.; NAKAJOH, M.; KATO, N. Physicochemical and functional properties of buckwheat protein product. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.2125–2129, 2002.

USDA. **World Agricultural Production**. Circular Series, June 2017. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf>>. Acesso em: 11 julho 2017.

VOJDANI, F. Solubility. In: HALL, G. M. (Ed.) **Methods of testing protein functionality**. London: Chapman & Hall, 1996. p.11 - 61.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C. C. (Ed.) **Handbook of functional lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2006.

WALTON, D. A.; WALLACE, H. M. Ultrastructure of Macadamia (*Proteaceae*) embryos: Implications for their breakage properties. **Annals of Botany**, v.96, p.981–988, 2005.

WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.

WAN, Y.; LI, H.; FU, G.; CHEN, X.; CHEN, F.; XIE, M. The relationship of antioxidant components and antioxidant activity of sesame seed oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.95, p.2571–2578, 2015.

WANG, C.; LI, D.; XU, F.; HAO, T.; ZHANG, M. Comparison of Two Methods for the Extraction of Fractionated Rice Bran Protein. **Journal of Chemistry**, v.2014, p.1–10, 2014.

WANG, J. C.; KINSELLA, J. E. Functional properties of novel proteins: alfalfa leaf protein. **Journal of Food Science**, v.41, p.286–289, 1976.

WANG, M.; HETTIARACHCHY, N. S.; QI, M.; BURKS, W.; SIEBENMORGEN, T. Preparation and functional properties of rice bran protein isolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.411-416, 1999.

WILLIAMS, M. A. Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.5, Cap. 3, p.99-189.

WLSNIAK, J.; HILLET, J., KATZ O. Holdup and Extraction Characteristics of Jojoba Meal. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.64, p.1352-1354, 1987.

WOHLFARTH, C. Permittivity (dielectric constant) of liquids, in: Haynes, W.M. (Ed.), **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, 2014. p. 187–191.

XIA, N.; WANG, J.; YANG, X.; YIN, S.; QI, J.; HU, L.; ZHOU, X. Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment. **Journal of Food Engineering**, v.110, p. 95–101, 2012.

YADAV, R. B.; YADAV, B. S.; CHAUDHARY, D. Extraction, characterization and utilization of rice bran protein concentrate for biscuit making. **British Food Journal**, v.113, p.1173-1182, 2011.

YAMADA, Y.; OBAYASHI, M.; ISHIKAWA, T.; KISO, Y.; ONO, Y.; YAMASHITA, K. Dietary tocotrienol reduces UVB-induced skin damage and sesamin enhances tocotrienol effects in hairless mice. **Journal of Nutritional Science and Vitaminology**, v.54, p.117–123, 2008.

YASUMATSU, K.; SAWADA, K.; MORITAKA, S.; MISAKI, M.; TODA, J.; WADA, T.; ISHII, K. Whipping and Emulsifying Properties of Soybean Products. **Agricultural and Biological Chemistry**, v.36, p.719-727, 1972.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P.- Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, p.148-154. – 1ª Edição Digital.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, v.9, n.2, p.147-160, 2002a.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: crude oil composition. **Journal of Food Lipids**, v.9, n.2, p.161-173, 2002b.

ZHANG, H. J.; ZHANG, H.; WANG, L.; GUO, X. N. Preparation and functional properties of rice bran proteins from heat-stabilized defatted rice bran. **Food Research International**, v.47, p.359-363, 2012.

ZHAO, J.; LIU, D.; CHEN, F.; LIU G. Functional Properties of Sesame Seed Protein Prepared by Two Different Methods. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v.34, p.1101-1106, 2012.

APÊNDICE A

A curva de calibração apresentada na Figura A.1 relaciona a área do pico obtido com a concentração de sesamina presente em cada solução preparada. Pode-se verificar, a partir desta curva, que o coeficiente de determinação apresenta valor satisfatório (R^2 próximo a 1) e, desta maneira, a curva de calibração determinada pode ser utilizada para quantificação de sesamina nas amostras de óleo bruto de torta de sementes de gergelim.

Figura A.1. Curva de calibração da concentração do padrão de sesamina versus a área do pico obtido ($R^2 = 0,9962$).

Fonte: Própria autoria.

