**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

SANDRA LORENA BLANDÓN NAVARRO

**Extração alcoólica de óleos de gérmen de milho e de torta de
macadâmia e aproveitamento do material desengordurado na
produção de concentrado proteico**

Pirassununga

2016

SANDRA LORENA BLANDÓN NAVARRO

Extração alcoólica de óleos de gérmen de milho e de torta de macadâmia e aproveitamento do material desengordurado na produção de concentrado proteico

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo

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

B642e Blandón Navarro, Sandra Lorena
Extração alcoólica de óleos de gérmen de milho e de
torta de macadâmia e aproveitamento do material
desengordurado na produção de concentrado proteico /
Sandra Lorena Blandón Navarro ; orientadora
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues. --
Pirassununga, 2016.
195 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. Índice de
solubilidade de nitrogênio. 4. Macadamia
Integrifolia. 5. Extração sólido-líquido. I.
Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, orient.
II. Título.

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – o
autor”

Dedicatória

A minha mãe, que é minha amiga, minha companheira de luta, meu refúgio e a maior torcedora para tudo dar certo. Ela, que mesmo na distância me acompanhou durante estes anos de doutorado, através de suas orações e intermináveis conversas. Mãe, minha gratidão e amor por sempre.

Aos meus irmãos, Denis, Albert, Norma e Sara, pelo carinho e apoio neste projeto de vida. Nos encontros e nas despedidas, suas palavras de ânimo e o amor que nos une têm sido meu motor e minha inspiração para esta conquista. Caros irmãos, este doutorado é dedicado a vocês e a minha mãe, com muito carinho.

Agradecimentos

A Deus, pelos milagres e lições de cada dia.

A minha orientadora, Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pelos anos de amizade, trabalho e parceria. Sem seu tempo, dedicação e amor esta conquista não seria possível.

Ao pessoal do Laboratório de Engenharia de Separações pela colaboração no desenvolvimento das diferentes etapas deste projeto de pesquisa. Muito obrigada Keila Kazue Aracava e muito obrigada à equipe do LES, foi um prazer trabalhar ao lado de vocês e compartilhar a amizade e parceria durante estes anos.

As professoras Dra. Cintia Bernardo Gonçalves e Dra. Maria Teresa de Alvarenga Freire por compartilhar seus conhecimentos e experiências durante minha participação no PAE e como aluna do programa de pós-graduação.

Aos professores membros da banca avaliadora, pelas correções e sugestões que enriqueceram o conteúdo da tese.

A FAPESP (14/09446-4, 09/17855-3) e CNPq (442659/2014-8, 308024/2013-3) pelo apoio financeiro na realização da pesquisa.

Ao Programa de Alianças para a Educação e a Capacitação (PAEC OEA/GCUB) pela concessão da bolsa e à Universidade Nacional de Engenharia (UNI-Nicarágua) pela licença para a realização dos meus estudos de doutorado.

A Caramuru S.A. (Itumbira, Goiás) e Queen Nut S.A. (Dois Corregos, São Paulo) pela doação das matérias-primas e dos óleos empregados no presente estudo.

Aos professores Dra. Carmem Sílvia Fávaro Trindade, Dra. Rosemary Aparecida de Carvalho, Dra. Samantha Cristina de Pinho, Dr. Paulo José do Amaral Sobral, Dra. Maria Teresa de Alvarenga Freire e Dra. Cynthia Ditchfield e aos técnicos dos laboratórios de pesquisa do Departamento de Engenharia de Alimentos, Carla Mônaco Lourenço, Fabio Augusto Gallo, Camila Velludo Molina, Marcelo Thomazini, Guilherme de Sousa Silva, Rodrigo Vinicius Lourenço e Ana Mônica Quinta Barbosa pelo apoio na realização das análises laboratoriais.

Ao Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (Extrae) do DEA/FEA/UNICAMP pelas análises de UPLC (agradecimentos a doutoranda Marina Ansolin e professores responsáveis Prof. Dr. Antonio J. A. Meirelles e Prof. Dr. Eduardo A. C. Batista).

A Seção de Cooperação Internacional da FZEA pela assessoria e apoio durante minha permanência no Brasil.

Aos meus amigos e amigas brasileiros, Edmara, Ana, Fabio, Eliani, Denize, Edson, Eliana e Juliana pelo carinho e amizade nestes anos. Muito obrigada por abrirem as portas dos seus corações e me fazerem parte da sua família. Agradeço por ter compartilhado e vivido tantas coisas ao lado de vocês. Vocês ganharam um lugar especial no meu coração.

Resumo

Navarro, S.L.B **Extração alcoólica de óleos de gérmen de milho e de torta de macadâmia e aproveitamento do material desengordurado na produção de concentrado proteico. 2016, 195 p.** Tese de doutorado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

No presente estudo objetivou-se avaliar o desempenho do etanol e isopropanol, absoluto e azeotrópico, na extração de óleo de macadâmia e milho. Nesse sentido, foram realizados experimentos de extração em batelada para determinar os efeitos do tipo de solvente e temperatura sobre o índice de retenção, rendimento de extração, qualidade do óleo e fração proteica. Assim, torta parcialmente desengordurada de macadâmia sem pré-tratamento prévio à etapa de extração (teor de lipídios $57,4 \pm 0,7$ % em base seca) foi submetida a extração, nas temperaturas de 60, 75 e 90 °C, enquanto as extrações de óleo do gérmen de milho em *pellets* (teor de lipídios $12,61 \pm 0,05$ % em base seca) foram realizadas a 50, 60, 70 e 80 °C. Os experimentos de extração em correntes cruzadas foram realizados a 70 e 75 °C para o gérmen de milho e a macadâmia, respectivamente. Os resultados mostraram que o rendimento de extração de óleo de macadâmia e milho é influenciado pelo tipo solvente, temperatura e pré-tratamento do material, sendo que com isopropanol absoluto, a 90 °C, foi possível extrair 66 % do óleo de macadâmia e a 80 °C, 87 % do óleo de milho. O índice de retenção de solução aderida as fibras (IR) foi impactado pelo tipo de solvente e características da matéria-prima, obtendo-se valores de IR maiores nas fases refinado de macadâmia. A composição em ácidos graxos dos óleos de gérmen de milho extraídos com os solventes alcoólicos foi típica do óleo de milho, com predominância dos ácidos graxos oleico (34 %) e linoleico (48 %). As fases refinado dos dois materiais apresentaram teor de proteínas maior que as matérias-primas iniciais, no entanto as condições do processo de extração impactaram negativamente no índice de solubilidade de nitrogênio, tornando inviável a produção de concentrado proteico de gérmen de milho. Para o óleo de milho a extração de tocoferóis e tocotrienóis foi maior com etanol, enquanto que com isopropanol conseguiu-se uma maior extração de carotenoides, o que pode ser decorrente da polaridade destes compostos bioativos. Os óleos de macadâmia extraídos com os solventes alcoólicos apresentaram maior estabilidade oxidativa (mais de 37 horas) quando comparados ao óleo bruto obtido por prensagem industrial (11,7 horas), sendo possível inferir que o uso dos solventes alcoólicos possibilita a extração de compostos que contribuem para o aumento da estabilidade do óleo. Nos experimentos em correntes cruzadas foi observado que para desengordurar a macadâmia com etanol e isopropanol absoluto são necessários mais de quatro estágios de contato, enquanto para o gérmen de milho dois estágios são suficientes. Em relação aos concentrados proteicos de macadâmia, o rendimento foi maior com os refinados oriundos das extrações com isopropanol absoluto (13 %). Estes concentrados apresentaram boa capacidade de retenção de água e óleo (aproximadamente 2 g/g de concentrado) e estabilidade e atividade de emulsão na faixa de 56 a 59 %, desta forma pode-se sugerir que estes produtos apresentam potencial para seu aproveitamento na indústria de alimentos. A partir dos resultados pode-se inferir que a utilização dos solventes alcoólicos na extração de óleo de milho e macadâmia é tecnicamente viável, no entanto o desempenho dos solventes alcoólicos é influenciado pelas características da matéria-prima e pelo pré-tratamento do material sólido prévio à etapa de extração, obtendo-se maiores rendimentos de extração de óleo com o gérmen de milho em *pellets*. Também é possível inferir que os solventes em grau absoluto impactam menos na solubilidade das proteínas,

permitindo a produção de concentrados proteicos de macadâmia com propriedades funcionais adequadas para seu uso na indústria de alimentos.

Palavras chave: etanol; isopropanol; extração sólido-líquido; *Macadamia Integrifolia*; índice de solubilidade de nitrogênio; óleo; proteínas.

Abstract

Navarro, S.L.B **Alcoholic extraction of oils from corn germ and macadamia meal and use of the defatted material in the production of protein concentrate. 2016, 195 p.** Ph. D. Thesis - Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of Sao Paulo, Pirassununga, 2016.

The objective of this study was to evaluate the performance of ethanol and isopropanol, absolute and azeotropic, in the extraction of macadamia and corn oil. Accordingly, extraction experiments were performed in batch to determine the effect of solvent type and temperature on retention index, extraction yield, quality indices of oil and protein fraction. Thus, partially defatted macadamia meal without pre-treatment prior to the extraction step (lipid content 57.4 ± 0.7 % on dry basis) was submitted to extraction at temperatures of 60, 75 and 90 °C, while oil extractions of corn germ in pellets (lipid content 12.61 ± 0.05 % on dry basis) were performed at 50, 60, 70 and 80 °C. The crosscurrent extraction experiments were performed at 70 and 75 °C for corn germ and macadamia, respectively. The results showed that the oil extraction yield of macadamia and corn is influenced by the solvent type, temperature and pre-treatment of the material, being that with absolute isopropanol at 90 °C, it was possible to extract 66 % of the macadamia oil and 87 % of the corn oil at 80 °C. The retention index of the solution adhered to the fibers (RI) was affected by the type of solvent and characteristics of the raw material, obtaining higher values of RI in the raffinate phases of macadamia. The fatty acid composition of corn germ oils extracted with alcoholic solvents was typical of corn oil, with predominance of oleic acid (34 %) and linoleic acid (48 %). The raffinate phases of the two materials showed higher protein content than the initial raw materials, however the conditions of the oil extraction process had a negative impact on the nitrogen solubility index, turning the production of protein concentrate from corn germ infeasible. For corn oil the extraction of tocopherols and tocotrienols was higher with ethanol, whereas with isopropanol a greater extraction of carotenoids was obtained, which can be due to the polarity of these bioactive compounds. Macadamia oils extracted with the alcoholic solvents showed higher oxidative stability (more than 37 hours) when compared to crude oil obtained by industrial cold pressing (11.7 hours). It is possible to infer that the use of alcoholic solvents enables to extract compounds that contribute to the increase of oil stability. In the crosscurrent extraction experiments it was observed that to produce defatted macadamia with absolute ethanol and isopropanol more than four stages of contact are required, whereas for the corn germ two stages are sufficient. Regarding protein concentrates of macadamia, the yield was higher with raffinate phases coming from the extractions with absolute isopropanol (13 %). These concentrates showed good water and oil retention capacity (approximately 2 g/g of concentrate) and emulsion stability and activity in the range of 56 to 59 %, therefore it can be suggested that these products have potential for their use in the food industry. From the results it can be inferred that the use of the alcoholic solvents in the extraction of corn and macadamia oil is technically feasible, however the performance of the alcoholic solvents is influenced by the characteristics of the raw material and by pre-treatment of the solid material prior to the extraction step, obtaining the highest oil extraction yields with the corn germ in pellets. Also, it is possible to infer that the solvents in absolute degree impact less on the solubility of the proteins, enabling the production of macadamia protein concentrates with functional properties suitable for use in the food industry.

Keywords: ethanol; isopropanol; solid-liquid extraction; *Macadamia Integrifolia*; nitrogen solubility index; oil; protein.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição total de aminoácidos da noz de macadâmia por 100 gramas de proteína.	26
Tabela 3.2 - Composição da torta de macadâmia (% em base úmida).	29
Tabela 3.3 - Faixas de composição das frações do grão de milho.	32
Tabela 3.4 - Fração das proteínas do grão inteiro, endosperma e gérmen de milho (% do nitrogênio total no interior de cada parte).	33
Tabela 3.5 - Composição média dos aminoácidos das proteínas presentes nas farinhas de gérmen de milho amarelo e branco (% em base seca).	35
Tabela 3.6 - Composição média dos óleos de milho bruto e refinado.	38
Tabela 3.7 - Comparação entre o gérmen de milho e a torta parcialmente desengordurada de macadâmia	42
Tabela 3.8 - Estudos de produção de concentrados e isolados proteicos de milho e macadâmia reportados na literatura	55
Tabela 4.1 - Tratamentos e variáveis dos experimentos.	68
Tabela 5.1 - Composição química do gérmen de milho em <i>pellets</i> .	85
Tabela 5.2 - Desvios obtidos para os experimentos de extração de óleo de gérmen de milho em um estágio.	87
Tabela 5.3 - Valores de constante dielétrica (Di) dos solventes empregados nas extrações de óleo de gérmen de milho nas diferentes condições experimentais.	88
Tabela 5.4 - Teor de água na fase extrato (% em massa) para diferentes condições de extração	91
Tabela 5.5 - Índice de retenção (kg solução aderida/ kg sólidos inertes) da fase refinado de gérmen de milho para diferentes condições de extração.	94
Tabela 5.6 - Rendimento médio de óleo (g óleo/ 100 g de gérmen de milho) para diferentes condições de extração.	97
Tabela 5.7 - Rendimento médio de extração de carboidratos (%) para diferentes condições de extração.	99
Tabela 5.8 - Teor de proteínas na fase refinado (%) para diferentes condições de extração.	101
Tabela 5.9 - Composição em ácidos graxos e propriedades químicas dos óleos de gérmen de milho, obtidos por extração em correntes cruzadas, a 70 °C.	109
Tabela 5.10 - Tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides em óleos de gérmen de milho obtidos por extração em correntes cruzadas, a 70 °C.	111
Tabela 5.11 - Composição química da torta macadâmia parcialmente desengordurada.	117

Tabela 5.12 - Desvios obtidos para os experimentos de extração de óleo de macadâmia em um estágio de contato.	118
Tabela 5.13 - Valores de constante dielétrica (Di) dos solventes alcoólicos empregados na extração de óleo de macadâmia.	119
Tabela 5.14 - Índice de retenção (kg de solução/kg de sólidos inertes) das fases refinado de torta parcialmente desengordurada de macadâmia para diferentes condições de extração.	122
Tabela 5.15 - Rendimento médio de extração de óleo de macadâmia (%) para diferentes condições de extração.	124
Tabela 5.16 - Teor de óleo na matéria prima e nos refinados de macadâmia (% , em base seca).	126
Tabela 5.17- Teor de proteínas na matéria-prima e nos refinados de macadâmia (% , em base seca).	128
Tabela 5.18 - Composição em ácidos graxos e propriedades químicas dos óleos de macadâmia extraídos com solventes alcoólicos, a 75 °C, e do óleo bruto extraído por prensagem industrial.	130
Tabela 5.19 - Tempos de indução em horas para os óleos de macadâmia.*	132
Tabela 5.20 - Capacidade de retenção de óleo da matéria-prima e dos refinados de macadâmia (g de óleo/g de material).	135
Tabela 5.21 - Capacidade de retenção de água da matéria-prima e dos refinados de macadâmia (g de água/g de material).	136
Tabela 5.22 - Avaliação da cor instrumental da matéria-prima e dos refinados de macadâmia obtidos nas diferentes condições.	137
Tabela 5.23 - Valores de densidade aparente da matéria prima e dos refinados R1 de macadâmia (g/cm ³).	138
Tabela 5.24 - Teor de lipídios nas fases refinado de macadâmia obtidas nos quatro estágios de extração sequencial.	143
Tabela 5.25 - Propriedades funcionais da matéria-prima e dos refinados de macadâmia obtidos do quarto estágio do processo de extração em correntes cruzadas, a 75 °C.	146
Tabela 5.26 - Temperatura de desnaturação e entalpias da fase refinado de macadâmia obtida na extração com hexano e das fases refinado obtidas no quarto estágio de extração em correntes cruzadas, a 75 °C.	149
Tabela 5.27 - Rendimento de extração de óleo e carboidratos (%) da macadâmia pelo método de imersão com uma razão g de sólido: g de solvente de 1:20, a 75 °C.	151
Tabela 5.28 - Teor de lipídios e proteínas dos refinados de macadâmia (% em base seca) obtidos das extrações por imersão com uma razão g de sólido: g de solvente de 1:20, a 75 °C.	152

Tabela 5.29 - Índice de solubilidade de nitrogênio da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia (%).	154
Tabela 5.30 - Densidade aparente da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.	156
Tabela 5.31 - Avaliação da cor instrumental dos refinados de macadâmia obtidos após 4 estágios de contato e de seus respectivos concentrados proteicos.	159
Tabela 5.32 - Capacidade de retenção de água da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.	161
Tabela 5.33 - Capacidade de retenção de óleo da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.	162
Tabela 5.34 - Estabilidade e atividade de emulsão dos concentrados proteicos de macadâmia (%).	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fruto da <i>Macadamia integrifolia</i>	24
Figura 3.2 - Estrutura do grão de milho.....	31
Figura 3.3 - Diagrama da produção de óleo de gérmen de milho.....	37
Figura 4.1 - Esquema do extrator empregado na etapa de extração sólido-líquido.....	65
Figura 4.2 - (a) Extrator de aço inoxidável. (b) Tampa do extrator. (c) Detalhe do cesto.....	65
Figura 4.3 - Extração em batelada em um estágio de contato empregando (a) Gérmen de milho em <i>pellets</i> (b) Torta parcialmente desengordurada de macadâmia	67
Figura 4.4 - Esquema da extração sólido-líquido em correntes cruzadas em dois estágios aplicado nas extrações de óleo de gérmen de milho.....	71
Figura 4.5 - Esquema da extração sólido-líquido em correntes cruzadas em quatro estágios aplicado nas extrações de óleo de macadâmia.....	72
Figura 5.1 - <i>Pellets</i> de gérmen de milho provenientes da Caramuru Alimentos S.A.....	85
Figura 5.2 - a) Teor de água na fase extrato (% em massa); b) Massa de água transferida para a fase extrato, em função da temperatura de processo: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	90
Figura 5.3 - Índice de retenção em função da temperatura de processo de extração do óleo de milho: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	92
Figura 5.4 - Rendimento da extração de óleo de gérmen de milho (g de óleo/100 g de gérmen de milho em <i>pellets</i>): (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	95

Figura 5.5 - Rendimento de extração de óleo de milho (%), em função da temperatura de processo: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	96
Figura 5.6 - Rendimento de extração de carboidratos totais (%), em função da temperatura de processo de extração de óleo de gérmen de milho: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.	98
Figura 5.7 - Teor de proteínas das fases refinado comparadas ao teor de proteínas do material inicial (gérmen de milho), em função da temperatura de processo.	100
Figura 5.8 - Rendimento acumulado de extração de óleo de gérmen de milho (g de óleo/100 g de gérmen de milho em <i>pellets</i>), em correntes cruzadas, a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.....	102
Figura 5.9 - Rendimento de extração de óleo de gérmen de milho (%), em correntes cruzadas a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.....	103
Figura 5.10 - Rendimento da extração de carboidratos totais (%) do gérmen de milho, em correntes cruzadas, a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.	104
Figura 5.11 - Teor de proteínas (% em base seca) no material inicial e nas fases refinado de cada estágio de extração, em correntes cruzadas, a 70 °C: (—) Gérmen de milho em <i>pellets</i> ; (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.	105
Figura 5.12 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) do material inicial (gérmen de milho em <i>pellets</i> , antes da extração de óleo) e das fases refinado após o segundo estágio de extração, em correntes cruzadas, a 70 °C.	107
Figura 5.13 - Estruturas químicas dos tocoferóis e tocotrienóis	112
Figura 5.14- Estruturas químicas dos carotenoides	115
Figura 5.15 - Torta parcialmente desengordurada de macadâmia proveniente da Queen Nut S.A.....	116
Figura 5.16 - a) Teor de água na fase extrato (% em massa); b) Massa de água transferida para a fase extrato, em função da temperatura do processo de extração de óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	120
Figura 5.17- Índice de retenção em função da temperatura de processo de extração do óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	121
Figura 5.18 - Rendimento de extração de óleo de torta de macadâmia (g de óleo/100 g de torta parcialmente desengordurada de macadâmia): (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.	123
Figura 5.19 - Rendimento de extração de óleo de macadâmia (%), em função da temperatura: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.	124

Figura 5.20 - Teor de proteínas (% , em base seca) da torta parcialmente desengordurada de macadâmia e dos refinados em função da temperatura.....	127
Figura 5.21 - Rendimento de extração de carboidratos totais, em função da temperatura de processo de extração de óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.....	129
Figura 5.22 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) da torta parcialmente desengordurada de macadâmia em função do pH.	139
Figura 5.23 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) dos refinados de macadâmia obtidos no primeiro estágio de contato; (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12; (—) Matéria-prima; (—) desvio padrão do ISN da matéria-prima.....	140
Figura 5.24 - Rendimento de extração de óleo de torta de macadâmia (%), em correntes cruzadas a 75 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (⊞) Segundo estágio; (⊠) Terceiro estágio; (■) Quarto estágio.....	142
Figura 5.25 – Rendimento de extração de carboidratos (%) no processo de extração de óleo de macadâmia em correntes cruzadas, a 75 °C: (□) Primeiro estágio; (■) Quarto estágio.	144
Figura 5.26 - Teor de proteínas (% , em base seca) da torta de macadâmia e dos refinados obtidos dos estágios de extração em correntes cruzadas, a 75 °C: (—) matéria-prima; (□) Primeiro estágio; (⊞) Segundo estágio; (⊠) Terceiro estágio; (■) Quarto estágio.	145
Figura 5.27 - Distribuição de tamanho das partículas da matéria-prima e das fases refinado de macadâmia obtidas no quarto estágio de extração em correntes cruzadas, a 75 °C: (⊠) Matéria-prima; (■) R4 com Et0; (□) R4 com IPA0.....	147
Figura 5.28 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) dos refinados obtidos na extração de óleo de macadâmia em correntes cruzadas, em função do tipo de solvente: (□) Primeiro estágio; (■) Quarto estágio.....	148
Figura 5.29 - Distribuição do tamanho das partículas dos concentrados proteicos de macadâmia: (--) concentrado obtido de R4 Et0; (—) concentrado obtido de R4 IPA0.	156
Figura 5.30 - Microestrutura por MEV a) R4 obtido com Et0, 1500X b) R4 obtido com Et0, 3000X c) R4 obtido com IPA0, 1500X d) R4 obtido com IPA0, 3000X e) Concentrados proteicos obtidos de R4 Et0, 500X f) Concentrados proteicos obtidos de R4 Et0, 1500X g) Concentrados proteicos obtidos R4 com IPA0, 500X h) Concentrados proteicos obtidos R4 com IPA0, 1500X.....	158
Figura 5.31- Matéria-prima, refinados e concentrados proteicos de macadâmia.....	160

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1 Matérias-primas para a produção de óleos.....	24
3.1.1 Macadâmia.....	24
3.1.1.1 Composição da noz de macadâmia	25
3.1.1.2 Processo de obtenção de óleo de macadâmia.....	27
Óleo de macadâmia.....	28
Torta de Macadâmia	29
3.1.2 Milho	31
3.1.2.1 Composição do grão de milho.....	32
3.1.2.2 Extração de óleo de milho.....	36
Óleo de milho	38
Farinha desengordurada de gérmen de milho	39
3.1.3 Comparação entre os materiais oleaginosos gérmen de milho e torta parcialmente desengordurada de macadâmia	41
3.2 Extração de óleos utilizando solventes.....	43
3.2.1 Solventes para extração	44
3.3 Extração de Proteínas	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1 Materiais	58
4.1.1 Reagentes	58
4.1.2 Equipamentos.....	59
4.1.3 Diversos	60
4.2 Caracterização das Matérias-primas.....	61
4.2.1 Análises das características físicas das matérias-primas.....	61
4.2.2 Determinação da composição em ácidos graxos dos óleos de gérmen de milho e de macadâmia	62

4.2.3 Índice de solubilidade de nitrogênio das matérias-primas	63
4.3 Extração em batelada em um estágio.....	64
4.4 Extração sólido-líquido múltiplos estágios, em configuração em correntes cruzadas .	70
4.4.1 Análises da fase extrato.....	73
4.4.2 Caracterização da fase refinado	75
4.5 Extração de óleo de macadâmia por imersão.....	77
4.6 Produção e avaliação dos concentrados proteicos de macadâmia.....	77
4.6.1 Determinação do teor de proteínas	78
4.6.2 Determinação do rendimento do processo de extração dos concentrados.....	78
4.6.3 Determinação do diâmetro médio das partículas dos concentrados proteicos	78
4.6.4 Densidade aparente dos concentrados proteicos.....	79
4.6.5 Microestrutura dos refinados e concentrados de macadâmia.....	79
4.6.6 Determinação da cor instrumental dos sólidos	79
4.6.7 Capacidade de retenção de água e óleo dos concentrados	80
4.6.8 Determinação da atividade e estabilidade da emulsão.....	80
4.6.9 Determinação do tamanho das gotículas de óleo e polidispersidade das emulsões	81
4.7 Avaliação dos resultados experimentais.....	81
4.8 Análise estatística	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1 Extração de óleo de gérmen de milho	84
5.1.1 Caracterização da matéria-prima.....	84
5.1.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais	86
5.1.3 Experimentos de extração de óleo de gérmen de milho em batelada, em um estágio de contato	88
5.1.4 Extração em correntes cruzadas de óleo de gérmen de milho.....	102
5.1.4.1 Índice de solubilidade de nitrogênio	106
5.1.4.2 Composição em ácidos graxos, teor de ácidos graxos livres e teores de tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides no óleo de milho	108
5.2 Extração de óleo de macadâmia	116

5.2.1 Caracterização da matéria-prima.....	116
5.2.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais	117
5.2.3 Experimentos de extração de óleo de torta de macadâmia em batelada, em um estágio de contato	118
5.2.4 Composição em ácidos graxos dos óleos de macadâmia.....	129
5.2.5 Acidez livre e estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia	131
5.2.6 Propriedades funcionais dos refinados oriundos da extração em um estágio	134
5.2.7 Solubilidade das proteínas da macadâmia	139
5.2.8 Extração em correntes cruzadas de óleo de macadâmia.....	142
5.2.9 Extração de óleo de macadâmia por imersão.....	150
5.3 Concentrados proteicos de macadâmia.....	153
5.3.1 Índice de solubilidade de nitrogênio dos concentrados proteicos de macadâmia ..	154
5.3.2 Microestrutura dos refinados e concentrados de macadâmia	157
6. CONCLUSÕES.....	167
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	169
8. MEMÓRIA DA PÓS- GRADUAÇÃO	170
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	172
APÊNDICE	191

1. INTRODUÇÃO

As principais matérias-primas empregadas na extração de óleos vegetais no âmbito mundial incluem a palma (34 %), soja (29 %), canola (15 %) e girassol (8 %) (USDA, 2016). Dados apresentados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos para o período de abril 2015 a abril de 2016 mostram que entre os principais países produtores de óleo vegetal estão Indonésia (37,80 %), China (25,34 %), Malásia (21,93 %), Estados Unidos (11,11 %), Argentina (9,94 %), Brasil (8,50 %) e a União Europeia (17,94 %) (USDA, 2016).

No Brasil a produção de óleo vegetal aumenta em média 2,5 % ao ano (OECD-FAO, 2015). As projeções apresentadas pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) e a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO) sugerem que esse aumento na produção permitirá passar de 8 milhões de toneladas em 2014 para 10,2 milhões de toneladas em 2024 e espera-se que a demanda de óleo para consumo humano aumente 1,5 % ao ano (OECD-FAO, 2015).

Ao mesmo tempo, tem se observado um aumento na preocupação pelo consumo de alimentos funcionais, com poder antioxidante, pelo que outras matérias-primas como as nozes têm sido incluídas como matérias-primas para a extração de óleo. Nesse sentido, tem se registrado um consumo crescente destes óleos e dos subprodutos obtidos da fração desengordurada (NUNES, 2007). Entre alguns exemplos destas matérias-primas podem-se citar as nozes de baru, castanha do Brasil e macadâmia.

Em relação à noz de macadâmia, o Brasil é o sétimo maior produtor no mundo, com uma área plantada de aproximadamente 6500 hectares distribuídos em 7 estados, representando 7 % da produção mundial. Os principais Estados produtores são: São Paulo (46 %), Espírito Santo (15 %) e Minas Gerais (13 %) (PIZA; MORIYA, 2014).

Dados de 2013 reportam que cerca de 60 % da macadâmia no Brasil é destinada à exportação e os 40 % restantes são destinados ao consumo interno. Entre as formas de consumo, a macadâmia pode ser consumida crua, torrada ou frita, salgada, caramelizada ou como cobertura de confeitos e sorvetes. É também utilizada para a extração de óleo, o qual é empregado na formulação de cosméticos e produtos farmacêuticos (NETO; NOGUEIRA, 2010; PIZA; MORIYA, 2014).

A noz de macadâmia é uma fonte rica em ácidos graxos insaturados, proteínas vegetais e importantes micronutrientes. Não obstante, sua composição química pode variar consideravelmente dependendo do cultivar, maturidade da semente, locais e condições de crescimento. Nesse sentido, Maro et al., 2012 determinaram o teor de lipídios em diferentes cultivares de macadâmia no Brasil e encontraram que alguns destes apresentaram teor de lipídios próximo a 66 %. Também encontraram que os cultivares Edson, HAES 741 e HAES 842, contêm entre 33,1 % a 39,5 %, pelo que estes podem ser considerados menos calóricos, mostrando deste modo a influência do tipo de cultivar na composição da macadâmia.

Segundo Munro e Garg (2008) o conteúdo de açúcar da noz de macadâmia varia de 1 até 4 % e está composto de frutose, glicose, maltose e sacarose. Além destes, as nozes podem conter de 5 a 10 % de fibras. Nos Estados Unidos, o conteúdo de fibras da noz de macadâmia é de aproximadamente 8 %, entretanto, na Austrália é de 6 %. Maro et al. (2012) encontraram teores de fibra bruta muito variáveis, com valores inferiores a 10 % em alguns cultivares e dois cultivares com valores superiores a 30 %.

Com relação às proteínas, Munro e Garg (2008) sugerem que as nozes de macadâmia apresentam-se como boa fonte, mas comparada com outras nozes como amêndoas, castanha do Brasil e pistache, a noz de macadâmia tem o mais baixo teor de proteínas com valores próximos a 8 %.

Por outro lado, a macadâmia tem um alto teor de lipídios, composto principalmente por insaturados (75 %), predominantemente ácidos graxos monoinsaturados (MUFA, sigla para o termo em inglês). Essa composição em ácidos graxos mono e poliinsaturados é importante para a saúde, uma vez que estudos revelam que o consumo deste tipo de lipídios leva à redução das frações de Lipoproteína de Baixa Densidade (LDL) e de Muito Baixa Densidade (VLDL), responsáveis pelo aumento do colesterol sérico (FREITAS; NAVES, 2010).

Tendo em conta o alto teor de óleo presente na noz de macadâmia, a extração industrialmente é feita por prensagem a frio, sendo um dos produtos deste processamento a torta, na qual ainda fica retida uma quantidade de óleo. Assim, Phosa (2009) e Skenjana (2011) determinaram que nesta os teores de lipídios são de aproximadamente 24 e 28 %, respectivamente. Isso demonstra que a torta é uma ótima matéria-prima para ser submetida a uma extração com solventes, conseguindo-se extrair ainda mais óleo, além de obter um material desengordurado

com teores importantes de outros nutrientes como proteínas, carboidratos e minerais.

Com relação ao milho, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, produzindo 53,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2013). Portanto, trata-se de um cereal de importância econômica, caracterizado pelas diversas formas de sua utilização, que vão desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia, que transforma o grão em óleo, farinha, amido, margarina, xarope de glicose, flocos para cereais matinais, etc. No entanto, o uso do grão de milho na alimentação animal representa a maior parte do consumo desse cereal em nível mundial, com aproximadamente 70 % (EMBRAPA, 2010). Nos Estados Unidos, cerca de 50 % é destinado a esse fim, enquanto que no Brasil, segundo dados do Instituto Interamericano de Cooperação para Agricultura, IICA, 2007, o milho para consumo animal representa aproximadamente 70 %, sendo que o consumo industrial é cerca de 10 %.

O gérmen de milho, que usualmente é a matéria-prima para a produção do óleo, apresenta o mais alto teor de lipídios comparado com o endosperma (MOREAU, 2005). Johnston et al. (2005) determinaram que no gérmen os teores estão na faixa de 18-41 % de lipídios, 13-21 % de proteínas e 6-21 % de amido. A explicação para tais variações na composição é que esta sofre influência dos fatores genéticos, condições climáticas e fertilização.

Devido aos diferentes valores no teor de lipídios do gérmen de milho, a extração do óleo pode ser feita por prensagem ou com o uso de solventes. Takeuchi et al. (2009) mencionam que a extração de óleos com solventes acontece com a dissolução seletiva de um ou mais solutos presentes na matriz sólida. Segundo Johnson e Lusas (1983) vários tipos de solventes têm sido usados comercialmente e outros têm sido propostos levando em conta resultados laboratoriais promissores, mas, atualmente, o hexano é o escolhido pelos processadores de oleaginosas, devido a sua efetividade de dissolução do óleo e, conseqüentemente, alto rendimento.

Entretanto, o uso do hexano apresenta como inconvenientes a alta inflamabilidade e risco de explosões, o que representa um perigo para a indústria em relação à segurança ocupacional. Igualmente, a exposição, inalação, ingestão ou contato do hexano com a pele ou olhos gera toxicidade aguda ou crônica nos manipuladores (ANDERSON, 2005). Por tais motivos, pesquisas têm se concentrado

na busca de solventes alternativos com a esperança de encontrar um que tenha um desempenho aceitável e que, também, proporcione maior segurança do ponto de vista do processo e do alimento.

Segundo Wakelyn e Wan (2005) os primeiros esforços na procura por estes solventes de extração tinham como critérios de seleção a disponibilidade, segurança de operação, eficiência de extração, custo e qualidade dos produtos obtidos. No entanto, nas últimas décadas têm se adicionado como critérios de seleção a toxicidade, bio-renovabilidade e grau de impacto ambiental. Nesse sentido alguns compostos halogenados (diclorometano, cloreto de etila, clorofórmio e tetracloreto de carbono) e hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e tolueno) foram avaliados apresentando-se como eficientes no processo de extração de óleos, mas foram rejeitados como solventes alternativos ao hexano devido ao grau de toxicidade (WAKELYN; WAN, 2005). Outros solventes avaliados foram a acetona e a metil etil cetona e, segundo Hron, Koltun e Graci (1982), no processo de extração de óleo de algodão, estes apresentaram como principais vantagens a remoção de compostos antinutricionais do sólido desengordurado, apresentando este último uma cor clara e alta solubilidade da proteína. Como desvantagens pode-se citar o odor desagradável do material desengordurado e, além disso, a cor escura do óleo extraído, o que dificulta a etapa de branqueamento subsequente.

Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012) reportaram etanol e isopropanol como exemplos de alcoóis de cadeia curta que têm sido propostos como solventes alternativos, devido a sua alta disponibilidade, bio-renovabilidade e por apresentarem baixa toxicidade. Hron, Koltun e Graci (1982) mencionam que o uso destes alcoóis, como solventes de extração de óleos, permite a remoção de compostos antinutricionais como gossipol, aflatoxinas e ácidos clorogênicos o que melhora a qualidade nutricional do produto desengordurado e possibilita a obtenção de subprodutos adicionais tais como lecitinas, esteróis e saponinas. Além disso, estes solventes são considerados seguros para os manipuladores em relação ao seu uso industrial (HRON; KOLTUN; GRACI, 1982).

Considerando os aspectos antes descritos foi proposta a realização da presente tese de doutorado, a qual teve como finalidade o estudo do emprego de solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, com ou sem hidratação, no processo de extração de óleos de macadâmia e de gérmen de milho. Através deste estudo foi possível avaliar e comparar o desempenho dos solventes alcoólicos no processo de

extração de óleo de material oleaginoso pré-tratado industrialmente para a extração (gérmen de milho em *pellets*) e de material submetido a prensagem industrial, porém não submetido a nenhum pré-tratamento específico para a extração com solventes (torta parcialmente desengordurada de macadâmia). Além disso, como os materiais oleaginosos empregados neste estudo apresentam diferenças em termos de suas composições químicas, este aspecto também foi avaliado.

Desta forma, a influência de variáveis de processo tais como tipo e grau de hidratação do solvente, e temperatura de processo foi avaliada sobre o rendimento da extração e propriedades físico-químicas dos óleos e dos sólidos desengordurados (refinados) obtidos do processo extração. Também foram monitoradas as variáveis que impactam no projeto de extratores tais como hidratação da fase extrato e índice de retenção de solução aderida às fibras. Além disso, foi avaliada a viabilidade da produção de concentrados proteicos de macadâmia, com determinação do rendimento e propriedades funcionais, a fim de agregar valor à cadeia produtiva desta matéria-prima.

2. OBJETIVOS

A presente tese de doutorado tem como objetivo principal o estudo da viabilidade técnica do emprego dos solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, no processo de extração de óleo de matérias-primas com composições e características diferentes, gérmen de milho em *pellets*, pré-tratado industrialmente para a extração de óleo e torta parcialmente desengordurada de macadâmia, sem preparo prévio para o processo de extração com solventes.

Em adição, no presente estudo objetivou-se a avaliar a viabilidade técnica do uso dos materiais desengordurados com solventes alcoólicos na produção de concentrados proteicos.

Desta forma, para atingir os objetivos propostos, foram realizadas as seguintes atividades:

Caracterização das matérias-primas (gérmen de milho em *pellets* e torta parcialmente desengordurada de macadâmia oriunda da prensagem industrial, a frio) através de análises físico-químicas.

Experimentos de extração sólido-líquido dos óleos de gérmen de milho e macadâmia e avaliação da influência das variáveis de processo, tipo e grau de hidratação do solvente e temperatura do processo sobre o teor de água presente na fase extrato, índice de retenção de solução aderida às fibras, rendimento do processo extração de óleo, índices de qualidade dos óleos extraídos e características da fração proteica dos materiais desengordurados.

Produção de concentrados proteicos de macadâmia empregando como matérias-primas os materiais desengordurados com solventes alcoólicos e avaliação do processo de extração de proteínas através da determinação do rendimento, teor de proteínas dos concentrados e propriedades funcionais tais como solubilidade proteica, estabilidade térmica, capacidade de retenção de água e óleo, estabilidade e atividade de emulsão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matérias-primas para a produção de óleos

3.1.1 Macadâmia

A macadâmia sp. é produzida na Austrália, Nova Zelândia, Estados Unidos (principalmente Havaí), Brasil, Costa Rica, Bolívia, África do Sul, Malawi e Quênia, sendo a Austrália o maior produtor do mundo. Das cerca de nove espécies de Macadâmia, apenas a *M. integrifolia* e a *M. tetraphylla* e seus híbridos são comercialmente importantes, as outras espécies não são comestíveis porque contêm compostos cianogênicos tóxicos (KAMAL-ELDIN; MOREAU, 2009).

A noz de *Macadâmia integrifolia* é do tipo caroço liso enquanto a *Macadâmia tetraphylla* apresenta-se como do tipo caroço rugoso. A indústria da noz de macadâmia no Havaí, Austrália e outras áreas produtivas está baseada majoritariamente no beneficiamento da macadâmia tipo caroço liso (MIRALIAKBARI; SHAHIDI, 2005).

Segundo Dierberge e Netto (1985), as árvores de *Macadâmia integrifolia* entram em produção dos quatro aos sete anos e a *Macadâmia tetraphylla* a partir dos três ou quatro anos de idade. Ambas alcançam a totalidade da produção antes dos 12 a 15 anos de idade.

O fruto da macadâmia, com carpelo e casca e descascado é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fruto da *Macadamia integrifolia*

Fonte: Própria autoria.

O fruto, a noz de macadâmia, é um folículo arredondado com 2,5 a 5,0 cm de comprimento, como observado na Figura 3.1. O pericarpo grosso encerra a parte

comestível (amêndoa), a qual é liberada mecanicamente durante o beneficiamento (DIERBERGER; NETTO, 1985).

A relação entre a massa da amêndoa e a massa da noz em casca (massas da casca e amêndoa) de 22 cultivares de noqueira-macadâmia cultivadas na região leste paulista foi determinada por Penoni et al. (2011). Os autores determinaram valores entre 25 e 39 %, os quais variam de acordo com o cultivar estudado, sendo HAES 816 o que apresenta o maior rendimento e Beamount 695 o menor.

3.1.1.1 Composição da noz de macadâmia

O estudo da composição química de 22 cultivares de macadâmia no Brasil foi realizado por Maro et al. (2012). Os autores reportaram variações na composição química dos cultivares, assim os teores determinados oscilaram nas faixas seguintes: umidade de 3 a 11 %, lipídios de 33 a 65 %, proteínas de 8 a 20 %, fibra bruta de 6 a 30 % e cinzas de 1 a 2 %, aproximadamente.

No entanto, a macadâmia apresenta o maior teor de lipídios de que qualquer outra noz, o que é vantajoso para a produção de óleo por prensagem a frio, modo de extração que, segundo Prescha et al. (2014), permite minimizar a perda de compostos bioativos.

Venkatachalam e Sathe (2006) mostraram que para cada 100 g de lipídios presentes nas nozes de macadâmia, aproximadamente 77 % são compostos por ácidos graxos monoinsaturados (MUFA), dos quais 58 % são do tipo ácido oleico (18:1) e 18 % ácido palmitoleico (16:1). Aproximadamente 5 % do conteúdo de lipídios das nozes de macadâmia é composto de ácidos graxos polinsaturados (PUFA), sendo principalmente ácido linolênico (18:3) e ácido linoleico (18:2). O óleo de macadâmia também contém 18 % de ácidos graxos saturados (SFA), dos quais aproximadamente 9 % são correspondentes ao ácido palmítico (16:0), 4 % ácido esteárico (18:0) e 3 % ácido eicosanoico (20:0).

Além disso, Venkatachalam e Sathe (2006) determinaram que a noz de macadâmia contém aproximadamente 37 % de aminoácidos hidrofóbicos, dos quais alanina, prolina, valina, metionina, isoleucina, leucina são aminoácidos com cadeias laterais alifáticas e fenilalanina, tirosina e triptofano são aromáticos e, portanto, exibem solubilidade limitada em água. Na Tabela 3.1 pode-se observar a composição total em aminoácidos.

Tabela 3.1 - Composição total de aminoácidos da noz de macadâmia por 100 gramas de proteína.

Aminoácido	g/100g de proteína
Asparagina	8,69 ± 0,51
Glutamina	23,65 ± 1,04
Serina	4,30 ± 0,13
Glicina	4,87 ± 0,33
Histidina	2,45 ± 0,28
Arginina	12,53 ± 0,13
Treonina	2,81 ± 0,34
Alanina	4,51 ± 0,09
Prolina	6,77 ± 0,81
Valina	4,31 ± 0,03
Metionina	2,15 ± 0,05
Cisteína	0,84 ± 0,23
Isoleucina	3,26 ± 0,03
Leucina	6,55 ± 0,04
Fenilalanina	3,34 ± 0,04
Tirosina	4,31 ± 0,19
Lisina	4,10 ± 0,03
Triptofano	0,59 ± 0,04

Fonte: Venkatachalam e Sathe (2006).

Freitas e Naves (2010) compararam a composição total de aminoácidos da amêndoa de macadâmia com as necessidades nutricionais de adultos e crianças e encontraram que a macadâmia apresenta os aminoácidos essenciais nas quantidades requeridas, com exceção da lisina, que está numa proporção levemente menor (4,8 e 4,5 g de aminoácidos/100 g de proteína são necessários na nutrição diária de adultos e crianças, respectivamente).

Por outro lado, diferentes estudos têm sido realizados para identificar compostos fitoquímicos na noz de macadâmia. Maguire et al. (2004) reportaram 122 µg/g de α-tocoferol e γ-tocotrienol em traços. Silva (2005) encontrou teores de 17,50 até 21,60 µg/g de α-tocotrienol enquanto Kornsteiner, Wagner e Elmadfa (2006) fizeram uma avaliação do conteúdo de tocoferóis (α, β, γ e δ), carotenoides (α- e β-

caroteno, zeaxantina, luteína, criptoxantina e licopeno) e fenóis totais, porém na macadâmia não foi detectada a presença de tais compostos. Wall (2010) determinou diferenças nas concentrações de tocotrienóis entre o ano de ciclo produtivo e entre os cultivares HAES 856, HAES 835, HAES 788, HAES 508, HAES 344, HAES 294 e HAES 246 de *Macadamia integrifolia*, sendo encontrado δ -tocotrienol na faixa de 3,00 a 17,66 $\mu\text{g/g}$ de óleo, γ -tocotrienol de 8,75 a 34,28 $\mu\text{g/g}$ de óleo e α -tocotrienol de 15,91 a 46,83 $\mu\text{g/g}$ de óleo. Em relação aos tocoferóis Wall (2010) detectou α e γ -tocoferol no cultivar HAES 856 num ciclo produtivo, com concentrações de 0,6 e 2,25 $\mu\text{g/g}$ de óleo, respectivamente, enquanto no seguinte ciclo produtivo estes compostos só foram detectados no cultivar HAES 294 nas concentrações de 2 e 3 $\mu\text{g/g}$ de óleo, respectivamente.

Outro fitoquímico presente no óleo de macadâmia é o esqualeno, o qual tem sido encontrado na concentração de 185,00 $\mu\text{g/g}$ de óleo (MAGUIRE et al., 2004). Wall (2010) no estudo de 7 cultivares de *Macadamia integrifolia* determinou a presença de esqualeno na faixa de 72,44 a 171,26 $\mu\text{g/g}$ de óleo, apresentando variação entre os cultivares.

No que diz respeito aos minerais, a noz de macadâmia, comparada com outros alimentos comuns, tem um ótimo valor nutricional. Assim, baseando-se em 100 g de porção comestível, a noz apresenta um teor de 85 mg de cálcio, 130 mg de magnésio, 5 mg de sódio e 368 mg de potássio (ROS, 2010). Segundo Ros (2010), dietas com ingestão alta de cálcio, magnésio e potássio, aliadas a um baixo consumo de sódio favorecem a prevenção de doenças como as cardiovasculares, hipertensão arterial, desmineralização dos ossos e resistência à insulina.

3.1.1.2 Processo de obtenção de óleo de macadâmia

Antes da extração do óleo, as nozes precisam passar por uma série de operações preparatórias que incluem a remoção do carpelo e casca, sendo que a remoção do carpelo (descarpelamento) deve acontecer dentro das primeiras 24 horas após da colheita para evitar deterioração (PAYNE, 2004; SILVA, 2005). O descarpelamento é realizado através de um sistema de atrito contra borrachas macias obtendo a noz em casca (SILVA, 2005). Segundo Payne (2004) a noz em casca pode conter aproximadamente 25 % de umidade em base seca, sendo necessária a secagem. Deste modo, o produto disposto em caixas ou bandejas é seco, primeiramente por convecção natural de ar à sombra, reduzindo a umidade até

10 %, em base seca. Consequentemente, este material passa por uma segunda etapa de secagem por meio do uso de secadores de convecção forçada para atingir um teor de umidade próximo a 3,5 %, em base seca.

Uma vez finalizada a secagem, as nozes precisam ser separadas da casca, portanto o produto seco é conduzido através de esteiras até o equipamento que possui uma cadeia de quebradores ajustados para realizar a quebra das nozes com diferentes tamanhos (SILVA, 2005). Após, as cascas quebradas são separadas das amêndoas, operação que pode ser realizada manual ou mecanicamente. A etapa seguinte é a prensagem a frio das amêndoas, que consiste na aplicação de pressão e temperatura menor que 30 °C para evitar a perda de aromas, deste modo é obtido um óleo com sabor e aroma da noz fresca, de cor amarelo dourado o qual é engarrafado como "óleo de noz de macadâmia extra-virgem" (GUSTAVHEESS, 2010; KAMAL-ELDIN; MOREAU, 2009). Este óleo é frequentemente utilizado em saladas e pratos especiais.

A torta resultante da prensagem a frio pode ser submetida a uma segunda prensagem e/ou extração com solventes para obter um óleo que geralmente passa por um processo de refino. O óleo de macadâmia refinado apresenta uma cor amarelo pálido, claro, odor e sabor menos intenso do que o extra-virgem e pode ser usado na fabricação de produtos cosméticos (GUSTAVHEESS, 2010).

A torta desengordurada é vendida para aplicações especiais, tais como: panificação, produção de barras energéticas ou para alimentação de animais (KAMAL-ELDIN; MOREAU, 2009).

Óleo de macadâmia

Algumas propriedades físico-químicas do óleo bruto de macadâmia foram estudadas por Moodley, Kindness e Jonnalagadda (2007). Aqui é importante citar que o óleo analisado foi obtido por meio de extração com solvente, usando-se uma mistura de clorofórmio e metanol.

Os resultados da pesquisa mostram os seguintes valores aproximados para as propriedades avaliadas: acidez 0,49 mg KOH/ g de óleo, índice de iodo 78,3 g I₂/100 g de óleo, índice de saponificação 193,7 mg KOH/g de óleo, índice de refração 146,9, densidade a 25 °C de 0,912 g/ml, densidade específica a 25 °C de 0,915. O valor baixo apresentado na acidez respalda o uso do produto para consumo humano. Por outro lado, o valor do índice de iodo é suportado pelo fato de

que a macadâmia tem um teor muito baixo de ácidos graxos poliinsaturados, o que permite uma menor degradação oxidativa e, portanto, uma vida de prateleira mais longa (MOODLEY; KINDNESS; JONNALAGADDA, 2007).

A estabilidade oxidativa do óleo de quatro diferentes cultivares foi avaliada por Kaijser, Dutta e Savage (2000) através do método de Rancimat. Os autores encontraram uma grande variabilidade nos resultados, com valores de 3,6 a 19,8. Também determinaram o índice de peróxido, reportando diferenças na faixa de 0,6 a 3,6 meq O₂/kg óleo. Silva (2005) reportou valores de índice de peróxido similares para amostras de óleo extraídas por prensagem (0,5 meq O₂/kg óleo). Esses níveis de índice de peróxido são baixos e isto pode ser explicado pelas baixas concentrações de ácidos graxos poliinsaturados presentes no óleo.

Torta de Macadâmia

A torta de macadâmia é o resíduo sólido do processo de extração do óleo por prensagem, a qual ainda apresenta teores altos de lipídios, proteínas e outros nutrientes. Na Tabela 3.2 são apresentados os principais componentes da torta de macadâmia, os quais podem variar em função da eficiência do equipamento e das características da matéria-prima.

Tabela 3.2 - Composição da torta de macadâmia (% em base úmida).

Componente	%
Umidade	6,0
Proteínas	13,2
Lipídios	22,8
Cinzas	2,8
Fibra bruta	36,5
Carboidratos não fibrosos	18,7

Fonte: Phosa (2009).

Um dos principais usos da torta de macadâmia concentra-se na produção de alimentos para animais. Balogun e Fagbenro (1995) estudaram seu aproveitamento como fonte de proteínas na dieta de tilápia (*Oreochromis niloticus* L.) e mostraram que a torta é adequada como um suplemento de proteínas para tais peixes, quando é incorporada até 50 % como substituto da proteína de soja. Phosa (2009) mostrou

que a torta de macadâmia pode ser adicionada até 10 % em rações para frangos e, nesta proporção, não causa efeitos adversos no crescimento dos animais. O autor sugere que dietas com 100 % de inclusão não são factíveis desde que os frangos apresentam retardo no crescimento e baixo ganho de peso.

Da torta de macadâmia também é possível produzir farinha. Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) estudaram a composição química, propriedades funcionais e microestrutura de farinhas de macadâmia parcialmente desengorduradas (12-15 % de lipídios, em base seca) e farinhas totalmente desengorduradas (1 % de lipídios) de três cultivares de macadâmia, PY 741, DS 344, e DS 800, do norte da Tailândia. Os métodos utilizados para desengordurar as farinhas foram, primeiramente, através da prensagem e, após, pela extração com o solvente éter de petróleo. Os autores encontraram que as farinhas desengorduradas são ricas em proteínas (30,40 a 36,45 %, em base seca) e carboidratos (49,29 a 57,09 %, em base seca). Com relação à capacidade de absorção de água, a farinha totalmente desengordurada apresentou valores maiores do que a farinha parcialmente desengordurada, devido ao baixo teor de lipídios presentes na primeira. Do mesmo modo, os autores determinaram que o produto apresentou altos valores de absorção de água (4,71-6,72 g água/g farinha) ao ser comparado com as farinhas de sorgo e de grão de bico.

Outra propriedade funcional estudada pelos autores foi a capacidade de absorção de óleo, que tem um papel importante na melhoria da sensação na boca e o sabor dos produtos que podem ser desenvolvidos a partir da farinha de macadâmia. Os valores obtidos foram 4,40-4,93 g óleo/g farinha, sendo estes também maiores que os obtidos para a farinha de sorgo (JITNGARMKUSOL; HONGSUWANKUL; TANANUWONG, 2008).

Considerando as propriedades acima descritas, além do fato do sólido desengordurado de macadâmia apresentar um alto teor de proteínas, pesquisas foram desenvolvidas por Bora e Ribeiro (2004) e Sharma et al. (2010) para obtenção de proteína isolada e concentrada deste produto, respectivamente. Os métodos para a obtenção dos concentrados e os resultados da caracterização serão descritos no item 3.3.

3.1.2 Milho

O milho (*Zea mays* L.) é um importante cereal que pertence à família das gramíneas e sua produção tem crescido desde 1930 devido ao aumento das áreas produtivas e do rendimento por unidade de área (BENSON; PEARCE, 1991).

Da planta do milho, o grão, classificado botanicamente como uma cariopse, apresenta diferentes formas e tamanhos, com valores médios de massa de 250 a 300 mg, e medidas aproximadas de 4 mm de espessura, 8 mm de largura e 12 mm de comprimento (WATSON, 1991). São, geralmente, amarelos ou brancos, podendo apresentar colorações desde preto até vermelho (FAO, 1993).

As partes que compõem o grão de milho são casca, pericarpo, endosperma, gérmen e ponta. Na Figura 3.2 pode-se observar a estrutura do grão e suas partes.

Figura 3.2 - Estrutura do grão de milho

Fonte: FAO (1993).

As camadas externas (casca ou farelo e ponta) representam aproximadamente seis por cento do peso do grão e tornam-se componentes de

produtos comestíveis, especialmente para animais. O gérmen (embrião), é cerca de 10 %, e a parte restante do grão é o endosperma farinhoso (CORN REFINERS ASSOCIATION, 2006).

3.1.2.1 Composição do grão de milho

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, (FAO, 1993), o pericarpo se caracteriza por seu elevado conteúdo de fibra bruta que é aproximadamente 87 %, constituída por hemicelulose (67 %), celulose (23 %) e lignina (0,1 %), enquanto o endosperma apresenta um alto teor de amido (mais de 80 %), teores de proteínas próximos a 10 % e um teor de lipídios relativamente baixo, sendo que a maior porcentagem está no gérmen. Assim, o gérmen contém 70-80 % do total de lipídios do milho, 10-20 % estão no endosperma, 1-2 % no pericarpo e um teor menor a 1 % na ponta (WATSON, 1991). A composição das partes do grão pode ser observada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Faixas de composição das frações do grão de milho.

Parte do grão	Composição do grão (% em base seca)	Composição das partes do grão (% em base seca)				
		Amido	Lipídios	Proteína	Cinzas	Açúcar
Endosperma	81,8-83,5	86,4-88,9	0,7-1,0	6,9-10,4	0,2-0,5	0,5-0,8
Gérmen	10,2-11,9	5,1-10,0	31,1-35,1	17,3-19,0	9,9-11,3	10,0-12,5
Pericarpo	5,1-5,7	3,5-10,4	0,7-1,2	2,9-3,9	0,4-1,0	0,2-0,4
Ponta	0,8-1,1	5,3	3,7-3,9	9,1-10,7	1,4-2,0	1,6
Grão inteiro	100,0	67,8-74,0	3,9-5,8	8,1-11,5	1,37-1,5	1,6-2,2

Fonte: Watson (1991).

Na Tabela 3.3 é possível observar que o grão de milho geralmente contém de 8 a 11 % de proteína. Não obstante, o valor nutricional da proteína do endosperma é limitado pelos baixos níveis de lisina e triptofano. Este fato é principalmente devido à composição dos aminoácidos da maior proteína armazenada ali, a zeína (WRIGLEY; BEKES, 2001). Na Tabela 3.4 são apresentadas as frações das proteínas contidas no grão de milho.

Tabela 3.4 - Fração das proteínas do grão inteiro, endosperma e gérmen de milho (% do nitrogênio total no interior de cada parte).

Fração proteica	Grão inteiro	Endosperma	Gérmen
Nitrogênio não proteico	6	3	20
Albumina	7	3	35
Globulina	5	3	18
Total de nitrogênio solúvel no sal	18	9	73
Zeína-I	42	48	4
Zeína-II	10	12	1
Prolamina (Zeína total)	52	60	5
Glutelina-2	8	9	3
Glutelina-3	17	17	15
Total de glutelina	25	26	18
Resíduo	5	5	4
Proteína total (%)	100	78	18

Fonte: Wilson (1991).

Outros componentes importantes do grão de milho inteiro são os minerais, os quais se apresentam na faixa de 1,37-1,50 %, em base seca, sendo o fósforo, potássio e magnésio os que estão em maior quantidade. Segundo Watson (1991), o milho é uma fonte importante de selênio, com teores na faixa de 0,01-1,0 mg/kg. Isto é importante por se tratar de um elemento essencial na dieta dos animais.

O grão de milho também contém vitaminas lipossolúveis, A e E. Os teores destas duas vitaminas são geneticamente variáveis e o β -caroteno é gradualmente destruído pela oxidação durante o armazenamento prolongado (WATSON, 1991).

Levando em conta a estrutura e composição do grão de milho, a seguir serão descritas as propriedades e usos do gérmen de milho.

Gérmen de Milho

O gérmen está composto pelo embrião e o escutelo e contém nutrientes e hormônios, os quais são importantes nas primeiras etapas da germinação (WATSON, 1991). Todas as células do embrião e do escutelo são potencialmente ativas pela hidratação, sendo esta uma das razões pelas quais o grão de milho passa por uma secagem durante a pós-colheita.

A maior parte dos lipídios do gérmen são triacilgliceróis, os quais, por meio de processos de extração e de refino são transformados no conhecido óleo de milho (WATSON, 1991). Pokorný e Parkányiová (2001) assinalam que os principais ácidos graxos dos lipídios do gérmen de milho estão presentes nas seguintes porcentagens aproximadas: 11-17 % de ácido palmítico, 2-3 % de ácido esteárico, 24-42 % de ácido oleico, 39-60 % de ácido linoleico e em porcentagem menor do que 1 % está o ácido linolênico.

O gérmen contém cerca de 70 % do total do açúcar presente no grão e 26 % das proteínas, sendo que as principais se apresentam nas seguintes porcentagens aproximados: 35 % albumina, 18 % globulina, 5 % zeína e 18 % glutelinas, em base seca (WILSON, 1991). No entanto, tal composição pode variar em dependência do tipo de processo que tenha sido empregado na separação do gérmen do endosperma (moagem seca, úmida ou semi-úmida). Nesse sentido, Parris et al. (2006) reportaram 34 % albumina, 28 % globulina, 5 % zeína e 33 % glutelinas para o gérmen obtido por moagem seca e 23 % albumina, 2 % globulina, 0,2 % zeína e 74 % glutelinas para o gérmen oriundo da moagem úmida. Deste modo, os autores sugerem que o processamento por moagem úmida altera significativamente esta composição pela proteólise ou agregação das proteínas, além de que apresenta uma quantidade significativamente maior de nitrogênio não proteico (NNP) do que a encontrada no gérmen procedente da moagem seca.

Em relação aos aminoácidos presentes nas farinhas de gérmen de milho amarelo e branco, estes foram estudados por Inglett e Blessin (1979). Os autores reportam pouca diferença entre as farinhas nos teores de treonina, ácido glutâmico, prolina e metionina. Na Tabela 3.5 pode-se observar a composição média de aminoácidos das proteínas presentes nas farinhas de gérmen de milho amarelo e branco.

Tabela 3.5 - Composição média dos aminoácidos das proteínas presentes nas farinhas de gérmen de milho amarelo e branco (% , em base seca).

Aminoácido	Gérmen de Milho Amarelo	Gérmen Milho Branco
Acido aspártico	8,90	9,00
Treonina	4,03	4,10
Serina	5,53	5,70
Acido glutâmico	14,43	15,45
Prolina	6,20	6,95
Glicina	6,33	5,80
Alanina	6,87	6,95
Cisteína	1,90	1,70
Valina	5,90	5,50
Metionina	2,27	1,95
Isoleucina	3,50	3,60
Tirosina	3,70	3,90
Fenilalanina	4,77	4,85
Histidina	3,00	2,65
Lisina	5,57	4,90
Arginina	9,23	8,40

Fonte: Inglett e Blessin (1979).

Os teores de lisina reportados por Inglett e Blessin (1979) são similares aos reportados por Gupta e Eggum (1998) para torta de gérmen de milho obtida por *expeller*. No entanto, Wilson (1991) menciona que variações de tais teores podem ocorrer, as quais são influenciadas pela genética e tipo de processamento do gérmen, de tal forma que no caso da lisina, a extração por *expeller* leva a maiores reduções que a extração com solventes. Wall, James e Cavins (1971) sugerem que o processamento por *expeller* diminui em aproximadamente 16 % o teor de lisina da torta desengordurada ao ser comparado com a extração com solventes.

Por outro lado, o gérmen de milho contém 78 % dos minerais do grão. O mais abundante é o fósforo, seguido do potássio e o magnésio (WATSON, 1991). Levando em conta os teores de nutrientes, o gérmen é uma ótima matéria-prima para ser aproveitada tanto na extração de óleo como na produção de outros alimentos.

3.1.2.2 Extração de óleo de milho

A produção de óleo de milho contempla operações de separação do gérmen do grão, as quais podem ser realizadas através de moagem seca ou moagem úmida.

A moagem seca, descrita por Singh, Singh e Shevkani (2011) envolve a limpeza e remoção de impurezas dos grãos. A etapa subsequente consiste no acondicionamento dos mesmos através da adição de água (quente, fria ou em forma de vapor), até 20 % de umidade nos grãos. A etapa de acondicionamento provoca o amaciamento da casca, do gérmen e do endosperma. Assim, os grãos passam pelo degerminador para separar o gérmen da casca. O produto degerminado é seco até aproximadamente 15 % de umidade, resfriado e classificado por tamanho de partículas, desde a canjica grossa até a farinha fina, enquanto as frações de farelo e gérmen, juntas passam através de uma peneira. O material peneirado é seco e resfriado, posteriormente o farelo é removido por aspiração, ficando o gérmen pronto para as etapas seguintes de obtenção de óleo (ALEXANDER, 1991).

O outro método de separação do gérmen do grão é a moagem úmida. A primeira etapa deste processo é a maceração do grão em água (30 a 40 horas, a 50 °C) com dióxido de enxofre (SO₂) (0,02 %), o qual evita a fermentação e facilita a separação do amido da proteína. Após a maceração, a água de maceração é drenada e os grãos passam a uma moagem grossa para separar o gérmen da casca e do endosperma. A fibra e a suspensão de amido separadas passam para uma moagem fina para obter outros produtos tais como xaropes de frutose, glicose e amido modificado. A porção de gérmen separada passa por secagem e *pelletização* para a extração de óleo (TANANUWONG; JITNGARMKUSOL, 2011). Este gérmen contém 50-60 % de óleo, diferente do teor obtido na moagem seca, 20-25 % de óleo (DUNFORD, 2005).

Portanto, a extração do óleo bruto do gérmen de milho pode ser feita por prensagem, ou com solvente ou uma combinação das duas técnicas. Se o gérmen apresentar teores altos de óleo, como no caso do obtido por moagem úmida, na sequência da operação será necessário o emprego de pressão e calor para quebrar as células que contém o óleo no gérmen e obter o produto, nesta situação o gérmen é aquecido a 120 °C antes da compressão mecânica no *expeller*. May (1991) sugere que o teor de óleo pode ser reduzido até 6 % e pode não ser necessário nenhum processamento adicional para recuperar o óleo remanescente. No entanto, segundo

Bredeson (1983), com o uso de alguns equipamentos de prensagem ficam retidos de 15-18 % de óleo no sólido (torta parcialmente desengordurada), deste modo, a torta é ideal para ser submetida a extração com solvente, sendo necessário, no entanto, transformá-la em flocos ou *pellets* para depois submetê-la a extração.

O solvente mais usado é o hexano, ele é removido da miscela (mistura de óleo e solvente) por meio de um conjunto de destiladores, colunas de separação e condensadores associados e, depois, este é reutilizado no processo (WAKELYN; WAN, 2005). No caso da torta desengordurada também é preciso realizar uma dessolventização por meio de evaporadores para recuperar e reutilizar o solvente posteriormente. A torta desengordurada livre de solvente pode apresentar um teor de 1,5 % de óleo residual e um teor de proteína de 23-25 %. Esta usualmente é vendida como ingrediente para a produção de alimentos para animais (MOREAU, 2005).

Na Figura 3.3 é apresentada a sequência das operações para a produção de óleo de milho refinado.

Figura 3.3 - Diagrama da produção de óleo de gérmen de milho.

Fonte: Orthoefer e Sinram (1991).

Óleo de milho

O óleo de milho bruto apresenta teores de ceras e fosfolipídios que precisam ser removidos durante o refino. Segundo Moreau (2005), a operação de degomagem é realizada somente quando o óleo vai ser submetido ao refino físico, não sendo esta etapa necessária no refino alcalino. Durante a operação de degomagem, a quantidade de fosfolipídios é reduzida, na neutralização são removidos ácidos graxos livres e fosfolipídios, no branqueamento são eliminados pigmentos, fosfolipídios e produtos de oxidação, na deceragem são removidas as ceras e na desodorização são retirados compostos voláteis tais como tocoferóis, esteróis, ácidos graxos livres, compostos odoríferos e gases dissolvidos (ORTHOEFER; SINRAM, 1991). Na Tabela 3.6 é apresentada a composição do óleo de milho bruto em comparação com a do óleo de milho refinado.

Tabela 3.6 - Composição média dos óleos de milho bruto e refinado.

Composto	Óleo de milho bruto (%)	Óleo de milho refinado (%)
Triacilgliceróis	95,60	98,80
Ácidos graxos livres	1,70	0,03
Ceras	0,05	0,00
Fosfolipídios	1,50	0,00
Fitosteróis	1,20	1,10
Tocoferóis	0,06	0,05

Fonte: Orthoefer e Sinram (1991).

Orthoefer e Sinram (1991) sugerem que a vida de prateleira do óleo de milho refinado pode ser prolongada através da adição de antioxidantes como BHA, BHT e tocoferóis. Também podem ser utilizados agentes quelantes como ácido cítrico, ascórbico e fosfórico.

Mossoba et al. (2013) determinaram por cromatografia gasosa que dos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis do óleo de milho refinado 27,80 % são ácidos graxos monoinsaturados, 57,72 % ácidos graxos poliinsaturados, 13,80 ácidos graxos saturados e 0,68 % ácidos graxos trans.

O óleo de milho apresenta uma massa específica 20/20 °C na faixa de 0,917-0,925, índice de refração de 1,470-1,473, a 25 °C e 1,465-1,468, a 40 °C. Além disso, o índice de iodo está na faixa de valores de 107 a 135, índice de

saponificação de 187 a 195 e porcentagem de insaponificáveis na faixa de 1 a 3 (FIRESTONE, 2006).

O óleo de milho é reconhecido por ser uma fonte rica em tocoferóis, sendo o γ -tocoferol o mais abundante (teor no óleo bruto aproximado de 493 e no óleo refinado de 412 mg/kg de óleo), seguido por α -tocoferol (teor no óleo bruto de 191 e no óleo refinado de 134 mg/kg de óleo) e δ -tocoferol (teor no óleo bruto 118 e no óleo refinado de 39 mg/kg de óleo) (MOREAU, 2005).

O efeito da ingestão de azeite de oliva e de óleo de milho sobre os lipídios plasmáticos e plaquetas em pacientes de alto risco foi pesquisado por Sirtori et al. (1986). Os níveis de colesterol total e lipoproteína de baixa densidade (LDL) no plasma foram reduzidos com o óleo de milho. No entanto, os valores de colesterol de lipoproteína de alta densidade (HDL) foram mais baixos com a ingestão de óleo de milho e permaneceram inalterados ou aumentaram com a ingestão de azeite de oliva. Deste modo, os autores sugerem que a ingestão de óleo de milho ajuda na redução da colesterolemia e na prevenção de doenças cardiovasculares.

Wagner, Tomasch e Elmadfa (2001) estudaram o impacto das dietas que continham óleo de milho ou mistura de azeite de oliva e óleo de girassol sobre o plasma humano e o metabolismo das lipoproteínas. Nos resultados, os autores encontraram que o óleo de milho, rico em ácidos graxos poliinsaturados, foi capaz de diminuir o colesterol LDL. Por outro lado, as quantidades de lipoproteína de alta densidade HDL permaneceram invariáveis nas duas dietas.

Farinha desengordurada de gérmen de milho

A farinha desengordurada de gérmen de milho é um subproduto do processo de extração do óleo. A composição química desta farinha foi determinada por Siddiq et al. (2009) encontrando 27,6 % de proteína, 3,1 % de fibra bruta, 7,5 % de cinzas, 5,0 % de lipídios, 6,6 % de umidade e 50,2 % de carboidratos não fibrosos (calculados por diferença).

Visando o aproveitamento dos nutrientes da farinha desengordurada de gérmen de milho tem se desenvolvido pesquisas orientadas à produção de rações para animais. Almeida, Petersen e Stein (2011) avaliaram a digestibilidade dos aminoácidos do milho e subprodutos como alimento para suínos em crescimento. Os resultados do estudo mostraram que a torta de gérmen de milho apresenta uma melhor digestibilidade dos aminoácidos quando comparada com a farinha de trigo e,

portanto, pode ser usada como fonte destes nutrientes na elaboração de dietas balanceadas para suínos. Gupta e Eggum (1998) compararam a torta parcialmente desengordurada por *expeller* de gérmen de milho, antes e depois de ser submetida a extração com solvente (mistura de etanol absoluto com 20 % hexano) para avaliar sua digestibilidade, valor biológico e utilização proteica líquida em ratos. Foi observado que estas variáveis melhoraram após o processamento e os autores inferiram que esta melhora pode ter acontecido pela remoção de pigmentos e materiais fibrosos da torta parcialmente desengordurada. A partir destes resultados, os autores sugerem que o material desengordurado com solvente tem potencial para ser utilizado na nutrição animal e humana.

Consequentemente, Siddiq et al. (2009) pesquisaram os efeitos da adição do gérmen desengordurado de milho sobre as propriedades funcionais e a textura da farinha de trigo. Os autores fizeram inclusões do gérmen de milho de 5 até 25 % na farinha de trigo e estabeleceram um controle (sem inclusão). Com isto compararam os valores de densidade, capacidade de absorção de água e óleo, capacidade de emulsão, estabilidade da espuma, cor, gelificação e propriedades reológicas (viscosidade aparente e compressão da massa). Em geral, foi observada uma melhora das propriedades funcionais das misturas, sendo mais notável no aumento das capacidades de retenção de óleo e água. Este último ponto é importante, uma vez que tais propriedades influenciam a textura dos produtos processados.

Barnwal, Kore e Sharma (2013) estudaram o efeito da adição da torta parcialmente desengordurada de gérmen de milho sobre as propriedades físico-químicas e sensoriais de biscoitos. O gérmen de milho, com teor de gordura inicial de 32 %, foi desengordurado por *expeller* para obter uma torta com um teor de gordura de 15 %. Esta torta foi incluída na formulação dos biscoitos, substituindo a proporção de farinha de trigo em 10, 20, 30, 40 e 50 %. Os autores mencionam que, embora os biscoitos com 40-50 % de proporção de torta tinham melhor qualidade nutricional, estes receberam menor pontuação para diferentes atributos sensoriais do que os preparados com 10 %. Outras propriedades como resistência à fratura, dureza, energia de quebra e força de corte aumentaram com o nível de incorporação da torta até 30 % e, em seguida, observou-se uma diminuição. A partir dos resultados, os autores recomendam o uso da torta de gérmen de milho na formulação de biscoitos para melhorar a qualidade nutricional, podendo-se recomendar a inclusão de 10 %.

3.1.3 Comparação entre os materiais oleaginosos gérmen de milho e torta parcialmente desengordurada de macadâmia

Na Tabela 3.7 é apresentada a comparação entre o gérmen de milho e a torta parcialmente desengordurada de macadâmia, em relação à composição e métodos de extração de óleo aplicados industrialmente para ambos os materiais. Também é possível observar que as operações de pré-tratamento da matéria-prima para a extração de óleo na indústria têm sido reportadas somente para o gérmen de milho. No caso da macadâmia, o processo de extração de óleo comumente empregado é a prensagem mecânica, a qual apresenta baixos rendimentos de extração, como reportado por Sarkis et al. (2014). No entanto, alguns processadores colocam as amêndoas de macadâmia junto com casca de soja na prensa para evitar que o material sólido fique compactado e fique aderido às paredes internas do equipamento, deste modo, aumentando o rendimento de extração de óleo. Porém, a torta de macadâmia prensada através deste método ainda apresenta um teor de óleo residual na faixa de 11 a 28 %, em base seca (ACHEAMPONG-BOATENG et al., 2008; SKENJANA, 2011). Além disso, este método de extração de óleo limita o uso do material desengordurado para a alimentação animal. Portanto, outros métodos de extração de óleo de macadâmia precisam ser estudados, com a finalidade de aumentar a eficiência de extração de óleo e permitir o aproveitamento do material desengordurado como ingrediente na indústria de alimentos.

Na Tabela 3.7 é possível observar que ambos os materiais apresentam teores de proteínas próximos, no entanto estes materiais apresentam diferenças nos tipos de proteínas que os compõem. Deste modo, Wilson (1991) reportou maior teor de proteínas solúveis em água (albuminas) para o gérmen de milho, enquanto para a macadâmia Sharma et al. (2010) conseguiram extrair maior proporção de proteínas solúveis em cloreto de sódio (globulinas), podendo sugerir que as globulinas representam a maior proporção das proteínas da macadâmia.

Tabela 3.7 - Comparação entre o gérmen de milho e a torta parcialmente desengordurada de macadâmia

Fator	Gérmen de milho	Torta parcialmente desengordurada de macadâmia
Teor de lipídios	Separado por moagem seca: 20-25 % de lipídios. Separado por moagem úmida: 50-60 % de lipídios (DUNFORD, 2005).	De 11 a 52 % de lipídios, dependendo da eficiência da prensagem mecânica de extração do óleo (ACHEAMPONG-BOATENG et al., 2008; SARKIS et al., 2014)
Teor de proteínas	13-21 % de proteínas (JOHNSTON et al., 2005)	De 14 a 21 % de proteínas (PHOSA, 2009; SKENJANA, 2011).
Umidade	Separado por moagem seca: 11-13 % de umidade (ALEXANDER, 1991). Separado por moagem úmida: gérmen passa por secagem para atingir teor de umidade em torno de 3 % (MAY, 1991).	Na faixa de 3 a 6 % de umidade (SILVA, 2005; SKENJANA, 2011).
Usos comumente previstos para o produto	Extração de óleo. Produção de farinhas destinadas ao consumo humano. Produção de alimentos para animais (ALEXANDER, 1991).	Extração de óleo por prensagens sucessivas (GUSTAVHEESS, 2010). Alimentação animal (PHOSA, 2009; SKENJANA, 2011). Produção de farinha de macadâmia para consumo humano (TANANUWONG; JITNGARMKUSOL, 2011).
Métodos de extração de óleo comumente empregados no nível industrial	Prensagem mecânica e extração com hexano (MOREAU, 2005).	Prensagem mecânica (KAMAL-ELDIN; MOREAU, 2009).
Tratamento do sólido prévio à extração de óleo com solventes	Extrusão para formação de <i>pellets</i> (MOREAU, 2005) ou laminação (DUNFORD, 2005).	Não tem sido reportado na literatura.

Fonte: Própria autoria.

3.2 Extração de óleos utilizando solventes

A extração sólido-líquido tem inúmeras aplicações na indústria de alimentos e, provavelmente, a mais bem conhecida é a produção de óleos vegetais a partir de oleaginosas. De forma geral, a operação envolve a remoção de um componente desejado (soluto) de uma matéria-prima sólida usando-se um líquido denominado solvente. Segundo Takeuchi et al. (2009) os produtos de interesse podem ser substâncias como óleos, carotenoides ou flavonoides, ou o objetivo pode ser a remoção de alguns poluentes ou toxinas.

Durante o processo de extração ocorre a transferência de massa dos solutos do alimento para o solvente. Johnson e Lusas (1983) mencionam que este processo envolve vários mecanismos tais como lixiviação, lavagem, difusão e diálise. Portanto, o tempo de contato entre as fases sólida e líquida deve ser suficiente para que o solvente consiga dissolver uma quantidade adequada de soluto.

De acordo com Takeuchi et al. (2009) os seguintes fatores influenciam o rendimento de extração:

- a) Preparação do material sólido: Uma das etapas de pré-tratamento que deve ser considerada é a redução de tamanho da matéria-prima, o que provoca um aumento na área superficial e, portanto, um aumento no rendimento de extração;
- b) Umidade do material sólido: A água no material sólido pode competir com o solvente de extração pela dissolução do soluto, afetando a transferência de massa;
- c) Temperatura de extração: Temperaturas mais altas aumentam a solubilidade do soluto no solvente, assim como a taxa de difusão. De maneira geral, a temperatura da maior parte das operações de extração é limitada a menos de 100 °C por razões econômicas, pela extração de componentes indesejáveis em temperaturas mais altas ou por danos aos componentes do alimento;
- d) Escolha do solvente: Johnson e Lusas (1983) ressaltam que os solventes variam consideravelmente nas suas propriedades físicas e químicas, o que afeta seu desempenho na extração de óleo. Portanto, segundo Takeuchi et al. (2009) a seleção do solvente deveria considerar a seletividade e a capacidade deste em dissolver o soluto, assim como a tensão interfacial, viscosidade, estabilidade, reatividade, toxicidade e custo. Em relação à toxicidade, alguns solventes orgânicos têm uso restrito na indústria de

alimentos. No entanto, solventes tais como acetona, etanol, acetato de etila, 1-propanol, 2-propanol e acetato de propila são aceitos em pequenas porcentagens residuais, de acordo com as boas práticas de manufatura (FDA, 2012).

3.2.1 Solventes para extração

O hexano comercial tem sido utilizado durante décadas como solvente para extrair óleo vegetal. Este solvente é uma mistura de seis compostos saturados de carbono, com n-hexano como o componente predominante (WAKELYN; WAN, 2005).

Segundo Johnson e Lusas (1983) o hexano extrai parcialmente fosfolipídios e produtos residuais da soja que têm sido identificados por causar amargor na fração proteica. A indústria da proteína de soja tem usado a extração secundária usando etanol (50-70 % vol/vol) para remover tais compostos dos concentrados e isolados proteicos. Por outro lado, o hexano também possibilita uma extração parcial, de aproximadamente 50 %, do gossipol da semente de algodão. Portanto, os processadores de semente de algodão estão interessados em procurar solventes que consigam extrair o gossipol da farinha desengordurada e, deste modo, obter um produto adequado para a alimentação de aves e suínos, ou para seu aproveitamento no consumo humano.

Não obstante, o n-hexano puro provoca danos no sistema nervoso periférico de ratos e humanos quando estes são expostos à inalação do composto durante vários meses. Por exemplo, em concentrações de 500 mg/kg, este solvente apresenta efeitos adversos em ratos e a 125 mg/kg afeta os humanos (WAKELYN; WAN, 2005). Chang (1987) estudou os efeitos neurotóxicos do n-hexano no sistema nervoso central e verificou que os efeitos incluíam problemas no cérebro, tronco cerebral e medula espinhal.

Como resultado da lei de ar limpo (*Clear Air act*) de 1990 e da designação do hexano como um dos 189 poluentes perigosos do ar, pesquisas posteriores tem se centrado em procurar possíveis solventes alternativos ao hexano (WILLIAMS, 2005). Algumas destas pesquisas foram desenvolvidas testando etanol e/ou isopropanol em matérias-primas como farelo de arroz, milho, soja, algodão, gergelim, torta de sementes de girassol e borra de café (CAPELLINI, 2013; KWIATKOWSKI; CHERYAN, 2002; SAWADA, 2012; SETH et al., 2007, 2010; ZHANG; RHEE;

KOSEOGLU, 2002; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012; SCHARLACK, 2015; TODA, 2016). Os principais resultados destes estudos são descritos nos itens a seguir.

3.2.1.1 Etanol

O álcool etílico (etanol, C_2H_5OH) pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, tanto renováveis como fósseis. As fontes fósseis usadas comercialmente são o gás natural, petróleo e carvão. A maior parte do etanol é produzida a partir de fontes renováveis, essencialmente alimentos com alto teor de carboidratos na forma de açúcares (cana-de-açúcar, beterraba, sorgo-sacarino, tupinambur, frutas), amidos (milho, trigo, mandioca, batata doce) e materiais lignocelulósicos (LEAL et al., 2010).

A produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil apresenta uma forte tendência de expansão nos próximos anos. Segundo dados da União da Indústria da Cana-de-açúcar (UNICA, 2015) a produção de etanol foi de mais de 23 milhões de metros cúbicos na safra 2012-2013 e ultrapassou os 27 milhões de metros cúbicos na safra 2013-2014.

Johnson e Lusas (1983) sugerem que a solubilidade de óleos vegetais em etanol depende da temperatura e da hidratação do álcool. Por exemplo, nas temperaturas superiores a 70 °C, o óleo de soja é miscível no etanol absoluto. Por outro lado, em concentrações baixas de etanol e alto teor de água, o solvente torna-se mais polar e, deste modo, o óleo apresenta uma solubilidade reduzida. Não obstante, a capacidade de extrair compostos como fosfolipídios, pigmentos e açúcares aumenta ao aumentar o teor de água na mistura.

O uso do etanol como solvente de extração de óleo tem sido avaliado em várias matérias-primas, tais como soja (RITTNER, 1992; RODRIGUES; ARACAVA; ABREU, 2010; SAWADA et al., 2014; TODA; SAWADA; RODRIGUES, 2016), farelo de arroz (CAPELLINI, 2013; OLIVEIRA et al., 2012; RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010), sementes de algodão (HRON; KOLTUN, 1984), sementes de mamona (AMARANTE et al., 2014), sementes de girassol (BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016; REGITANO-D'ARCE, 1985, 1991; REGITANO-D'ARCE; ASSIS; LIMA, 1994), torta de sementes de girassol (SCHARLACK, 2015) e borra de café (TODA, 2016). De maneira geral, estes trabalhos têm mostrado que a substituição do hexano pelo

solvente alcoólico é tecnicamente viável nos processos de extração de óleo a partir destas matérias-primas.

Algumas das vantagens que o etanol apresenta sobre o hexano, mencionadas por Chien et al. (1990) e Moreau (2005), são as seguintes: pode ser obtido via fermentação de matérias-primas diversas, apresenta um alto ponto de inflamabilidade, o que faz com que seja menos perigoso que o hexano e é um solvente “grau alimentar”, aceito pela Administração de Alimentos e Drogas (conhecida por sua sigla em inglês como FDA) podendo ser usado na produção de alimentos (United States, Government Printing Office, U.S. GPO, 2005). As desvantagens incluem seu alto ponto de ebulição pelo que precisa de uma maior quantidade de energia para ser removido da torta, além disso, o aumento da sua polaridade extrai compostos como os fosfolipídios que precisam ser removidos no processo de refino.

Em relação ao uso do etanol no processo de extração de óleo de macadâmia foi encontrado na revisão de literatura somente o trabalho de Rigueti, Pereira e Mendes (2009). Os autores empregaram como matéria-prima as amêndoas de macadâmia que se quebram durante o beneficiamento. Neste estudo os autores compararam o desempenho do etanol e do hexano como solventes de extração de óleo, usando uma razão g de sólido : mL de solvente de 1:15. Em duas horas de extração o etanol apresentou rendimento de extração de óleo de 46 g de óleo/100 g de macadâmia alimentada ao processo, enquanto o rendimento de extração com hexano foi de 51 g de óleo/100 g de macadâmia alimentada. Além disso, os autores sugerem que o óleo extraído com o solvente alcoólico apresenta maior intensidade da cor amarela quando comparada ao óleo extraído com hexano.

O etanol também tem sido proposto como um solvente alternativo na extração de óleo de milho, do gérmen ou grão inteiro. Entre estes estudos podem ser mencionados trabalhos de Chien, Hoff e Chen (1988), Chien et al. (1990), Kwiatkowski e Cheryan (2002) e Cheryan, Shane e Arana (2012). De maneira geral, estes estudos empregaram como matéria-prima grão ou gérmen de milho moído. Na revisão de literatura não foram encontrados trabalhos avaliando o desempenho dos solventes alcoólicos na extração de óleo empregando como matéria-prima gérmen de milho em *pellets*.

Rao e Arnold (1956) testaram a solubilidade do óleo em etanol com diferentes graus de hidratação (91,5, 95,4, 98,0 e 99,9 % de etanol, em volume) em diferentes

temperaturas. Em todos os casos a solubilidade do óleo aumentou constantemente até que a temperatura crítica da solução foi alcançada. Observou-se que nos álcoois de 99,9, 98,0 e 95,4 %, a miscibilidade completa do óleo de milho foi atingida a 65, 75 e 90 °C, respectivamente, enquanto a máxima solubilidade em etanol 91,5 %, a 90 °C, foi somente de 13,7 %. Isto sugere que uma diminuição do grau de hidratação do etanol reduz a temperatura necessária para conseguir uma solubilidade completa e que um alto teor de água no etanol reduz fortemente a solubilidade do óleo no solvente.

Chien, Hoff e Chen (1988) estudaram o processo de extração de óleo a partir de grãos de milho moídos secos, os quais foram submetidos à desidratação simultânea de etanol a 95 % e temperatura de 68 ± 2 °C. Os autores observaram que por cada quilograma de grão moído seco, a capacidade de absorção de umidade foi de 32 g, sendo possível, desta forma, a desidratação do álcool. Além disso, alcança-se um nível de extração de óleo maior do que 90 %.

A extração de óleo de milho a partir de grãos moídos usando etanol como solvente também foi pesquisada por Chien et al. (1990). Os autores testaram diferentes condições de temperatura (25, 50 e 68 °C), concentração de etanol (na faixa de 85 a 100 %) e diferentes tamanhos de partículas. O teor médio de óleo extraído aumentou significativamente com o aumento da temperatura e, ao mesmo tempo, o aumento da temperatura também influenciou a eficiência das diferentes concentrações de etanol gerando taxas de extração maiores na medida que aumentava a temperatura. Os autores reportaram que a extração do óleo diminuiu significativamente com o aumento do tamanho médio das partículas, as mais finas se aproximam da concentração de equilíbrio a uma velocidade mais rápida.

Kwiatkowski e Cheryan (2002) estudaram a extração de óleo de grãos moídos de milho, tendo como variáveis a concentração do etanol (% vol/vol): 70, 90, 95, 99; razão solvente:sólido (mL/g milho): 2:1, 4:1, 6:1, 8:1; temperatura de extração (°C): 25, 50, 70; e tempo de extração (minutos): 15, 30, 120. As condições ótimas foram a razão solvente:sólido de 4 mL/g de milho, etanol absoluto (99 %), 30 minutos de tempo de extração a temperatura de 50 °C. Os autores observaram que a umidade do milho é transferida ao etanol absoluto desde o primeiro estágio de contato, o que provoca o aumento da extração de substâncias não oleosas nos estágios posteriores.

O uso de etanol como solvente de extração de óleo de milho, associado ao processo de desidratação do etanol, também foi avaliado por Hojilla-Evangelista e Johnson (2002). Os autores estudaram a transferência de água do solvente para a matéria-prima, pelo qual a extração foi feita pelo processo de extração sequencial, usando como matéria-prima flocos de grãos de milho seco e como solventes etanol azeotrópico e uma mistura 70 % etanol/30 % hexano. Foram estudados os efeitos da razão solvente:sólido (3:1; 2:1; 1,5:1; 1:1) e do teor de umidade do milho sobre a transferência de água do etanol para a matéria-prima, rendimento do óleo e perda de proteína. Os resultados deste estudo mostraram que quando o milho apresenta teores de umidade maiores a 1,12 %, estes absorvem menos água do solvente, conseqüentemente, uma menor quantidade de etanol é desidratada durante o processo. Hojilla-Evangelista e Johnson (2002) observaram que os rendimentos de extração de óleo foram maiores quando a mistura 70 % etanol/30 % hexano foi empregada.

O processo de extração de óleo de gérmen de milho com etanol foi estudado também por Cheryan, Shane e Arana (2012). A matéria-prima utilizada foi gérmen de milho moído, a qual foi submetida a extração com etanol absoluto, razões solvente:sólido 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 em mL:g, temperaturas na faixa de 40 a 70 °C, múltiplos estágios de extração (de 1 até 5) utilizando etanol absoluto em cada estágio, tempo de extração de 60 minutos. Os autores mostraram que há um aumento no rendimento do óleo extraído ao aumentar a quantidade de solvente utilizada (razão 4:1 apresenta maior rendimento que a razão 2:1), mas com etanol hidratado a pureza do óleo diminui, sendo que o excesso de solvente consegue extrair uma maior proporção de compostos não oleosos. Os autores também sugerem que altos teores de umidade da matéria-prima reduzem significativamente o rendimento de extração de óleo.

Com relação à temperatura, Cheryan, Shane e Arana (2012) sugerem que esta impacta no rendimento de extração de óleo de gérmen de milho com etanol absoluto, no entanto o impacto é maior sobre a pureza e concentração de sólidos totais, indicando que as altas temperaturas possibilitam uma maior extração de compostos não oleosos. Os autores assinalam também que o tamanho das partículas na faixa estudada apresentou efeitos pequenos sobre o rendimento e pureza do óleo, porém usar gérmen de milho sem moagem poderia requerer três vezes mais tempo e etanol quando comparado com gérmen moído, mesmo com

uma moagem grossa. Ao avaliar o efeito dos múltiplos estágios, os autores encontraram que três estágios são suficientes para atingir um rendimento de 100 %.

Gupta e Eggum (1998) avaliaram o efeito do solvente (80 % de etanol e 20 % hexano) sobre as proteínas da torta desengordurada de milho e determinaram que as frações de albumina, globulina e zeína diminuíram, sendo 25, 10 e 0,5 % menores aos teores iniciais, respectivamente.

Com base nas informações apresentadas, nota-se que a avaliação do emprego do etanol absoluto e azeotrópico na extração de óleo de macadâmia e de óleo de milho e a determinação do efeito do uso destes solventes sobre as propriedades físico-químicas do óleo e do material desengordurado torna-se interessante, uma vez que ambos os produtos de extração poderiam apresentar mudanças na qualidade e funcionalidade, sendo estes fatores decisivos na escolha do solvente.

3.2.1.2 Isopropanol

O álcool isopropílico (isopropanol, 2-propanol, C_3H_7OH) pode ser obtido industrialmente por hidratação direta ou indireta do propileno, sendo que em ambos os processos as matérias-primas são água e propileno (XU; CHUANG; SANGER, 2002). Devido ao isopropanol ser majoritariamente produzido a partir de um subproduto da indústria petroquímica, têm sido propostos novos processos de obtenção à partir de fontes renováveis, através de fermentação por atividade microbiana de *Escherichia coli* (INOKUMA et al., 2010), *Clostridium acetobutylicum* (COLLAS et al., 2012) e *Clostridium beijerinckii* (SURVASE et al., 2011).

O isopropanol é considerado um solvente eficiente na extração de óleo de soja e de outras oleaginosas, fato que foi avaliado em estudos desenvolvidos por Harris e Hayward (1950), Baker e Sullivan (1983), Gandhi et al. (2003), Seth et al. (2007, 2010), Capellini (2013), Scharlack (2015) e Toda (2016).

O processo de extração de óleo de algodão empregando isopropanol como solvente foi estudado por Harris e Hayward (1950). Os autores observaram que com isopropanol 91 %, temperatura de extração de 70 °C e tempo de extração de 1,25 horas, o teor de óleo residual no refinado foi menor de 1,0 % e o teor de gossipol no mesmo material foi de 0,01 %, sendo este menor que o encontrado no refinado oriundo da extração com hexano, 0,98 %. Portanto, os autores inferem que o uso de

isopropanol como solvente permite a diminuição da concentração de gossipol no refinado, além de ser eficiente na extração de óleo para a matéria-prima estudada.

A extração de óleo de soja empregando isopropanol azeotrópico foi estudada Baker e Sullivan (1983). Primeiramente, os autores determinaram a solubilidade do óleo de soja em isopropanol nas concentrações de 80, 87,7 e 92,2 % em volume e observaram que ao aumentar a quantidade de água no solvente é preciso aumentar a temperatura para atingir uma maior solubilidade do óleo. Baseados nos resultados de solubilidade, os autores utilizaram como solventes de extração isopropanol 85, 87,7 e 92,2 %, com temperatura de extração de aproximadamente 77 °C. Os autores reportaram uma transferência de água do isopropanol 85 % para o material sólido, uma vez que a soja apresentou um teor inicial de umidade de 10 % e, depois da extração próximo a 12 %. Baker e Sullivan (1983) sugerem que a extração com isopropanol produz um óleo de soja de ótima qualidade que requer operações de refino mais brandas. Além disso, assinalam que o uso de isopropanol é mais seguro e menos tóxico que o n-hexano e, embora o isopropanol tenha um alto valor de calor de vaporização, somente uma fração pequena seria submetida a evaporação, devido à possibilidade de remoção parcial do isopropanol por resfriamento.

A cinética de extração de óleo de flocos e de grãos de soja moídos (tamanho de partícula 2 mm) utilizando isopropanol como solvente foi estudada por Seth et al. (2007). A extração do óleo foi realizada em amostras previamente acondicionadas, com teor de umidade na faixa de 8 a 16 %, utilizando isopropanol azeotrópico (90,5 %) e n-hexano absoluto. Os autores encontraram que a extração de óleo é influenciada pelo teor de umidade da matéria-prima, apresentando-se a máxima porcentagem de recuperação de óleo nos teores de umidade de 13,4 e 12,6 % para a soja laminada e soja moída, respectivamente. Os autores também observaram que o isopropanol apresentou taxas mais elevadas de extração e recuperação de óleo de soja quando comparado com o n-hexano. Seth et al. (2007) também encontraram que com os fluxos de isopropanol de 4,15, 6,35 e 7,75 mL/min foi possível extrair 88,2, 91,6 e 95,6 % do óleo total presente na soja laminada em 16 horas, pelo qual sugerem que o aumento no fluxo de solvente aumenta a extração e recuperação do óleo.

Por outro lado, na pesquisa com sementes de gergelim realizada por Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012), os autores determinaram que o isopropanol absoluto atingiu um rendimento de extração próximo a 44 %, igual ao valor

proporcionado pelo hexano. Portanto, os autores sugerem que o isopropanol pode ser um solvente eficiente na extração de óleo da matéria-prima estudada, permitindo a extração de um produto mais rico em esteróis e tocóis.

Capellini (2013) avaliou o efeito da temperatura na extração de óleo de farelo de arroz, usando como solventes etanol e isopropanol em grau absoluto e azeotrópico. Os resultados mostraram que o isopropanol apresenta um melhor desempenho como solvente do que o etanol, observando-se menores rendimentos com este último. A autora também observou que o aumento da temperatura favoreceu os rendimentos da extração, no entanto, ao aumentar o grau de hidratação dos solventes a extração de compostos lipídicos foi reduzida devido à diminuição da solubilidade dos lipídios nestes. Assim, os mais altos rendimentos de extração foram obtidos com isopropanol absoluto, a 80 °C. Porém, é importante considerar que nessa temperatura também se atingiu um maior rendimento de extração de proteínas para a fase extrato, mas quando se compara com o etanol, o isopropanol apresenta uma menor capacidade de extração de proteínas o que está a favor de seu uso como solvente.

Scharlack (2015), em estudo do processo de extração de óleo de torta de sementes de girassol, observou que o rendimento de extração de óleo foi favorecido pelo aumento da temperatura e a diminuição do grau de hidratação dos solventes etanol e isopropanol. Na avaliação da estabilidade oxidativa, os óleos extraídos com etanol absoluto e azeotrópico apresentaram maior estabilidade que os extraídos com isopropanol absoluto e azeotrópico, o que foi atribuído aos altos teores de fósforo detectados nos óleos extraídos com os solventes etanólicos.

Os efeitos do grau de hidratação do isopropanol sobre a fração sólida foram avaliados por Gandhi et al. (2003) em flocos de soja e Capellini (2013) em farelo de arroz em *pellets*. Em geral, os resultados dos estudos sugerem que ao aumentar a quantidade de água no solvente, há diminuição significativa no índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), deste modo Gandhi et al. (2003) determinaram que para os refinados oriundos da extração com isopropanol nas concentrações de 80, 90 % e absoluto e temperatura de 50 °C, os ISN foram 7, 9 e 10 %, respectivamente. Capellini (2013) encontrou um comportamento similar ao de Gandhi et al. (2003), assim foram apresentados maiores valores de ISN para os refinados de farelo de arroz oriundos da extração com isopropanol absoluto, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. Por outro lado, Capellini (2013) encontrou que o valor de ISN dos

refinados também foi influenciado pelo aumento da temperatura de extração, observando que ao aumentar a temperatura de extração tem-se uma diminuição no ISN.

A avaliação do efeito do solvente e da temperatura de processo sobre o índice de solubilidade de nitrogênio é de grande importância, uma vez que esta propriedade influencia a funcionalidade das proteínas em termos de capacidade de emulsificação, gelificação e formação de espuma (VOJDANI, 1996). Portanto, na presente tese de doutorado também foi avaliado o comportamento desta propriedade funcional nos refinados obtidos, visando o aproveitamento destes na obtenção de concentrados proteicos. A seguir uma revisão da literatura sobre a extração de proteínas é apresentada.

3.3 Extração de Proteínas

As proteínas de origem vegetal são uma alternativa para a produção de alimentos e cosméticos uma vez que são oriundas de matérias-primas renováveis que são altamente difundidas e, portanto, se dispõe de grande variedade de fontes (legumes, cereais e oleaginosas, por exemplo). Nesse sentido, pesquisas têm sido desenvolvidas visando à extração, caracterização e aproveitamento das proteínas vegetais. Entre os autores destas podem ser mencionados Dench, Rivas e Caygill (1981), Lin e Zayas (1987), Bora e Ribeiro (2004) e Sharma et al. (2010).

A purificação das proteínas vegetais envolve processamento físico-químico e térmico, afetando as propriedades funcionais e o valor nutricional dos produtos finais (MOURE et al., 2006). Assim, algumas operações para extração de proteínas estão baseadas na variação de parâmetros ou adição de substâncias, por exemplo, mudanças no pH e temperatura para precipitá-las, extração por solvente para remover os lipídios, adição de ácidos, álcalis ou sais, tratamentos enzimáticos, secagem e redução de tamanho (VOJDANI, 1996). Já no caso dos concentrados proteicos, estes resultam do processo de remoção dos constituintes não proteicos, principalmente minerais solúveis, carboidratos, compostos de nitrogênio de baixo peso molecular e fatores antinutricionais das matérias-primas (MOURE et al., 2006).

No caso de utilizar tortas previamente desengorduradas como fonte de proteínas, os efeitos do processamento prévio sobre o material devem ser levados em conta. Por exemplo, a remoção do óleo por meio de solventes como etanol

provoca uma maior desestabilização nas proteínas, comparado ao hexano (FUKUSHIMA, 1969; SAWADA et al., 2014). Fukushima (1969) sugere que os solventes altamente hidrofóbicos, imiscíveis em água, apresentam baixa capacidade de desnaturar as proteínas de soja, inclusive a altas temperaturas. Uma situação contrária acontece com os solventes hidrofílicos, miscíveis em água, onde em determinadas proporções solvente/água se apresenta uma máxima desnaturação. Deste modo, segundo Fukushima (1969) as concentrações de metanol, etanol e isopropanol nas quais as proteínas nativas desaparecem completamente estão nas faixas de 70 a 90, 45 a 55 e 30 a 40 em volume, respectivamente.

Nesse sentido, com a finalidade de avaliar o efeito dos métodos de extração de lipídios, tanto por hexano como por fluido supercrítico CO₂ (FS-CO₂), Lin e Zayas (1987) determinaram as propriedades funcionais das proteínas de gérmen de milho. As propriedades avaliadas foram capacidade de absorção de água e óleo. Os autores, a partir dos resultados, concluíram que as proteínas desengorduradas por FS-CO₂ apresentaram melhores características do que com hexano. A proteína do gérmen desengordurado com hexano tinha maior teor de óleo residual e maior grau de desnaturação devido à aplicação de calor durante a preparação das amostras, porém isto não elimina a possibilidade de seu aproveitamento em aplicações industriais.

Por outro lado, a qualidade das proteínas é avaliada pela funcionalidade de acordo com as propriedades hidrodinâmicas e a solubilidade. As propriedades hidrodinâmicas influenciam a viscosidade e gelificação. Dependem da forma e tamanho da proteína e são relativamente independentes da distribuição e composição dos aminoácidos (VOJDANI, 1996). A solubilidade das proteínas é definida como a porcentagem da quantidade total de proteínas contidas no alimento que pode ser extraída com água ou com um solvente adequado em condições específicas (SIKORSKI, 2001). Vojdani (1996) sugere que aquelas proteínas que tem importantes aplicações pela funcionalidade, devem ter uma alta solubilidade para prover uma boa emulsão, espuma e gelificação. Não obstante, Sikorski (2001) menciona que tal solubilidade vai depender da composição das proteínas, assim como das condições de extração, grau de desintegração da amostra de alimento, pH e força iônica do solvente, relação entre a massa da amostra e solvente, número e duração das extrações, procedimento de mistura e agitação, incluindo a prevenção

da formação de espuma, temperatura de extração e condições de separação do sobrenadante.

A influência dos fatores supracitados sobre a solubilidade também foi descrita por Vojdani (1996). O autor menciona que o pH é bem conhecido pela influência na solubilidade das proteínas, assim uma proteína num sistema aquoso tem uma carga líquida igual a zero no ponto isoelétrico (pI). No pI, a proteína apresenta geralmente a menor solubilidade. Este fato foi observado por Dench, Rivas e Caygill (1981) em isolados de proteínas de gergelim. Os autores representaram a influência do pH na solubilidade através de um gráfico cuja curva tinha a forma de “U”, devido a que no pI as proteínas apresentaram a menor solubilidade e nos valores extremos de pH, o mais baixo (2) e o mais alto (10), as proteínas atingiram os maiores valores de solubilidade. No entanto, Vojdani (1996) menciona que outras proteínas diferem deste comportamento, assim a β -globulina é quase 90 % solúvel no pI em solução aquosa (1mg/mL de água, pH 5,1). Por outro lado, a caseína e α -lactoalbumina apresentam solubilidades de 2,4 % (pH 4,6) e 68 % (pH 5,0) na concentração de 1 mg/mL, respectivamente.

As propriedades funcionais das proteínas de amêndoa, castanha do Brasil, caju, avelã, macadâmia, pinhão, pistache, amendoim espanhol, amendoim Virginia e soja foram estudadas por Sharma et al. (2010). Os autores produziram concentrados ou isolados proteicos dessas oleaginosas realizando primeiramente a moagem e extração de lipídios através do método Soxhlet, empregando éter de petróleo como solvente. Posteriormente, foram produzidos os produtos ricos em proteínas.

Levando em conta que os produtos com teor de proteínas maior ou igual a 90 % são classificados como isolados proteicos e que os que apresentam teor de proteínas menor de 90 % e maior ou igual a 65 % são nomeados como concentrados proteicos, Sharma et al. (2010) encontraram que somente os produtos de amêndoas, castanha do Brasil e soja podem ser classificados como isolados, enquanto que os produtos das outras matérias-primas podem ser classificados como concentrados de proteínas.

Na Tabela 3.8 são apresentados os trabalhos de extração de proteínas de milho e macadâmia reportados na literatura.

Tabela 3.8 - Estudos de produção de concentrados e isolados proteicos de milho e macadâmia reportados na literatura

Matéria-prima empregada	Produto	Método de extração das proteínas	Principais resultados	Referência
Gérmen de milho separado do grão por moagem seca, desengordurado com hexano	Concentrado proteico de milho	Preparado por precipitação isoelétrica	Teor de proteínas do concentrado em torno de 73 %. A solubilidade proteica máxima dos isolados foi atingida no pH 9. O concentrado proteico apresentou estabilidade de emulsão de 56 %	Nielsen et al. (1973)
Grão de milho desengordurado com hexano	Concentrado proteico de milho	Solução alcalina: 45 % etanol/55 % NaOH 0,1 M	Teor de proteínas do concentrado em torno de 80 %, sendo majoritariamente prolaminas	Myers, Hojilla-Evangelista e Johnson (1994)
Gérmen de milho separado do grão por moagem seca e por moagem úmida, desengordurados com hexano	Preparado proteico de milho	Duas lavagens com NaCl 0,5 M e depois, o sólido residual lavado novamente com etanol 70 % (em volume)	Rendimentos de 40 a 70 g de proteína precipitada/100 g de proteína total. Foram encontradas diferenças nas frações de globulinas, zeína e glutelinas nos materiais, o que foi atribuído ao método de separação do gérmen do grão	Parris et al. (2006)
Torta filtrada de glúten, a qual era um resíduo da sacarificação do amido da farinha de milho, desengordurada com acetato de etila	Concentrado proteico de milho	Os sólidos desengordurados foram agitados com água deionizada a uma razão de solvente/sólidos úmidos de 5,6 L/kg por 2,5 horas, a 95 °C, para extrair os açúcares residuais e remover o solvente por destilação	Teor de proteínas do concentrado de aproximadamente 64 %. As capacidades de retenção de água e de óleo foram similares às do concentrado de soja comercial	Phillips e Sternberg (1979)

Tabela 3.8 - Continuação

Matéria-prima empregada	Produto	Método de extração das proteínas	Principais resultados	Referência
Torta filtrada de glúten, a qual era um resíduo da sacarificação do amido da farinha de milho, desengordurada com acetato de etila ou hexano.	Concentrado proteico de milho	Quatro métodos de extração foram testados: aquosa ou com acetato de etila, utilizando glúten úmido, hexano ou acetato de etila para glúten seco.	Teores altos de proteínas, próximos a 70 %, teor de lipídios baixo como 1 % e carboidratos na faixa de 18 a 27 %.	Jao, Chen e Goldstein (1985)
Macadâmia desengordurada com hexano	Isolados proteicos	Três isolados foram produzidos, um com água e pH ajustado a 2,0 com HCl 0,1 N, outro a pH 12 ajustado com NaOH 0,1 N e o terceiro com solução salina NaCl 0,5 M a pH 7,2. Um total de três lavagens e posterior precipitação isoelétrica do sobrenadante.	O teor de proteínas dos isolados na faixa de 80 a 92 %. Em relação à atividade e estabilidade das emulsões preparadas com os isolados proteicos foi reportada a influência do pH nestas propriedades funcionais, sendo que no pH 5, foram observados os menores valores de atividade e estabilidade de emulsão	Bora e Ribeiro (2004)
Macadâmia desengordurada por Soxhlet, empregando éter de petróleo como solvente	Concentrado proteico	Lavagem da macadâmia desengordurada em solução de borato salina (BSB; H_3BO_3 0,1 M, $Na_2B_4O_7$ 0,025 M, NaCl 0,075M) pH 8,45.	Este produto apresentou um teor de umidade final de 3,42 %, cinzas 2 %, proteínas 78,4 % e taninos 30 mg/100 g. Em relação à absorção de óleo, o concentrado de macadâmia conseguiu absorver 2,8 g de óleo/g de proteína	Sharma et al. (2010)

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 3.8 é possível observar que os concentrados e isolados proteicos têm sido produzidos a partir de materiais desengordurados com éter de petróleo, hexano ou acetato de etila. Avaliações da produção de concentrados ou isolados proteicos de gérmen de milho e macadâmia produzidos a partir de matérias-primas desengorduradas com solventes alcoólicos não têm sido reportadas.

As pesquisas apresentadas nesta revisão sugerem que as características da matéria-prima e os métodos de extração da fração lipídica influenciam as propriedades funcionais das proteínas contidas no material desengordurado. Em adição, foi mencionado que parâmetros como a temperatura e grau de hidratação do solvente podem influenciar os rendimentos de extração de óleo. Contudo, não foram encontrados estudos comparativos do desempenho do etanol e do isopropanol (absolutos e hidratados) como solventes de extração de óleos de milho e de macadâmia.

Nesta revisão também foram apresentadas as composições químicas do gérmen de milho e da macadâmia reportadas pela literatura. Foi possível notar que estes materiais apresentam altos teores de lipídios o que, no caso da torta parcialmente desengordurada de macadâmia, pode ser visualizado como uma oportunidade de aproveitamento desta matéria-prima na extração de óleo com solventes, os quais possibilitem a preservação da qualidade do óleo e do material totalmente desengordurado.

Por outro lado, as extrações de óleo de milho empregando etanol como solvente, reportadas na literatura, têm sido realizadas usando como matéria-prima principalmente grão de milho moído e gérmen de milho moído. Avaliações do desempenho dos solventes alcoólicos na extração de gérmen de milho pré-tratado na forma de *pellets* são inexistentes. Portanto, é preciso avaliar de forma sistemática os efeitos das variáveis de processo sobre o rendimento do óleo e qualidade do material desengordurado, além de monitorar o comportamento das variáveis que impactam no desenho de extratores, tais como índice de retenção e grau de hidratação da fase extrato. A seguir são apresentados os materiais e os métodos que foram empregados para atingir os objetivos propostos nesta de tese de doutorado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As matérias-primas de interesse para esta tese de doutorado foram torta parcialmente desengordurada de macadâmia (resíduo da produção de óleo extraído por prensagem) e gérmen de milho em *pellets*, as quais foram doadas gentilmente pelas indústrias Queen Nut Macadâmia (Dois Córregos, São Paulo) e Caramuru Alimentos, S.A. (Itumbiara, Goiás), respectivamente.

Os solventes utilizados neste trabalho foram etanol absoluto (Merck, Darmstadt, Alemanha, 99,8 %) e isopropanol absoluto (Merck, Darmstadt, Alemanha, 99,5 %). Os solventes em grau azeotrópico foram preparados adicionando-se água deionizada (Millipore, modelo Direct 3Q, França) aos solventes em grau absoluto. Estes solventes foram codificados e denominados como Et0 e IPA0 (etanol e isopropanol em grau absoluto, respectivamente) e Et6 e IPA12, etanol e isopropanol em grau azeotrópico com teores de água de aproximadamente 6 e 12 %, respectivamente.

4.1.1 Reagentes

- Etanol absoluto (pureza $\geq$ 99,8 %, CAS 64-17-5, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- Isopropanol absoluto (pureza $\geq$ 99,5 %, CAS 67-63-0, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- n-Hexano (pureza $\geq$ 98,5 %, CAS 110-54-3, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- n-Hexano P.A. (CAS 110-54-3, Synth, São Paulo, Brasil,)
- n-Hexano (pureza $\geq$ 95 %, CAS 110-54-3, Tidia, Ohio, EUA)
- Hexanol (pureza $\geq$ 98 %, CAS 111-27-3, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- Solução Karl Fischer isenta de piridina (eficiência de 4,5-5,5 mg/mL, Sigma-Aldrich, Alemanha)
- Metanol (pureza $\geq$ 99,9 %, CAS 67-56-1, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- Clorofórmio P. A. (CAS 67-66-3, Synth, São Paulo, Brasil)
- Biftalato de Potássio P. A. (CAS 877-24-7, JTBaker, Nova Iorque, EUA)
- Hidróxido de Sódio (pureza $\geq$ 97 %, CAS 1310-73-2, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- Cloreto de Sódio (pureza $\geq$ 99 %, CAS 7647-14-5, Synth, São Paulo, Brasil,)

- Reagente de esterificação BF_3 (pureza $\geq 99,5$ %, CAS 7637-07-2, Merck, Darmstadt, Alemanha)
- Sulfato de sódio (pureza ≥ 99 %, CAS 7757-82-6, Synth, São Paulo, Brasil)
- Mistura de 37 padrões de ésteres metílicos (Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA)
- Padrão interno metiltridecanoato (pureza ≥ 97 %, CAS 1731-88-0, Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA)
- Ácido clorídrico P.A. (CAS 7647-01-0, Qhemis, Brasil)
- EDTA (Leco, Michigan, EUA)
- Com AID (Leco, Michigan, EUA)
- β -caroteno (pureza ≥ 93 %, CAS 7235-40-7, Sigma-Aldrich, Bellefonte, EUA)

4.1.2 Equipamentos

- Sistema de extração de lipídios a alta temperatura (Ankom, modelo XT10, Nova Iorque, EUA)
- Extrator em aço inoxidável (Marconi, modelo MA-483/EC2, Piracicaba, Brasil)
- Tacômetro digital (Icel, modelo TC-5010, Brasil)
- Balança analítica eletrônica (Adam, modelo PW-254, Milton Keynes, Reino Unido)
- Balança semi-analítica (Adam, modelo PGW 1502i, Milton Keynes, Reino Unido)
- Balança analítica (Sartorius, modelo CPA225D, Alemanha)
- Estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, modelo N035/3, Brasil)
- Estufa de vácuo (Tecnal, modelo TE395, Brasil)
- Bomba de vácuo (Tecnal, modelo TE0581, Brasil)
- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco, modelo FP528, EUA)
- Centrífuga de bancada com refrigeração (Thermo, modelo CR3i, França)
- Liquidificador profissional para coquetel (Skymssen, modelo LI-Cocktail, Brasil)
- Agitador de tubos automático (Heidolph, modelo multi Reax, Alemanha)
- Agitador magnético (Ika, modelo RH basic2, Alemanha)
- pHmetro (Digimed, modelo DME-CV2, Brasil)
- Células de equilíbrio encamisadas em vidro tipo Pyrex (FGG, Brasil)

- Banho termostatzado digital (Marconi, modelo MA184, Brasil)
- Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Shimadzu, modelo GC-2010, Japão) e injetor automático (Shimadzu, modelo AOC-20i, Japão)
- Espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-1650 PC, Japão)
- Rotaevaporador (Tecnal, modelo TE211, Brasil)
- Sistema de ultrapurificação de água (Millipore, modelo Direct 3Q, França)
- Titulador KF Titrino (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Herisau, Suíça)
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 775, Suíça)
- Liofilizador (Terroni, modelo LC 1500, São Carlos, Brasil)
- Dispersador (Ultra-Turrax, Ika, modelo T25, Alemanha)
- Calorímetro de varredura (TA Instruments, modelo DSC TA2010, EUA)
- Instrumento para a determinação automática da estabilidade oxidativa (Metrohm, 873 Biodiesel Rancimat, Herisau, Suíça)
- Agitador eletromagnético para peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica, no. 1669, Brasil)
- Analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Shimadzu, modelo SALD-201V, Kyoto, Japão)
- Analisador de partículas ZetaPlus (Brookhaven Instruments Company, Nova Iorque, Estados Unidos)
- Colorímetro portátil, espectro visível 400-700 nm (Hunter Lab Modelo 4500C, Virginia, Estados Unidos)
- Microscópio eletrônico de varredura (Tabletop Microscope, Modelo TM3000, Hitachi, Japão)

4.1.3 Diversos

- Vidrarias em geral (béqueres, erlenmeyers, placas de petri, tubos de polipropileno com tampa adequados para centrifugação, provetas, termômetros calibrados, etc.)
- Gases para cromatografia gasosa: ar sintético, hélio e hidrogênio
- *Vials* para cromatografia gasosa
- Solventes para cromatografia gasosa

- Gases para o funcionamento do determinador de proteínas por combustão (Leco): ar comprimido, hélio e oxigênio
- Cápsulas de estanho e cápsulas de gel (Leco)
- Seringas e agulhas hipodérmicas descartáveis para amostragem
- Papel filtro Whatman no. 1

4.2 Caracterização das Matérias-primas

As matérias-primas, torta parcialmente desengordurada de macadâmia e o gérmen de milho em *pellets* foram analisadas para determinar teor de lipídios através do método Am 5-04 (A.O.C.S., 2009) com o sistema de extração Ankom (modelo XT10, Nova Iorque, EUA), para o qual foram pesados aproximadamente 1,5 gramas de amostras, as quais foram submetidas a secagem, a 130 °C durante 3 horas. O produto seco foi submetido à extração de óleo, empregando hexano como solvente, na temperatura de 90 °C. Após de 1 hora de extração, a massa de material livre de óleo foi pesada e, por diferença, foi calculado o teor de lipídios.

O teor de umidade foi determinado pelo método Ba 2a-38, (A.O.C.S., 2009) em estufa de convecção forçada, a 130 °C por 3 horas. Também foram quantificadas as cinzas, pelo método Ba 5a-49, (A.O.C.S., 2009) e teor de fibra dietética pelo método descrito por Asp et al. (1983). Estas análises foram realizadas em duplicata.

O teor de proteínas das matérias-primas foi determinado por meio do método Ba 4e-93 (A.O.C.S., 2009), através da quantificação do nitrogênio pelo método de combustão das amostras a 900 °C, no determinador de proteínas Leco (modelo FP-528, St. Joseph, Michigan, EUA). A quantidade de proteínas presente nas amostras foi calculada multiplicando-se o teor de nitrogênio pelo fator 6,25 no caso do gérmen de milho e por 5,30 para a torta de macadâmia (A.O.C.S., 2009).

O teor de carboidratos totais da matéria-prima (% , em base seca) foi calculado por diferença, através da seguinte equação:

$$\text{Teor de carboidratos totais (\%)} = 100 - (\text{lipídios} + \text{proteínas} + \text{cinzas}) \% \quad (4.1)$$

4.2.1 Análises das características físicas das matérias-primas

Para ambas as matérias-primas foi determinada a densidade aparente (ρ_a), para isto foi utilizado o volume de uma proveta de 100 mL e a massa total de

matéria-prima necessária para empacotá-la. Estes dados foram introduzidos na seguinte equação.

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

Onde:

m: massa de matéria-prima nas condições que foi recebida (g); V: volume (mL); ρ_a : densidade aparente da matéria-prima (g/mL).

A densidade real das partículas (ρ_r) foi determinada somente para o gérmen de milho em *pellets* e foi medida através de picnometria com gás hélio na Central Analítica do Instituto de Química - UNICAMP (Campinas, Brasil). A porosidade total do leito (ε) foi calculada com base nos valores das densidades aparente e real, através da seguinte equação.

$$\varepsilon(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \right) \quad (4.3)$$

Para a torta parcialmente desengordurada de macadâmia foi determinado o diâmetro das partículas através de análise granulométrica em peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica, no. 1669, Brasil), devido a este material apresentar partículas de tamanhos maiores de 0,3 mm. Foram pesadas as massas de material retido em cada uma das peneiras e o diâmetro médio das partículas foi calculado através da seguinte equação:

$$D_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{dp_i}} \quad (4.4)$$

Onde x_i é a fração mássica de partículas de diâmetro dp_i .

4.2.2 Determinação da composição em ácidos graxos dos óleos de gérmen de milho e de macadâmia

Os óleos presentes nas matérias-primas gérmen de milho e torta de macadâmia foram extraídos através da metodologia a frio sugerida por Bligh e Dyer (1959). Estes óleos foram submetidos a análise de cromatografia gasosa dos

ésteres metílicos dos ácidos graxos para determinação da composição em ácidos graxos, de acordo com os métodos oficiais AOCS Ce 2-66 e Ce 1-62 (A.O.C.S., 2009), utilizando como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBON; PASCUET; TIGLEA, 2008) e as condições cromatográficas previamente empregadas por Sawada et al. (2014).

Deste modo, amostras de 50 mg de óleo foram submetidas à hidrólise e conversão por metilação em ésteres metílicos voláteis. Nesta etapa, foi adicionado o reagente de saponificação (NaOH 0,5 M em metanol) e, após, o reagente de esterificação (BF₃). Os ésteres metílicos produzidos foram identificados por cromatografia gasosa, para o qual utilizou-se um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2010 AF (Japão), 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, Bellefonte, EUA), hélio como gás de arraste (vazão de 0,74 mL/min); temperatura do injetor de 250 °C, temperatura da coluna de 140 °C (mantida por 5 minutos), aumentada para 240 °C com velocidade de 4 °C/min, 240 °C (mantida por 15 minutos); temperatura do detector de 260 °C; volume de injeção de 1,0 µL e split 100:1.

Os ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos adquiridos da Supelco (Bellefonte, PA, EUA). A quantificação foi realizada com base nas relações de área de cada ácido graxo com a área do padrão interno, metil tridecanoato C13:0 da Sigma-Aldrich (Bellefonte, PA, EUA), utilizando os fatores de correção de resposta do detector de ionização em chama e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos para ácido graxo. A análise para cada óleo foi realizada em duplicata.

4.2.3 Índice de solubilidade de nitrogênio das matérias-primas

A determinação da solubilidade das proteínas da torta de macadâmia e do gérmen de milho foi realizada pelo método descrito por Morr et al. (1985) e modificado por Sawada et al. (2014), em termos de razão mássica amostra:solução salina. Assim, 1 g de amostra, previamente seca a 60 °C por 24 horas e triturada, foi dispersa em 50 g de NaCl 0,1 M. Os valores de pH das dispersões foram ajustados a 2, 4, 4,5, 5, 7, 9, por adição de HCl 0,1 N ou de NaOH 0,1 N. As dispersões foram agitadas durante um período de 2 horas, mantendo a temperatura em 25 °C em

células encamisadas conectadas a um banho termostatzado. Concluída esta etapa, as dispersões foram centrifugadas em centrífuga refrigerada (Thermo, modelo CR3i, França) a 5000 g durante 30 minutos, temperatura de 4 °C. O sobrenadante desta operação foi filtrado em papel filtro (filtro de celulose, 11 µm, papel filtro qualitativo Whatman, no. 1). Em seguida, foi quantificado o teor de nitrogênio no material filtrado pelo método de combustão Ba 4e-93 (A.O.C.S., 2009), conforme descrito no item 4.2. Os teores de nitrogênio foram multiplicados por 6,25 para o milho e por 5,30 para a macadâmia, para a obtenção do teor de proteínas no sobrenadante (A.O.C.S., 2009).

O índice de solubilidade das proteínas, expresso como índice de solubilidade de nitrogênio (ISN), foi calculado de acordo com a seguinte equação (Sawada et al. (2014).

$$ISN (\%) = \frac{\text{Nitrogênio}^{\text{Filtrado}} (\%) \times \text{Peso da solução de NaCl (g)}}{\text{Nitrogênio}^{\text{Amostra}} (\%) \times \text{Peso da amostra (g)}} \times 100 \quad (4.5)$$

4.3 Extração em batelada em um estágio

As extrações em batelada foram realizadas em extrator construído em aço inoxidável isotérmico de 500 mL, como descrito por Oliveira et al. (2012), disponível no Laboratório de Engenharia de Separações (LES, ZEA-FZEA-USP). Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados o esquema e foto do extrator. Pode-se observar que na tampa do equipamento estão acoplados um manômetro, válvula de escape e rotor. Além disso, o extrator está dotado de controladores de temperatura e velocidade de agitação.

Figura 4.1 - Esquema do extrator empregado na etapa de extração sólido-líquido

Fonte: Rodrigues (2011).

Figura 4.2 - (a) Extrator de aço inoxidável. (b) Tampa do extrator. (c) Detalhe do cesto.

Fonte: Própria autoria.

Antes da extração, a matéria-prima (gérmen de milho em *pellets* ou torta de macadâmia) e solvente (etanol ou isopropanol, grau absoluto ou azeotrópico) foram pesados em balança analítica de precisão 0,01 g (Adam, modelo PGW 1502i, Milton Keynes, Reino Unido) e colocados no extrator, empregando uma razão g de solvente : g de matéria-prima de 3:1, conforme sugerido por Oliveira et al. (2012). Nas extrações do óleo de gérmen de milho, o extrator, contendo o gérmen em *pellets* e o solvente, foi fechado hermeticamente e mantido sob temperaturas de 50, 60, 70 ou 80 °C, velocidade de agitação constante de 180 rpm e tempo de extração de 60 minutos, como apresentado na Figura 4.3 (a). Para as extrações de óleo de macadâmia, o material sólido foi pesado e colocado em filtros de papel e introduzido dentro do cesto do equipamento, o solvente alcoólico foi adicionado e posteriormente o extrator foi fechado hermeticamente e mantido nas temperaturas de 60, 75 ou 90 °C, velocidade de agitação constante de 180 rpm e tempo de extração de 60 minutos, como mostrado na Figura 4.3 (b).

Os experimentos de extração foram realizados, ao menos em duplicata para cada condição estudada. Os tratamentos e suas respectivas variáveis são apresentados na Tabela 4.1.

Figura 4.3 - Extração em batelada em um estágio de contato empregando (a) Gérmen de milho em *pellets* (b) Torta parcialmente desengordurada de macadâmia

Fonte: Própria autoria.

Tabela 4.1 - Tratamentos e variáveis dos experimentos.

Análises realizadas na etapa de caracterização da matéria-prima	Extração de óleo e proteínas	Produto	Análises realizadas na caracterização dos produtos
Teor de umidade Teor de lipídios Teor de proteínas Solubilidade proteica	Extração em batelada em um estágio de contato com os seguintes fatores: matéria-prima (gérmen de milho em <i>pellets</i> ou torta parcialmente desengordurada de macadâmia), solventes (etanol ou isopropanol) com diferentes graus de hidratação (grau absoluto ou azeotrópico), temperaturas especificadas na Figura 4.3 (a) e (b)	Fase Extrato	Teor de água Teor de solvente
Teor de fibras Teor de cinzas Densidade de partículas Densidade aparente Diâmetro de partículas (macadâmia)		Fase Refinado	Teor de solvente Teor de lipídios Teor de proteínas Solubilidade proteica
Avaliação de cor instrumental (macadâmia)	Extração em correntes cruzadas, sendo realizados dois estágios de contato para o gérmen de milho em <i>pellets</i> , a 70 °C, e quatro estágios de contato para a torta parcialmente desengordurada de macadâmia, a 75 °C	Fase Extrato (E2 ou E4)	Teor de água Teor de solvente
		Fase Refinado (R2 ou R4)	Teor de solvente Teor de proteínas Solubilidade proteica Teor de lipídios Para R4 de macadâmia: Estabilidade térmica por calorimetria diferencial de varredura Microscopia eletrônica de varredura Densidade aparente Diâmetro de partículas

Tabela 4.1- Continuação

Análises realizadas na etapa de caracterização da matéria-prima	Extração de óleo e proteínas	Produto	Análises realizadas na caracterização dos produtos
	Os extratos obtidos nas extrações em um estágio de contato e em correntes cruzadas foram submetidas a rotaevaporação para a obtenção dos óleos de milho e macadâmia	Óleos de milho e macadâmia	Composição do óleo em ácidos graxos Teor de tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides (óleo de milho) Avaliação da estabilidade oxidativa (óleo de macadâmia) Determinação da acidez dos óleos de milho e macadâmia obtidos nas extrações em correntes cruzadas
	Extração alcalina, precipitação isoelétrica e liofilização dos concentrados proteicos de macadâmia	Concentrados proteicos de macadâmia	Teor de proteínas Densidade aparente Índice de solubilidade de nitrogênio Avaliação de cor instrumental Microscopia eletrônica de varredura Capacidade de retenção de óleo Capacidade de retenção de água Estabilidade e atividade da emulsão Diâmetro de gotículas e polidispersidade

Fonte: Própria autoria.

As fases líquida e sólida obtidas nos processos de extração dos óleos de milho e macadâmia foram nomeadas como fase extrato e fase refinado. A fase refinado refere-se ao material sólido, parcial ou totalmente desengordurado, cujo teor de lipídios depende da eficiência do processo de extração. A fase extrato é a fase que contém o óleo extraído e é rica em solvente.

Estas fases foram analisadas uma vez que foi concluída a extração em batelada. Na fase extrato determinou-se o teor de água por titulação Karl Fischer, método Ca 2e-84 (A.O.C.S., 2009) utilizando um KF Titrino (Metrohm, model 787 KF Titrino, Herisau, Suíça) e o teor total de solvente por secagem em estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, model N035/3, Brasil), a 60 °C por 24 horas. O teor de óleo na fase extrato foi calculado através de balanço de massa, a partir dos teores de lipídios presentes na matéria-prima e na fase refinado. Com estes dados foi determinado também o rendimento de extração de óleo (%).

Na fase refinado foi analisado o teor residual de lipídios, pelo método Am 5-04 (A.O.C.S., 2009) no sistema de extração Ankom (model XT10, USA), conforme descrito no item 4.2. Também foi determinado o teor de proteínas pelo método Ba 4e-93 (A.O.C.S., 2009) utilizando-se o determinador de nitrogênio Leco (modelo FP-528, St. Joseph, Michigan, EUA), como descrito no item 4.2. Além disso, foi determinado o índice de retenção, definido como a quantidade de solução que fica aderida ao material insolúvel após o processo de extração (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010). Para isto, após a extração, a fase sólida (ou fase refinado) foi submetida a drenagem por 5 minutos e pesada em balança analítica de precisão 0,01 (Adam, modelo PGW 1502i, Milton Keynes, Reino Unido) para determinação da massa de fase refinado e posterior cálculo do índice de retenção (*holdup* de líquido). Todas as medições foram repetidas ao menos cinco vezes.

4.4 Extração sólido-líquido múltiplos estágios, em configuração em correntes cruzadas

A extração em correntes cruzadas, representada esquematicamente na Figura 4.4, foi realizada a 70 °C para o gérmen de milho em *pellets*, através de duas extrações consecutivas sob as mesmas condições experimentais descritas para a extração em batelada.

O primeiro estágio foi realizado conforme o procedimento previamente descrito no item 4.3. A fase extrato, denominada E1, proveniente do primeiro estágio

foi coletada num erlenmeyer com tampa. A fase refinado, proveniente da primeira etapa, denominada R1, foi pesada e mantida em temperatura ambiente, em espera até o resfriamento do extrator a temperatura ambiente. Uma vez que o extrator atingiu a temperatura ambiente, a fase refinado foi pesada novamente e colocada no equipamento para desenvolver o segundo estágio de extração, com o procedimento similar ao do primeiro estágio.

Figura 4.4 - Esquema da extração sólido-líquido em correntes cruzadas em dois estágios aplicado nas extrações de óleo de gérmen de milho.

Fonte: Própria autoria.

Após o segundo estágio de extração, as fases extrato e refinado foram coletadas. As fases extrato do primeiro e segundo estágio de extração (E1 e E2) foram misturadas e submetidas a evaporação do solvente em rotaevaporador (Tecnal, model TE211, Brasil) sob temperatura de 50 °C e pressão absoluta de 21,33 kPa, para a caracterização do óleo em termos de composição em ácidos graxos e compostos minoritários (tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides). A fase refinado do segundo estágio de extração (R2) foi submetida a secagem em estufa de convecção forçada, a 60 °C por 24 horas e caracterizada em termos de teor de proteínas, teor de lipídios e índice de solubilidade de nitrogênio, conforme metodologias previamente descritas.

A extração do óleo de macadâmia em correntes cruzadas, representada esquematicamente na Figura 4.5, foi realizada a 75 °C empregando etanol e isopropanol em grau absoluto, através de quatro estágios de contato consecutivos, aplicando os procedimentos descritos para a extração em correntes cruzadas do gérmen de milho, com a diferença que no caso da macadâmia os extratos coletados foram dos quatro estágios de extração. Em seguida, os extratos foram misturados e submetidos a rotaevaporação do solvente nas mesmas condições descritas para os experimentos com gérmen de milho. Posteriormente, os óleos de macadâmia foram avaliados em termos de composição em ácidos graxos e de estabilidade oxidativa.

Figura 4.5 - Esquema da extração sólido-líquido em correntes cruzadas em quatro estágios aplicado nas extrações de óleo de macadâmia.

Fonte: Própria autoria.

A fase refinado do quarto estágio de extração (R4) foi submetida a secagem em estufa de convecção forçada, a 60 °C por 24 horas, como representado na Figura 4.5, e caracterizada em termos de teor de proteínas, teor de lipídios, índice de solubilidade de nitrogênio, conforme metodologias previamente descritas. Além disso, também foram determinadas a densidade aparente, cor instrumental, capacidade de retenção de água e óleo, microestrutura dos refinados e estabilidade térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.4.1 Análises da fase extrato

As análises da fase extrato tiveram como finalidade conhecer a eficiência de extração dos solventes usados em cada um dos tratamentos.

4.4.1.1 Determinação do teor de solvente na fase extrato

Para esta análise, aproximadamente 1,0 g da fase extrato foi pesado em placa de Petri (massa inicial de extrato). Em seguida, a amostra foi levada à estufa de convecção forçada sob temperatura de 60 °C por 24 horas, até obtenção de peso constante (massa final). A porcentagem de solvente na fase extrato foi determinada com a seguinte equação:

$$\text{Teor de solvente (\%)} = \frac{(\text{Massa inicial de extrato} - \text{Massa final})}{\text{Massa inicial de extrato}} \times 100 \quad (4.6)$$

4.4.1.2 Determinação do rendimento de extração de carboidratos

O rendimento de extração de carboidratos totais na fase extrato foi calculado através de balanço de massa, a partir dos teores de carboidratos presentes na matéria-prima e na fase refinado, sendo estes estimados através da equação 4.1.

Com estes dados foi calculado o rendimento de extração de carboidratos (%), empregando a seguinte equação:

$$\text{Rendimento de extração de CHO (\%)} = \frac{M^{\text{MP}}(w_{\text{CHO}}^{\text{MP}}) - M^{\text{FR}}(w_{\text{CHO}}^{\text{FR}})}{M^{\text{MP}}(w_{\text{CHO}}^{\text{MP}})} \times 100 \quad (4.7)$$

Onde M^{MP} é a massa da matéria-prima; M^{FR} é a massa de refinado; $w_{\text{CHO}}^{\text{MP}}$ é a fração mássica de CHO na matéria-prima; $w_{\text{CHO}}^{\text{FR}}$ é a fração mássica de CHO na fase refinado.

4.4.1.3 Determinação do rendimento de extração de óleo

O rendimento de extração de óleo foi calculado a partir da massa em gramas de óleo da matéria-prima e a massa final de óleo determinada no refinado. Estes dados foram inseridos na seguinte equação:

$$\text{Rendimento de extração de óleo (\%)} = \frac{M^{\text{MP}}(w_{\text{óleo}}^{\text{MP}}) - M^{\text{FR}}(w_{\text{óleo}}^{\text{FR}})}{M^{\text{MP}}(w_{\text{óleo}}^{\text{MP}})} \times 100 \quad (4.8)$$

Onde $w_{\text{óleo}}^{\text{MP}}$ é a fração mássica óleo na matéria-prima; $w_{\text{óleo}}^{\text{FR}}$ é a fração mássica óleo na fase refinado.

4.4.1.4 Determinação do teor de água

Para a determinação do teor de água nos solventes alcoólicos e nas fases extrato foi utilizado o método oficial de titulação com reagente Karl Fischer, método Ba 4e-93, (A.O.C.S., 2009). Foram pesadas amostras de 0,01 a 1,0 para serem tituladas, utilizando-se como solvente metanol/clorofórmio na proporção 4:1, em volume. O título do reagente KF foi determinado no início de cada titulação e a porcentagem mássica de água nas amostras, fornecida automaticamente pelo aparelho, foi calculada através da Equação 4.9.

$$\text{Teor de água (\%)} = \frac{\text{Volume KF utilizado} \times \text{Título KF}}{\text{Massa da amostra}} \times 100 \quad (4.9)$$

4.4.1.5 Determinação da composição do óleo em termos de ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada pelo método descrito no item 4.2.2 para os óleos de milho e de macadâmia obtidos após extração sequencial, em correntes cruzadas. O resultado da análise de cada um dos tratamentos foi comparado com o resultado da composição em ácidos graxos dos óleos brutos de milho, gentilmente doado pela Caramuru S.A. e de macadâmia, gentilmente doado pela Queen Nut S.A.

4.4.1.6 Determinação de tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides

A determinação do teor de tocoferóis e tocotrienóis nos óleos de milho obtidos das extrações em correntes cruzadas a 70 °C e no óleo bruto de milho extraído industrialmente com hexano foi realizada por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas (Ultra Performance Liquid Chromatography – UPLC) em equipamento Waters, modelo Acquity Ultra performance (Milford, MA, EUA) e detector Waters quadrupolo simples (single quadrupole – SQD). Os dados foram analisados utilizando o software Mass Lynx (versão 4.1, Waters), de acordo com metodologia sugerida por Bustamante-Rangel et al. (2007).

O teor de carotenoides nas amostras foi determinado através do método modificado de Dauqan, Sani e Abdullah (2011). A curva de calibração foi obtida pelo procedimento descrito a seguir: uma amostra de β -caroteno puro (Sigma-Aldrich, EUA, 93 %) foi pesada em balança analítica de precisão de 0,00001 g (Sartorius, modelo CPA225D, Alemanha) e diluída com n-hexano (Tidia, Ohio, EUA, 95 %) para a preparação da solução mãe. A partir da solução mãe foram preparadas diluições com diferentes teores de β -caroteno. As diluições foram transferidas para uma cubeta de quartzo 10 mm e a absorbância foi medida a 453 nm no espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-1650 PC, Japão). Deste modo, foi obtida uma equação que relaciona a absorbância ao teor de caroteno presente na amostra (vide Apêndice A).

A seguir foram pesadas amostras de óleo de milho, dissolvidas em n-hexano, transferidas para cubetas de quartzo 10 mm e a absorbância foi medida a 453 nm no espectrofotômetro. Os valores de absorbância foram introduzidos na equação para a determinação do teor de carotenoides presente nas diferentes amostras, o qual foi expresso em mg de carotenoides/kg de óleo.

4.4.1.7 Determinação da acidez livre nos óleos de gérmen de milho e de macadâmia

A acidez livre, analisada nos óleos de gérmen de milho e de macadâmia obtidos nas extrações em correntes cruzadas foi determinada pelo método 2201 da IUPAC (1979), previamente empregado por Capellini (2013).

4.4.1.8 Determinação da estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia

A estabilidade oxidativa, expressa como período de indução (em horas), foi realizada somente para os óleos de macadâmia oriundos das extrações em batelada. A análise foi realizada através do método de oxidação acelerada Cd 12b-92 (A.O.C.S., 2009), para o qual foram pesados 3 g de óleo e introduzidos no aparelho 873 Biodiesel Rancimat Metrohm (Herisau, Suíça), a uma temperatura de 120 °C e fluxo de ar de 20 L/h, como descrito por Kochhar e Henry (2009).

4.4.2 Caracterização da fase refinado

A caracterização da fase refinado é relevante na determinação da viabilidade técnica de produção de concentrados proteicos, portanto na sequência são apresentados os métodos analíticos que foram utilizados nesta etapa.

4.4.2.1 Determinação do teor de proteínas

As fases refinado produzidas em cada um dos diferentes experimentos foram submetidas a secagem em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24 horas. Em seguida, os refinados em *pellets* obtidos das extrações de óleo de gérmen de milho foram triturados num liquidificador para obtenção de um pó fino. Esta etapa de trituração não foi aplicada aos refinados da macadâmia, devido a estes serem formados por partículas dispersas. Destes pós foram pesados 150 mg em cápsulas de gel próprias para análise no determinador de proteínas Leco. Na sequência o procedimento foi igual ao descrito no item 4.2, método Ba 4e-93, (A.O.C.S., 2009).

4.4.2.2 Índice de solubilidade de nitrogênio

Após a secagem e trituração das amostras da fase refinado do gérmen de milho e somente secagem dos refinados de macadâmia, o índice de solubilidade de nitrogênio foi determinado pelo método descrito no item 4.2.3, porém somente no valor de pH 9.

4.4.2.3 Determinação do teor de óleo residual nos refinados

As fases refinado obtidas dos experimentos em 1 estágio de extração e dos experimentos em correntes cruzadas (R2 do gérmen de milho e R4 da macadâmia) foram analisadas para determinação do teor de óleo residual através do método previamente descrito no item 4.2.

4.4.2.4 Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos refinados de macadâmia

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada nas amostras dos refinados de macadâmia R4, oriundos dos experimentos de extração em correntes cruzadas, com a finalidade de determinar a estabilidade térmica das proteínas. Esta análise foi realizada também para a fase refinado de macadâmia obtida da extração com hexano.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA/USP utilizando a método descrito por Capellini (2013). Deste modo, foram pesados aproximadamente, 9 mg de água e 3 mg da amostra previamente seca (60 °C por 24 horas) e triturada, em balança de precisão (Scientech, SA210) nas cápsulas de alumínio. As cápsulas foram seladas hermeticamente e mantidas

durante 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 ± 2 °C. Após o período de condicionamento, as amostras foram analisadas no equipamento DSC TA2010 (TA Instruments). Foram aquecidas de 0 a 100 °C com rampa de temperatura de 10 °C/min. Uma cápsula vazia foi usada como referência e Índio (TA Instruments) utilizado como padrão para calibrar o equipamento. A entalpia de desnaturação (ΔH) e a temperatura de desnaturação (T_d) foram calculadas utilizando-se o software Universal Analyse V.3.9A (TA Instruments). Após as determinações, as cápsulas foram perfuradas e colocadas em estufa a 105 °C por 24 horas (A.O.A.C., 2005), para completa secagem e determinação da umidade.

4.5 Extração de óleo de macadâmia por imersão

Experimentos de extração de óleo de macadâmia por imersão foram realizados com a finalidade de comparar o efeito do aumento da razão sólido:solvente e tempo de contato com os métodos de extração em batelada e em correntes cruzadas reportados nos itens 4.3 e 4.4. Nestes experimentos, foram empregados torta parcialmente desengordurada de macadâmia como matéria-prima e solventes de extração, etanol e isopropanol em grau absoluto, razão g de solvente : g de matéria-prima de 20:1. Portanto, foram pesados aproximadamente 7 g de amostra e 140 g de solvente em balança analítica de precisão 0,01 g (Adam, modelo PGW 1502i, Milton Keynes, Reino Unido). Estes foram colocados no extrator Marconi, modelo MA491 (Piracicaba, São Paulo, Brasil) e as condições de processo foram temperatura de 75 ± 5 °C e tempo de extração de 12 e 16 horas. Após a extração, a fase refinado foi submetida a secagem em estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, model N035/3, Brasil), a 60 °C por 24 horas. Em seguida, foi submetida a análise de teor de óleo residual (método descrito no item 4.2) e teor de proteínas (método descrito no item 4.2). O rendimento de extração de óleo e carboidratos foi determinado através da metodologia empregada para as extrações em correntes cruzadas. Cada experimento foi realizado em duplicata.

4.6 Produção e avaliação dos concentrados proteicos de macadâmia

A extração das proteínas a partir da fase refinado (R4) de macadâmia foi realizada através do método descrito por Bora e Ribeiro (2004). Assim, em células encamisadas conectadas a um banho termostatzado, a 25 °C foram colocados 10 g de fase refinado e 100 g de solução de NaCl 0,1 M, e o valor de pH da dispersão foi ajustado a 9, por adição de NaOH 0,1 N. A dispersão foi agitada durante um período

de 1 hora. Concluída esta etapa, a dispersão foi centrifugada em centrífuga refrigerada (Thermo, modelo CR3i, França) a 5000 g durante 30 minutos, temperatura de 4 °C. O sobrenadante desta operação foi recuperado e o sólido precipitado foi submetido a uma segunda extração com NaCl 0,1 M, sob as condições previamente descritas. Após a segunda centrifugação, o sobrenadante foi coletado e o sólido precipitado foi submetido a uma terceira extração com NaCl 0,1 M, sob as mesmas condições. Os sobrenadantes das três extrações foram reunidos e, seguidamente, a precipitação das proteínas foi realizada ajustando o pH desta solução a 4,5 com HCl 0,1N. A solução foi deixada em refrigeração (4 °C) durante a noite, como sugerido por Bora e Ribeiro (2004). Concluído este tempo o produto foi centrifugado a 5000 g durante 30 minutos, temperatura de 4 °C. O precipitado foi congelado a -20 °C e secado em liofilizador Terroni (São Carlos, Brasil). O produto foi armazenado em sacos plásticos a -20 °C para a realização das análises.

4.6.1 Determinação do teor de proteínas

O teor de proteínas presente nos concentrados foi determinado através do método descrito no item 4.2.

4.6.2 Determinação do rendimento do processo de extração dos concentrados

O rendimento do processo de extração dos concentrados proteicos foi determinado através da equação proposta por Sharma et al. (2010):

$$\text{Rendimento de extração de concentrado}(\%) = \frac{M_{\text{concentrado proteico liofilizado}}}{M_{\text{refinado utilizado na preparação}}} \times 100 \quad (4.10)$$

4.6.3 Determinação do diâmetro médio das partículas dos concentrados proteicos

A determinação do diâmetro médio das partículas dos concentrados proteicos de macadâmia foi realizada no analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Shimadzu, modelo SALD-201V, Kyoto, Japão), devido a estes materiais apresentarem partículas com diâmetros menores que 0,3 mm.

O diâmetro médio das partículas (D_{pm}) dos concentrados foi calculado através do software do analisador de tamanho de partícula por difração a laser Shimadzu. Deste modo, através do software do equipamento, a faixa de tamanho das partículas alvo de medição (x_1 : tamanho máximo das partículas; x_{n+1} : tamanho

mínimo das partículas) foi dividida em n intervalos, e cada um desses intervalos foi considerado (x_j, x_{j+1}) , onde x_j : tamanho máximo da partícula e x_{j+1} : tamanho mínimo da partícula. A partir desses dados foram empregadas as seguintes equações:

$$D_{pm} = 10^{\mu} \quad (4.11)$$

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

Onde q_j é a distribuição diferencial (%).

4.6.4 Densidade aparente dos concentrados proteicos

A determinação da densidade aparente foi realizada conforme a metodologia descrita no item 4.2.

4.6.5 Microestrutura dos refinados e concentrados de macadâmia

Os refinados de macadâmia, oriundos das extrações com solventes alcoólicos em correntes cruzadas (4 estágios de contato) e os concentrados proteicos foram analisados empregando o microscópio eletrônico de varredura (Tabletop Microscope, Modelo TM3000, Hitachi, Japão). Portanto, amostras secas foram colocadas em suporte de alumínio e fixadas com o auxílio de uma fita adesiva e introduzidas na câmara a vácuo para a visualização da microestrutura com os aumentos de 500X, 1500X e 3000X.

4.6.6 Determinação da cor instrumental dos sólidos

A determinação da cor instrumental da matéria-prima, dos refinados (R1 e R4) e dos concentrados proteicos de macadâmia foi realizada utilizando-se um colorímetro portátil, espectro visível 400-700 nm (Hunter Lab Modelo 4500C, Virginia, Estados Unidos). Antes das medições, o aparelho foi calibrado com placas de cerâmica branca e preta próprias do colorímetro. Em seguida, amostras de 50 g de sólido foram colocadas em placas de vidro de 6 cm de diâmetro, evitando a formação de aglomerados e a formação de espaços vazios, como sugerido por Joshi, Liu e Sathe (2015). As medições foram realizadas em triplicata, empregando iluminante D_{65} , ângulo de observação de 10° e abertura da célula de 8 mm, para o cálculo dos valores médios. Utilizou-se a escala do sistema da Comissão Internacional de Iluminação (CIELAB, siglas em Francês), onde L^* denota a

luminosidade, e a^* e b^* são coordenadas cromáticas, assim a^* é a coordenada vermelho/verde (+ a indica vermelho, - a indica verde), b^* é a coordenada amarelo/azul (+ b indica amarelo, - b indica azul).

4.6.7 Capacidade de retenção de água e óleo dos concentrados

As capacidades de retenção de água e óleo da torta parcialmente desengordurada, dos refinados (R1 e R4) e dos concentrados proteicos foram determinadas de acordo com o método descrito por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008). Assim, 0,2 gramas de amostra foram misturados com 2 g de água ou óleo de soja em tubos de centrífuga. Em seguida, as suspensões foram submetidas a agitação a 1665 rpm por 1 minuto com auxílio de um agitador de tubos automático (Heidolph, modelo multi Reax, Alemanha). Após a agitação, os tubos permaneceram em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente. Finalizado o período de repouso, as amostras foram centrifugadas a 3100 g, temperatura de 10 °C por um período de 25 minutos. O volume do fluido sobrenadante foi coletado e pesado para a realização do cálculo da massa de água ou óleo retida por grama de amostra. Estas análises foram realizadas em triplicata.

4.6.8 Determinação da atividade e estabilidade da emulsão

As determinações da atividade e estabilidade da emulsão foram baseadas nos métodos descritos por Yasumatsu et al. (1972) e posteriormente utilizado por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) na avaliação das propriedades funcionais das farinhas de macadâmia, com modificação no ajuste do pH da dispersão. Deste modo, 1 g de concentrado proteico foi pesado e colocado em becker de 200 mL. Em seguida foram adicionados 50 mL de água, e o pH da dispersão foi ajustado a 9 com adição de NaOH 0,1 N e homogeneizados a 10000 rpm por 30 segundos empregando o dispersador Ultra-Turrax, IKA modelo T25 (Alemanha). Na sequência, 25 mL de óleo de soja foram adicionados e homogeneizados a 10000 rpm por 30 segundos. Posteriormente, 25 mL de óleo de soja foram adicionados e o sistema foi homogeneizado a 10000 rpm por 90 segundos. A metade do volume da emulsão preparada foi colocada num tubo de centrifugação e a outra metade em outro tubo. O volume da emulsão em cada um dos tubos foi registrado. Um destes tubos foi utilizado para determinar a atividade da emulsão, portanto foi colocado na centrífuga a 1100 g por 5 minutos. Após a

centrifugação, o volume (V) que permaneceu emulsionado foi medido e introduzido na equação proposta por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008):

$$\text{Atividade da emulsão}(\%) = \frac{V_{\text{emulsionado depois da centrifugação}}}{V_{\text{inicial antes da centrifugação}}} \times 100 \quad (4.13)$$

O outro tubo foi utilizado para determinar a estabilidade da emulsão. O procedimento consistiu em colocar o tubo dentro do banho termostizado (Marconi, modelo MA184, Brasil) a 85 °C por 15 minutos. Em seguida, o tubo foi resfriado a temperatura ambiente e centrifugado a 1100 g por 5 minutos. Depois da centrifugação, o volume (V) que permaneceu emulsionado foi medido e introduzido na equação proposta por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008):

$$\text{Estabilidade da emulsão}(\%) = \frac{V_{\text{emulsionado depois de aquecimento e centrifugação}}}{V_{\text{inicial antes de aquecimento e centrifugação}}} \times 100 \quad (4.14)$$

4.6.9 Determinação do tamanho das gotículas de óleo e polidispersidade das emulsões

A determinação do tamanho das gotículas de óleo e a polidispersidade das emulsões foi realizada com o analisador de partículas ZetaPlus (Brookhaven Instruments Company, Holtsville, Nova Iorque, Estados Unidos), com um laser de He-Ne de 627 nm, ângulo de incidência de 90°, a temperatura ambiente. Assim, uma gota de emulsão foi dissolvida em água deionizada (aproximadamente 2 mL) e colocada no equipamento para a medição do tamanho das gotículas e a polidispersidade.

4.7 Avaliação dos resultados experimentais

A precisão e repetibilidade dos resultados dos experimentos de extração sólido-líquido, em um estágio de contato e em correntes cruzadas foram determinadas utilizando-se expressões sugeridas por Marcilla, Ruiz e García (1995) as quais foram testadas na extração sólido-líquido por Rodrigues e Oliveira (2010), Rodrigues, Aracava e Abreu (2010), Capellini (2013), Sawada et al. (2014), Scharlack (2015) e Toda (2016).

No processo de extração sólido-líquido, as matérias-primas contêm umidade, óleo e outros compostos solúveis. Esta matéria-prima oleaginosa quando estiver em contato com o solvente (etanol ou isopropanol) possibilitará a geração de duas

correntes: extrato e refinado. O extrato, que é a fase líquida rica em solvente, conterá óleo e outros compostos solúveis. O refinado, caracterizado pela fase sólida insolúvel, reterá uma fração do extrato.

Para os experimentos de extração sólido-líquido em uma etapa ou estágio foram realizados balanços independentes por componente do sistema:

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

Onde 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 equações, foi possível calcular os valores de w_i^{FR} e M^{FE} 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:

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

A realização de cálculos matemáticos leva à seguinte expressão:

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

Onde 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.

O valor de M^{FR} foi avaliado para cada sistema e, pelo balanço de massa global,

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

Os desvios δ entre a soma ($M^{FR} + M^{FE}$) e M^{PM} , foram calculados de acordo com a expressão:

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

4.8 Análise estatística

Os resultados foram avaliados por significância usando o teste de comparações múltiplas de Duncan (DMRT) com o software SAS® (v. 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). O nível de significância foi estabelecido em $p \leq 0,05$ (DUNCAN, 1955).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração de óleo de gérmen de milho

Com base no exposto, foi realizado um conjunto de experimentos para o gérmen de milho em *pellets* com a finalidade de avaliar o uso dos solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, em grau absoluto e grau azeotrópico, como solventes alternativos ao hexano no processo de extração de óleo de gérmen milho.

A viabilidade técnica da mudança proposta foi avaliada através da determinação da influência das variáveis de processo, grau de hidratação do solvente e temperatura, sobre o teor de água presente na fase extrato, índice de retenção de solução aderida às fibras e rendimento do processo de obtenção de óleo. A seguir são apresentados os resultados destes experimentos.

5.1.1 Caracterização da matéria-prima

A matéria-prima gérmen de milho em *pellets* utilizada nas extrações foi gentilmente doada pela Caramuru Alimentos S.A. (Itumbiara, Goiás). Em informação fornecida pela empresa, o gérmen de milho foi separado do endosperma empregando-se moagem seca, que envolve etapas de condicionamento e degerminação. Portanto, os grãos de milho foram condicionados com água até atingir um teor de umidade próximo a 20 %. Em seguida, estes foram alimentados ao degerminador, onde o endosperma foi separado do gérmen e das frações de pericarpo. Consequentemente, a mistura de gérmen e frações de pericarpo foi submetida a moagem e *pelletização*.

Este gérmen de milho *pelletizado* foi analisado para determinação de algumas propriedades físicas. Deste modo, da medição de 60 *pellets* foi possível determinar um diâmetro médio dos *pellets* de $(0,61 \pm 0,02)$ cm e comprimento de $(0,8 \pm 0,3)$ cm. Além disso, foi determinado que o gérmen de milho apresenta uma densidade real de $1,41 \pm 0,01$ g/cm³ (determinada de acordo com o descrito no item 4.2.1). A densidade aparente foi de $0,62 \pm 0,01$ g/cm³. Estes resultados foram introduzidos na Equação 4.2, obtendo-se um valor de porosidade de leito de 56 ± 2 %.

Na Figura 5.1 pode-se observar os *pellets* de gérmen de milho utilizados nos experimentos.

Figura 5.1 - Pellets de gérmen de milho provenientes da Caramuru Alimentos S.A.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados da composição química do gérmen de milho em *pellets* são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição química do gérmen de milho em *pellets*.

Componente	Média $\pm$ desvio padrão
Umidade	11,26 $\pm$ 0,09
Proteínas ^{a, b}	11,6 $\pm$ 0,4
Lipídios ^a	12,61 $\pm$ 0,05
Cinzas ^a	3,28 $\pm$ 0,05
Carboidratos totais ^{a,c}	72,5 $\pm$ 0,6
Fibras totais ^a	28 $\pm$ 1
Fibras solúveis	3,74 $\pm$ 0,04
Fibras insolúveis	24,0 $\pm$ 0,6

^a em base seca, ^b N x 6,25, ^c calculados por diferença

Fonte: Própria autoria.

Os teores de proteínas e lipídios apresentados na Tabela 5.1 são menores que os reportados por Johnston et al. (2005) para gérmen de milho separado do grão, tanto por moagem seca como por moagem úmida (teor de lipídios na faixa de 18 a 41 % e teor de proteínas de 13 a 21 %). Estes autores determinaram que as tecnologias de separação do gérmen das outras partes do grão influenciam a composição e encontraram diferenças nos teores de lipídios, proteínas, amido e

cinzas ao comparar as frações de gérmen separadas por moagem úmida e seca. Os autores atribuem esta diferença a frações de endosperma e pericarpo que podem ficar junto com o gérmen durante o processo de separação, sendo este, possivelmente, o caso do gérmen de milho empregado nestes experimentos, o qual é oriundo do processo de separação por moagem seca e foi *pelletizado* junto com frações de pericarpo, segundo informação fornecida pela Caramuru Alimentos S.A.

Igualmente na Tabela 5.1 pode ser observado um alto teor de carboidratos totais, superior ao teor de 44,1 %, valor reportado por Alexander (1991) para o gérmen de milho separado por moagem seca. O valor mais elevado determinado neste trabalho pode ser atribuído à presença de frações de pericarpo e, também, de endosperma no produto *pelletizado*.

5.1.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais

A avaliação da qualidade dos dados experimentais foi realizada através do cálculo dos desvios relativos como sugerido por Marcilla, Ruiz e García (1995). Os desvios para cada sistema estudado foram calculados de acordo com a Equação 4.19. Na Tabela 5.2 são apresentados os desvios obtidos para os experimentos de extração.

Tabela 5.2 - Desvios obtidos para os experimentos de extração de óleo de gérmen de milho em um estágio.

Temperatura (°C)	Solvente	Teor de água no solvente (% em massa)	δ (Desvio relativo) médio (%)	Número de repetições
50,0 $\pm$ 0,1	Etanol	0,25 $\pm$ 0,04	0,25	4
		5,8 $\pm$ 0,3	0,43	3
	Isopropanol	0,18 $\pm$ 0,00	0,41	2
		12,09 $\pm$ 0,00	0,65	2
60,0 $\pm$ 0,1	Etanol	0,25 $\pm$ 0,05	0,44	3
		5,7 $\pm$ 0,1	0,57	3
	Isopropanol	0,18 $\pm$ 0,00	0,48	2
		12,09 $\pm$ 0,00	0,66	2
70 $\pm$ 0,1	Etanol	0,25 $\pm$ 0,05	0,58	3
		6,0 $\pm$ 0,3	0,78	4
	Isopropanol	0,13 $\pm$ 0,07	0,56	2
		12,07 $\pm$ 0,00	0,91	3
80 $\pm$ 0,1	Etanol	0,24 $\pm$ 0,04	0,77	4
		5,61 $\pm$ 0,00	0,85	4
	Isopropanol	0,08 $\pm$ 0,00	0,62	2
		12,07 $\pm$ 0,00	0,96	2

Fonte: Própria autoria.

Nesta tabela pode ser observado o número de repetições realizadas para cada condição experimental estudada. A quantidade de repetições para cada condição não foi padronizada, mas foi definida de acordo com a qualidade dos resultados obtidos, deste modo foram realizadas no mínimo 2 repetições de cada condição experimental.

Na Tabela 5.2 pode ser observado, ainda, que os valores de desvio relativo (δ), referentes aos experimentos de extração em um estágio variaram de 0,25 a 0,96 %. Estes desvios são referentes ao cálculo do balanço de massa, comparando as massas da mistura inicial e massas das duas fases obtidas, extrato e refinado. Os desvios obtidos apresentaram valores muito menores que 10 %, o que indica que os

experimentos foram realizados com precisão e apresentaram dados com boa repetibilidade e qualidade.

5.1.3 Experimentos de extração de óleo de gérmen de milho em batelada, em um estágio de contato

Foram realizados 45 experimentos de extração de óleo de gérmen de milho de acordo com as condições apresentadas na Tabela 5.2.

Para cada um dos solventes alcoólicos empregados na extração de óleo de milho também foi calculado o valor da constante dielétrica (D_i) através de equações propostas por Wohlfarth (2014) e Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012). Os valores de D_i em função da temperatura para os solventes alcoólicos são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores de constante dielétrica (D_i) dos solventes empregados nas extrações de óleo de gérmen de milho nas diferentes condições experimentais.

Tipo de solvente	Temperatura (°C)			
	50	60	70	80
Et0*	22,26	21,39	20,60	19,89
Et6**	24,69	23,71	22,81	21,98
IPA0*	15,54	14,20	12,94	11,77
IPA12**	22,11	20,56	19,09	17,72

* Valores determinados através da equação proposta por Wohlfarth (2014) $D_i = a + bT + cT^2 + dT^3$, onde T é a temperatura absoluta em K e a, b, c, d são valores constantes.

** Valores calculados usando a equação proposta por Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012): $D_{i_{\text{solvente}}} = D_{i_A}w_A + D_{i_W}w_W$, onde w_A e w_W são frações mássicas dos componentes alcoólicos (A) e água (W), respectivamente e D_{i_A} e D_{i_W} são as constantes dielétricas dos compostos puros (álcool e água).

Fonte: Própria autoria.

A constante dielétrica é uma medida do grau de polaridade do solvente e esta propriedade depende de parâmetros moleculares como o momento dipolo e a polarizabilidade molecular (FAWCETT, 2004). A constante dielétrica também depende da temperatura e o grau de hidratação do solvente (FAWCETT, 2004) como observado na Tabela 5.3. Esta propriedade influencia a capacidade de

dissolução do solvente, deste modo um soluto apolar é mais solúvel num solvente apolar, enquanto um soluto polar é mais solúvel num solvente polar (JOHNSON; LUSAS, 1983).

Na Tabela 5.3 pode-se observar que o isopropanol absoluto apresenta os menores valores de constante dielétrica nas temperaturas avaliadas, o que indica que o isopropanol absoluto é o menos polar dos solventes empregados nos experimentos, sendo que este solvente apresenta momento dipolo 1,66 D, o etanol absoluto apresenta 1,69 D e o momento dipolo da água é de 1,85 D (FAWCETT, 2004). Além disso, com os valores apresentados de momento dipolo, conjuntamente às constantes dielétricas pode-se sugerir que o etanol azeotrópico apresenta maior polaridade quando comparado aos outros solventes avaliados no presente estudo.

A seguir serão apresentados os resultados das análises das fases extrato e refinado oriundas do processo de extração em batelada em um estágio de contato. Na fase extrato foi determinado o teor de água e solvente. Para a fase refinado foi realizada análise de óleo, proteínas e teor de solvente.

Na Figura 5.2 (a) é apresentado o teor de água presente na fase extrato (% em massa) em função da temperatura de extração. Nesta figura, na temperatura de 50 °C com etanol absoluto é observado um teor de água na fase extrato próximo a 2 %, valor próximo ao reportado por Cheryan, Shane e Arana (2012) no estudo do processo de extração de óleo de gérmen de milho utilizando etanol absoluto na mesma temperatura.

Ainda, na Figura 5.2 (a) é possível observar um aumento no teor de água da fase extrato para os solventes utilizados, exceto no caso do extrato obtido com isopropanol azeotrópico, onde foi observada uma diminuição.

Figura 5.2 - a) Teor de água na fase extrato (% em massa); b) Massa de água transferida para a fase extrato, em função da temperatura de processo: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.2 (b) são apresentados dados experimentais de massa de água, em gramas, transferida para a fase extrato a partir da matriz sólida. Em geral, pode-se observar que o etanol absoluto apresenta uma maior capacidade de extração da água contida no sólido quando comparado ao isopropanol absoluto. Tal capacidade poderia sugerir a influência da polaridade dos solventes, sendo que o etanol absoluto apresenta uma polaridade maior que o isopropanol (vide Tabela 5.3).

Ainda na Figura 5.2 (b) é possível observar que no caso do isopropanol azeotrópico acontece uma desidratação nas diferentes temperaturas de extração. De acordo com Rodrigues e Oliveira (2010), pode-se sugerir um equilíbrio entre a umidade contida no sólido e o teor de água no solvente utilizado. Assim, quando o solvente apresenta teores de umidade menores que o teor de umidade da matéria-prima observa-se uma transferência de água desde o material sólido para o solvente, como apresentado na Figura 5.2 (b) para o etanol absoluto, etanol azeotrópico e isopropanol absoluto. Em relação ao isopropanol azeotrópico, este apresenta um teor de umidade de $12,08 \pm 0,00 \%$, que é maior que o teor de umidade da matéria-prima de $11,26 \pm 0,09 \%$, portanto é observada uma diminuição

do valor do teor de água presente na fase extrato em relação ao teor inicial presente no solvente, o que pode ser decorrente da transferência de água do solvente para o material sólido. Este comportamento também foi observado por Baker e Sullivan (1983) na extração de óleo de soja utilizando soja laminada com um teor de umidade de aproximadamente 10 % e isopropanol com um teor de umidade de 15 %, ocorrendo migração da água do solvente para a fase refinado. Igualmente, este processo de transferência de água tem sido testado em pesquisas de desidratação de álcool simultânea à extração de óleo, empregando etanol com teores de água maiores que os da matéria-prima. Os autores reportam uma transferência de umidade do solvente para o material sólido, com a consequente desidratação do solvente e simultânea extração do material lipídico (HOJILLA-EVANGELISTA; JOHNSON; MYERS, 1992).

Na Tabela 5.4 é apresentada a análise estatística de comparação de médias dos valores de teor de água na fase extrato, pelo Teste de Duncan, ao nível de 5 % de significância.

Tabela 5.4 - Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	2,7 ± 0,2 ^A	7,7 ± 0,1 ^A	2,3 ± 0,2 ^{AB}	11,53 ± 0,01 ^A
60	3,1 ± 0,3 ^{AB}	7,7 ± 0,2 ^A	2,05 ± 0,08 ^A	12,0 ± 0,2 ^A
70	3,3 ± 0,2 ^B	8,2 ± 0,5 ^A	2,2 ± 0,1 ^B	12,0 ± 0,5 ^A
80	3,6 ± 0,3 ^B	8,48 ± 0,01 ^B	2,45 ± 0,08 ^B	12,22 ± 0,09 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 mostram que a temperatura, na faixa de estudo de 50 a 80 °C, não apresentou influência estatisticamente significativa sobre a quantidade de água transferida do sólido para a fase extrato. Estes resultados estão, de maneira geral, de acordo com resultados reportados por Rodrigues e Oliveira (2010) e Capellini (2013). Os autores avaliaram a transferência de água de *pellets* de farelo de arroz para a fase extrato e inferiram que não há dependência entre a temperatura e a quantidade de água transferida para o extrato

durante o processo de extração, nas faixas de temperatura de 40 a 60 °C e de 50 a 80 °C, respectivamente.

Outra variável avaliada neste estudo foi o índice de retenção, variável relevante no projeto de extratores devido à sua influência no número de estágios de contato sólido-solvente necessários para esgotar a matriz sólida. O índice de retenção, que é expresso como a quantidade de solução que fica retida na fase refinado, também determina a quantidade de calor necessária para dessolventizar o sólido desengordurado proveniente do processo de extração (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010; WLSNIAK; HILLEL; KATZ, 1987). Na Figura 5.3 são apresentados os valores de índice de retenção como função da temperatura, para os solventes alcoólicos empregados no processo de extração em batelada.

Figura 5.3 - Índice de retenção em função da temperatura de processo de extração do óleo de milho: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Nesta figura é possível observar que a utilização do etanol absoluto como solvente de extração resulta em maiores valores de índice de retenção que o isopropanol absoluto, em todas as temperaturas avaliadas. Este comportamento pode estar relacionado à polaridade dos solventes, como apresentado na Tabela 5.3 através dos valores de constante dielétrica. Estudos prévios com as matérias-primas

jojoba e isopropanol (WLSNIAK; HILLEL; KATZ, 1987), soja e etanol (RITTNER, 1992) e algodão e isopropanol (ZHANG; RHEE; KOSEOGLU, 2002) mostram que as fases refinado obtidas da extração de óleo com etanol e isopropanol apresentam maiores valores de índice de retenção quando comparadas a fases refinado obtidas da extração com hexano, sendo que este último solvente apresenta valor de constante dielétrica bem menor que os valores referentes aos solventes alcoólicos (1,89 a 25 °C), segundo Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012).

Na Figura 5.3 é possível observar ainda que o índice de retenção, após um estágio de contato não depende da temperatura, uma vez que na maioria dos casos não foi encontrada diferença significativa com o aumento da temperatura, segundo o teste de Duncan apresentado na Tabela 5.5. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Rodrigues e Oliveira (2010), empregando etanol com diferentes graus de hidratação, e Capellini (2013), utilizando etanol e isopropanol absoluto e azeotrópico na extração de óleo de *pellets* de farelo de arroz. Os autores observaram que a temperatura não influencia o índice de retenção, no entanto nestes trabalhos foi observado que o índice de retenção é fortemente influenciado pelo grau de hidratação do solvente, o que também se pode observar nos resultados do presente estudo (vide Figura 5.3 e Tabela 5.5). A partir dos resultados pode-se sugerir que o índice de retenção também é influenciado pelo teor de água na fase extrato, sendo que maiores valores de índice de retenção estão associados a fases extrato mais hidratadas (vide Figuras 5.2 e 5.3). Este comportamento pode ser decorrente do aumento da polaridade do solvente com o aumento do nível de hidratação, o que ocasiona aumento das forças atrativas entre o solvente e a parte hidrofílica do sólido, repercutindo no aumento da quantidade de solução que fica aderida (RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010).

Tabela 5.5 - Índice de retenção (kg solução aderida/ kg sólidos inertes) da fase refinado de gérmen de milho para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	0,43 ± 0,02 ^{Aa}	0,52 ± 0,01 ^{Ab}	0,37 ± 0,01 ^{Ac}	0,57 ± 0,01 ^{Ad}
60	0,42 ± 0,02 ^{Aa}	0,49 ± 0,01 ^{Ab}	0,37 ± 0,02 ^{Ac}	0,58 ± 0,00 ^{Ad}
70	0,43 ± 0,01 ^{Aa}	0,50 ± 0,01 ^{Ab}	0,32 ± 0,00 ^{Bc}	0,54 ± 0,00 ^{Bb}
80	0,41 ± 0,02 ^{Aa}	0,52 ± 0,01 ^{Ab}	0,30 ± 0,01 ^{Bc}	0,55 ± 0,00 ^{Cd}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5% pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5, é possível inferir que entre os solventes avaliados no presente estudo, o emprego de etanol e isopropanol azeotrópico como solventes de extração faz necessária a utilização de um maior número de estágios teóricos para esgotar completamente a matriz oleaginosa, devido a estes solventes hidratados apresentarem maiores valores de índice de retenção. Rodrigues e Oliveira (2010) sugerem que o valor de IR impacta de forma decisiva no número de estágios necessários para realizar a extração, volume do extrator e, também, na etapa de recuperação do solvente aderido ao farelo desengordurado (etapa de dessolventização). Por conseguinte, a utilização dos solventes em grau azeotrópico também pode ocasionar um maior gasto energético para a dessolventização da fase refinado.

Os resultados de rendimento de extração de óleo expressos como gramas de óleo por 100 gramas de gérmen de milho, em função da temperatura, são apresentados na Figura 5.4. Nesta figura pode-se observar que os níveis de extração de óleo de gérmen de milho foram favorecidos pelo aumento da temperatura de processo para todos os solventes empregados neste estudo, obtendo-se os maiores rendimentos na temperatura de 80 °C.

Figura 5.4 - Rendimento da extração de óleo de gérmen de milho (g de óleo/100 g de gérmen de milho em *pellets*): (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Chien et al. (1990) também observaram aumento do rendimento de extração de óleo com o aumento da temperatura na extração de óleo de milho empregando etanol com diferentes graus de hidratação (na faixa de 0 a 15 %) e temperaturas de 25, 50 e 68 °C. Este comportamento pode estar relacionado com a influência da temperatura sobre a solubilidade do óleo no solvente alcoólico, como reportado por Rao e Arnold (1956, 1957) em estudos sobre solubilidade do óleo de milho em etanol com diferentes teores de água (0,1 a 8,5 %, em massa) e isopropanol (0,1 a 9,5 %, em massa), respectivamente. Os autores determinaram que a solubilidade do óleo aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento do teor de água do solvente. Nas condições experimentais onde solventes com maiores teores de água foram utilizados, maiores temperaturas foram necessárias para atingir a solubilidade completa do óleo, desta maneira os autores encontraram como temperaturas críticas de solubilidade para etanol (0,1 % em massa de água) 65 °C, etanol (6,6 % em massa de água) 90 °C, isopropanol (0,1 % em massa de água) 30 °C, isopropanol (9,5 % em massa de água) 70 °C.

Figura 5.5 - Rendimento de extração de óleo de milho (%), em função da temperatura de processo: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.5 são apresentados os rendimentos percentuais de extração de óleo. Pode-se observar que com etanol absoluto, temperatura de 50 °C e razão mássica solvente:*pellets* de milho de 3:1 foi obtido um rendimento de, aproximadamente, 55 % de extração de óleo. Cheryan, Shane e Arana (2012) sob condição similar de temperatura e hidratação do solvente, mas com teores de umidade do gérmen de milho de 0,5 e 5,5 % e razão solvente:sólido de 4:1 encontraram rendimentos de 85 e 80 %, respectivamente. Os autores observaram uma diminuição do rendimento com o aumento do teor de umidade da matéria-prima. No presente trabalho foi utilizada matéria-prima com teor de umidade de $11,26 \pm 0,09$ %, fato que pode justificar o menor valor de rendimento obtido.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 é possível observar ainda que na faixa de temperatura de 50 a 70 °C, o melhor desempenho na extração de óleo foi obtido com o solvente isopropanol absoluto. Estes resultados coincidem com os reportados por Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012), Capellini (2013), Scharlack (2015) e Toda (2016) na extração de óleo de gergelim, farelo de arroz, torta de sementes de girassol e borra de café, respectivamente. Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012) mencionam que a

constante dielétrica (medida da polaridade da molécula) é um parâmetro chave na determinação da interação soluto-solvente. Nesse sentido, as constantes dielétricas dos solventes utilizados neste trabalho foram calculadas e apresentadas na Tabela 5.3. Nesta tabela pode-se observar que o isopropanol absoluto apresenta valores de constante dielétrica menores que os dos outros solventes utilizados, independentemente da temperatura, o que poderia justificar o melhor desempenho deste solvente na extração de óleo.

Na Tabela 5.6 são mostrados os resultados da comparação estatística entre os rendimentos médios de extração de óleo pelo Teste de Duncan, ao nível de 5 % de significância. Os resultados sugerem que o rendimento é influenciado pela temperatura e grau de hidratação do solvente, sendo notadas diferenças significativas ao se comparar os resultados das diferentes condições estudadas.

Tabela 5.6 - Rendimento médio de óleo (g óleo/ 100 g de gérmen de milho) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	7,0 ± 0,2 ^{Aa}	4,7 ± 0,3 ^{Ab}	8,7 ± 0,2 ^{Ac}	5,9 ± 0,3 ^{Ad}
60	8,4 ± 0,2 ^{Ba}	5,6 ± 0,5 ^{Bb}	9,41 ± 0,03 ^{Bc}	8,0 ± 0,1 ^{Ba}
70	9,5 ± 0,2 ^{Ca}	6,8 ± 0,4 ^{Cb}	9,93 ± 0,07 ^{Cc}	9,31 ± 0,03 ^{Ca}
80	10,5 ± 0,2 ^{Da}	8,7 ± 0,3 ^{Db}	10,19 ± 0,02 ^{Ca}	10,10 ± 0,04 ^{Da}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5% pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.6 nota-se que na temperatura de 80 °C não são observadas diferenças estatisticamente significativas no rendimento de extração de óleo quando são utilizados os solventes isopropanol absoluto, isopropanol azeotrópico e etanol absoluto. Nesta condição de temperatura, o etanol azeotrópico manteve o desempenho de mais baixo rendimento. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Scharlack (2015) no estudo do processo de extração de óleo de torta de sementes de girassol, onde o etanol azeotrópico apresentou os menores rendimentos de extração de óleo de girassol nas temperaturas avaliadas (60 a 90 °C). Um desempenho similar foi reportado por Capellini (2013) no estudo do

processo de extração de óleo de farelo de arroz em *pellets*, onde foi observado que o aumento do grau de hidratação do etanol afetou negativamente a capacidade de extração de óleo. Nesse sentido, Johnson e Lusas (1983) sugerem que o aumento do teor de água torna o solvente mais polar o que leva a uma diminuição da capacidade de solubilização do óleo.

No processo de extração do óleo de gérmen de milho com etanol absoluto e azeotrópico foi observado que uma fração dos sólidos solúveis presentes na fase extrato são compostos não lipídicos, dos quais uma proporção são proteínas e a outra proporção pertence à classe de carboidratos. O rendimento de extração destes compostos não lipídicos, segundo Kwiatkowski e Cheryan (2002) e Cheryan, Shane e Arana (2012) é influenciado pela temperatura e a presença de água.

No presente trabalho o rendimento de extração de carboidratos totais presentes na fase extrato foi calculado através de balanço de massa, a partir do teor de carboidratos totais da matéria-prima e da fase refinado. Na Figura 5.6 pode-se observar o rendimento de extração de carboidratos totais (%) para a fase extrato.

Figura 5.6 - Rendimento de extração de carboidratos totais (%), em função da temperatura de processo de extração de óleo de gérmen de milho: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.6 é possível observar a influência do grau de hidratação dos solventes alcoólicos sobre a solubilidade dos carboidratos, sendo que os solventes em grau azeotrópico apresentaram maior capacidade de extração de carboidratos que os solventes em grau absoluto. Estes resultados estão de acordo com observação de Johnson e Lusas (1983) os quais sugerem que ao aumentar o teor de água nos solventes, estes se tornam mais polares, aumentando sua capacidade de extrair compostos não oleosos tais como fosfolipídios, pigmentos e açúcares. Kwiatkowski e Cheryan (2002), no estudo do processo de extração de óleo de grãos de milho com etanol a 70, 90, 95 e 100 % em volume, encontraram que a extração de compostos não oleosos aumenta com a diminuição da concentração do solvente etanólico, o que está de acordo com o observado no presente trabalho para os solventes empregados.

A análise estatística de comparação de médias dos valores de rendimento de extração de carboidratos é apresentada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Rendimento médio de extração de carboidratos (%) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
50	1,0 ± 0,2 ^{Aa}	3,7 ± 0,2 ^{Ab}	0,10 ± 0,01 ^{Ac}	1,7 ± 0,1 ^{Ad}
60	0,9 ± 0,1 ^{Aa}	3,6 ± 0,3 ^{Ab}	0,13 ± 0,01 ^{Ac}	2,1 ± 0,3 ^{Ad}
70	2,1 ± 0,3 ^{Ba}	4,8 ± 0,1 ^{Bb}	0,3 ± 0,1 ^{Bc}	3,2 ± 0,3 ^{Bd}
80	2,5 ± 0,5 ^{Ba}	6,5 ± 0,4 ^{Cb}	0,9 ± 0,1 ^{Cc}	5,3 ± 0,5 ^{Cd}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria

Na Tabela 5.7 pode-se observar que, de maneira geral, a extração de carboidratos é influenciada pela temperatura, assim ao aumentar a temperatura do processo de extração aumenta-se a extração de carboidratos. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento da solubilidade dos carboidratos pelo aumento da temperatura, como observado por Montañés et al. (2007).

Cheryan, Shane e Arana (2012) em estudo da extração de óleo de gérmen de milho utilizando etanol absoluto como solvente, na faixa de temperatura de 40 a 70 °C, reportaram um aumento da extração de compostos não lipídicos com o aumento da temperatura. Pode-se inferir que os resultados obtidos neste estudo para o solvente etanol absoluto estão de acordo com os comentários destes autores.

Os teores de proteínas presentes no material sólido, antes e depois de ser submetido ao processo de extração de óleo nas diferentes condições experimentais são apresentados na Figura 5.7. Os *pellets* de milho, antes de estes serem submetidos ao processo de extração, são nomeados como gérmen de milho inicial.

Figura 5.7 - Teor de proteínas das fases refinado comparadas ao teor de proteínas do material inicial (gérmen de milho), em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.7 é possível observar que os valores dos teores de proteínas nas fases sólidas oriundas dos processos de extração em um estágio são maiores que o teor de proteínas presente no material inicial ($11,6 \pm 0,4$ %, em base seca), independentemente das condições de processo empregadas.

Na Tabela 5.8 é apresentada a análise estatística de comparação de médias dos valores de teor de proteínas na fase refinado, pelo Teste de Duncan, ao nível de 5 % de significância. Nesta tabela pode-se observar que as fases refinado oriundas das extrações com isopropanol absoluto apresentam teores de proteína levemente superiores aos obtidos com outros solventes, apresentando diferença estatisticamente significativa na faixa de temperatura de 50 a 70 °C. Estes resultados estão relacionados com a capacidade de extração de óleo e carboidratos correspondente a cada solvente para cada condição de temperatura (Figuras 5.5 e 5.6).

Tabela 5.8 - Teor de proteínas na fase refinado (%) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)		Et0	Et6	IPA0	IPA12
	Material inicial	11,6 ± 0,4 ^A	11,6 ± 0,4 ^A	11,6 ± 0,4 ^A	11,6 ± 0,4 ^A
50	11,6 ± 0,4 ^a	12,6 ± 0,1 ^{Bb}	12,5 ± 0,2 ^{Bb}	13,75 ± 0,05 ^{Bc}	12,69 ± 0,03 ^{Bb}
60	11,6 ± 0,4 ^a	12,8 ± 0,2 ^{BCb}	12,5 ± 0,2 ^{Bb}	13,5 ± 0,8 ^{Bc}	13,12 ± 0,02 ^{Cbc}
70	11,6 ± 0,4 ^a	13,1 ± 0,2 ^{Cb}	12,8 ± 0,1 ^{BCb}	13,92 ± 0,03 ^{Bc}	13,23 ± 0,07 ^{Cb}
80	11,6 ± 0,4 ^a	13,2 ± 0,1 ^{Cb}	13,1 ± 0,2 ^{Cb}	13,55 ± 0,09 ^{Bb}	13,50 ± 0,07 ^{lb}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.8 pode-se observar, também, que não existe diferença significativa entre os teores de proteínas das fases refinado obtidas com os diferentes solventes na temperatura de 80 °C, o que pode estar relacionado a um efeito compensatório, deste modo enquanto os solventes em grau absoluto conseguem extrair mais óleo, os solventes em grau azeotrópico extraem maior quantidade de carboidratos, o que aumenta a proporção de proteínas nas fases refinado.

5.1.4 Extração em correntes cruzadas de óleo de gérmen de milho

Como comentado anteriormente, além do estudo do processo de extração do óleo em um estágio, na faixa de temperatura de 50 a 80 °C foram também realizados experimentos de extração em correntes cruzadas, em dois estágios, somente na temperatura de 70 °C, condição que resultou em elevados valores de rendimento de extração de óleo nos experimentos de extração em batelada, em um estágio (Figuras 5.4 e 5.5).

Na Figura 5.8 é apresentada a comparação entre os valores de rendimento de extração de óleo após um e dois estágios de extração (rendimento acumulado em g de óleo/100 g de gérmen de milho em *pellets*).

Figura 5.8 - Rendimento acumulado de extração de óleo de gérmen de milho (g de óleo/100 g de gérmen de milho em *pellets*), em correntes cruzadas, a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.8 pode ser observado que os solventes etanol absoluto e isopropanol absoluto e azeotrópico conseguem extrair a maior parte da massa de óleo no primeiro estágio de contato. Este fato pode estar relacionado com a distribuição do soluto na matriz sólida, a qual influencia o coeficiente de difusão. Zhang, Rhee e Koseoglu (2002) sugerem que no estágio inicial, o solvente consegue

remover por lavagem o óleo superficial que foi liberado das células durante as operações de pré-tratamento dos grãos (neste caso, a pelletização). Ao progredir o processo de extração, o mecanismo de remoção de óleo ocorre majoritariamente por difusão, através da qual o óleo contido na estrutura das células é liberado. Toda, Sawada e Rodrigues (2016), no estudo da cinética de extração de óleo de soja empregando etanol absoluto e azeotrópico, determinaram que a transferência de massa dos solutos para a fase extrato acontece de forma rápida no começo do processo de extração, etapa controlada pela lavagem, seguidamente foi observada uma diminuição da velocidade de extração, etapa controlada pela difusão, até atingir a condição de equilíbrio. As autoras sugerem que na cinética de extração de óleo de soja predomina o processo de lavagem em relação à difusão, uma vez que os coeficientes de lavagem foram em média 13 vezes maiores que os coeficientes de difusão. Portanto, pode-se esperar que no primeiro estágio de contato seja extraída uma maior proporção do óleo contido inicialmente na matriz sólida.

Na Figura 5.9 é apresentado o rendimento de extração de óleo de gérmen de milho em porcentagem, após dois estágios de contato e a comparação com o primeiro estágio.

Figura 5.9 - Rendimento de extração de óleo de gérmen de milho (%), em correntes cruzadas a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.9 é possível observar que a adição de mais um estágio de extração resultou em um aumento da porcentagem total de óleo extraído, atingindo rendimentos maiores de 90 % no caso do etanol absoluto, isopropanol absoluto e isopropanol azeotrópico. Na extração com etanol azeotrópico, o rendimento acumulado de dois estágios de extração foi de aproximadamente 70 %, o que sugere que no uso deste solvente será necessário um maior número de estágios de contato entre sólido e solvente para esgotar a matriz sólida e, consequentemente, aumentar o rendimento.

Na Figura 5.10 pode-se observar que a realização de dois estágios de extração aumenta o rendimento acumulado de extração de carboidratos totais, o que indica que no segundo estágio de contato ainda são extraídos carboidratos e, portanto, acontece uma diminuição da pureza do óleo pela presença destes compostos. Estes resultados estão de acordo com o reportado por Cheryan, Shane e Arana (2012) para óleo de milho obtido do gérmen de milho (teor de umidade de 0,9 %), a 50 °C, empregando etanol absoluto como solvente. Os autores observaram uma diminuição da pureza do óleo após dois estágios de contato, sendo que no primeiro estágio a pureza foi de aproximadamente 90 % e no segundo estágio de 82 %.

Figura 5.10 - Rendimento da extração de carboidratos totais (%) do gérmen de milho, em correntes cruzadas, a 70 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.11 é apresentado o teor de proteínas presente na fase refinado após um e dois estágios de contato, a 70 °C. Pode-se observar um aumento do teor de proteínas nas fases refinado oriundas do segundo estágio de extração com etanol absoluto e azeotrópico e isopropanol azeotrópico, o que pode ser decorrente do efeito compensatório da extração de óleo e de carboidratos, como apresentado nas Figuras 5.9 e 5.10. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Sawada et al. (2014) para as fases refinado obtidas da extração de óleo de soja com etanol absoluto e etanol azeotrópico, os quais apresentaram maiores teores de proteína após dois estágios de extração.

Figura 5.11 - Teor de proteínas (% em base seca) no material inicial e nas fases refinado de cada estágio de extração, em correntes cruzadas, a 70 °C: (—) Gérmen de milho em *pellets*; (□) Primeiro estágio; (■) Segundo estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.10 pode-se observar que o isopropanol azeotrópico, após dois estágios de contato, extrai maior quantidade de carboidratos que o isopropanol e etanol absoluto, além de igualar seu desempenho ao isopropanol absoluto e etanol absoluto na extração de óleo (Figura 5.9), o que repercute no resultado apresentado na Figura 5.11, sendo que a fase refinado obtida com isopropanol azeotrópico apresenta um teor de proteínas de aproximadamente 15 %, valor este que é maior

que os determinados para as outras fases refinado obtidas com os outros solventes alcoólicos ($p < 0,05$, teste de Duncan).

5.1.4.1 Índice de solubilidade de nitrogênio

As fases refinado obtidas do processo de extração em correntes cruzadas, em dois estágios de contato foram analisadas em termos de solubilidade de nitrogênio. A solubilidade das proteínas influencia algumas propriedades funcionais tais como capacidade de retenção de água, capacidade de emulsão, estabilidade, formação de espuma e gelificação, conforme sugerido Vojdani (1996). Neste estudo, a solubilidade das proteínas foi expressa através da determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) que, segundo Baker e Sullivan (1983) é uma medida da quantidade de proteínas desnaturadas, portanto podem-se associar valores baixos de ISN a uma maior desnaturação proteica decorrente do processamento do material oleaginoso.

Na Figura 5.12 são apresentados os valores de ISN da matéria-prima (gérmen de milho em *pellets*) e das fases refinado oriundas do processo de extração de óleo em correntes cruzadas com dois estágios de contato, empregando-se etanol e isopropanol em grau absoluto e azeotrópico, na temperatura de 70 °C. De maneira geral, pode-se observar na Figura 5.12 que os valores de ISN diminuem após o processo de extração, independentemente do tipo de solvente empregado. Estes resultados estão de acordo com trabalho Vojdani (1996) que sugere que a solubilidade das proteínas diminui devido ao contato com solventes orgânicos miscíveis em água, os quais desnaturam as proteínas a altas temperaturas.

Figura 5.12 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) do material inicial (gérmen de milho em *pellets*, antes da extração de óleo) e das fases refinado após o segundo estágio de extração, em correntes cruzadas, a 70 °C.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.12 pode-se observar, ainda, que os valores de ISN são influenciados pelo teor de água no solvente empregado no processo de extração, sendo que os maiores valores de índice de solubilidade de nitrogênio são observados para as fases refinado obtidas das extrações com solventes em grau absoluto. Este comportamento tinha sido observado previamente em trabalhos de Fukushima (1969), Baker e Sullivan (1983), Gandhi et al. (2003), Sawada et al. (2014) em estudos sobre proteínas de soja. Os autores observaram que ao aumentar o grau de hidratação do solvente ocorre uma diminuição da solubilidade de nitrogênio, o que sugere uma maior desnaturação das proteínas. Sawada et al. (2014) observaram que a solubilidade das proteínas na fase refinado é fortemente influenciada pelo grau de hidratação do solvente, independentemente da presença de óleo residual na fase refinado. Nesse sentido, no presente estudo foi observado que quando o isopropanol azeotrópico foi empregado como solvente os níveis de óleo residual na fase refinado eram menores que com etanol azeotrópico, no entanto a fase refinado obtida com isopropanol azeotrópico apresenta menor ISN que as obtidas com os outros solventes, fato que pode estar relacionado com o maior teor de água do isopropanol azeotrópico e seu efeito sobre as proteínas.

5.1.4.2 Composição em ácidos graxos, teor de ácidos graxos livres e teores de tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides no óleo de milho

Os óleos de milho obtidos por extração em correntes cruzadas foram analisados para determinar a composição em termos de ácidos graxos. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 5.9.

Nesta tabela pode-se notar que não são observadas diferenças estatisticamente significativas entre os teores de cada tipo de ácido graxo presentes nos óleos, independentemente do solvente alcoólico empregado na extração. Este comportamento também foi observado por Oliveira et al. (2012) na extração de óleo de farelo de arroz com etanol com diferentes graus de hidratação (6, 12, 18 e 24 % em massa de água) e por Sawada et al. (2014) na extração de óleo de soja com etanol absoluto e azeotrópico após um e dois estágios de contato. Os autores sugerem que os óleos de farelo de arroz e de soja extraídos com etanol com diferentes graus de hidratação e diferentes temperaturas não apresentam diferenças significativas nos teores de ácidos graxos e que estes mostram composição em ácidos graxos típica dos óleos de farelo de arroz e de soja, respectivamente. Estas observações estão de acordo com os resultados da Tabela 5.9, na qual pode-se observar que os teores de ácidos graxos para os óleos obtidos estão dentro da faixa reportada por Firestone (2006). Desta maneira, os óleos de milho apresentam um baixo nível de ácidos graxos saturados e predominância dos ácidos graxos mono e diinsaturados oleico e linoleico, respectivamente.

Tabela 5.9 - Composição em ácidos graxos e propriedades químicas dos óleos de germen de milho, obtidos por extração em correntes cruzadas, a 70 °C.

Ácido graxo	Tipo de solvente				Bligh-Dyer*	Literatura**
	Et0	Et6	IPA0	IPA12		
C14:0	nd	nd	nd	nd	nd	0,00–0,30
C16:0	14,0 ± 0,1 ^A	14,27 ± 0,03 ^A	14,0 ± 0,7 ^A	14 ± 1 ^A	14,1 ± 0,2 ^A	9,20–16,50
C18:0	1,95 ± 0,01 ^A	1,93 ± 0,01 ^A	2,1 ± 0,2 ^A	2,16 ± 0,04 ^A	1,6 ± 0,9 ^A	0,00–3,30
C18:1	34,71 ± 0,03 ^A	34,46 ± 0,02 ^A	34,9 ± 0,4 ^{AB}	35,30 ± 0,04 ^B	33,7 ± 0,2 ^C	20,00–42,20
C18:2	48,3 ± 0,2 ^A	48,32 ± 0,04 ^A	47,91 ± 0,02 ^A	47,5 ± 0,9 ^A	49,6 ± 0,2 ^B	44,70
C20:0	nd	nd	nd	nd	nd	0,30–0,70
C18:3	0,97 ± 0,01 ^A	1,02 ± 0,02 ^A	1,1 ± 0,1 ^A	0,95 ± 0,09 ^A	1,0 ± 0,5 ^A	0,50–1,50
C22:0	nd	nd	nd	nd	nd	0,00–0,50
C24:0	nd	nd	nd	nd	0,14 ± 0,04	0,00–0,40
Índice de iodo	116,1 ± 0,3 ^A	116,00 ± 0,03 ^A	115,9 ± 0,7 ^A	115 ± 2 ^A	118 ± 1 ^A	95,9–117,6
Razão Ins/sat ***	5,26 ± 0,05 ^A	5,17 ± 0,02 ^A	5,2 ± 0,2 ^A	5,17 ± 0,02 ^A	5,4 ± 0,3 ^A	4,1–6,9

Os valores são médias ± desvio padrão. Valores na mesma linha seguidos por letras maiúsculas sobrescritas diferentes são significativamente diferentes (p < 0,05).

nd: Não detectado.

* Óleo de germen de milho extraído pelo método a frio (BLIGH; DYER, 1959)

** Dados de Firestone (2006)

*** Razão mássica entre ácidos graxos insaturados e saturados.

Fonte: Própria autoria.

Os óleos de milho obtidos por extração em correntes cruzadas com solventes alcoólicos também foram analisados em termos do teor de ácidos graxos livres, acidez expressa como % mássica de ácido oleico. Deste modo, óleo extraído com etanol absoluto apresentou acidez de 15 ± 1 %, óleo extraído com etanol azeotrópico de 17 ± 1 %, óleo extraído com isopropanol absoluto de $14,5 \pm 0,3$ % e óleo extraído com isopropanol azeotrópico de 13 ± 1 %. Estes resultados são próximos à faixa de valores de acidez reportada por Rodrigues (2011) de 8 a 14 % para o óleo bruto de milho. Ao mesmo tempo, Rodrigues et al. (2011) sugerem que a capacidade de extração de ácidos graxos livres é influenciada pela temperatura e teor de água do solvente alcoólico, sendo que o óleo extraído com etanol azeotrópico apresentou maior valor de acidez.

Os tocoferóis e tocotrienóis exercem a mesma reatividade para radicais e a mesma atividade contra a peroxidação lipídica, em solução e em membranas lipossomais, desta forma, são reconhecidos por sua função como antioxidantes nos óleos vegetais, aumentando a estabilidade dos lipídios (GOFFMAN; BÖHME, 2001).

Na Tabela 5.10 são apresentados os teores de tocoferóis e tocotrienóis para os óleos de gérmen de milho obtidos através das extrações em correntes cruzadas, na temperatura de 70 °C, com os diferentes solventes alcoólicos e para o óleo de milho bruto extraído industrialmente com o solvente hexano (dado pela Caramuru Alimentos S.A.). Nesta tabela pode-se observar que os isômeros ($\beta + \gamma$)-tocoferol estão presentes em maior proporção em todos os óleos, o que está de acordo com o reportado por Moreau (2005). De maneira geral, os teores dos diferentes isômeros encontrados no presente estudo estão de acordo com a faixa de valores reportada por Firestone (2006).

Tabela 5.10 - Tocoferóis, tocotrienóis e carotenoides em óleos de gérmen de milho obtidos por extração em correntes cruzadas, a 70 °C.

Solvente	Tocoferol (mg/kg)			Tocotrienol (mg/kg)			Carotenoides (mg/kg)
	α	$\beta + \gamma$	δ	α	$\beta + \gamma$	δ	
Et0	$115,0 \pm 0,3^A$	298 ± 6^A	$10,3 \pm 0,2^A$	$39,9 \pm 0,1^A$	$133,3 \pm 0,7^A$	$4,65 \pm 0,05^A$	287 ± 24^A
Et6	125 ± 1^B	313 ± 3^B	$10,97 \pm 0,08^B$	$43,3 \pm 0,2^B$	147 ± 1^B	$4,92 \pm 0,08^B$	259 ± 10^A
IPA0	107 ± 1^C	274 ± 4^C	$9,6 \pm 0,1^C$	$35,3 \pm 0,1^C$	$117,3 \pm 0,8^C$	$3,96 \pm 0,09^C$	373 ± 9^B
IPA12	101 ± 2^D	272 ± 6^C	$9,4 \pm 0,1^C$	$34,6 \pm 0,3^D$	116 ± 1^C	$4,39 \pm 0,04^D$	280 ± 11^A
Hexano	130 ± 1^E	454 ± 5^D	$20,3 \pm 0,2^D$	$40,5 \pm 0,3^E$	148 ± 2^B	$4,16 \pm 0,06^E$	80 ± 7^C
Literatura*	23,00–573,00	268,00–2468,00	23,00–75,00	0,00–239,00	0,00–450,00	0,00–20,00	Não reportados

Os valores são médias $\pm$ desvio padrão. Valores na mesma coluna seguidos por letras maiúsculas sobrescritas diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

* Dados reportados por Firestone (2006)

Fonte: Própria autoria

Na Tabela 5.10 pode-se observar que o etanol azeotrópico é o solvente que possibilita a extração de óleo com maiores teores de tocoferóis e tocotrienóis quando comparado aos outros solventes alcoólicos. Este comportamento pode ser decorrente da polaridade destes compostos bioativos. De fato, tanto os isômeros de tocoferóis como os de tocotrienóis consistem de um anel cromanol com padrões diferentes de substituição de grupos metil, sendo o isômero α caracterizado por três grupos metil, β e γ por dois grupos metil e δ por apenas um substituinte metil. Na Figura 5.13 são apresentadas as estruturas químicas dos tocoferóis e tocotrienóis.

Figura 5.13 - Estruturas químicas dos tocoferóis e tocotrienóis

Isômeros	R ₁	R ₂	R ₃
α	CH ₃	CH ₃	CH ₃
β	CH ₃	H	CH ₃
γ	H	CH ₃	CH ₃
δ	H	H	CH ₃

Fonte: Panfili, Fratianni e Irano (2003).

Os tocoferóis são caracterizados por apresentarem uma cadeia lateral fitil com 16 carbonos saturados enquanto os tocotrienóis apresentam uma cadeia lateral isoprenóide com 16 carbonos e 3 duplas ligações. De acordo com Chen e Bergman

(2005) o número de grupos metil substituintes no anel cromanol pode ter efeito sobre o grau de extratibilidade dos compostos bioativos por diferentes solventes orgânicos. Estudos prévios de avaliação da extração de vitamina E com solventes com diferentes polaridades foram desenvolvidos por Hu et al. (1996) para a matéria-prima farelo de arroz e solventes hexano e isopropanol e por Miraliakbari e Shahidi (2008) para sete tipos de nozes e solventes de extração hexano e misturas de metanol-clorofórmio. Os autores observaram que a utilização de solventes com maior polaridade levou a um aumento da extração de tocoferóis e tocotrienóis.

Segundo Mendonça et al. (2005), a polaridade dos tocoferóis aumenta na ordem $\alpha < \beta = \gamma < \delta$, ou seja, aumenta com a diminuição do número de grupos metil ligados ao anel cromanol. Em relação aos tocotrienóis, estes são levemente mais polares que seus correspondentes tocoferóis devido às duplas ligações presentes na cadeia lateral. No entanto, no presente estudo a proporção de tocoferóis extraída foi maior que a proporção de tocotrienóis, o que pode estar relacionado com a disponibilidade destes compostos na matéria-prima.

Na Tabela 5.10 pode-se observar ainda que o óleo bruto extraído com hexano apresenta teores mais elevados de isômeros de tocoferóis que os óleos extraídos com solventes alcoólicos. Vale ressaltar que o óleo extraído com hexano foi obtido a partir de matéria-prima produzida em ciclo agrícola diferente da matéria-prima utilizada na extração com solventes alcoólicos. Portanto, a disponibilidade destes compostos bioativos na matéria-prima pode ter influenciado os altos níveis de extração com hexano, uma vez que variações no teor de tocoferóis do milho podem ser causadas pela variedade genética, fatores ambientais e maturidade do grão (ALI; ASHRAF; ANWAR, 2010; KURILICH; JUVIK, 1999).

Os carotenoides, como o β -caroteno e xantofilas encontram-se amplamente distribuídos na natureza e são importantes na proteção de células e organismos contra os efeitos prejudiciais da luz e ar, funcionando como antioxidantes sob condições de fotossensibilidade (KRINSKY; JOHNSON, 2005). Os carotenoides são importantes constituintes dos alimentos de milho uma vez que os carotenos são precursores da vitamina A e, segundo Weber (1991), o carotenoide dominante provitamina A é o β -caroteno. Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados da determinação do teor de carotenoides nos óleos obtidos neste estudo. Estes são superiores aos reportados na literatura para o óleo de gérmen de milho, sendo que

pesquisas desenvolvidas por Winkler-Moser e Breyer (2011) e Moreau et al. (2010) reportaram teores de aproximadamente 1,3 e 2,3 mg/kg, respectivamente.

Na Tabela 5.10 pode-se observar que o teor de carotenoides do óleo bruto extraído industrialmente com hexano é próximo ao reportado por Moreau, Johnston e Hicks (2007) de $60,7 \pm 0,7$ mg/kg e Moreau et al. (2010) de 81 ± 8 mg/kg, ambos para óleo bruto extraído de grãos de milho utilizando-se hexano. Weber (1991) apresenta a distribuição de carotenoides no grão de milho como 74 – 86 % no endosperma córneo, 9 – 23 % no endosperma farináceo, 2 – 4 % no gérmen e 1 % no pericarpo. Na indústria processadora, o gérmen de milho foi, provavelmente, *pelletizado* junto com frações de pericarpo e endosperma, como previamente descrito, uma vez que na composição dos *pellets* foram encontrados teores de fibras e carboidratos totais superiores aos reportados pela literatura para gérmen de milho (Tabela 5.1). Esta observação também pode justificar o teor de carotenoides determinado próximo aos valores reportados para óleos brutos de grãos de milho.

Na Tabela 5.10 pode-se observar que os óleos extraídos com solventes alcoólicos apresentam um maior teor de carotenoides quando comparados ao óleo bruto extraído com hexano. Feng et al. (2002) encontraram um comportamento similar no estudo do processo de extração sequencial dos óleos de grãos de milho com etanol e de gérmen de milho com hexano, e atribuíram o melhor desempenho do etanol à maior disponibilidade de carotenoides na matéria-prima e ao caráter polar das xantofilas e do solvente.

Neste trabalho, as matérias-primas empregadas na extração com solventes alcoólicos e hexano eram oriundas de ciclos produtivos diferentes, portanto a genética, fertilização e condições climáticas podem ter influenciado na disponibilidade de carotenoides nos grãos de milho (ALI; ASHRAF; ANWAR, 2010; KLJAK; GRBEŠA, 2015).

Em relação a influência da polaridade das xantofilas e dos solventes no rendimento de extração de carotenoides, estudos prévios sugerem que os carotenoides comumente encontrados nos grãos de milho são luteína, zeaxantina, β -criptoxantina e β -caroteno (KLJAK; GRBEŠA, 2015; KURILICH; JUVIK, 1999). Na Figura 5.14 são apresentadas as estruturas destes carotenoides. Como observado na Figura 5.14, o β -caroteno é um hidrocarboneto, pertencente à classe de carotenoides chamada carotenos, e apresenta um caráter apolar. A luteína, zeaxantina e β -criptoxantina pertencem à classe de carotenoides chamada

xantofilas, caracterizadas por conter ao menos um grupo hidroxila na estrutura e, desta forma, um caráter mais polar que os carotenos (KRINSKY; JOHNSON, 2005). Portanto, pode-se sugerir que os solventes alcoólicos, em geral, apresentam maior capacidade de extração de carotenoides que o hexano uma vez que as xantofilas encontram-se em maior proporção que o β -caroteno nos grãos de milho, como reportado por Kurilich e Juvik (1999) e Kljak e Grbeša (2015).

Figura 5.14- Estruturas químicas dos carotenoides

Fonte: Krinsky e Johnson (2005).

Na Tabela 5.10 pode-se observar, ainda, que o isopropanol absoluto lidera a extração de carotenoides. Tal desempenho pode ser em decorrência da polaridade do isopropanol absoluto (vide Tabela 5.3), o qual é mais polar que o hexano, porém menos polar que os outros solventes alcoólicos empregados neste estudo. De fato, pode-se sugerir que o isopropanol absoluto consegue extrair maior quantidade de xantofilas que o hexano e maior quantidade de carotenos que os outros álcoois, levando a uma maior extração de carotenoides totais.

5.2 Extração de óleo de macadâmia

5.2.1 Caracterização da matéria-prima

A torta parcialmente desengordurada de macadâmia, oriunda da prensagem industrial em equipamento contínuo, apresentou tamanhos heterogêneos, com a seguinte distribuição granulométrica: 37 % das partículas com diâmetro superior a 1,7 mm, 14 % com diâmetro superior a 1,2 mm, 14 % com diâmetro superior a 0,85 mm, 15 % com diâmetro superior a 0,6 mm, 17 % com diâmetro superior a 0,42 mm e 3 % com diâmetro superior a 0,3 mm. O diâmetro médio das partículas do material foi de $0,66 \pm 0,03$ mm, determinado através da equação 4.4.

Na Figura 5.15 pode-se observar a torta parcialmente desengordurada de macadâmia utilizada nos experimentos de extração.

Figura 5.15 - Torta parcialmente desengordurada de macadâmia proveniente da Queen Nut S.A.

Fonte: Própria autoria.

A composição química da torta de macadâmia utilizada nos experimentos de extração pode ser visualizada na Tabela 5.11. Ao comparar o teor de lipídios da torta com o da macadâmia integral (65 ± 1) % pode-se inferir que a prensagem a frio apresenta baixos rendimentos de extração de óleo, o que faz com que a torta de macadâmia seja adequada para subseqüentes extrações. Este resultado está de acordo com o reportado por Sarkis et al. (2014) na caracterização de tortas de nozes parcialmente desengorduradas por prensagem a frio. Os autores reportaram altos teores de lipídios para as tortas parcialmente desengorduradas de amêndoa (45 %), avelã (51 %), pecã (55 %) e macadâmia (53 %).

Tabela 5.11 - Composição química da torta macadâmia parcialmente desengordurada.

Componente	Média ± desvio padrão
Umidade	2,4 ± 0,1
Proteínas ^{a, b}	11,4 ± 0,6
Lipídios ^a	57,4 ± 0,7
Cinzas ^a	1,89 ± 0,02
Carboidratos totais ^{a, c}	29 ± 1
Fibra dietética total ^a	15,3 ± 0,4
Fibras solúveis ^a	1,53 ± 0,07
Fibras insolúveis ^a	13,7 ± 0,3

^a em base seca, ^b N x 5,30, ^c calculados por diferença

Fonte: Própria autoria.

Em relação aos teores de proteínas, carboidratos e fibra dietética total, os valores apresentados na Tabela 5.11 são maiores que os reportados por Tananuwong e Jitngarmkusol (2011). Os autores reportaram teor de proteínas de 7,9 %, carboidratos 13,8 % e fibra dietética total de 8,6 %, os quais foram determinados para macadâmia integral com teor de lipídios de 75,8 %. Portanto, pode-se sugerir que as diferenças na composição da macadâmia são decorrentes da etapa de extração de óleo por prensagem industrial contínua, operação que permite aumentar proporcionalmente os teores de proteínas e carboidratos no material sólido parcialmente desengordurado.

5.2.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais

A avaliação da qualidade dos dados experimentais foi realizada através do cálculo dos desvios relativos, de acordo com a equação 4.19, como sugerido por Marcilla, Ruiz e García (1995). Na Tabela 5.12 são apresentados os desvios obtidos para os experimentos de extração de óleo de macadâmia.

Tabela 5.12 - Desvios obtidos para os experimentos de extração de óleo de macadâmia em um estágio de contato.

Temperatura (°C)	Solvente	Teor de água no solvente (% em massa)	δ (Desvio relativo) médio (%)	Número de repetições
60 ± 0,1	Etanol	0,28 ± 0,02	0,26	3
		5,73 ± 0,01	0,38	2
	Isopropanol	0,18 ± 0,01	0,38	3
		11,70 ± 0,06	0,02	2
75 ± 0,1	Etanol	0,3 ± 0,2	0,38	3
		5,76 ± 0,03	0,13	2
	Isopropanol	0,14 ± 0,02	0,34	2
		11,63 ± 0,06	0,16	3
90 ± 0,1	Etanol	0,28 ± 0,02	0,80	3
		5,73 ± 0,01	0,41	2
	Isopropanol	0,18 ± 0,01	0,67	2
		11,70 ± 0,06	0,13	3

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.12 pode ser observado que os valores de desvio relativo (δ) referentes aos experimentos de extração de óleo de macadâmia em um estágio, variaram de 0,02 a 0,80 %. Os desvios obtidos apresentaram valores menores que 10 %, o que indica que os experimentos de extração de óleo de macadâmia foram realizados com precisão e apresentaram dados com boa qualidade e repetibilidade.

Nesta tabela pode ser observado, ainda, o número de repetições realizadas para cada condição experimental estudada. A quantidade de repetições foi definida de acordo com a qualidade dos resultados obtidos, deste modo foram realizadas no mínimo 2 repetições de cada condição experimental.

5.2.3 Experimentos de extração de óleo de torta de macadâmia em batelada, em um estágio de contato

Foram realizados 30 experimentos de extração em batelada de óleo de macadâmia nas condições apresentadas na Tabela 5.12.

Os valores dos teores de água presentes nos solventes alcoólicos apresentados na Tabela 5.12 foram inseridos na equação proposta por Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012) para o cálculo da constante dielétrica dos solventes alcoólicos em grau azeotrópico. Na Tabela 5.13 são apresentados os valores da constante dielétrica (D_i) como função da temperatura de processo.

Tabela 5.13 - Valores de constante dielétrica (D_i) dos solventes alcoólicos empregados na extração de óleo de macadâmia.

Tipo de solvente	Temperatura (°C)		
	60	75	90
Et0 [*]	21,52	20,38	19,34
Et6 ^{**}	23,99	22,67	21,47
IPA0 [*]	14,30	12,42	10,77
IPA12 ^{**}	20,36	18,68	16,26

* Valores determinados através da equação proposta por Wohlfarth (2014) $D_i = a + bT + cT^2 + dT^3$, onde T é a temperatura absoluta em K e a, b, c, d são valores constantes.

** Valores calculados usando a equação proposta por Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012): $D_{i_{\text{solvente}}} = D_{i_A}w_A + D_{i_W}w_W$, onde w_A e w_W são frações mássicas dos componentes alcoólicos (A) e água (W), respectivamente e D_{i_A} e D_{i_W} são as constantes dielétricas dos compostos puros (álcool e água).

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.13 é possível observar que os solventes isopropanol em grau absoluto e azeotrópico apresentam menores valores de D_i nas diferentes temperaturas e, portanto, são menos polares que os solventes etanólicos, como previamente observado para as extrações com óleo de milho (Tabela 5.3).

Os resultados da determinação do teor de água na fase extrato são apresentados na Figura 5.16 (a). Nesta figura pode-se observar que os extratos obtidos com os solventes absolutos apresentam maior teor de água quando comparados aos teores apresentados pelos solventes iniciais sugerindo, desta forma, uma hidratação dos mesmos. Não obstante, os extratos obtidos com os solventes em grau azeotrópico apresentam um teor de água menor de que os solventes iniciais, sugerindo uma desidratação. Este comportamento pode ser em decorrência da diferença entre os teores de umidade do material sólido e dos

solventes empregados na extração. Assim, a matéria-prima utilizada neste estudo apresentou um teor de umidade de $2,4 \pm 0,1$ %, o qual é maior que o teor de água dos solventes absolutos e menor que os teores de água dos solventes azeotrópicos (vide Tabela 5.12).

Figura 5.16 - a) Teor de água na fase extrato (% em massa); b) Massa de água transferida para a fase extrato, em função da temperatura do processo de extração de óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

A massa de água transferida (g) para as fases extrato durante o processo de extração em função da temperatura foi calculada através de balanço de massa. Os resultados são apresentados na Figura 5.16 (b). Nessa figura é possível observar que as fases extrato ricas nos solventes alcoólicos em grau absoluto ganham água, enquanto as fases extrato dos solventes em grau azeotrópico sofrem desidratação. Scharlack (2015) reportou hidratação das fases extrato dos solventes alcoólicos absolutos, no processo de extração de óleo de torta de sementes de girassol (teor de umidade de aproximadamente 6 %). Comportamento similar também foi observado por Toda (2016), onde aconteceu migração da água contida na borra de

café (teor de umidade de aproximadamente 10,4 %) para as fases ricas nos solventes alcoólicos em grau absoluto.

Neste trabalho, no processo de extração de óleo de gérmen de milho, a migração da água contida na matéria-prima ($11,26 \pm 0,09$ %) para as fases extrato foi observada com os solventes etanol absoluto e azeotrópico e isopropanol absoluto. Esta diferença no comportamento desta variável quando comparada aos extratos de macadâmia pode ser decorrente das diferenças entre os teores de umidade das matérias-primas, uma vez que o teor de umidade da macadâmia é inferior ao do gérmen de milho em *pellets*.

Na Figura 5.17 são apresentados os valores do índice de retenção da solução aderida às fibras em função da temperatura de extração. É possível observar que a temperatura somente influencia o índice de retenção no caso do solvente isopropanol azeotrópico, para o qual o índice de retenção diminui com o aumento da temperatura ($p < 0,05$). Também pode-se observar que os valores de índice de retenção são influenciados pelo grau de hidratação do solvente, sendo que maiores valores de índice de retenção são obtidos com isopropanol azeotrópico, como previamente observado para experimentos de extração de óleo de gérmen de milho.

Figura 5.17- Índice de retenção em função da temperatura de processo de extração do óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Wlsniak et al. (1987) sugerem que o índice de retenção é inversamente proporcional à velocidade com a qual o líquido sai do leito, portanto a partir dos valores altos encontrados no presente estudo pode-se inferir que o leito da torta de macadâmia apresenta baixa permeabilidade quando comparado a outros materiais que sofreram pré-tratamento anterior à etapa de extração. Toda (2016) no estudo do processo de extração de óleo de café empregando como matéria-prima borra de café industrial, em pó, sem pré-tratamento anterior à etapa de extração, e os solventes etanol e isopropanol, encontrou altos índices de retenção, na faixa de 1,6 a 2 kg de solução/kg de sólidos inertes. No presente estudo do processo de extração de óleo gérmen de milho, previamente transformado em *pellets*, foram determinados índices de retenção na faixa de 0,30 a 0,58, o que permite inferir que a estrutura porosa dos *pellets* possibilita uma melhor drenagem da fase extrato e, consequentemente, a obtenção de menores valores índices de retenção. Portanto, é possível inferir que as características da matéria-prima e operações de pré-tratamento do sólido, anteriores à etapa de extração, também influenciam na quantidade de solução que fica aderida às fibras.

Na Tabela 5.14 são apresentados os valores médios do índice de retenção dos refinados de torta parcialmente desengordurada de macadâmia e a comparação estatística pelo teste de Duncan.

Tabela 5.14 - Índice de retenção (kg de solução/kg de sólidos inertes) das fases refinado de torta parcialmente desengordurada de macadâmia para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	2,8 ± 0,1 ^{Aa}	3,1 ± 0,1 ^{Ab}	2,2 ± 0,1 ^{Ac}	3,20 ± 0,07 ^{Ab}
75	2,79 ± 0,02 ^{Aa}	2,88 ± 0,02 ^{Aac}	2,3 ± 0,1 ^{Ab}	3,03 ± 0,03 ^{Bc}
90	2,7 ± 0,1 ^{Aa}	2,9 ± 0,1 ^{Ab}	2,10 ± 0,01 ^{Ac}	2,84 ± 0,07 ^{Cab}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os resultados de rendimento de extração de óleo de macadâmia em função da temperatura são apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 - Rendimento de extração de óleo de torta de macadâmia (g de óleo/100 g de torta parcialmente desengordurada de macadâmia): (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.18 pode-se observar que o melhor desempenho na extração de óleo é apresentado pelo isopropanol absoluto, em todas as temperaturas avaliadas. Ao mesmo tempo é possível observar que o grau de hidratação do solvente influencia o rendimento de extração de óleo, provocando uma diminuição deste último com o aumento do grau de hidratação, o que está de acordo com o observado por Zhang et al. (2002). Estes autores reportaram teores de lipídios residuais no sólido desengordurado de sementes de algodão de 1,5, 1,9 e 2,4 % empregando isopropanol 97, 93 e 88 % em volume, respectivamente.

Rodrigues et al. (2005) na avaliação da solubilidade do óleo de macadâmia em etanol com teores de água de 0, 6 e 12 % em massa, mostraram que a solubilidade do óleo de macadâmia diminui com o aumento do teor de água no solvente. Johnson e Lusas (1983) sugerem que ao aumentar o teor de água nos solventes, estes se tornam mais polares, como observado na Tabela 5.13 nos valores das constantes dielétricas, sendo que os solventes azeotrópicos apresentam maior polaridade, o que acarreta uma diminuição na solubilidade dos óleos e a consequente diminuição do rendimento de extração de óleo. Na Figura 5.19 é apresentado o rendimento de extração percentual de óleo de macadâmia.

Figura 5.19 - Rendimento de extração de óleo de macadâmia (%), em função da temperatura: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.15 é apresentada a análise estatística dos resultados do rendimento percentual de extração de óleo de macadâmia. Nesta tabela é possível observar que o aumento da temperatura de processo influenciou o desempenho dos solventes alcoólicos, exceto o isopropanol absoluto, para o qual não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre os rendimentos de extração de óleo obtidos nas temperaturas avaliadas ($p > 0,05$, teste de Duncan).

Tabela 5.15 - Rendimento médio de extração de óleo de macadâmia (%) para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	23 ± 3 ^{Aa}	6,39 ± 0,05 ^{Ab}	63,3 ± 0,3 ^{Ac}	14 ± 4 ^{Ad}
75	42 ± 4 ^{Ba}	12 ± 2 ^{Bb}	64 ± 4 ^{Ac}	19 ± 1 ^{Ad}
90	57 ± 2 ^{Ca}	28,2 ± 0,3 ^{Cb}	66 ± 1 ^{Ac}	51 ± 3 ^{Bd}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Em geral, a influência da temperatura sobre o desempenho dos solventes alcoólicos no rendimento de extração de óleo está de acordo com o reportado por

Capellini (2013), Sawada et al. (2014), Scharlack (2015) e Toda (2016) na extração de óleo de diferentes materiais oleaginosos. Rao e Arnold (1956, 1957) sugerem que a solubilidade do óleo aumenta continuamente com o aumento da temperatura até atingir a temperatura crítica de solução. Desta maneira, Rao e Arnold (1956), no estudo da solubilidade dos óleos de milho, tungue e linhaça com etanol, mostraram aumento da solubilidade dos mesmos com o aumento da temperatura, sendo que a temperatura crítica de solução em etanol absoluto para o óleo de milho foi de 65 °C, óleo de tungue 75 °C e óleo de linhaça de 60 °C. Rao e Arnold (1957), no estudo da solubilidade de 14 óleos vegetais (coco, babaçu, linhaça, palma, gergelim, algodão, milho, girassol, cártamo, soja, amendoim, oliva, colza e tungue) determinaram que estes óleos, exceto os de colza e tungue, são completamente miscíveis em isopropanol absoluto a partir de 30 °C (temperatura crítica de solução). Este último valor de temperatura crítica de solução é menor que o reportado previamente pelos mesmos autores para a temperatura crítica de solução em etanol dos óleos de milho, linhaça e tungue (RAO; ARNOLD, 1956), o que sugere que além da temperatura, o rendimento de extração de óleo é influenciado pelo tipo de solvente.

Ao comparar os valores do rendimento percentual de extração de óleo de macadâmia (Tabela 5.15) com os obtidos nas extrações de gérmen de milho em *pellets* (Figura 5.5), nota-se que o desempenho dos solventes alcoólicos foi melhor com os *pellets* em todas as temperaturas avaliadas. Por exemplo, na temperatura de 60 °C com Et6 foi obtido um rendimento de extração de óleo de gérmen de milho de aproximadamente 47 %, enquanto com Et0 e IPA12 os valores de rendimento foram em torno de 65 %, já com o IPA0 o rendimento foi maior que 80 %. Toda (2016) nas extrações de óleo de borra de café a 60 °C com Et6 observou rendimentos em torno de 0 %, enquanto com Et0 e IPA12 o rendimento foi de aproximadamente 20 % e para o IPA0 o rendimento foi próximo de 60 %. A autora empregou como matéria-prima borra de café industrial, em pó, sem nenhum pré-tratamento prévio à extração. A partir destas observações é possível inferir que as operações de pré-tratamento dos materiais oleaginosos, prévias ao processo de extração influenciam positivamente no desempenho dos solventes alcoólicos na extração de óleo.

Na Tabela 5.16 pode-se observar que com o uso do isopropanol absoluto como solvente é possível obter refinados mais desengordurados, enquanto que com os solventes em grau azeotrópico somente é possível solubilizar uma quantidade pequena de óleo nas temperaturas de 60 e 75 °C, o que acarreta que nas fases

refinado provenientes destas extrações ainda fiquem retidas quantidades importantes de óleo.

Tabela 5.16 - Teor de óleo na matéria prima e nos refinados de macadâmia (% em base seca).

Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		$57,4 \pm 0,7^A$	$57,4 \pm 0,7^A$	$57,4 \pm 0,7^A$	$57,4 \pm 0,7^A$
60	$57,4 \pm 0,7^a$	53 ± 1^{Bb}	58 ± 1^{Aa}	$34,1 \pm 0,4^{Bc}$	56 ± 2^{Aa}
75	$57,4 \pm 0,7^a$	46 ± 3^{Cb}	54 ± 2^{Aa}	34 ± 2^{Bc}	$53,2 \pm 0,2^{Aa}$
90	$57,4 \pm 0,7^a$	$40,7 \pm 0,3^{Cb}$	47 ± 1^{Bc}	$33,2 \pm 0,4^{Bd}$	38 ± 1^{Be}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os altos teores de lipídios presentes nas fases refinado após um estágio de extração são influenciados pelo tipo de solvente e a temperatura de processo, os quais foram discutidos previamente no item de rendimento de extração de óleo. Adicionalmente, os altos teores de lipídios podem estar relacionados aos altos índices de retenção de solução aderida ao sólido e ao tamanho das partículas da matéria-prima inicial, a qual apresenta uma distribuição granulométrica heterogênea.

Chien et al. (1990) sugerem que o rendimento de extração de óleo diminui significativamente com o aumento do tamanho das partículas. Os autores sugerem que nas partículas finas o óleo fica mais exposto sobre a superfície destas, facilitando a extração. Seth et al. (2007) compararam os rendimentos de extração de óleo de soja a partir de soja laminada e soja moída com diâmetro de partículas médio de 2,44 mm. O rendimento de extração com a soja moída grossa foi menor e os autores atribuíram este comportamento ao fato de as paredes das células não estarem abertas e o material apresentar maior resistência para a difusão do solvente e óleo. O processo de extração de óleo de macadâmia inclui uma etapa de lavagem, onde o solvente entra em contato com o óleo presente na superfície das partículas e este é dissolvido e transferido ao extrato por convecção, e uma etapa de difusão dos sólidos solúveis presentes no interior das partículas. Aproximadamente 37 % das partículas de torta de macadâmia parcialmente desengordurada apresentam tamanho superior a 1,7 mm, sendo que este percentual elevado pode ter

influenciado no baixo rendimento de extração de óleo do processo. Ao mesmo tempo, o alto teor de lipídios da torta parcialmente desengordurada contribui na formação de aglomerados de partículas, as quais podem ter dificultado a difusão e drenagem do extrato, acarretando em altos índices de retenção e baixos rendimentos de extração.

Na Figura 5.20 são apresentados os valores de teor de proteínas da matéria-prima ($11,4 \pm 0,6$ %, em base seca) e das fases refinado (% , em base seca), em função da temperatura de extração. Nesta figura pode-se observar que o teor de proteínas aumenta após o processo de extração, no entanto este aumento é menor com os solventes em grau azeotrópico. Ao mesmo tempo, é possível observar que a temperatura de extração influencia positivamente o teor de proteínas nos refinados oriundos das extrações com etanol absoluto e azeotrópico e isopropanol azeotrópico. Este comportamento pode ser devido ao efeito compensatório da extração de óleo, sendo que na temperatura de 90 °C são observados os maiores teores de proteínas nas fases refinado obtidas com estes solventes alcoólicos.

Figura 5.20 - Teor de proteínas (% , em base seca) da torta parcialmente desengordurada de macadâmia e dos refinados em função da temperatura.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.17 os valores dos teores de proteínas na matéria-prima e nos refinados são comparados pelo teste de Duncan. Nesta tabela pode-se observar que os refinados obtidos com etanol azeotrópico nas temperaturas de 60 e 75 °C não apresentam diferença estatisticamente significativa quando comparado ao teor de proteínas da matéria-prima ($p>0,05$), o que pode ser decorrente do baixo desempenho deste solvente na extração de óleo.

Tabela 5.17- Teor de proteínas na matéria-prima e nos refinados de macadâmia (% em base seca).

Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		$11,4 \pm 0,6^A$	$11,4 \pm 0,6^A$	$11,4 \pm 0,6^A$	$11,4 \pm 0,6^A$
60	$11,4 \pm 0,6^a$	$13,5 \pm 0,5^{Bb}$	$11,9 \pm 0,1^{Aa}$	$17,6 \pm 0,3^{Bc}$	$12,16 \pm 0,07^{Ba}$
75	$11,4 \pm 0,6^a$	$15,0 \pm 0,1^{Cb}$	$11,8 \pm 0,4^{Aad}$	$17,85 \pm 0,06^{Bc}$	$12,6 \pm 0,8^{Bd}$
90	$11,4 \pm 0,6^a$	$17,7 \pm 0,7^{Db}$	$13,9 \pm 0,2^{Bc}$	$18,7 \pm 0,3^{Cb}$	$15,3 \pm 0,6^{Cd}$

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria

Na Figura 5.21 são apresentados os valores de rendimentos de extração de carboidratos nas condições avaliadas. É possível observar que os solventes etanólicos lideram a extração destes compostos. Lusas, Watkins e Rhee (1990) sugerem que a natureza mais polar dos solventes alcoólicos acarreta em maiores taxas de extração de carboidratos. Na Tabela 5.13, pode-se observar que os solventes etanólicos são mais polares de que o isopropanol em grau absoluto e azeotrópico, o que pode explicar o comportamento observado neste estudo em relação à extração de carboidratos.

Figura 5.21 - Rendimento de extração de carboidratos totais, em função da temperatura de processo de extração de óleo de macadâmia: (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

De maneira geral, na Figura 5.21 é observado o aumento da extração de carboidratos com o aumento da temperatura, obtendo-se os maiores rendimentos de extração de carboidratos a 90 °C. Montañés et al. (2007) mostraram que a solubilidade dos açúcares, como glicose e frutose, aumenta com o aumento da temperatura na faixa de 20 a 60 °C, em etanol e isopropanol. Fourie e Basson (1990) determinaram que a noz de macadâmia contém $4,2 \pm 0,6$ g de açúcares/100 g de amêndoa, sendo estes principalmente frutose, glicose e sacarose. Srichamnong e Srzednicki (2015) determinaram que a amêndoa de macadâmia apresenta teores de sacarose na faixa de 2,3 a 5,0 g/100 g de amêndoa e glicose na faixa de 0,2 a 4 g/100 g de amêndoa. Devido a estes compostos serem solúveis em solventes alcoólicos, é possível inferir que uma fração dos mesmos tenha sido extraída conjuntamente com o óleo de macadâmia.

5.2.4 Composição em ácidos graxos dos óleos de macadâmia

A composição em ácidos graxos do óleo bruto de macadâmia obtido por prensagem a frio é apresentada na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Composição em ácidos graxos e propriedades químicas dos óleos de macadâmia extraídos com solventes alcoólicos, a 75 °C, e do óleo bruto extraído por prensagem industrial.

Ácido graxo	1 estágio de contato				4 estágios de contato		Óleo bruto	<i>Macadamia integrifolia</i> *	<i>Macadamia tetraphylla/ternifolia</i> **
	Et0	Et6	IPA0	IPA12	Et0	IPA0			
C14:0	0,7 ± 0,0 ^A	0,9 ± 0,2 ^A	0,91 ± 0,09 ^A	0,7 ± 0,0 ^A	0,74 ± 0,05 ^A	0,7 ± 0,1 ^A	0,70 ± 0,02 ^A	0,90 ± 0,01 ^A	0,60
C16:0	8,43 ± 0,03 ^A	9,1 ± 0,4 ^{AB}	10 ± 1 ^B	8,90 ± 0,02 ^A	8,6 ± 0,1 ^A	8,37 ± 0,07 ^A	8,8 ± 0,5 ^A	8,88 ± 0,03 ^A	8,00 – 9,00
C16:1	17,1 ± 0,1 ^A	21 ± 2 ^B	19 ± 1 ^{AB}	17,2 ± 0,2 ^A	18 ± 1 ^A	19 ± 2 ^{AB}	18 ± 1 ^A	18,7 ± 0,1 ^A	21,00 – 22,00
C18:0	3,90 ± 0,01 ^A	3,4 ± 0,3 ^B	3,6 ± 0,3 ^A	3,86 ± 0,08 ^A	3,7 ± 0,1 ^{AB}	3,6 ± 0,4 ^{AB}	4,0 ± 0,5 ^A	4,26 ± 0,07 ^A	2,00 – 4,00
C18:1	63,06 ± 0,01 ^A	59 ± 3 ^B	56 ± 1 ^B	62,1 ± 0,4 ^C	62 ± 1 ^C	62 ± 1 ^C	60 ± 2 ^C	58,51 ± 0,01 ^B	56,00 – 59,00
C18:2	1,74 ± 0,02 ^A	3 ± 1 ^A	6 ± 1 ^B	2 ± 1 ^A	2,0 ± 0,1 ^A	1,94 ± 0,03 ^A	1,8 ± 0,2 ^A	1,81 ± 0,02 ^A	2,00 – 3,00
C20:0	2,93 ± 0,05 ^A	2,1 ± 0,4 ^A	4 ± 3 ^A	2,78 ± 0,01 ^A	2,7 ± 0,1 ^A	2,2 ± 0,3 ^A	2,9 ± 0,2 ^A	2,95 ± 0,06 ^A	2,00 – 3,00
C20:1	2,2 ± 0,1 ^A	1,7 ± 0,2 ^B	1,55 ± 0,03 ^B	2,30 ± 0,06 ^A	2,30 ± 0,06 ^A	2,1 ± 0,4 ^A	2,4 ± 0,2 ^A	nd	nd
C22:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,79 ± 0,02	0,80
C24:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,50
Índice de iodo	75,19 ± 0,06 ^A	77 ± 1 ^B	77 ± 1 ^B	75,3 ± 0,6 ^A	75,60 ± 0,03 ^A	76,3 ± 0,7 ^{AB}	73,4 ± 2,5 ^A	78,0 ± 0,3 ^B	72,0 – 77,0
Razão Ins/sat **	5,27 ± 0,01 ^A	5,45 ± 0,03 ^B	4,4 ± 0,5 ^C	5,16 ± 0,03 ^D	5,40 ± 0,07 ^B	5,5 ± 0,2 ^B	5,0 ± 0,5 ^B	4,51 ± 0,08 ^C	4,9 – 5,7

Os valores são médias ± desvio padrão. Valores na mesma linha seguidos por letras maiúsculas sobrescritas diferentes são significativamente diferentes (p < 0,05).

nd: Não detectado.

* Dados de Firestone (2006)

** Dados de Venkatachalam e Sathe (2006)

*** Razão mássica entre ácidos graxos insaturados e saturados.

Fonte: Própria autoria.

O óleo bruto de macadâmia obtido por prensagem a frio e os óleos extraídos com os solventes alcoólicos apresentaram composição típica de óleo de macadâmia, com predominância de ácidos graxos monoinsaturados (aproximadamente 80 % de ácidos palmitoleico e oleico). Esta composição também é consistente com a apresentada por óleos extraídos de outras nozes, os quais contêm alto teor de ácidos graxos monoinsaturados na sua composição, por exemplo, amêndoa (62 %), caju (62 %), pecã (67 %), avelã (83 %) e pistache (51 %) (VENKATACHALAM; SATHE, 2006).

Em relação ao valor do índice de iodo apresentado pelos óleos de macadâmia extraídos com os solventes alcoólicos e o óleo bruto obtido por prensagem industrial, este se encontra dentro da faixa de valores reportada por Firestone (2006). Estes valores são próximos aos reportados para o óleo de castanha do Brasil ($74,2 \pm 0,3$) e menores que os determinados para o óleo de noz pecã (110 ± 1), óleo de noz de nogueira (114 ± 3) e óleo de amêndoas (94 ± 1) (MOODLEY; KINDNESS; JONNALAGADDA, 2007). Os autores sugerem que o menor valor de índice de iodo apresentado pelo óleo de macadâmia é decorrente do baixo teor de ácidos graxos poliinsaturados, o qual, ao mesmo tempo, permite que o óleo apresente maior estabilidade oxidativa.

5.2.5 Acidez livre e estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia

Os óleos de macadâmia obtidos por extração em correntes cruzadas com solventes alcoólicos em grau absoluto foram analisados em termos do teor de ácidos graxos livres, sendo a acidez expressa como % de ácido oleico. Deste modo, o óleo extraído com etanol absoluto apresentou acidez de $0,96 \pm 0,01$ %, o óleo extraído com isopropanol absoluto apresentou o valor de $0,88 \pm 0,02$ %, enquanto o óleo bruto extraído por prensagem continua (dado pela Queen Nut S.A.) apresentou valor de acidez de $0,58 \pm 0,02$ % de ácido oleico. Estes resultados são maiores aos reportados por Rodrigues et al. (2005) para óleo bruto de macadâmia extraído por prensagem a frio (0,2 %), no entanto estes valores de acidez são menores quando comparados aos determinados no presente estudo para os óleos de gérmen de milho oriundos das extrações em correntes cruzadas.

Outra variável avaliada no presente estudo foi a estabilidade oxidativa dos óleos, expressa como período de indução (em horas). As análises foram realizadas

para o óleo bruto, obtido industrialmente por prensagem e doado pela Queen Nut S.A., para os óleos obtidos com isopropanol absoluto, azeotrópico e etanol absoluto em um estágio de contato e, também, para os óleos obtidos por extração em correntes cruzadas com os solventes etanol e isopropanol em grau absoluto. No Apêndice B são apresentados alguns exemplos das curvas de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo (horas) as quais possibilitaram o cálculo do período de indução ou índice de estabilidade oxidativa para o óleo bruto e óleos obtidos das extrações com isopropanol absoluto e etanol absoluto. Amostras de óleo obtidas com o solvente etanol azeotrópico não foram analisadas devido à quantidade disponível de amostra ser insuficiente.

Tabela 5.19 - Tempos de indução em horas para os óleos de macadâmia.*

Modo de extração	Solvente	Temperatura (°C)		
		60	75	90
Extração em 1 estágio	Et0	nd	42 ± 2^A	$46,20 \pm 0,09^A$
	Et6	nd	nd	nd
	IPA0	41 ± 2^A	$37,92 \pm 0,09^B$	42 ± 4^A
	IPA12	nd	46 ± 2^C	52 ± 2^B
Extração em correntes cruzadas	Et0	-----	30 ± 7^{DB}	-----
	IPA0	-----	17 ± 1^E	-----
	Óleo bruto	$11,7 \pm 0,3^B$	$11,7 \pm 0,3^F$	$11,7 \pm 0,3^C$

Médias seguidas por letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

* Tempos de indução obtidos na temperatura de 120 °C e fluxo de ar de 20 L/h

nd: não determinado devido à quantidade de amostra insuficiente

Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Tabela 5.19 mostram que os óleos extraídos com os solventes alcoólicos, tanto nas extrações em batelada como nas extrações em correntes cruzadas, apresentam maior estabilidade oxidativa quando comparados ao óleo bruto, o que sugere que o uso dos solventes alcoólicos possibilita a extração de compostos que ajudam a aumentar a estabilidade do óleo. Wall (2010) assinala que a estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia poderia ser influenciada pela presença de tocotrienóis e esqualeno. No entanto, a autora

determinou uma correlação positiva entre a estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e o teor de tocotrienóis e correlação negativa entre a estabilidade oxidativa e o teor de esqualeno.

Wall (2010) determinou para o óleo bruto de macadâmia obtido por prensagem a frio um teor de tocotrienóis totais na faixa de 31 a 69 $\mu\text{g/g}$ de óleo e teor de esqualeno na faixa 80 a 134 $\mu\text{g/g}$ de óleo. Os tocotrienóis apresentam um caráter polar devido à presença de duplas ligações presentes na cadeia lateral (vide Figura 5.13), enquanto o esqualeno é um triterpeno poliinsaturado, o qual apresenta seis unidades de isopreno e apresenta um caráter apolar (SPANOVA; DAUM, 2011). Portanto, é possível inferir que os solventes com um caráter mais polar podem extrair maior proporção de tocotrienóis, aumentando desta maneira a estabilidade oxidativa dos óleos.

Através da observação dos dados apresentados na Tabela 5.19 também é possível sugerir que o aumento do número de estágios de extração acarreta em uma diminuição da estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia, uma vez que os óleos obtidos após quatro estágios de extração em correntes cruzadas apresentaram menor estabilidade oxidativa do que os óleos oriundos das extrações em batelada, em um estágio de contato. Nicoli, Anese e Parpinel (1999) sugerem que as condições de processamento e tempo de estocagem podem promover a degradação química o enzimática de compostos bioativos, tais como compostos fenólicos, tocoferóis e tocotrienóis. Portanto, é possível sugerir que a exposição prolongada do material oleaginoso a temperatura de 75 °C, em quatro estágios de extração levou a uma possível degradação de compostos bioativos nos óleos extraídos.

O valor do período de indução apresentado na Tabela 5.19 para o óleo bruto de macadâmia está dentro da faixa de valores reportada por Kaijser, Dutta e Savage (2000) para os óleos de macadâmia extraídos dos cultivares Jordan, Beaumont e PA 39 e GT 207, de 3,6 a 19,8 horas, a 120 °C e fluxo de ar de 15 L/h. O período de indução do óleo bruto determinado no presente estudo também é próximo aos valores reportados por Wall (2010) para os óleos de macadâmia dos cultivares HAES 246, HAES 294, HAES 344, HAES 508, HAES 788, HAES 835 e HAES 856, extraídos por prensagem a frio (período de indução na faixa de 6,8 a 10 horas, a 130 °C e fluxo de ar de 20 L/h). Kochhar e Henry (2009) determinaram período de indução para o óleo de macadâmia de 37 horas a 100 °C, fluxo de ar de 12 L/h. Este valor de período de indução foi maior que os obtidos para os óleos de farelo de arroz

(18,7 horas), gergelim (18 horas), abacate (16,9 horas), avelã (16 horas), amêndoas (10,2 horas), sementes de uva (8,9 horas) e noz de noqueira (4,2 horas), nas mesmas condições de temperatura e fluxo de ar.

Quinn e Tang (1996) encontraram que o óleo refinado de macadâmia, com período de indução 0,5 horas, a 130 °C e fluxo de ar de 20 L/h, apresenta menor estabilidade oxidativa quando comparado ao óleo bruto (período de indução 8,7 horas). Nesse sentido, os autores sugerem que as operações de refino podem remover os compostos bioativos presentes no óleo bruto obtido por prensagem a frio, acarretando em uma diminuição da estabilidade oxidativa do óleo refinado.

5.2.6 Propriedades funcionais dos refinados oriundos da extração em um estágio

A seguir são apresentados os resultados da avaliação das propriedades funcionais dos refinados obtidos da extração de óleo de macadâmia em batelada com solventes alcoólicos em um estágio de contato (R1).

Na Tabela 5.20 são apresentados os resultados da capacidade de retenção de óleo da torta de macadâmia e dos refinados. Nesta tabela pode-se observar que a matéria-prima apresenta a menor capacidade de retenção de óleo, o que pode estar relacionado ao alto teor de lipídios deste material. A temperatura do processo de extração de óleo influencia positivamente a capacidade de retenção de óleo, além disso, o tipo de solvente também influencia esta propriedade funcional, sendo que para os solventes em grau azeotrópico são observados menores valores de capacidade de retenção deste composto. Estes resultados podem estar relacionados com a capacidade de extração de óleo dos solventes, deste modo os solventes que apresentam maior capacidade de extração de óleo produzem refinados com maior capacidade de retenção de óleo. Joshi, Liu e Sathe (2015), no estudo desta propriedade na farinha de macadâmia integral (teor de lipídios de 68 %), determinaram capacidade de retenção de óleo de 1,12 g de óleo/g de farinha, valor menor que o encontrado neste estudo, o que pode sugerir uma influência do teor de lipídios dos materiais avaliados sobre esta propriedade, uma vez que a torta de macadâmia inicial empregada no presente estudo apresentou um teor de lipídios de aproximadamente 58 %. Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) reportaram valores de capacidade de retenção de óleo na faixa de 3 a 3,4 g de

óleo/g de farinha de macadâmia parcialmente desengordurada (teor de lipídios de aproximadamente 15 %) e 4,4 a 4,9 g de óleo/g de farinha totalmente desengordurada (teor de lipídios menor de 1 %). Os teores de lipídios das farinhas usadas por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) são menores que os teores apresentados pelos refinados obtidos com os diferentes solventes alcoólicos, o que pode explicar que os valores obtidos no presente estudo sejam menores que os reportados pelos autores. Deste modo é possível inferir que ao diminuir o teor de lipídios da macadâmia aumenta a capacidade de retenção de óleo.

Tabela 5.20 - Capacidade de retenção de óleo da matéria-prima e dos refinados de macadâmia (g de óleo/g de material).

Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		1,4 ± 0,1 ^A	1,4 ± 0,1 ^A	1,4 ± 0,1 ^A	1,4 ± 0,1 ^A
60	1,4 ± 0,1 ^a	1,57 ± 0,08 ^{Bb}	1,30 ± 0,04 ^{Aa}	2,19 ± 0,04 ^{Bc}	1,06 ± 0,01 ^{Ad}
75	1,4 ± 0,1 ^a	2,2 ± 0,2 ^{Cb}	1,88 ± 0,09 ^{ABc}	2,3 ± 0,2 ^{Bb}	1,90 ± 0,08 ^{Bc}
90	1,4 ± 0,1 ^a	2,61 ± 0,07 ^{Dbc}	2,2 ± 0,2 ^{Bbc}	2,8 ± 0,2 ^{Cc}	2,1 ± 0,2 ^{Bb}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.21 são apresentados os resultados da capacidade de retenção de água da torta de macadâmia e dos refinados. Os resultados mostram que a matéria-prima apresenta a menor capacidade de retenção de água. Nos refinados, a capacidade de retenção de água foi influenciada pelas condições de extração de óleo, temperatura e teor de água dos solventes. Deste modo, os solventes em grau absoluto e na temperatura de 90 °C são os que proporcionaram obtenção de fases refinado com maiores valores de capacidade de retenção de água.

Tabela 5.21 - Capacidade de retenção de água da matéria-prima e dos refinados de macadâmia (g de água/g de material).

Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A
60	1,8 ± 0,1 ^a	2,73 ± 0,02 ^{Bbc}	2,52 ± 0,06 ^{Bbd}	3,0 ± 0,3 ^{Bc}	2,2 ± 0,3 ^{Bd}
75	1,8 ± 0,1 ^a	2,5 ± 0,2 ^{Bb}	2,1 ± 0,1 ^{Ca}	2,99 ± 0,06 ^{Bc}	2,57 ± 0,07 ^{Bb}
90	1,8 ± 0,1 ^a	3,2 ± 0,2 ^{Cb}	2,23 ± 0,09 ^{Cc}	3,4 ± 0,1 ^{Bb}	2,81 ± 0,04 ^{Cd}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Joshi, Liu e Sathe (2015) reportaram capacidade de retenção de água de 0,7 g de água/g de farinha de macadâmia com teor de lipídios de 68 %. Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) reportaram valores de capacidade de retenção de água na faixa de 3,7 a 5,6 g de água/g de farinha de macadâmia parcialmente desengordurada e 4,5 a 6,7 g de água/g de farinha totalmente desengordurada. Pode-se sugerir que os valores de capacidade de retenção de água aumentam após a submissão da torta de macadâmia ao processo de extração de óleo.

A cor instrumental também foi avaliada na torta de macadâmia e nos refinados oriundos da extração em batelada. Na Tabela 5.22 são apresentados os valores dos parâmetros L, a* e b*. Pode-se observar que o processo de extração de óleo leva a um aumento do valor de L*, o que indica que os refinados apresentam uma cor mais clara quando comparados com a matéria-prima. Este aumento do valor de L* é compensado com uma diminuição dos valores de b*.

Tabela 5.22 - Avaliação da cor instrumental da matéria-prima e dos refinados de macadâmia obtidos nas diferentes condições.

Valores	Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
L*			84 ± 2 ^A	84 ± 2 ^A	84 ± 2 ^A	84 ± 2 ^A
	60	84 ± 2 ^a	92 ± 2 ^{Bbc}	90,0 ± 0,3 ^{Bbd}	94 ± 2 ^{Bc}	88,1 ± 0,5 ^{Bd}
	75	84 ± 2 ^a	90 ± 1 ^{Bb}	90 ± 1 ^{Bb}	93,2 ± 0,6 ^{Bc}	91,4 ± 0,9 ^{Bbc}
	90	84 ± 2 ^a	93 ± 2 ^{Bb}	89,3 ± 0,8 ^{Bc}	92,5 ± 0,3 ^{Bb}	92 ± 1 ^{Bb}
a*			1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A	1,8 ± 0,1 ^A
	60	1,8 ± 0,1 ^a	1,3 ± 0,2 ^{Bbc}	1,5 ± 0,1 ^{Bc}	0,8 ± 0,1 ^{Bd}	1,19 ± 0,04 ^{Bb}
	75	1,8 ± 0,1 ^a	1,1 ± 0,2 ^{Bb}	2,0 ± 0,1 ^{Ca}	1,03 ± 0,07 ^{Bb}	1,6 ± 0,1 ^{Ca}
	90	1,8 ± 0,1 ^a	2,1 ± 0,2 ^{Cb}	3,1 ± 0,1 ^{Dc}	1,6 ± 0,2 ^{Aa}	1,98 ± 0,06 ^{Dd}
b*			20 ± 1 ^A	20 ± 1 ^A	20 ± 1 ^A	20 ± 1 ^A
	60	20 ± 1 ^a	15,3 ± 0,7 ^{Bb}	16,9 ± 0,3 ^{Bc}	13,1 ± 0,6 ^{Bd}	17,1 ± 0,1 ^{Bc}
	75	20 ± 1 ^a	15,0 ± 0,6 ^{Bb}	17,4 ± 0,4 ^{Bc}	13,1 ± 0,2 ^{Bd}	15,6 ± 0,1 ^{Cb}
	90	20 ± 1 ^a	16,1 ± 0,6 ^{Bb}	17,6 ± 0,4 ^{Bc}	15,6 ± 0,4 ^{Cbd}	15,0 ± 0,1 ^{Dd}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan.

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.22 é possível observar ainda que com isopropanol absoluto são obtidos refinados de cor mais clara, em todos os valores de temperatura avaliados. Joshi, Liu e Sathe (2015) reportaram valores de L^* de $76,43 \pm 0,07$, a^* $0,70 \pm 0,03$ e b^* $25,84 \pm 0,03$ para farinha de macadâmia integral (68 % de lipídios). Estes valores diferem dos encontrados no presente estudo para a torta de macadâmia (58 % de lipídios), devido a este material já ter passado por uma etapa de extração de lipídios. Os autores encontraram valores de L^* de $90,64 \pm 0,16$, a^* $-0,25 \pm 0,03$ e b^* $12,85 \pm 0,09$ para farinha de macadâmia desengordurada e sugerem que o processo de extração de óleo influencia na mudança de cor, tornando os refinados mais claros após o processo de extração (JOSHI; LIU; SATHE, 2015).

A densidade aparente é uma variável relevante na determinação dos requerimentos de embalagens dos produtos e tem importância econômica pelos custos das embalagens e transporte. Na Tabela 5.23 são apresentados os resultados de densidade aparente para a matéria-prima e as fases refinado obtidas das diferentes condições de processo.

Tabela 5.23 - Valores de densidade aparente da matéria prima e dos refinados R1 de macadâmia (g/cm^3).

Temperatura (°C)	Torta de macadâmia	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		$0,50 \pm 0,03^A$	$0,50 \pm 0,03^A$	$0,50 \pm 0,03^A$	$0,50 \pm 0,03^A$
60	$0,50 \pm 0,03^a$	$0,41 \pm 0,03^{Bb}$	$0,43 \pm 0,02^{Bb}$	$0,37 \pm 0,01^{Bc}$	$0,43 \pm 0,02^{Bb}$
75	$0,50 \pm 0,03^a$	$0,36 \pm 0,01^{Cb}$	$0,45 \pm 0,01^{Cc}$	$0,34 \pm 0,01^{Cd}$	$0,41 \pm 0,01^{Ce}$
90	$0,50 \pm 0,03^a$	$0,32 \pm 0,01^{Db}$	$0,38 \pm 0,01^{Dc}$	$0,31 \pm 0,01^{Db}$	$0,34 \pm 0,01^{Dd}$

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.23 é possível observar que o processo de extração influencia a densidade aparente dos refinados, de modo que estes apresentam menores valores de densidade aparente quando comparados com a matéria-prima. Esta observação está de acordo com trabalho de Joshi, Liu e Sathe (2015). Os autores encontraram diferenças entre a densidade aparente da farinha de macadâmia integral ($0,5 \text{ g/cm}^3$) e a farinha de macadâmia totalmente desengordurada ($0,2 \text{ g/cm}^3$). Ogunwolu et al.

(2009) reportaram valores de densidade aparente para farinha desengordurada de caju ($0,48 \text{ g/ cm}^3$), a qual apresentou maior valor do que o referente a proteína concentrada ($0,31 \text{ g/ cm}^3$). Schuck (2013) sugere que a densidade aparente é uma propriedade que depende da densidade das partículas e da composição das mesmas. Desta maneira, a diminuição do teor de lipídios tende a reduzir a densidade aparente. Assim, na Tabela 5.23 é observado que os refinados obtidos com isopropanol absoluto, os quais apresentam maiores teores de proteínas e menor teor de lipídios, apresentam os menores valores de densidade aparente. Portanto, pode-se inferir que a capacidade de extração de óleo do solvente irá influenciar a densidade aparente das fases refinado.

5.2.7 Solubilidade das proteínas da macadâmia

Na Figura 5.22 é apresentada a curva de solubilidade das proteínas, expressa como índice de solubilidade de nitrogênio, em função do pH para a matéria-prima. O comportamento observado é típico quando comparado às proteínas de nozes como o caju (*Anacardium occidentale*) e noqueira (*Juglans regia* L.), sendo que para valores menores e maiores ao pH 4 se observam aumentos significativos da solubilidade (OGUNWOLU et al., 2009; SZE-TAO; SATHE, 2000).

Figura 5.22 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) da torta parcialmente desengordurada de macadâmia em função do pH.

Fonte: Própria autoria.

Valores mínimos de solubilidade das proteínas da torta parcialmente desengordurada de macadâmia foram observados na faixa de pH entre 4,0 e 5,0. Este resultado é próximo ao que foi reportado por Bora e Ribeiro (2004) para isolados de proteínas de macadâmia. Os autores encontraram a menor solubilidade no pH 4,5.

Na Figura 5.23 são apresentados os valores de índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para as fases refinado obtidas em diferentes condições de temperatura. De modo geral, nesta figura pode-se observar que a temperatura empregada no processo de extração de óleo impacta sobre o índice de solubilidade de nitrogênio dos refinados, no entanto o ISN do refinado obtido com isopropanol absoluto a 75 °C não apresenta diferença estatisticamente significativa quando comparado ao ISN do material inicial (teste de Duncan, $p > 0,05$).

Figura 5.23 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) dos refinados de macadâmia obtidos no primeiro estágio de contato; (●) Et0; (○) Et6; (■) IPA0; (□) IPA12; (—) Matéria-prima; (—) desvio padrão do ISN da matéria-prima.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.23 é possível observar um aumento nos valores de índice de solubilidade de nitrogênio na faixa de temperatura de 60 a 75 °C, para os refinados obtidos da extração com solventes alcoólicos em grau absoluto. Também pode-se

observar que os menores valores de índice de solubilidade de nitrogênio são obtidos na temperatura de 90 °C, independentemente do tipo de solvente empregado. Zayas (1997) sugere que a solubilidade das proteínas é influenciada pela temperatura, composição e sequência de aminoácidos, peso molecular e conformação e conteúdo de grupos polares e apolares nos aminoácidos. Sathe et al. (2009) avaliaram a solubilidade das proteínas de macadâmia com diferentes tipos de solventes. Os autores mostraram que em solução de NaCl 2 M aproximadamente 25 mg de proteína é solubilizada por cada 100 mg de farinha de macadâmia, enquanto com água são solubilizados aproximadamente 10 mg de proteína. Sathe et al. (2009) assinalam que o etanol hidratado é menos eficiente na solubilização de proteínas o que sugere que as prolaminas (solúveis em etanol) representam a menor fração do total das proteínas presentes na macadâmia. A partir das observações de Sathe et al. (2009) é possível inferir que as globulinas (solúveis em NaCl) e as albuminas (solúveis em água) representam as maiores frações das proteínas presentes na macadâmia.

As globulinas apresentam temperatura de desnaturação na faixa de temperatura de 84 a 108 °C (MARCONE; KAKUDA; YADA, 1998) e as albuminas a 75 °C (AHMED et al., 2007). Portanto, é possível inferir que o tipo de proteínas presentes nos refinados de macadâmia influencia no aumento do ISN na faixa de temperatura de 60 a 75 °C e na diminuição apresentada a 90 °C, temperatura na qual acontece uma maior desnaturação das proteínas dos refinados de macadâmia.

Na Figura 5.23 é possível observar ainda que o grau de hidratação do solvente também influencia negativamente na solubilidade das proteínas, uma vez que com etanol e isopropanol em grau azeotrópico são obtidos os menores valores de ISN, o que está de acordo com o observado por Sessa, Nelsen e Snyder (1998), Gandhi et al. (2003) e Sawada et al. (2014) nos refinados de soja, e por Capellini (2013) nos refinados de farelo de arroz. No presente trabalho, os índices de solubilidade dos refinados de gérmen de milho também foram influenciados negativamente pelo grau de hidratação dos solventes alcoólicos. Sessa, Nelsen e Snyder (1998) sugerem que os sistemas álcool-água apresentam características hidrofílicas e hidrofóbicas e os alcoóis desestabilizam as proteínas por enfraquecimento das interações hidrofóbicas entre os resíduos não polares e por perturbação da estrutura de água em torno das moléculas de proteínas, o que leva à diminuição do ISN.

5.2.8 Extração em correntes cruzadas de óleo de macadâmia

O processo de extração sequencial de óleo de macadâmia foi realizado com os solventes alcoólicos em grau absoluto, devido aos baixos valores de rendimentos de extração de óleo obtidos com os solventes em grau azeotrópico no processo de extração em um estágio (Figura 5.19). No caso da temperatura, o valor escolhido para a realização das extrações sequenciais foi de 75 °C, uma vez que nesta temperatura os solventes etanol e isopropanol absoluto apresentam rendimentos de extração de óleo de 42 e 63 %, respectivamente e, além disso, nesta temperatura o efeito sobre a solubilidade das proteínas não é tão expressivo, tal como observado na Figura 5.23.

Na Figura 5.24 é apresentado o rendimento de extração de óleo de macadâmia nos quatro estágios utilizados no processo de extração em correntes cruzadas. Pode-se observar que no quarto estágio de extração, os solventes alcoólicos apresentam rendimentos de extração acumulados maiores que 90 %, no entanto o isopropanol absoluto consegue um maior rendimento percentual de extração de óleo ($96,3 \pm 0,1$ %) quando comparado ao etanol absoluto (92 ± 1 %) ($p < 0,05$).

Figura 5.24 - Rendimento de extração de óleo de torta de macadâmia (%), em correntes cruzadas a 75 °C, como função do tipo de solvente alcoólico: (□) Primeiro estágio; (▨) Segundo estágio; (▩) Terceiro estágio; (■) Quarto estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.24 são apresentados os resultados do teor de lipídios presentes nas fases refinado obtidas após cada um dos quatro estágios de extração.

Tabela 5.24 - Teor de lipídios nas fases refinado de macadâmia obtidas nos quatro estágios de extração sequencial.

Estágio	Et0	IPA0
1	46 ± 3 ^{Aa}	34 ± 2 ^{Ab}
2	31 ± 2 ^{Ba}	23 ± 1 ^{Bb}
3	20 ± 1 ^{Ca}	15 ± 1 ^{Cb}
4	14 ± 2 ^{Da}	6,4 ± 0,5 ^{Db}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Nesta tabela pode-se observar que após o quarto estágio, o isopropanol absoluto resulta em um melhor desempenho na extração de óleo, permitindo obter uma fase refinado com teor de lipídios menor que 10 %. No caso do etanol absoluto, é possível sugerir que ainda seriam necessários mais estágios de extração para obter um refinado com teor de lipídios menor de 10 %.

Os teores de óleo residual nos refinados de macadâmia obtidos no quarto estágio de extração são maiores que os reportados para refinados de outros materiais oleaginosos desengordurados com menor número de estágios. Assim, Scharlack (2015) no estudo do processo de extração de óleo de torta de sementes de girassol reportou teores de óleo residual menores de 0,5 % para os refinados desengordurados com etanol e isopropanol absoluto a 90 °C no terceiro estágio de extração. Adicionalmente, nas extrações de óleo de torta de sementes de girassol em um estágio, este material mostrou uma melhor capacidade de drenagem quando comparada à torta parcialmente desengordurada de macadâmia, uma vez que os índices de retenção da primeira com os solventes alcoólicos absolutos estavam na faixa de 0,5 a 0,6 kg de solução/kg de sólidos inertes, enquanto os valores de índices de retenção da macadâmia com os mesmos solventes foram maiores que 2. De fato, os maiores valores de índice de retenção podem estar associados aos altos teores de lipídios residuais encontrados nos refinados provenientes do quarto estágio (R4).

No presente estudo, os refinados de gérmen de milho oriundos das extrações em correntes cruzadas com EtO apresentaram teor de lipídios residual de $1,20 \pm 0,02$ %, e os refinados de gérmen de milho obtidos das extrações com IPA0 apresentaram teor de lipídios residual de $0,70 \pm 0,01$ %, em base seca. Estes valores são menores que os teores de óleo residual apresentados para os refinados de macadâmia provenientes do quarto estágio de extração, como observado na Tabela 5.24. O gérmen de milho em *pellets*, de maneira similar ao observado para a torta de sementes de girassol (SCHARLACK, 2015), no primeiro estágio de extração apresentou índices de retenção menores que os obtidos para a torta parcialmente desengordurada de macadâmia. Desta forma, pode-se inferir que a estrutura dos *pellets* permitiu uma melhor drenagem do extrato, o que favoreceu a extração de maior teor de óleo do material em um menor número de estágios.

Na Figura 5.25 são apresentados os valores rendimento percentual de extração de carboidratos totais no primeiro e quarto estágios de extração. Nesta figura é possível observar que o aumento do número de estágios leva a um aumento na extração de carboidratos como observado nos experimentos de extração de óleo de gérmen de milho em dois estágios de extração em correntes cruzadas (vide Figura 5.10).

Figura 5.25 – Rendimento de extração de carboidratos (%) no processo de extração de óleo de macadâmia em correntes cruzadas, a 75 °C: (□) Primeiro estágio; (■) Quarto estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.26 são apresentados os valores de teor de proteínas das fases refinado obtidas nos quatro estágios do processo de extração em correntes cruzadas, sendo estes comparados ao teor de proteínas na matéria-prima. Nesta figura é possível observar que no quarto estágio de contato são obtidos refinados com os maiores teores de proteínas (26 ± 2 % para o R4 obtido com etanol absoluto e de 29 ± 1 % para o R4 obtido com isopropanol absoluto). Estes valores dos teores de proteínas dos refinados obtidos no quarto estágio de extração não apresentam diferença estaticamente significativa ($p > 0,05$) o que pode ser decorrente do efeito compensatório da extração de óleo e carboidratos (vide Figuras 5.24 e 5.25), uma vez que o etanol absoluto consegue extrair maior proporção de carboidratos e menor proporção de óleo, enquanto o isopropanol absoluto extrai maior proporção de óleo e menor proporção de carboidratos.

Figura 5.26 - Teor de proteínas (% , em base seca) da torta de macadâmia e dos refinados obtidos dos estágios de extração em correntes cruzadas, a 75 °C: (—) matéria-prima; (□) Primeiro estágio; (▨) Segundo estágio; (▩) Terceiro estágio; (■) Quarto estágio.

Fonte: Própria autoria.

As propriedades funcionais dos refinados obtidos no quarto estágio de extração em correntes cruzadas foram avaliadas e são apresentados na Tabela 5.25. Nesta tabela são apresentados os resultados das avaliações de densidade aparente e capacidade de retenção de água e de óleo.

Tabela 5.25 - Propriedades funcionais da matéria-prima e dos refinados de macadâmia obtidos do quarto estágio do processo de extração em correntes cruzadas, a 75 °C.

Propriedade avaliada	Matéria-prima	Tipo de solvente	
		EtO	IPA0
Densidade aparente (g/cm ³)	0,50 ± 0,03 ^a	0,19 ± 0,01 ^b	0,21 ± 0,01 ^b
Capacidade de retenção de água (g de água retida/g de material)	1,8 ± 0,1 ^a	5,0 ± 0,2 ^b	4,8 ± 0,4 ^b
Capacidade de retenção de óleo (g de óleo retida/g de material)	1,4 ± 0,1 ^a	3,5 ± 0,3 ^b	3,4 ± 0,3 ^b

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.25 pode-se observar que os valores de densidade aparente dos refinados obtidos do quarto estágio de extração são menores do que o valor referente a matéria-prima, sendo estes resultados de acordo com o observado por Joshi, Liu e Sathe (2015). Nesse sentido, os autores sugerem que o mais alto valor de densidade aparente da matéria-prima pode ter sido provocado pela presença dos lipídios, os quais podem contribuir na aglomeração de moléculas de proteínas e carboidratos o que repercute no tamanho das partículas.

Na Figura 5.27 é apresentada a distribuição de tamanho das partículas da matéria-prima e dos refinados, sendo possível observar que nos refinados oriundos das extrações com etanol absoluto ou com isopropanol absoluto foram encontradas partículas menores que 0,3 mm. Estes resultados podem ser decorrentes do efeito da agitação dentro do extrator (BROWN; ETCHELLS, 2016) e do processo de extração de lipídios, com o qual se consegue reduzir a aglomeração de partículas (JOSHI; LIU; SATHE, 2015).

Figura 5.27 - Distribuição de tamanho das partículas da matéria-prima e das fases refinado de macadâmia obtidas no quarto estágio de extração em correntes cruzadas, a 75 °C: (⊠) Matéria-prima; (■) R4 com EtO; (□) R4 com IPA0.

Fonte: Própria autoria.

Em relação à capacidade de retenção de água e óleo, os refinados (R4), obtidos do quarto estágio de contato, apresentam maior capacidade de retenção quando comparados à matéria-prima (vide Tabela 5.25) e aos refinados obtidos no primeiro estágio de contato (vide Tabelas 5.20 e 5.21). Estes resultados estão de acordo com trabalho de Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008). Os autores, no estudo da farinha de macadâmia, reportaram capacidade de absorção de água na faixa de 3,7 a 5,6 g de água/g de farinha parcialmente desengordurada e 4,7 a 6,7 g de água/g de farinha totalmente desengordurada, e capacidade de absorção de óleo na faixa de 3 a 3,4 g de óleo/g de farinha parcialmente desengordurada e 4,4 a 4,9 g de óleo/g de farinha totalmente desengordurada. Este comportamento também foi observado por Joshi, Liu e Sathe (2015) no estudo da farinha totalmente desengordurada de macadâmia. Deste modo é possível inferir que as capacidades de absorção de água e óleo são influenciadas pelo teor de lipídios do material (JITNGARMKUSOL; HONGSUWANKUL; TANANUWONG, 2008; JOSHI; LIU; SATHE, 2015).

5.2.8.1 Índice de solubilidade de nitrogênio dos refinados obtidos em correntes cruzadas

A solubilidade das proteínas é uma propriedade físico-química relacionada a outras propriedades funcionais e sua determinação fornece informação útil sobre os usos potenciais das proteínas e sua funcionalidade na formação de espumas, emulsões e géis. A solubilidade proteica é também um fator que impacta sobre a

eficiência do processo de extração de proteínas (ZAYAS, 1997). Na Figura 5.28 é apresentada a solubilidade das proteínas, expressa como índice de solubilidade de nitrogênio, das fases refinado obtidas nas extrações em correntes cruzadas, após um e quatro estágios de extração.

Figura 5.28 - Índice de solubilidade de nitrogênio (%) dos refinados obtidos na extração de óleo de macadâmia em correntes cruzadas, em função do tipo de solvente: (□) Primeiro estágio; (■) Quarto estágio.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.28 pode ser observado que o índice de solubilidade de nitrogênio do refinado obtido com etanol absoluto no primeiro estágio de contato é menor que o valor referente ao refinado obtido com isopropanol absoluto no mesmo estágio. No entanto, os valores de ISN dos refinados oriundos do quarto estágio de extração não apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$), desta forma é possível inferir que ambos os solventes apresentam efeitos semelhantes sobre esta propriedade proteica.

5.2.8.2 Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura das fases refinado de macadâmia obtidas no quarto estágio de extração

As técnicas de análise calorimétricas permitem determinar as mudanças de energia que acompanham as transições conformacionais das proteínas. No caso da desnaturação de proteínas, esta abrange mudanças estruturais e conformacionais da estrutura nativa sem alterações na sequência de aminoácidos (COLOMBO; RIBOTTA; LEÓN, 2010).

A desnaturação das proteínas em soluções aquosas é observada com um ou dois picos endotérmicos, os quais geralmente são encontrados na faixa de temperatura de 40 a 160 °C e as correspondentes entalpias são observadas na faixa de valores de 1 a 20 J/g de amostra seca (RAEMY; LAMBELET; GARTI, 2000). Na Tabela 5.26 são apresentados os valores de temperatura de desnaturação das proteínas e a entalpia associada a esta transição das fases refinado obtidas no quarto estágio de extração em correntes cruzadas e a fase refinado obtida com hexano. No Apêndice C são apresentados os termogramas de DSC para estes refinados.

Tabela 5.26 - Temperatura de desnaturação e entalpias da fase refinado de macadâmia obtida na extração com hexano e das fases refinado obtidas no quarto estágio de extração em correntes cruzadas, a 75 °C.

Produto	Teor de proteína (% em base seca)	Temperatura de desnaturação (°C)		ΔH (J/g de proteína)
R4 obtido com EtO	26 ± 2 ^A	97,3 ± 0,3 ^A	104,99 ± 0,04 ^A	10 ± 1 ^A
R4 obtido com IPA0	29 ± 1 ^A	97 ± 1 ^A	104 ± 2 ^A	8 ± 1 ^A
R obtido com hexano	24 ± 3 ^A	100,0 ± 0,4 ^B	108 ± 1 ^B	9 ± 1 ^A

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.26 é possível observar que as propriedades térmicas das proteínas da macadâmia, presentes nas fases refinado obtidas com EtO e IPA0, não apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$), com o qual é possível inferir que ambos os solventes alcoólicos atuam de forma semelhante sobre as proteínas, como observado previamente na avaliação do índice de solubilidade de nitrogênio (Figura 5.28).

Nesta tabela também é possível observar que os valores de temperatura de desnaturação e de entalpia dos refinados obtidos com os solventes alcoólicos e com hexano são próximos e estão dentro da faixa reportada por Raemy, Lambelet e Garti (2000).

Em relação às temperaturas de desnaturação das proteínas de macadâmia determinadas no presente estudo, estas são próximas às reportadas por Colombo, Ribotta e León (2010) para isolados proteicos de amendoim. Os autores reportaram

temperaturas de desnaturação na faixa de 89 a 95 °C para a proteína conaraquina (7S) e na faixa de 101 a 111 °C para a araquina (11S). Estas proteínas são globulinas e representam 90 % da proteína total do amendoim. Marcone, Kakuda e Yada (1998) no estudo de globulinas purificadas a partir de monocotiledôneas e dicotiledôneas (ervilha, soja, milho, amendoim, cevada, centeio, aveia, trigo, amaranto, linhaça, alfafa e noz de pinhão) determinaram temperaturas de desnaturação das globulinas na faixa de 84 a 108 °C. Em relação, às proteínas da macadâmia, as globulinas (solúveis em NaCl) e as albuminas (solúveis em água) representam a maior fração das proteínas presentes na macadâmia, conforme resultados de solubilidade reportados por Sathe et al. (2009), o que pode estar relacionado às elevadas temperaturas de desnaturação determinadas no presente estudo.

5.2.9 Extração de óleo de macadâmia por imersão

A matéria-prima empregada na extração por imersão foi a torta de macadâmia parcialmente desengordurada com teor de lipídios de $57,4 \pm 0,7$ %, em base seca (a mesma empregada nas extrações em um estágio e, também, na extração sequencial em correntes cruzadas). Porém, nos experimentos por imersão foi utilizada uma razão g de matéria-prima : g de solvente de 1:20. A razão sólido:solvente empregada nestes experimentos foi baseada nas medições da massa de solvente que foi necessária para mergulhar completamente o cartucho contendo a massa de amostra.

Na Tabela 5.27 são apresentados os resultados do rendimento da extração de óleo e carboidratos pelo método de imersão, após 12 e 16 horas de contato. É possível observar que o aumento do tempo de contato de 12 para 16 horas não apresentou efeito no rendimento de extração de óleo, o que permite inferir que no tempo de 12 horas o máximo teor de óleo, para a temperatura e razão sólido : solvente utilizadas, já havia sido extraído. Nesse sentido, Toda, Sawada e Rodrigues (2016) mencionam que o óleo contido no material sólido migra rapidamente para a fase extrato no começo do processo de extração, posteriormente a velocidade de extração diminui até se atingir a condição de equilíbrio.

Tabela 5.27 - Rendimento de extração de óleo e carboidratos (%) da macadâmia pelo método de imersão com uma razão g de sólido: g de solvente de 1:20, a 75 °C.

Tempo de contato (horas)	Rendimento de extração de óleo (%)		Rendimento de extração de carboidratos (%)	
	EtO	IPA0	EtO	IPA0
12	94,0 ± 0,5 ^{Aa}	94,21 ± 0,01 ^{Aa}	45 ± 2 ^{Aa}	39 ± 1 ^{Ab}
16	93,4 ± 0,6 ^{Aa}	94,09 ± 0,03 ^{Ba}	49,3 ± 0,5 ^{Ba}	42,7 ± 0,2 ^{Bb}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.27 é possível observar, ainda, que ambos os solventes alcoólicos apresentaram altos rendimentos de extração de óleo, com desempenhos similares ($p > 0,05$, teste de Duncan). Estes rendimentos são maiores que os obtidos em um estágio de contato, e próximos aos obtidos no processo de extração em correntes cruzadas após quatro estágios de contato (vide Figura 5.24).

Em relação aos rendimentos de extração de carboidratos apresentados na Tabela 5.27, estes são superiores aos obtidos nos processos de extração em um estágio (EtO 8 ± 1 %, IPA0 $6,5 \pm 0,2$ %) e em correntes cruzadas, após quatro estágios de contato (EtO 30 ± 1 %, IPA0 24 ± 1 %).

Na Tabela 5.28 são apresentados os teores de lipídios e proteínas dos refinados obtidos das extrações por imersão. Nesta tabela é possível observar que estes resultados não apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$, teste de Duncan).

Tabela 5.28 - Teor de lipídios e proteínas dos refinados de macadâmia (% em base seca) obtidos das extrações por imersão com uma razão g de sólido: g de solvente de 1:20, a 75 °C.

Tempo de contato (horas)	Teor de lipídios no refinado (%)		Teor de proteínas no refinado (%)	
	Et0	IPA0	Et0	IPA0
12	11 ± 1 ^{Aa}	9,6 ± 0,6 ^{Aa}	34,4 ± 3,0 ^{Aa}	34 ± 1 ^{Aa}
16	11,8 ± 0,8 ^{Aa}	10,1 ± 0,3 ^{Ab}	36 ± 1 ^{Aa}	34 ± 2 ^{Aa}

Médias seguidas por letra maiúscula igual na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5 % de significância pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os teores de proteínas dos refinados obtidos nas extrações por imersão são maiores que os teores de proteínas dos refinados oriundos das extrações em correntes cruzadas, em 4 estágios de contato (26 ± 2 % para o R4 Et0 e 29 ± 1 % para o R4 IPA0). Esta diferença pode ser decorrente do efeito compensatório de extração de carboidratos, uma vez que na extração por imersão são extraídos mais carboidratos.

Em geral, o método de extração por imersão apresenta como desvantagem a alta quantidade de solvente que é usado durante o processo. Esta massa é 1,6 vezes maior que a massa total de solvente empregada nas extrações em correntes cruzadas em 4 estágios, o que acarreta em um maior gasto energético na etapa de separação do solvente do óleo. Ao mesmo tempo, observou-se que mesmo utilizando-se a alta quantidade de solvente nas extrações por imersão não foi possível reduzir o teor de óleo residual para menos de 10 %. Nesse sentido, pode-se inferir que a extração em correntes cruzadas em quatro estágios de contato mostra-se mais eficiente principalmente com o solvente IPA0, uma vez que com este solvente o teor de óleo residual do refinado R4 foi de aproximadamente 6 %.

5.3 Concentrados proteicos de macadâmia

Nos experimentos realizados com o refinado oriundo da extração sequencial com etanol absoluto (4 estágios, a 75 °C) foi obtido um rendimento de extração de concentrado proteico de $8,5 \pm 0,5$ %, o qual é próximo ao reportado por Sharma et al. (2010), de 10 %. Este produto apresentou um teor de proteínas de aproximadamente 72 ± 2 % (em base seca).

Em relação aos experimentos realizados com o refinado oriundo da extração sequencial com isopropanol absoluto (4 estágios a 75 °C) foi obtido um rendimento de extração de concentrado proteico de 13 ± 1 %, maior que o obtido para o etanol absoluto, o que pode estar relacionado ao alto teor de lipídios do refinado obtido com este solvente (vide Tabela 5.24), sendo que nas outras propriedades tais como teor de proteínas, índice de solubilidade de nitrogênio e estabilidade térmica dos refinados não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas.

Em relação ao teor de proteínas do produto extraído de R4 desengordurado com IPA0, este apresentou um teor de aproximadamente $70,8 \pm 0,5$ % (em base seca). Portanto, os produtos ricos em proteínas extraídos dos refinados desengordurados com os solventes alcoólicos absolutos não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$). Ao mesmo tempo, baseados na composição proteica dos produtos obtidos a partir dos refinados das extrações com etanol e isopropanol absoluto é possível inferir que ambos os produtos podem ser classificados como concentrados proteicos, uma vez que estes apresentam teor de proteínas maior que 65 e inferior a 90 %, conforme sugerido por Moure et al. (2006) e as definições apresentadas pelo *Codex Alimentarius* na normativa ALINORM 81/30 e o Codex Standard 175-1989 (FAO, 2007).

Com o intuito de melhorar o rendimento de produção dos concentrados proteicos de macadâmia foi realizada uma moagem e peneiragem dos refinados antes de estes serem submetidos à extração de proteínas. Deste modo, os refinados obtidos com etanol absoluto, com diâmetro médio de partículas de $0,41 \pm 0,03$ mm e os obtidos com isopropanol absoluto, com diâmetro médio de partículas de $0,46 \pm 0,02$ mm, foram submetidos ao processo de extração de proteínas, como descrito no item 4.6.

O rendimento do processo de extração de proteínas a partir do refinado moído, oriundo da extração com etanol absoluto, foi de $14,9 \pm 0,5$ %, e para o refinado

oriundo da extração com isopropanol absoluto foi de 19 ± 2 %. No entanto, nenhum dos dois produtos atingiu o nível de concentrado proteico, uma vez que os teores de proteínas de ambos foram menores que 65 %, (49 ± 1 % a partir do refinado da extração com etanol absoluto, $49,8 \pm 0,3$ % a partir do refinado da extração com isopropanol absoluto). Destes resultados é possível inferir que, no caso da macadâmia, uma moagem posterior à extração disponibiliza maior proporção de carboidratos os quais são solubilizados junto com as proteínas, portanto para garantir teores de proteínas maiores de 65 % é preferível trabalhar com as partículas dos refinados tal como estas saíram do extrator de lipídios.

Deste modo, os concentrados empregados nas avaliações das propriedades funcionais foram produzidos a partir dos refinados sem moagem previa à extração das proteínas.

5.3.1 Índice de solubilidade de nitrogênio dos concentrados proteicos de macadâmia

A solubilidade das proteínas influencia o tamanho das gotículas da fase dispersa formada durante o processo de emulsificação, além de influenciar a estabilidade da emulsão (ZAYAS, 1997). Na Tabela 5.29 são apresentados os valores médios de índice de solubilidade de nitrogênio da torta parcialmente desengordurada de macadâmia, dos refinados obtidos no quarto estágio de contato, em correntes cruzadas a 75 °C e seus respectivos concentrados proteicos e a comparação estatística pelo teste de Duncan.

Tabela 5.29 - Índice de solubilidade de nitrogênio da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia (%).

Propriedade avaliada	Matéria-prima	Refinados (R4)		Concentrados proteicos	
		Et0	IPA0	Et0	IPA0
Índice de solubilidade de nitrogênio (%)	47 ± 2^a	35 ± 2^b	40 ± 1^b	68 ± 1^c	69 ± 1^c

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.29 é possível observar que os valores de ISN dos concentrados proteicos não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre eles

($p>0,05$). No entanto, estes valores de ISN são maiores que os de seus respectivos refinados. Este comportamento coincide com o reportado por Ogunwolu et al. (2009), sendo que a solubilidade proteica da farinha desengordurada de caju foi menor do que a concentrado proteico de caju.

Os valores de índice de solubilidade de nitrogênio (%) dos concentrados proteicos são próximos ao reportado por Wu et al. (2009) para o concentrado proteico de amendoim extraído por precipitação isoelétrica (solubilidade proteica em torno de 70 %) e menores que os reportados pelo mesmo autor para o isolado proteico de amendoim (em torno de 90 %), por Kaushik et al. (2016) para isolado proteico de linhaça (próximo a 80 %) e por Ogunwolu et al. (2009) para os concentrados e isolados proteicos de caju (em torno de 90 %). Wu et al. (2009) sugerem que o fato dos isolados apresentarem maior solubilidade proteica quando comparados aos concentrados pode ser decorrente do alto teor de proteínas dos isolados e das mudanças na estrutura das proteínas que acontece durante o isolamento. Desta maneira, a produção dos isolados envolve a substituição de forças atrativas na molécula de proteína por forças repulsivas, o que leva ao desdobramento da cadeia polipeptídica e, conseqüentemente, à melhora da solubilidade proteica.

Estes concentrados proteicos produzidos foram analisados por difração a laser para determinação do diâmetro médio das partículas. As partículas do concentrado proteico obtido a partir do refinado R4 oriundo das extrações com etanol absoluto apresentaram um diâmetro médio de $8 \pm 2 \mu\text{m}$, e as partículas do concentrado produzido a partir do refinado R4 proveniente das extrações com isopropanol absoluto apresentaram um diâmetro médio de $6 \pm 2 \mu\text{m}$.

Na Figura 5.29 são apresentados os resultados da distribuição de tamanho das partículas para ambos os concentrados proteicos.

Figura 5.29 - Distribuição do tamanho das partículas dos concentrados proteicos de macadâmia: (--) concentrado obtido de R4 Et0; (—) concentrado obtido de R4 IPA0.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.29 é possível observar que ambos os concentrados apresentam distribuição de tamanho de partículas parecida. Deste modo, aproximadamente 50 % das partículas dos concentrados apresentam diâmetro na faixa de 5 a 8 μm , enquanto os outros 50 % das partículas apresentam diâmetros na faixa de 15 a 110 μm .

Na Tabela 5.30 são apresentados os valores de densidade aparente dos concentrados proteicos, comparados aos valores da matéria-prima e refinados oriundos do quarto estágio de extração.

Tabela 5.30 - Densidade aparente da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.

Propriedade avaliada	Matéria-prima	Refinados (R4)		Concentrados proteicos	
		Et0	IPA0	Et0	IPA0
Densidade aparente (g/cm^3)	$0,50 \pm 0,03^a$	$0,19 \pm 0,01^b$	$0,21 \pm 0,01^b$	$0,38 \pm 0,01^c$	$0,407 \pm 0,003^c$

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.30 é possível observar que o processo de extração de óleo de macadâmia acarreta em uma diminuição da densidade aparente em ambos os refinados oriundos das extrações com etanol e isopropanol absoluto. No entanto, também é possível observar que os valores de densidade aparente dos concentrados proteicos são maiores que os de seus respectivos refinados. Estas diferenças podem ter sido provocadas pelo tamanho das partículas dos materiais, as quais influenciam a densidade aparente dos produtos (OGUNWOLU et al., 2009). Assim, os concentrados proteicos de macadâmia (diâmetros de partícula $8 \pm 2 \mu\text{m}$ e $6 \pm 2 \mu\text{m}$ para os concentrados de etanol e isopropanol absoluto, respectivamente) apresentam tamanhos de partículas menores quando comparados aos refinados R4 (mais de 85 % das partículas apresentam diâmetro maior a 0,3 mm).

5.3.2 Microestrutura dos refinados e concentrados de macadâmia

A microscopia eletrônica de varredura permite estudar a estrutura das proteínas e a interação das mesmas com outros componentes dos alimentos (LLUCH; PÉREZ; HERNANDO, 2001). As imagens obtidas por este método para as amostras de refinados e concentrados proteicos de macadâmia são apresentadas na Figura 5.30.

Na Figura 5.30 (a), (b), (c) e (d) é possível observar corpos esféricos de diferentes tamanhos. Walton (2005) sugere que as células de macadâmia contêm numerosos corpos proteicos, os quais usualmente estão rodeados por corpos lipídicos, sendo que estes últimos podem ser visualizados como corpos brancos esféricos. Segundo Lluch, Pérez e Hernando (2001) os corpos proteicos esféricos apresentam diâmetros de 2,5 a 6 μm nas células de amêndoas. Baseado nesse tamanho de partículas e na detecção da presença de carbono, enxofre e fósforo em determinado ponto da partícula é possível sugerir que os corpos esféricos (II) possivelmente são proteínas (vide Apêndice D).

Figura 5.30 - Microestrutura por MEV a) R4 obtido com Et0, 1500X b) R4 obtido com Et0, 3000X c) R4 obtido com IPA0, 1500X d) R4 obtido com IPA0, 3000X e) Concentrados proteicos obtidos de R4 Et0, 500X f) Concentrados proteicos obtidos de R4 Et0, 1500X g) Concentrados proteicos obtidos R4 com IPA0, 500X h) Concentrados proteicos obtidos R4 com IPA0, 1500X.

I-Amido II-Corpos proteicos III- Poros

Fonte: Própria autoria.

Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) sugerem que grânulos de amido se encontram distribuídos em proporções baixas e apresentam tamanhos maiores que os corpos proteicos. Além disso, estes, geralmente, apresentam forma oval e aproximadamente 10 µm de diâmetro como observado na Figura 5.30 (I).

A presença de corpos proteicos e grânulos de amido expostos superficialmente nas partículas dos refinados de macadâmia facilitam o processo de extração destes compostos, uma vez que não estão ligados à matriz do material e, portanto, tendem a ser liberados com maior facilidade no processo de extração (DUODU et al., 2002). Esta característica irá influenciar na composição dos concentrados e isolados proteicos de macadâmia obtidos a partir dos refinados.

Nas Figuras 5.30 (e) e (g) é possível observar que os concentrados proteicos apresentam partículas com estrutura porosa. A presença de poros (III) acontece pela sublimação dos cristais de gelo durante o processo de secagem por liofilização. Esta estrutura porosa favorece a funcionalidade das proteínas em relação à capacidade de retenção de água e óleo.

Em relação à avaliação da cor instrumental, na Tabela 5.31 são apresentados os valores de L*, a* e b* para os refinados (R4), seus respectivos concentrados comparados com os valores da matéria-prima. Nesta tabela nota-se que o refinado de IPA0 apresenta o valor maior de L* e os menores valores de a* e b*, o que sugere que este produto apresenta uma cor mais clara quando comparado aos outros materiais.

Tabela 5.31 - Avaliação da cor instrumental dos refinados de macadâmia obtidos após 4 estágios de contato e de seus respectivos concentrados proteicos.

Valores	Torta de macadâmia	Et0		IPA0	
		Rafinado	Concentrado	Rafinado	Concentrado
L*	84 ± 2 ^a	93 ± 1 ^b	79 ± 1 ^c	97 ± 2 ^d	78 ± 2 ^c
a*	1,8 ± 0,1 ^a	1,09 ± 0,02 ^b	3,74 ± 0,03 ^c	0,33 ± 0,04 ^d	4,07 ± 0,15 ^e
b*	20 ± 1 ^a	15,50 ± 0,09 ^b	20,9 ± 0,4 ^a	11,7 ± 0,6 ^c	19 ± 1 ^a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.31 é possível observar que após 4 estágios de contato os refinados apresentam cores mais claras (valores de L* maiores) quando

comparados com a torta de macadâmia inicial, observações já realizadas previamente para os refinados obtidos após um estágio de contato de extração. Na tabela também é possível observar que os concentrados proteicos apresentam cores mais escuras (valores de L^* menores) quando comparados aos outros materiais.

Os valores apresentados na Tabela 5.31 para os concentrados estão de acordo com os reportados por Sharma et al. (2010), para concentrados proteicos de macadâmia produzidos a partir de farinha desengordurada por Soxhlet, empregando éter de petróleo como solvente de extração. Os autores determinaram valores de $L^* 79,9 \pm 0,4$, $a^* 1,42 \pm 0,08$, $b^* 18,0 \pm 0,3$ para estes concentrados com teor de proteínas de aproximadamente 78 %. Arise et al. (2015) sugerem que as diferenças na cor dos concentrados proteicos são influenciadas pelo método de extração empregado e pelas mudanças no pH durante o processo de extração das proteínas. Deste modo, os autores observaram que o concentrado proteico da leguminosa Bambara (*Vigna subterranea* L.), preparado por meio de precipitação ácida apresenta uma cor levemente mais marrom quando comparado ao preparado através de solubilização salina.

Na Figura 5.31 são apresentados os concentrados proteicos obtidos neste estudo, após a etapa de secagem em liofilizador.

Figura 5.31- Matéria-prima, refinados e concentrados proteicos de macadâmia

Fonte: Própria Autoria.

Os resultados da avaliação da capacidade de retenção de água dos concentrados proteicos são apresentados na Tabela 5.32. Nesta tabela é possível observar que os concentrados proteicos de macadâmia apresentam maior capacidade de retenção de água que a matéria-prima e menor capacidade quando comparados aos refinados (R4).

Tabela 5.32 - Capacidade de retenção de água da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.

Propriedade avaliada	Matéria-prima	Refinados (R4)		Concentrados proteicos	
		Et0	IPA0	Et0	IPA0
Capacidade de retenção de água (g de água/g de material)	$1,8 \pm 0,1^a$	$5,0 \pm 0,2^b$	$4,8 \pm 0,4^b$	$2,8 \pm 0,2^c$	$2,5 \pm 0,1^c$

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os valores de capacidade de retenção de água apresentados na Tabela 5.32 para os concentrados proteicos foram convertidos a g de água/g de proteína e correspondem a $4,0 \pm 0,3$ e $3,5 \pm 0,2$ g de água/g de proteína para os concentrados produzidos dos refinados Et0 e IPA0, respectivamente. Estes valores são maiores que os reportados por Bora e Ribeiro (2004) para os isolados de macadâmia preparados sob os valores de pH 2, 7,2 e 12, os quais apresentaram capacidade de absorção de água de aproximadamente 1,02 g de água/g de proteína, 1,6 g de água /g de proteína e 1,55 g de água /g de proteína, respectivamente. Nessa perspectiva, a capacidade de retenção de água é uma propriedade funcional influenciada pela concentração de proteínas, tamanho das partículas, topografia superficial, pH, presença de compostos como lipídios e carboidratos e, ainda, é influenciada pelas condições de extração e secagem das proteínas (ZAYAS, 1997). No caso dos concentrados proteicos produzidos no presente estudo, estes apresentaram uma maior proporção de carboidratos, o que favorece a capacidade de retenção de água.

Ao comparar os valores de capacidade de retenção de água dos concentrados proteicos de macadâmia com outros produtos como o isolado de proteínas de soja (5 g de água/g de proteína) (KAUSHIK et al., 2016) e isolado proteico de lupino (4,5

g de água/g de proteína) (LQARI et al., 2002) nota-se que os concentrados de macadâmia apresentam menor capacidade, no entanto ao comparar com o isolado proteico de amendoim (2 g de água/g de proteína) (WU et al., 2009), concentrado proteico de caju (1,7 g de água/g proteína) (OGUNWOLU et al., 2009), os concentrados proteicos de macadâmia apresentaram uma maior capacidade. Portanto, é possível inferir que a capacidade de retenção de água é uma propriedade funcional influenciada também pela composição e as características das proteínas presentes no material analisado.

Os resultados da avaliação da capacidade de retenção de óleo dos concentrados proteicos são apresentados na Tabela 5.33. Nesta tabela é possível observar que os concentrados proteicos apresentam maiores valores de capacidade de retenção de óleo que a matéria-prima, no entanto estes valores são menores quando comparados aos valores obtidos para os refinados (R4).

Tabela 5.33 - Capacidade de retenção de óleo da matéria-prima, refinados R4 e concentrados proteicos de macadâmia.

Propriedade avaliada	Matéria-prima	Refinados (R4)		Concentrados proteicos	
		Et0	IPA0	Et0	IPA0
Capacidade de retenção de óleo (g de óleo/g de material)	1,4 ± 0,1 ^a	3,5 ± 0,3 ^b	3,4 ± 0,3 ^b	2,6 ± 0,2 ^c	2,4 ± 0,1 ^c

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Os valores de capacidade de retenção de óleo dos concentrados proteicos apresentados na Tabela 5.33 foram convertidos a g de óleo/g de proteína e correspondem a $3,6 \pm 0,2$ e $3,4 \pm 0,2$ g de óleo/g de proteína para os concentrados produzidos dos refinados Et0 e IPA0, respectivamente. Estes resultados são próximos ao valor reportado por Sharma et al. (2010) de 2,8 g de óleo/g de proteína para o concentrado proteico de macadâmia com teor de proteínas de aproximadamente 78 %. Porém, os resultados obtidos para esta variável no presente estudo são maiores que os reportados por Bora e Ribeiro (2004) para os isolados de macadâmia preparados nos valores de pH 2, 7,2 e 12, os quais apresentaram

capacidade de absorção de óleo de aproximadamente 1 mL de óleo/g de proteína (0,93 g de óleo/g de proteína), 1,2 mL de óleo/g de proteína (1,1 g de óleo/g de proteína) e 1,1 mL de óleo/g de proteína (1,04 g de óleo/g de proteína), respectivamente. Sharma et al. (2010) sugerem que as diferenças na capacidade de retenção de óleo podem ser atribuídas ao método de preparação dos concentrados proteicos, sendo que as propriedades das proteínas são influenciadas pelo pH de extração (BORA; RIBEIRO, 2004) e método de secagem (JOSHI et al., 2011).

Altos valores de capacidade de retenção de óleo dos concentrados proteicos sugerem que estes produtos podem ser utilizados como emulsificantes de alimentos, podendo ser utilizados em aplicações onde uma alta capacidade de retenção de óleo é desejável (SHARMA et al., 2010). Os valores de capacidade de retenção de óleo dos concentrados proteicos de macadâmia produzidos no presente estudo foram próximos aos valores reportados para os concentrados de caju de 3,07 g de óleo/g de proteína (OGUNWOLU et al., 2009) e de pistache de 3,8 g de óleo/g de proteína (SHARMA et al., 2010) e menores que o valor reportado para o concentrado de pinhão de 4,4 g de óleo/g de proteína (SHARMA et al., 2010). Sharma et al. (2010) sugerem que a capacidade de retenção de óleo também é influenciada pelas propriedades de superfície das proteínas, tais como área, hidrofobicidade e carga elétrica, o que poderia explicar as diferenças em relação ao concentrado proteico de pinhão.

A estabilidade e atividade de emulsão são duas propriedades relevantes na avaliação da funcionalidade dos concentrados proteicos. A primeira é definida como a capacidade da emulsão de resistir às mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo (McCLEMENTS, 2007) e o termo atividade de emulsão refere-se à capacidade das proteínas de participarem na formação e estabilização da emulsão (ZAYAS, 1997). Os resultados da avaliação destas propriedades para os concentrados proteicos de macadâmia a pH 9 são apresentados na Tabela 5.34. A escolha do valor de pH empregado na avaliação desta propriedade se baseou nos resultados de índice de solubilidade de nitrogênio obtidos para a torta parcialmente desengordurada de macadâmia (Figura 5.22), sendo que neste pH foram obtidos valores altos de solubilidade proteica (aproximadamente 70 %).

Tabela 5.34 - Estabilidade e atividade de emulsão dos concentrados proteicos de macadâmia (%).

Propriedade avaliada	Concentrados proteicos		Dados da literatura		
	EtO	IPA0	Farinha parcialmente desengordurada*	Farinha totalmente desengordurada*	Isolado de macadâmia**
Estabilidade da emulsão (%)	56 ± 1 ^a	58 ± 1 ^a	50 - 53	53 - 54	51 - 53
Atividade de emulsão (%)	57 ± 2 ^b	59,0 ± 0,5 ^b	51 - 56	49 - 51	52 - 54

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de significância de 5 % pelo Teste de Duncan.

*Dados de Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008)

**Dados de Bora e Ribeiro (2004) para emulsões a pH 8

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.34 é possível observar que os concentrados proteicos de macadâmia produzidos neste trabalho apresentam atividade e estabilidade de emulsão maiores que as reportadas por Jitngarmkusol, Hongsuwankul e Tananuwong (2008) para as farinhas de macadâmia, o que pode ser consequência de os concentrados proteicos de macadâmia apresentarem um maior teor de proteínas quando comparados às farinhas. Zayas (1997) sugere que a estabilidade da emulsão melhora com o aumento da concentração de proteínas e pH da solução, deste modo aumentos nos valores de pH de 6 a 9 levam a uma diminuição na velocidade de separação das fases da emulsão.

Na Tabela 5.34 é possível observar, ainda, que os concentrados de macadâmia apresentam maior atividade e estabilidade de emulsão que os isolados proteicos avaliados por Bora e Ribeiro (2004). Ao mesmo tempo, os resultados de estabilidade de emulsão dos concentrados proteicos de macadâmia são menores que os reportados por Lqari et al. (2002) para farinha desengordurada de lupino (69 ± 4 %), isolado proteico de lupino extraído com solução de NaOH a pH 12 (71 ± 1 %) e isolado proteico de lupino extraído com solução de Na₂SO₃ a pH 10,5 (67 ± 1 %). Moure et al. (2006) sugerem que a estabilidade e outras propriedades da emulsão são determinadas pelo tipo de agente emulsificante e a distribuição de tamanho das gotículas, sendo que esta última é influenciada pelos parâmetros empregados durante a homogeneização (McCLEMENTS, 2012).

Emulsões alimentares, geralmente, apresentam diferentes tamanhos de gotículas, cujo diâmetro médio pode ser encontrado na faixa de 0,1 a 100 μm (McCLEMENTS, 2007). As emulsões preparadas empregando o concentrado proteico de macadâmia produzido a partir do refinado R4, oriundo das extrações com etanol absoluto, apresentaram diâmetro médio das gotículas de óleo de $2,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$, enquanto que as emulsões preparadas a partir do concentrado proteico do refinado R4, oriundo das extrações com isopropanol absoluto, apresentaram diâmetro médio das gotículas de $1,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Ao realizar a comparação de médias destes resultados pelo teste de Duncan foi determinado que os diâmetros das gotículas destas emulsões não apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$). McClements (2012) sugere que a distribuição de tamanho das gotículas pode ser controlada através dos ingredientes e condições de homogeneização empregadas durante o processo de produção das emulsões. Deste modo, Kaushik et al. (2016) reportaram diâmetros de gotículas menores de 1 μm para emulsões preparadas com caseinato de sódio, isolado proteico de linhaça, isolado proteico de soro de leite e gelatina como agentes emulsificantes. Emulsões preparadas com isolado proteico de soja apresentaram diâmetro de gotículas de 1,3 μm , o qual é maior que o diâmetro de gotículas das emulsões preparadas com os outros agentes emulsificantes e ao mesmo tempo, as emulsões preparadas com isolado proteico de soja apresentaram uma menor estabilidade (KAUSHIK et al., 2016). Kaushik et al. (2016) sugerem que maiores tamanhos de gotículas são compatíveis com menor estabilidade de emulsão. McClements (2007) assinala que gotículas de tamanhos maiores apresentam uma maior tendência a coalescência do que as menores, o que influencia diretamente na estabilidade da emulsão.

Outra variável determinada através do analisador Zeta Plus foi o índice de polidispersidade, o qual é uma medida do grau de homogeneidade do tamanho das gotículas da dispersão. As emulsões preparadas empregando concentrado proteico de macadâmia produzido a partir do refinado R4, oriundo das extrações com etanol absoluto, apresentaram índice de polidispersidade de $0,26 \pm 0,04$, enquanto que para as emulsões preparadas a partir do concentrado proteico do refinado R4, oriundo das extrações com isopropanol absoluto, o índice de polidispersidade foi de $0,38 \pm 0,03$. Muller, Benita e Bohm (1998) sugerem que valores de polidispersidade de zero são referentes a partículas idealmente monodispersas. Índice de polidispersidade de 0,1 sugere ainda uma distribuição estreita do tamanho das

gotículas. Valores de índice de polidispersidade acima de 0,25 geralmente têm sido reportados para emulsões de óleos destinados à nutrição parenteral e são classificadas como polidispersas, enquanto índice de polidispersidade maior de 0,5 indica uma ampla distribuição de tamanho das gotículas. Segundo McClements (2007), na prática, as emulsões alimentares contêm gotículas de diferentes tamanhos e, em geral, são classificadas como polidispersas, sendo este o caso das emulsões preparadas com os concentrados proteicos de macadâmia.

6. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostram que o índice de retenção de solução que fica aderida às fibras nos processos de extração de óleo de milho e de macadâmia é influenciado pelo nível de hidratação do solvente e é independente da temperatura de extração. Deste modo, os solventes em grau azeotrópico apresentam maiores índices de retenção quando comparados aos solventes absolutos. Ao mesmo tempo, as características da matéria-prima e pré-tratamento prévio à etapa de extração, tal como a pelletização, também exercem influência sobre o índice de retenção, sendo que o gérmen de milho em *pellets* permite uma maior drenagem do extrato quando comparado à torta de macadâmia, o que conduz a menores índices de retenção nos *pellets*. Portanto, no caso das extrações de óleo de macadâmia com solventes alcoólicos, deve-se considerar a necessidade de um equipamento de maior volume, com um maior número de estágios teóricos, devido aos maiores valores de índice de retenção apresentados para esta matéria-prima.

O teor de água do solvente e a temperatura influenciam o rendimento da extração dos óleos, ao mesmo tempo as características da matéria-prima também influenciam esta variável. De maneira geral, os rendimentos de extração de óleo de macadâmia foram menores que os de óleo de milho, sendo que as fases refinado oriundas da operação de extração em correntes cruzadas, em quatro estágios, para a macadâmia apresentaram altos valores de óleo residual (de 6 e 10 %, para IPA0 e Et0, respectivamente).

A quantidade de proteínas presentes na fase refinado aumenta ao aumentar o rendimento de extração de óleo e carboidratos em ambas as matérias-primas, deste modo pode-se inferir que um efeito compensatório é responsável por este comportamento.

A extração de carboidratos totais aumenta com o aumento do teor de água no solvente e a temperatura de extração, com a consequente diminuição da pureza do óleo.

Os teores de proteínas dos refinados de gérmen de milho, após 2 estágios de extração, com Et0 ou IPA0 apresentaram valores próximos a 15 % com valores de índice de solubilidade de nitrogênio menores que 10 %, o que sugere que a produção de concentrados proteicos de gérmen de milho a partir dos

refinados obtidos é tecnicamente inviável.

Os refinados R4 de macadâmia apresentaram teores de proteínas duas vezes maiores que os encontrados para os refinados R2 de gérmen de milho e, ao mesmo tempo, os valores de índice de solubilidade de nitrogênio dos refinados R4 de macadâmia foram maiores que os R2 de gérmen de milho. Estes resultados mostram que a produção de concentrados proteicos de macadâmia a partir de sólidos desengordurados com etanol ou isopropanol absoluto é tecnicamente viável.

Os concentrados proteicos de macadâmia produzidos a partir de refinados desengordurados com solventes alcoólicos apresentam uma boa capacidade de retenção de água e óleo, o que conduz a uma boa atividade e estabilidade de emulsão. Deste modo, é possível inferir que os concentrados proteicos de macadâmia podem ser empregados como agentes emulsificantes na formulação de produtos alimentícios.

A extração dos óleos de gérmen de milho e de macadâmia com etanol e isopropanol é tecnicamente viável, especialmente com os solventes absolutos, no entanto o pré-tratamento da torta parcialmente desengordurada de macadâmia é necessário para aumentar o rendimento de extração de óleo com os solventes alcoólicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se o seguinte:

Estudar o processo de extração de óleo e proteínas de gérmen de milho e macadâmia por extração assistida por ultrassom com a finalidade de determinar a viabilidade do uso deste método e seu impacto no desempenho dos solventes alcoólicos.

Avaliar o processo de extração de óleo empregando como matéria-prima torta parcialmente desengordurada de macadâmia com teores de lipídios e distribuição de tamanho de partículas menores à empregada no presente estudo.

Estudar métodos de pré-tratamento da macadâmia para a extração com solventes alcoólicos e avaliar o efeito dos mesmos sobre a qualidade do óleo e da fração proteica do material desengordurado.

Estudar o efeito do aumento da proporção mássica dos concentrados proteicos de macadâmia, extraídos a partir de refinados desengordurados com solventes alcoólicos, como agentes emulsificantes a diferentes velocidades e tempos de homogeneização.

8. MEMÓRIA DA PÓS- GRADUAÇÃO

Artigos publicados em periódicos internacionais

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E.C. Macadamia oil extraction methods and uses for the defatted meal byproduct. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p.148-154, 2016.

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.

Trabalhos completos publicados em Anais de eventos

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Estudo do processo de extração de óleo de gérmen de milho utilizando etanol como solvente. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (XX COBEQ)**, 2014.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Avaliação do desempenho de solventes alcoólicos no processo de extração de óleo de macadâmia. **Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (XXI COBEQ)**, 2016.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Extração de óleo de macadâmia com isopropanol: rendimento, estabilidade oxidativa e avaliação da fração proteica. **Anais do XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2016.

Resumos publicados em Anais de eventos

RODRIGUES, C. E. C.; CAPELLINI, M. C.; ARACAVA, K.; NAVARRO, S. L. B.; SAWADA, M. M.; SCHARLACK, N. K. Vegetable oils extraction process using renewable solvents as substitutes to the hexane. **Anais do 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering**, 2014.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Avaliação do uso de isopropanol absoluto e azeotrópico como solventes de extração de óleo de gérmen de milho. **Anais do XI SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, 2015.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Caracterização da torta parcialmente desengordurada de macadâmia obtida por prensagem a frio. **Anais do XI SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, 2015.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Gérmen de milho separado do grão por moagem semi-úmida como matéria-prima para a extração de óleo com solventes alcoólicos. **II Simpósio da Pós Graduação e I Encontro da Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da FZEA/USP**, 2015.

Estágio em docência, Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Disciplina ZEA 0965 - Tecnologia de embalagens, ministrada a alunos da graduação do curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de alimentos. Supervisora: Profa. Dra. Maria Teresa de Alvarenga Freire, II Semestre, 2014.

Disciplina ZEA 0361 - Fundamentos de Engenharia de alimentos, ministrada a alunos da graduação do curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de alimentos. Supervisora: Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves, I Semestre, 2015.

Disciplina ZEA 0865 - Operações Unitárias III, ministrada a alunos da graduação do curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de alimentos. Supervisora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues, II Semestre, 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18. ed. Arlington, Virginia: AOAC International, 2005.
- A.O.C.S. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 6. ed. Washington, D.C.: AOCS, 2009.
- ACHEAMPONG-BOATENG, O.; MIKASI, M. S.; BENYI, K.; AMEY, A. K. Growth performance and carcass characteristics of feedlot cattle fed different levels of macadamia oil cake. **Tropical Animal Health and Production**, Edinburgh, v. 40, n. 3, p. 175–179, 2008.
- AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; AYAD, A.; ALLI, I.; ALVAREZ, P. Effect of high-pressure treatment on rheological, thermal and structural changes in Basmati rice flour slurry. **Journal of Cereal Science**, London, v. 46, n. 2, p. 148–156, 2007.
- ALEXANDER, R. J. Corn dry milling: Processes, products, and applications. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 351–353.
- ALI, Q.; ASHRAF, M.; ANWAR, F. Seed composition and seed oil antioxidant activity of maize under water stress. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, n. 10, p. 1179–1187, 2010.
- ALMEIDA, F. N.; PETERSEN, G. I.; STEIN, H. H. Digestibility of amino acids in corn, corn coproducts, and bakery meal fed to growing pigs. **Journal of Animal Science**, Champaign, v. 89, n. 12, p. 4109–4115, 2011.
- AMARANTE, R. C.; OLIVEIRA, P. M.; SCHWANTES, F. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 16, p. 6824–6829, 2014.
- ANDERSON, D. A primer on oils processing technology. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. p. 1–56.
- ARISE, A. K.; AMONSOU, E. O.; IJABADENIYI, O. A. Influence of extraction methods on functional properties of protein concentrates prepared from South African bambara groundnut landraces. **International Journal of Food Science &**

Technology, Oxford, v. 50, n. 5, p. 1095–1101, 2015.

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**, Easton, v. 31, n. 3, p. 476–482, 1983.

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**, Chicago, v. 60, n. 7, p. 1271–1277, 1983.

BALOGUN, A. M.; FAGBENRO, O. A. Use of macadamia presscake as a protein feedstuff in practical diets for tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.). **Aquaculture Research**, Oxford, v. 26, n. 6, p. 371–377, 1995.

BARNWAL, P.; KORE, P.; SHARMA, A. Effect of partially de-oiled maize germ cake flour on physico-chemical and organoleptic properties of biscuits. **Journal of Food Processing and Technology**, v. 4, n. 4, p. 1–4, 2013.

BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 178, p. 190–197, 2016.

BENSON, G. O.; PEARCE, R. B. Corn perspective and culture. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 1–29.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BORA, P. S.; RIBEIRO, D. Note: Influence of pH on the extraction yield and functional properties of macadamia (*Macadamia Integrofolia*) protein isolates. **Food Science and Technology International**, London, v. 10, n. 4, p. 263–267, 2004.

BREDESON, D. K. Mechanical oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 211–213, 1983.

BROWN, D. A.; ETCHELLS, A. W. Solid-liquid mixing. In: KRESTA, S. M. et al. (Eds.). **Advances in Industrial Mixing: A Companion to the Handbook of Industrial Mixing**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

BUSTAMANTE-RANGEL, M. et al. Determination of tocopherols and tocotrienols in cereals by pressurized liquid extraction–liquid chromatography–mass spectrometry.

Analytica Chimica Acta, Amsterdam, v. 587, n. 2, p. 216–221, 2007.

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

CHANG, Y. C. Neurotoxic effects of n-hexane on the human central nervous system: evoked potential abnormalities in n-hexane polyneuropathy. **Journal of neurology, neurosurgery, and psychiatry**, London, v. 50, n. 3, p. 269–274, 1987.

CHEN, M. H.; BERGMAN, C. J. A rapid procedure for analysing rice bran tocopherol, tocotrienol and γ -oryzanol contents. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 18, n. 2–3, p. 139–151, 2005.

CHERYAN, M.; SHANE, P.; ARANA, F. **Germ oil extraction with ethanol**. Estados Unidos, Patente de invenção, n. US 20,120,141,644, 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**, Laussane, v. 43, n. 3, p. B103–B113, 1990.

CHIEN, J. T.; HOFF, J. E.; CHEN, L. F. Simultaneous dehydration of 95% ethanol and extraction of crude oil from dried ground corn. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 65, n. 6, p. 484–486, 1988.

COLLAS, F.; KUIT, W.; CLÉMENT, B.; MARCHAL, R.; LÓPEZ-CONTRERAS, A. M.; MONOT, F. Simultaneous production of isopropanol, butanol, ethanol and 2,3-butanediol by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 engineered strains. **AMB Express**, v. 2, n. 1, p. 45, 2012.

COLOMBO, A.; RIBOTTA, P. D.; LEÓN, A. E. Differential scanning calorimetry (DSC) studies on the thermal properties of peanut proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 7, p. 4434–4439, 2010.

CORN REFINERS ASSOCIATION. **Corn oil**. Disponível em: <<http://www.corn.org/w-p-content/uploads/2009/12/CornOil.pdf>> Acesso em: 24 de maio, 2013 Washington, D.C. 2006 p. 24.

DAUQAN, E.; SANI, H. A.; ABDULLAH, A. Vitamin E and beta carotene composition

in four different vegetable oils. **American Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 5, p. 407–412, 2011.

DENCH, J. E.; RIVAS R., N.; CAYGILL, J. C. Selected functional properties of sesame (*Sesamum indicum* L.) flour and two protein isolates. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 32, n. 6, p. 557–564, 1981.

DIERBERGER, J. E.; NETTO, L. M. Botânica. In: D'ANGINA, R. I. M. (Ed.). **Noz macadâmia, uma nova opção para a fruticultura brasileira**. São Paulo, Brasil: Nobel, 1985. p. 29–36.

DUNCAN, D. Multiple range and multiple F tests. **Biometrics**, Washington, v. 11, n. 1, p. 1–42, 1955.

DUNFORD, N. T. Germ Oils from Different Sources. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, v.3, 6. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, Cap.8, p. 195–231, 2005.

DUODU, K. G.; NUNES, A., DELGADILLO, I.; PARKER, M. L.; MILLS, E. N.; BELTON, P. S.; TAYLOR, J. R. Effect of Grain Structure and Cooking on Sorghum and Maize in vitro Protein Digestibility. **Journal of Cereal Science**, v. 35, n. 2, p. 161–174, 2002.

EMBRAPA. **Cultivo do milho**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho/importancia.htm>>. Embrapa Milho e Sorgo, 2010. Acesso em: 25 de maio de 2013.

FAO. **Composición química y valor nutritivo del maíz**. Disponível em:<<http://www.fao.org/docrep/t0395s/t0395S00.htm#Contents>> Cap.2 Composición química y valor nutritivo del maíz, 1993. Acesso em: 2 de junho de 2013.

FAO. **Cereals, Pulses, Legumes and Vegetable Proteins**. 1. ed. Rome: Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 2007.

FAWCETT, R. **Liquids, Solutions, and Interfaces: From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details**. New York: Oxford University Press, 2004.

FDA. **Guidance for Industry, Q3C - Tables and List**. Versão digital: Food and Drug Administration, 2012. Acesso em: 3 de novembro de 2016.

FENG, F.; MYERS, D. J.; HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; MILLER, K. A.;

JOHNSON, L. A.; SINGH, S. K. Quality of corn oil obtained by sequential extraction processing. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 79, n. 5, p. 707–709, 2002.

FIRESTONE, D. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. 2. ed. Champaign, IL: AOCS Press, 2006.

FOURIE, P. C.; BASSON, D. S. Sugar content of almond, pecan, and macadamia nuts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, n. 1, p. 101–104, 1990.

FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 2, p. 269–279, 2010.

FUKUSHIMA, D. Denaturation of soybean proteins by organic solvents. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 46, p. 156–163, 1969.

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**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 369–375, 2003.

GOFFMAN, F. D.; BÖHME, T. Relationship between fatty acid profile and vitamin E content in maize hybrids (*Zea mays* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 10, p. 4990–4994, 2001.

GUPTA, H. O.; EGGUM, B. O. Processing of maize germ oil cake into edible food grade meal and evaluation of its protein quality. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 52, n. 1, p. 1–8, 1998.

GUSTAVHEESS. **Macadamia nut oil**. Disponível em: <<http://www.gustavheess.de/>>. **Macadamia nut**. Acesso em: 22 de outubro de 2015.

HARRIS, W. D.; HAYWARD, J. W. Isopropanol as a solvent for extraction of cottonseed oil III. The use of recycling to effect solvent economy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 27, n. 7, p. 273–275, 1950.

HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 8, p. 815–823, 2002.

HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A.; MYERS, D. J. Sequential

extraction processing of flaked whole corn - alternative corn fractionation technology for ethanol-production. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 69, n. 6, p. 643–647, 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.; KOLTUN, S. P.; GRACI, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 59, n. 9, p. 674A–684A, 1982.

HU, W; WELLS, J. H.; SHIN, T. S.; 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**, Chicago, v. 73, n. 12, p. 1653–1656, 1996.

IICA. **Cadeia produtiva do milho**. Brasília: IICA : MAPA/SPA, p. 108, 2007.

INGLETT, G. E.; BLESSIN, C. W. Food applications of corn germ protein products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 56, n. 3, p. 479–481, 1979.

INOKUMA, K.; LIAO, J. C.; OKAMOTO, M.; HANAI, T. Improvement of isopropanol production by metabolically engineered *Escherichia coli* using gas stripping. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 110, n. 6, p. 696–701, 2010.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6ta ed., parte 1 (seções I e II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergamon Press, 1979.

JAO, Y. C.; CHEN, A. H.; GOLDSTEIN, W. E. Evaluation of corn protein concentrate: extrusion study. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 50, n. 5, p. 1257–1259, 1985.

JITNGARMKUSOL, S.; HONGSUWANKUL, J.; TANANUWONG, K. Chemical compositions, functional properties, and microstructure of defatted macadamia flours. **Food Chemistry**, London, v. 110, n. 1, p. 23–30, 2008.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

JOHNSTON, D. B.; MCALOON, A.J.; MOREAU, R.B.; HICKS, K.B.; SINGH, V. Composition and economic comparison of germ fractions from modified corn

processing technologies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 82, n. 8, p. 603–608, 2005.

JOSHI, A. U.; LIU, C.; SATHE, S. K. Functional properties of select seed flours. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 60, n. 1, p. 325–331, 2015.

JOSHI, M.; ADHIKARI, B.; ALDRED, P.; PANOZZO, J. F.; KASAPIS, S. Physicochemical and functional properties of lentil protein isolates prepared by different drying methods. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 4, p. 1513–1522, 2011.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 1, p. 67–70, 2000.

KAMAL-ELDIN, A.; MOREAU, R. A. Tree Nut Oils. In: MOREAU, R. A.; KAMAL-ELDIN, A. (Eds.). **Gourmet and Health- Promoting Specialty Oils**. Urbana, IL: AOCS Press, 2009. p. 127–149.

KAUSHIK, P.; DOWLING, K.; MCKNIGHT, S.; BARROW, C. J.; WANG, B.; ADHIKARI, B. Preparation, characterization and functional properties of flax seed protein isolate. **Food Chemistry**, London, v. 197, p. 212–220, 2016.

KLJAK, K.; GRBEŠA, D. Carotenoid content and antioxidant activity of hexane extracts from selected Croatian corn hybrids. **Food Chemistry**, London, v. 167, p. 402–408, 2015.

KOCHHAR, S. P.; HENRY, C. J. K. Oxidative stability and shelf-life evaluation of selected culinary oils. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abington, v. 60, n. s7, p. 289–296, 2009.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K.-H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 2, p. 381–387, 2006.

KRINSKY, N. I.; JOHNSON, E. J. Carotenoid actions and their relation to health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, Elmsford, v. 26, n. 6, p. 459–516, 2005.

KURILICH, A. C.; JUVIK, J. A. Quantification of carotenoid and tocopherol antioxidants in *Zea mays*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, n. 5, p. 1948–1955, 1999.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using

ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 8, p. 825–830, 2002.

LEAL, M. R.; VALLE, T. L.; FELTAN, J.C.; CARVALHO, C. R. Outras matérias-primas para a produção de etanol. In: BARBOSA, L. A. (Ed.). **Bioetanol de Cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo, Brasil: Blucher, 2010. p. 519.

LIN, C. S.; ZAYAS, J. Protein Solubility, Emulsifying Stability and Capacity of Two Defatted Corn Germ Proteins. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 52, n. 6, p. 1615–1619, 1987.

LLUCH, M. A.; PÉREZ, I.; HERNANDO, I. Proteins in food structures. In: SIKORSKI, Z. E. (Ed.). **Chemical and Functional Properties of Food Proteins**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. p. 13–32.

LQARI, H.; VIOQUE, J.; PEDROCHE, J.; MILLÁN, F. *Lupinus angustifolius* protein isolates: chemical composition, functional properties and protein characterization. **Food Chemistry**, London, v. 76, n. 3, p. 349–356, 2002.

LUSAS, E. W.; WATKINS, L. R.; RHEE, K. C. Separation of fats and oils by solvent extraction: Non-traditional methods. In: ERICKSON, D. R. (Ed.). **Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices: World Conference Proceedings on**. 1. ed. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society, 1990. p. 56–78.

MAGUIRE, L. S.; O'SULLIVAN, S.M.; GALVIN, K.; O'CONNOR, T. P.; O'BRIEN, N. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 55, n. 3, p. 171–178, 2004.

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, n. 2, p. 273–289, 1995.

MARCONE, M. F.; KAKUDA, Y.; YADA, R. Y. Salt-soluble seed globulins of dicotyledonous and monocotyledonous plants II. Structural characterization. **Food Chemistry**, London, v. 63, n. 2, p. 265–274, 1998.

MARO, L. A.; PIO, R.; PENONI, E.; OLIVEIRA, M. C.; PRATES, F. C.; LIMA, L. C;

- CARDOSO, M. Chemical characterization and fatty acids profile in macadamia walnut cultivars. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 12, p. 2166–2171, 2012.
- MAY, J. Wet milling: Process and products. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 377–397.
- MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 47, n. 7, p. 611–649, 2007.
- MCCLEMENTS, D. J. Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, New York, v. 17, n. 5, p. 235–245, 2012.
- MENDONÇA, C. R.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; RAMIS-RAMOS, G. Characterization of hydroxyaromatic compounds in vegetable oils by capillary electrophoresis with direct injection in an oil-miscible KOH/propanol/methanol medium. **Electrophoresis**, Weinheim, v. 26, n. 17, p. 3307–3314, 2005.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Milho**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>> Culturas, Milho 2013. Acesso em: 25 de maio de 2013.
- MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. A primer on oils processing technology. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. p. 187.
- MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. Lipid class compositions, tocopherols and sterols of tree nut oils extracted with different solvents. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 15, n. 1, p. 81–96, 2008.
- MONTAÑÉS, F.; OLANO, A.; IBÁÑEZ, E.; FORNARI, T. Modeling solubilities of sugars in alcohols based on original experimental data. **AIChE Journal**, New York, v. 53, n. 9, p. 2411–2418, 2007.
- MOODLEY, R.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. B. Elemental composition and chemical characteristics of five edible nuts (almond, Brazil, pecan, macadamia and walnut) consumed in Southern Africa. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 5, p. 585–591, 2007.

MOREAU, R. A. Corn oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 149–172.

MOREAU, R. A.; HICKS, K. B.; JOHNSTON, D. B.; LAUN, N. P. The composition of crude corn oil recovered after fermentation via centrifugation from a commercial dry grind ethanol process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, n. 8, p. 895–902, 2010.

MOREAU, R. A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 11, p. 1039–1044, 2007.

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**, Champaign, v. 50, n. 6, p. 1715–1718, 1985.

MOSSOBA, M. M.; AZIZIAN, H. ; TYBURCZY, C. ; KRAMER, J. ; DELMONTE, P. ; KIA, A.; RADER, J. Rapid FT-NIR analysis of edible oils for total SFA, MUFA, PUFA, and trans FA with comparison to GC. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 90, n. 6, p. 757–770, 2013.

MOURE, A.; SINEIRO, J.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J. Functionality of oilseed protein products: A review. **Food Research International**, Barking, v. 39, n. 9, p. 945–963, 2006.

MULLER, R. H.; BENITA, S.; BOHM, B. Emulsions. In: MULLER, R. H.; BENITA, S.; BOHM, B. (Eds.). **Emulsions of Nanosuspensions for the Formulation of Poorly Soluble Drugs**. Berlin: Scientific Publishers Stuttgart, 1998. p. 153.

MUNRO, I. A.; GARG, M. L. Nutrient composition and health beneficial effects of macadâmia nuts. In: SHAHIDI, F.; ALASALVAR, C. (Eds.). **Tree Nuts Composition, Phytochemicals and Health Effects**. Florida: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2008. p. 249–257.

MYERS, D. J.; HOJILLA-EVANGELISTA, M. P.; JOHNSON, L. A. Functional properties of protein extracted from flaked, defatted, whole corn by ethanol/alkali during sequential extraction processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 11, p. 1201–1204, 1994.

NETO, M. M.; NOGUEIRA, N. R. Mercado da Noz de Macadâmia e a Agricultura Familiar. **XXX Encontro Nacional de Engenharia de produção**. São Carlos, São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, p. 1–10, 2010.

NICOLI, M.; ANESE, M.; PARPINEL, M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 3, p. 94–100, mar. 1999.

NIELSEN, H. C.; INGLETT, G. E.; WALL, J. S.; DONALDSON, G. L. Corn germ protein isolate-Preliminary studies on preparation and properties. **American Association of Cereal Chemists**, Saint Paul, v. 50, p. 435–443, 1973.

NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de Estudos Socioeconômicos rurais**, p. 1–10, 2007.

OECD-FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2015**. Paris: OECD Publishing, 2015.

OGUNWOLU, S. O.; HENSHAW, F. O.; MOCK, H. P.; SANTROS, A.; AWONORIN, S. O. Functional properties of protein concentrates and isolates produced from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut. **Food Chemistry**, London, v. 115, n. 3, p. 852–858, 2009.

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**, Rugby, v. 90, n. 1, p. 22–31, 2012.

ORTHOEFER, F. T.; SINRAM, R. D. Corn oil: composition, processing and utilization. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 535–551.

PANFILI, G.; FRATIANNI, A.; IRANO, M. Normal phase high-performance liquid chromatography method for the determination of tocopherols and tocotrienols in cereals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 14, p. 3940–3944, 2003.

PARRIS, N.; MOREAU, R.A.; JOHNSTON, D.B.; SINGH, V; DICKEY, L.C. Protein distribution in commercial wet- and dry-milled corn germ. **Journal of Agricultural**

and Food Chemistry, Easton, v. 54, n. 13, p. 4868–4872, 2006.

PAYNE, T. J. Nuts. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L. P.; RAMASWAMY, H. S. (Eds.). **Processing Fruits Science and Technology**. 2. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2004. p. 37–41.

PENONI, E.; PIO, R.; RODRIGUES, F. A.; MARO, L. A. C.; COSTA, F. C. Análise de frutos e nozes de cultivares de noqueira-macadâmia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 12, p. 2080–2083, 2011.

PHILLIPS, R. D.; STERNBERG, M. Corn protein concentrate: functional and nutritional properties. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 44, n. 4, p. 1152–1155, 1979.

PHOSA, M. A. **The nutritive value of macadamia oil cake meal and wood ash as alternative feed ingredients for chickens in rural areas**. Dissertação (Mestrado em Animal Production) – Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria, Pretoria, 2009.

PIZA, P. L.; MORIYA, L. M. Cultivo da macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, n. 1, p. 39–45, 2014.

POKORNÝ, J.; PARKÁNYIOVÁ, L. Plant lipids and oils. In: SIKORSKI, Z. E.; KOLAKOWSKA, A. (Eds.). **Chemical and Functional Properties of Food Proteins**. Florida: CRC Press, 2001. p. 211.

PRESCHA, A.; GRAJZER, M.; DEDYK, M.; GRAJETA, H. The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 8, p. 1291–1301, 2014.

QUINN, L. A.; TANG, H. H. Antioxidant properties of phenolic compounds in macadamia nuts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 11, p. 1585–1588, 1996.

RAEMY, A.; LAMBELET, P.; GARTI, N. Thermal behavior of foods and food constituents. In: GARTI, N. (Ed.). **Thermal Behavior of Dispersed Systems**. New York: CRC Press, 2000.

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, n. 2, p. 82–84, 1956.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. Part IV. Solubilities of vegetable oils in aqueous 2-propanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 34, n. 8, p. 401–404, 1957.

REGITANO-D'ARCE, M. A. **Ensaio de extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) com álcool etílico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz"– Universidade de São Paulo, 1985.

REGITANO-D'ARCE, M. A. **Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, material insaponificável**. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos). Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo, 1991.

REGITANO-D'ARCE, M. A.; ASSIS, R. DE P.; LIMA, U. DE A. Functional properties of sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 44, n. 1, p. 29–32, 1994.

RIGUETI, A. L.; PEREIRA, C. S.; MENDES, M. F. Avaliação do potencial do óleo extraído de resíduos de sementes de noz de macadâmia (*Macadamia integrifolia*). Minas Gerais, Brasil: **VIII Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica**, p. 1-5, 2009.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oléagineux**, Montrouge, v. 47, n. 1, p. 29–42, 1992.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil nut and macadamia nut oils by solvent extraction: liquid–liquid equilibrium data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 50, n. 2, p. 517–523, 2005.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. Tese (Livre Docência em Equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

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 & Technology**, Mysore, v. 45, n. 11, p.

2407–2414, 2010.

RODRIGUES, C. E. C. ; LONGO, N.; SILVA, C.; ARACAVA, K. K.; GARAVAZO, B.. Ethanolic Extraction of Soybean Oil: Oil Solubility Equilibria and Kinetic Studies. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 811–816, 2011.

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 & Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.

ROS, E. Health benefits of nut consumption. **Nutrients**, Basel, v. 2, n. 7, p. 652–682, 2010.

SARKIS, J. R.; CÔRREA, A. P. ; MICHEL, I.; BRANDELI, A.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. Evaluation of the phenolic content and antioxidant activity of different seed and nut cakes from the edible oil industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 10, p. 1773–1782, 2014.

SATHE, S. K.; VENKATACHALAM, M.; SHARMA, G. M.; KSHIRSAGAR, H. H.; TEUBER, S. S.; ROUX, K. H. Solubilization and electrophoretic characterization of select edible nut seed proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 17, p. 7846–7856, 2009.

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**. 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**, Barking, v. 62, p. 662–670, 2014.

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**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

SCHUCK, P. Dairy products. In: BHANDARI, B.; BANSAL, N.; ZHANG, M.; SCHUCK, P. (Eds.). **Handbook of Food Powders. Processes and Properties**. Philadelphia, USA: Woodhead Publishing, 2013. p. 454–455.

SESSA, D.; NELSEN, T.; SNYDER, J. Effect of salts on soy storage proteins defatted with supercritical CO₂ and alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, p. 911–916, 1998.

SETH, S.; AGRAWAL, Y.; GHOSH, P.; JAYAS, D.; SINGH, B. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, London, v. 97, n. 2, p. 209–217, 2007.

SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food and Bioprocess Technology**, Berlin, v. 3, n. 1, p. 121–127, 2010.

SHARMA, G. M.; SU, M.; JOSHI, A. U.; ROUX, K. H.; SATHE, S. K. Functional properties of select edible oilseed proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, n. 9, p. 5457–5464, 2010.

SIDDIQ, M.; NASIR, M.; RAVI, R.; DOLAN, K. D.; BUTT, M. S. Effect of defatted maize germ addition on the functional and textural properties of wheat flour. **International Journal of Food Properties**, New York, v. 12, n. 4, p. 860–870, 2009.

SIKORSKI, Z. E. Funcional properties of proteins in food systems. In: SIKORSKI, Z. E. (Ed.). **Chemical and Functional Properties of Food Proteins**. Florida: CRC Press, LLC, 2001. p. 116–118.

SILVA, F. A. **Estudo da Aplicação de Energia de Microondas na Secagem da Noz Macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betche)**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SINGH, N.; SINGH, S.; SHEVKANI, K. Maize: Composition, bioactive constituents and unleavened bread. In: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R.; PATEL, V. B. (Eds.). **Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention**. 1. ed. USA: Elsevier/Academic Press, 2011. p. 89–99.

SIRTORI, C. R.; TREMOLI E.; GATTI, E.; MONTANARI G.; SIRTORI, M.; COLLI, S.; GIANFRANCESCHI, G.; MADERNA, P.; DENTONE, C. Z.; TESTOLIN, G.; GALLI, C.

Controlled evaluation of fat intake in the Mediterranean diet: Comparative activities of olive oil and corn oil on plasma lipids and platelets in high-risk patients. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 44, n. 5, p. 635–642, 1986.

SKENJANA, A. **The potential nutritive value of waste products from the sub-tropical fruit processing industry as livestock feed**. Dissertação (Mestrado em Animal Nutrition) – Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria, Pretoria, 2011.

SPANOVA, M.; DAUM, G. Squalene - biochemistry, molecular biology, process biotechnology, and applications. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 113, n. 11, p. 1299–1320, 2011.

SRICHAMNONG, W.; SRZEDNICKI, G. Internal discoloration of various varieties of Macadamia nuts as influenced by enzymatic browning and Maillard reaction. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 192, p. 180–186, 2015.

SURVASE, S. A.; JURGENS, G.; VAN HEININGEN, A.; GRANSTRÖM, T. Continuous production of isopropanol and butanol using *Clostridium beijerinckii* DSM 6423. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 91, n. 5, p. 1305–1313, 2011.

SZE-TAO, K. W. C.; SATHE, S. K. Walnuts (*Juglans regia* L): proximate composition, protein solubility, protein amino acid composition and protein in vitro digestibility. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Easton, v. 80, n. 9, p. 1393–1401, 2000.

TAKEUCHI, T.; PEREIRA, C.; BRAGA, M.; MARÓSTICA, M.; LEAL, P.; MEIRELES, A. Low-Pressure solvent extraction (solid-liquid extraction, microwave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. In: MEIRELES, M. A. (Ed.). **Extracting bioactive compounds for foods product: theory and applications**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2009. p. 140–142.

TANANUWONG, K.; JITNGARMKUSOL, S. Macadamia flours: Nutritious ingredients for baked goods. In: PREEDY, V.; WATSON, R.; PATEL, V. (Eds.). **Flour and Breads and their Fortification in Health and Disease Prevention**. 1. ed. USA: Elsevier/Academic Press, 2011. p. 223–233.

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, Weinheim, v. 114, n. 12, 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**. 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**, Rugby, v. 98, p. 1–10, 2016.

U.S. GPO. United States. Government Printing Office. Electronic Code of Federal Regulations. Disponível em: <<http://www.ecfr.gov>>Cap 21. **Food and Drugs**, 2005. Acesso em: 22 de abril de 2014.

UNICA. **Histórico de produção e moagem por produto**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/>>. Acesso em: 23 julho de 2015.

USDA. **World Market and Trade**. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psd/online/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 12 abril de 2016.

VENKATACHALAM, M.; SATHE, S. K. Chemical composition of selected edible nut seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 13, p. 4705–4714, 2006.

VOJDANI, F. Solubility. In: HALL, G. M. (Ed.). **Methods of Testing Protein Functionality**. London: Blackie Academic & Professional, 1996. p. 11–60.

WAGNER, K.-H.; TOMASCH, R.; ELMADFA, I. Impact of diets containing corn oil or olive/sunflower oil mixture on the human plasma and lipoprotein lipid metabolism. **European Journal of Nutrition**, Berlin, v. 40, n. 4, p. 161–167, 2001.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C. C. (Ed.). **Handbook of Functional Lipids**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. p. 89–131.

WALL, J. S.; JAMES, C.; CAVINS, J. F. Nutritive value of protein in hominy feed fractions. **American Association of Cereal Chemists**, Saint Paul, v. 48, p. 456–465, 1971.

WALL, M. M. Functional lipid characteristics, oxidative stability, and antioxidant

activity of macadamia nut (*Macadamia integrifolia*) cultivars. **Food Chemistry**, London, v. 121, n. 4, p. 1103–1108, 2010.

WALTON, D. A. Ultrastructure of macadamia (Proteaceae) embryos: breakage properties. **Annals of Botany**, London, v. 96, n. 6, p. 981–988, 2005.

WATSON, S. A. Structure and composition. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 53–82.

WEBER, E. J. Lipids of the kernel. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 311–349.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 128–142.

WILSON, C. M. Proteins of the kernel. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds.). **Corn: Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. p. 293–310.

WINKLER-MOSER, J. K.; BREYER, L. Composition and oxidative stability of crude oil extracts of corn germ and distillers grains. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 572–578, 2011.

WLSNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics of jojoba meal. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 64, n. 9, p. 1352–1354, 1987.

WOHLFARTH, C. Permittivity (dielectric constant of liquids). In: HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014. p. 187–191.

WRIGLEY, C. W.; BEKES, F. Cereal-grain proteins. In: SIKORSKI, Z. E.; KOLAKOWSKA, A. (Eds.). **Chemical and Functional Properties of Food Proteins**. Florida: CRC Press, 2001. p. 396–397.

WU, H.; WANG, Q.; MA, T.; REN, J. Comparative studies on the functional properties of various protein concentrate preparations of peanut protein. **Food Research International**, Barking, v. 42, n. 3, p. 343–348, 2009.

- XU, Y.; CHUANG, K. T.; SANGER, A. R. Design of a Process for production of isopropyl alcohol by hydration of propylene in a catalytic distillation column. **Chemical Engineering Research and Design**, Elmsford, v. 80, n. 6, p. 686–694, 2002.
- 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**, Tokyo, v. 36, n. 5, p. 719–727, 1972.
- ZAYAS, J. F. **Functionality of Proteins in Food**. 1. ed. Berlin: Springer, 1997.
- ZENEBON, O.; PASCUET, N.; TIGLEA, P. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 1. ed. Versão digital, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. **Journal of Food Lipids**, Malden, v. 9, n. 2, p. 147–160, 2002.

APÊNDICE

Apêndice A. Curva de calibração para determinação dos carotenoides no óleo de gérmen de milho.

Teor de carotenoides (mg/kg de amostra) = $11,57 \times \text{Absorbância (nm)}$

Coeficiente de determinação $R^2=0,99$

Fonte: Própria autoria.

Apêndice B. Curvas de condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) em função do tempo (horas) as quais possibilitaram o cálculo do período de indução (em horas) ou índice de estabilidade oxidativa. Rancimat a 120 °C e fluxo de ar de 20 L/h: a) óleo bruto de macadâmia; b) óleo de macadâmia extraído com EtO a 75 °C; c) óleo de macadâmia extraído com IPA0 a 75 °C.

Apêndice C. Termogramas de DSC das fases refinado de macadâmia: a) R4 obtida com EtO; b) R4 obtida com IPA0, em correntes cruzadas a 75 °C; c) Refinado obtido da extração com hexano.

a)

b)

c)

Apêndice D. Microscopia eletrônica de varredura para determinação da composição da partícula no refinado oriundo do quarto estágio de extração, em correntes cruzadas, a 75 °C com etanol absoluto

Cumprimento da imagem: 80,6 µm

Da análise dos elementos presentes na partícula foi obtida a seguinte tabela:

Elemento	Percentagem mássica	Desvio padrão
Carbono	55	2
Oxigênio	38	1
Magnésio	1,8	0,1
Alumínio	0,22	0,05
Fósforo	3,1	0,2
Enxofre	0,37	0,06
Potássio	1,28	0,09
Cálcio	0,34	0,07

Fonte: Própria autoria.