A equação da reta obtida para a curva de calibração de sesamina supramencionada está apresentada na Equação A.1.

$$\text{Área} = 7000000 \times \text{Concentração de sesamina} \quad (\text{A.1})$$

Após a construção da curva de calibração foram realizados testes para escolha do solvente, da quantidade deste e do número de estágios de contato mais eficientes na extração de sesamina do óleo bruto de sementes de gergelim, obtido por prensagem mecânica, e do óleo bruto de torta de sementes de gergelim. Foram realizados testes utilizando-se óleo bruto de sementes de gergelim, os álcoois metanol e etanol contendo $(5,2 \pm 0,2)$ % de água, em massa, como solventes, nas quantidades de 5 ou 10 mL e com dois ou três estágios de extração. Na Tabela A.1 são apresentados os resultados destes testes preliminares e a análise estatística realizada por meio do Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela A.1. Testes preliminares para determinação da capacidade de extração de sesamina do óleo bruto de sementes de gergelim.

Solvente	Quantidade (mL)	Estágios de extração	Sesamina (g/kg óleo bruto)
Metanol	5	2	$0,31 \pm 0,01^B$
		3	$0,359 \pm 0,005^{AB}$
	10	2	$0,39 \pm 0,06^A$
		3	$0,371 \pm 0,001^A$
Etanol contendo $(5,2 \pm 0,2)$ % de água, em massa	5	2	$0,31 \pm 0,02^B$
		3	$0,35 \pm 0,01^{AB}$
	10	2	$0,35 \pm 0,01^{AB}$
		3	$0,35 \pm 0,04^{AB}$

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Uma vez que não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as condições de extração da sesamina contida no óleo bruto de sementes de gergelim testadas, optou-se por utilizar etanol contendo $(5,2 \pm 0,2)$ % de água, em massa, como solvente, em função deste apresentar maior facilidade de manipulação, por não ser tão volátil como o metanol, sendo também preferível devido às considerações de segurança à saúde e operação (SARKIS et al., 2014), em quantidade igual a 5 mL e dois estágios de extração, de modo a otimizar o tempo de processo e a utilização dos reagentes. Chang et al. (2002) também não encontraram

diferenças entre o rendimento de extração destes compostos da testa de sementes de gergelim quando etanol, metanol ou acetona foram utilizados.

APÊNDICE B

Termogramas das fases refinado oriundas da extração alcoólica sequencial de óleo de torta de sementes de gergelim nas condições: Et0, a 60 (a), 80 (b) e 90 °C (c); Et6, a 60 (d), 80 (e) e 90 °C (f); IPA0, a 60 (g), 80 (h) e 90 °C (i); IPA12, a 60 (j), 80 (k) e 90 °C (l).

(c)

(d)

(e)

(f)

(k)

(l)

APÊNDICE C

Teores de óleo na fase alcoólica (FA) e teores de solvente na fase oleosa (FO) em função da temperatura do processo de extração com IPA0 na proporção mássica óleo:solvente de 1:5 (a) e com IPA12 na proporção mássica óleo:solvente de 1:3 (b), para temperaturas reduzidas a 10, 15 e 25 °C.

Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE D

Planejamento experimental contendo os valores codificados e reais das variáveis estudadas: potência do ultrassom (W) e temperatura (°C) para 11 ensaios, 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis reais		ISN (%)						
	Potência	Temperatura	Potência	Temperatura							
	(X1)	(X2)	(W)	(°C)	1	2	3	4	5	6	7
1	-1	-1	143,62	29,36	8,46	12,31	23,91	14,66	16,58		
2	+1	-1	356,38	29,36	9,03	16,53	21,96	7,78	8,29		
3	-1	+1	143,62	50,64	9,17	20,59	32,27	13,38	11,38		
4	+1	+1	356,38	50,64	9,70	20,90	29,82	11,36	14,76		
5	0	0	250	40	14,20	27,98		27,95	8,05		
6	0	0	250	40	13,76	27,25		27,24			
7	0	0	250	40	18,63	24,28		27,92			
8	-1,41	0	100	40	12,47	22,14	23,08	34,18	30,66	18,47	
9	+1,41	0	400	40	12,74	26,01	25,12	19,92	16,23		
10	0	-1,41	250	25	12,35	11,54	23,11	21,17	19,00	21,56	13,92
11	0	+1,41	250	55	7,92	22,15	26,35	29,17	22,27	21,21	

Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE E

Termogramas para massa expandida de farelo de arroz (a) e fases refinado oriundas da extração alcoólica sequencial nas condições: Et0, a 60 °C (b); Et0, a 80 °C (c); IPA0, a 60 °C (d); IPA0, a 80 °C (e).

(a)

(b)

APÊNDICE F

Experimentos para determinação da capacidade de formação de espuma para farelo de arroz em *pellets* (a), massa expandida de farelo de arroz (b), fases refinado oriundas das extrações com EtO, a 60 °C (c) e 80 °C (d), e IPA0, a 60 (e) e 80 °C (f).

Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE G

Experimentos para determinação da atividade emulsificante da massa expandida de farelo de arroz (a) e das fases refinado (b).

(a)

(b)

Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE H

Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão.