UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

KEILA KAZUE ARACAVAL

**Extração de óleo de amêndoas de baru via solventes alcoólicos: avaliação da
composição do óleo, das alterações proteicas e estudo da recuperação do
solvente**

Pirassununga

2018

KEILA KAZUE ARACAVA

Extração de óleo de amêndoas de baru via solventes alcoólicos: avaliação da composição do óleo, das alterações proteicas e estudo da recuperação do solvente

VERSÃO CORRIGIDA

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

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Pirassununga

2018

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

A658e Aracava, Keila Kazue
 Extração de óleo de amêndoas de baru via solventes
 alcoólicos: avaliação da composição do óleo, das
 alterações proteicas e estudo da recuperação do so /
 Keila Kazue Aracava ; orientadora Christianne
 Elisabete da Costa Rodrigues. -- Pirassununga, 2018.
 212 f.

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

 1. Dypterix alata Vog. 2. etanol. 3.
 isopropanol. 4. extração sólido-líquido. 5. equilíbrio
 líquido-líquido. I. Rodrigues, Christianne Elisabete
 da Costa, orient. II. Título.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!”

Chico Xavier

“Cada um de nós traz consigo o seu passado, como as folhas de um livro que conhecemos de cor, mas que os amigos só conseguem ler o título.”

Virginia Woolf

Dedico este trabalho a minha mãe, Mituko, a minha avó, Chizuyo, e a
inseparável, Melzinha!

Com vocês aprendi as melhores lições de vida e de amor!

Minha eterna gratidão!

AGRADECIMENTOS

Escrever este agradecimento significa viajar no tempo e tentar elencar todos e tudo aquilo que, de alguma maneira, tiveram importância à conclusão desta etapa...

Desta maneira, não poderia ser diferente... Agradeço primeiramente à **Deus** por ter me expulso do paraíso antes do tempo e ter me dado todas as ferramentas necessárias para trilhar este caminho, sendo que a principal delas nunca me faltou: saúde!

Agradeço à minha mãe, **Mituko**, por ter me ensinado com seus olhares e intuitivamente, a importância do estudo, com seu apoio imensurável e inquestionável e a minha avó, **Chizuyo**, que sempre valorizou o estudo e me apresentou desde muito cedo a arte da tabuada.

Deveria eu, em seguida, agradecer à minha orientadora pela oportunidade, mas seria injusto esquecer uma outra pessoa que sem saber, me deu a melhor oportunidade quando permitiu que eu me ausentasse de auxiliá-lo em sua aula prática para prestar uma prova. Sua permissão foi com a seguinte resposta: vou mandar fazer uma faixa com os seguintes dizeres “a Keila é nossa!”. Prof. Dr. **Marco Eustáquio de Sá**, nunca vou me esquecer de suas palavras! Usei a mesma frase, acrescida de uma palavra “a Keila não é nossa” para informá-lo sobre minha saída do Campus de Ilha Solteira – UNESP.

Agora, não menos importante, agradeço minha chefe e minha orientadora, Profa. Dra. **Christianne Elisabete da Costa Rodrigues**. As palavras são insuficientes para expressar tudo aquilo que pudemos vivenciar nestes mais de 10 anos de convívio. Tivemos muitos momentos de altos e baixos, em todas as áreas que um relacionamento possa permitir, mas o que mais prezo é a sinceridade que usamos para lidar com as situações. Isso nos dá força para continuarmos. Minha eterna admiração por seus ensinamentos!

Profa. Dra. **Cintia Bernardo Gonçalves**, agradecer ao seu apoio e sua amizade incondicionais... se fez presente em todos os momentos necessários, com uma delicadeza e uma fortaleza única!

Um agradecimento especial às professoras Chris, Cintia, **Rosemary Ap. Carvalho**, **Carmen Sílvia Fávaro Trindade**, **Eliana Setsuko Kamimura**, **Monica Roberta Mazalli** pelo apoio antes mesmo de prestar o processo seletivo.

À **Priscila Missano Florido**, pelo melhor exemplo que uma amizade possa significar. Dizem que amigos são irmãos que escolhemos! Você é um presente que a vida proporcionou! Obrigada por toda sua ajuda e apoio, sempre!

À Dra. **Maria Carolina Capellini**, faço questão de acrescentar o título de doutora, mesmo porque muita coisa abrange este título em sua vida e, te conheci menina mulher! Me lembro exatamente o dia em que conversamos pela primeira vez. Muita coisa aconteceu de lá para cá e só posso ter certeza que o que nos une é o destino! Afinal, poucos acreditam nos meus sonhos!

Ao **Volnei Brito de Souza**, nosso convívio foi fora do comum... cheio dos paradoxos, rico em lições de vida! Mas a certeza que podemos contar sempre um ao outro!

À **Camila Nardi Pinto**, meu melhor exemplo entre o equilíbrio razão-emoção. Ainda tenho muito o que aprender neste quesito...não lido muito bem com o amiga-da-onça!

Ao **Daniel Gonçalves**, pela ajuda na modelagem dos dados de equilíbrio líquido-líquido, imprescindível para o término.

Ao **Evandro Silva Dias**, pelos anos de amizade e apoio incondicional.

Ao casal de amigos **Fabio e Eliani**, pela amizade de sempre.

A todos os **pós-graduandos e alunos de iniciação científica** que passaram e ainda se fazem presentes no Laboratório de Engenharia de Separações (LES). Impossível listar o nome de todos. Cada um contribuiu em algum momento e ao seu modo. Aprendi muito com cada um de vocês!

À **Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos**, ao **Departamento de Engenharia de Alimentos** e ao **Laboratório de Engenharia de Separações** por todas as oportunidades.

A todos os **técnicos e seus responsáveis**, internos e externos à esta Faculdade, por todas as análises realizadas fora do LES.

À **Flora do Cerrado**, pelas informações e fornecimento das matérias-primas, imprescindíveis para que esta tese fosse desenvolvida de maneira integral.

Aos órgãos de fomento **CNPq** (Processo nº 442659/2014-8) e **FAPESP** (Processos nº 2014/21252-0, 2017/20840-4) pelo apoio financeiro.

A todos os envolvidos, citados e indiretamente mencionados, meu mais sincero “muito obrigada”. Sintam-se todos abraçados por mim, como demonstração do meu agradecimento.

RESUMO

ARACAVA, K. K. **Extração de óleo de amêndoas de baru via solventes alcoólicos: avaliação da composição do óleo, das alterações proteicas e estudo da recuperação do solvente.** 2018, 212 p. Tese de doutorado, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

Na presente Tese de Doutorado objetivou-se avaliar a viabilidade técnica da substituição do solvente hexana, de fonte não renovável e industrialmente utilizado na extração de óleos vegetais, por solventes geralmente reconhecidos como seguros (GRAS), tais como álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol, com diferentes graus de hidratação. Em adição, uma propriedade específica dos álcoois de cadeia curta foi estudada, miscibilidade parcial entre álcoois e óleo, objetivando-se a recuperação do solvente, etapa posterior ao processo de extração de óleo, denominada de dessolventização. Nesse sentido, torta de amêndoas de baru proveniente da prensagem mecânica industrial foi submetida à extração, com etanol ou isopropanol, absoluto ou azeotrópico, nas temperaturas de 60 a 90 °C, em um único estágio de contato. Os resultados mostraram que a adição de água ao solvente alcoólico impactou negativamente na eficiência de extração de óleo, enquanto o aumento da temperatura favoreceu este processo, sendo que com solvente isopropanol absoluto, a 80 °C, foi possível extrair aproximadamente 91 % do óleo disponível. Em temperaturas acima de 80 °C, os solventes utilizados, com exceção do etanol azeotrópico, apresentaram rendimentos de extração de óleo estatisticamente iguais. A composição em ácidos graxos dos óleos obtidos da extração alcoólica sequencial foi característica de óleo de amêndoas de baru, com predominância dos ácidos graxos insaturados oleico e linoleico e do saturado palmítico (aproximadamente 51, 28 e 7 %, respectivamente), independentemente da condição de processo empregada. Ainda, a extração alcoólica sequencial não influenciou nos teores dos isômeros α - e γ -tocoferol e no teor total de tocoferóis. Em relação ao estudo da fração proteica, dos sólidos desengordurados provenientes da extração alcoólica sequencial em três e dois estágios, para as temperaturas 60 e 90 °C, respectivamente, tanto a solubilidade proteica como a estabilidade térmica dos sólidos foram afetadas, sendo o índice de solubilidade de nitrogênio afetado negativamente pela hidratação do solvente alcoólico, temperatura de processo e número de estágios de contato. De uma maneira geral, a extração de óleo com solventes alcoólicos proporcionou a obtenção de um material sólido desengordurado com melhorias na capacidade de absorção de água e de óleo. Adicionalmente, verificou-se que o processo de extração alcoólica exerceu influência negativa na atividade emulsificante e positiva na capacidade de formação e estabilidade de espuma. Ademais, no estudo da recuperação do solvente, dados de equilíbrio de fases determinados para sistemas lipídicos compostos por óleo de torta de amêndoas de baru, obtido da prensagem mecânica industrial, e solventes alcoólicos, na faixa de temperatura de 15 a 60 °C, mostraram que a temperatura exerceu maior influência na solubilidade mútua dos componentes dos sistemas com solventes absolutos em comparação aos sistemas com solventes azeotrópicos, enquanto a hidratação do solvente levou a diminuição da solubilidade, com consequente redução do coeficiente de partição do óleo. Parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais apresentaram adequada descrição do comportamento dos sistemas lipídicos, com desvios nas frações mássicas variando de 0,0014 a 0,0086.

Palavras-chave: *Dipteryx Alata* Vog., etanol, isopropanol, extração sólido-líquido, ISN, equilíbrio líquido-líquido, NRTL.

ABSTRACT

ARACAVA, K. K. **Extraction of baru almond oil by alcoholic solvents: evaluation of oil composition, of proteic fraction and study of recovery of solvents.** 2018, 212 p. Ph.D. Thesis, Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of Sao Paulo, Pirassununga, 2018.

The aim of this Ph.D. Thesis was to evaluate the technical feasibility of replacing the solvent hexane, from a non-renewable source and industrially used in the extraction of vegetable oils, by solvents generally recognized as safe (GRAS), such as short chain alcohols, ethanol or isopropanol, with different levels of hydration. In addition, a specific property of the short-chain alcohols, the partial miscibility between alcohols and oil, has been studied aiming at recovering the solvent after the oil extraction process, called desolventization. In this sense, baru almond cake from industrial mechanical pressing was subjected to extraction with ethanol or isopropanol, absolute or azeotropic degrease, at temperatures from 60 up to 90 °C, in a single contact stage. Results showed that the addition of water to the alcoholic solvent negatively affected the oil extraction efficiency, while the increase in temperature favored this process. It was possible to extract approximately 91 % of the oil with absolute isopropanol solvent at 80 °C. At temperatures above 80 °C, the solvents, with the exception of azeotropic ethanol, showed no statistical differences regarding extraction yields. The fatty acid composition of oils obtained from sequential alcoholic extraction was characteristic of baru almond oil, with predominance of oleic and linoleic unsaturated fatty acids and palmitic saturated fatty acid (approximately 51, 28 and 7%, respectively), regardless of the condition of used. Also, the sequential alcoholic extraction did not influence the contents of the α - and γ -tocopherol isomers and the total content of tocopherols. In relation to the protein fraction study, of the defatted solids from the sequential alcoholic extraction in three and two stages, for the temperatures of 60 and 90 °C, respectively, the protein solubility and the thermal stability of the solids were affected, being the nitrogen solubility index negatively affected by the hydration of the alcoholic solvent, by the process temperature and by the number of contact stages. In general, the extraction of oil with alcoholic solvents provided a defatted solid material with improvements in water and oil absorption capacities. Additionally, it was verified that the process of alcoholic extraction exerted a negative influence on the emulsifying activity and a positive on the capacity of foam formation and stability. Moreover, in the study of solvent recovery, phase equilibrium data determined for lipid systems composed of baru almond cake oil, obtained from industrial mechanical pressing, and alcoholic solvents, in the temperature range from 15 up to 60 °C, showed that the temperature exhibited the higher influence on the mutual solubility of the components of the system with absolute solvents compared to systems with azeotropic solvents, while the hydration of the solvent led to a decrease in solubility, with consequent reduction of the partition coefficient of the oil. NRTL model parameters adjusted to the experimental data presented an adequate description of the behavior of the lipid systems, with deviations in mass fractions varying from 0.0014 to 0.0086.

Keywords: *Dipteryx Alata* Vog., ethanol, isopropanol, solid-liquid extraction, NSI, liquid-liquid equilibrium, NRTL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Cerrado brasileiro. a) Visão geral da região no país; b) Visão do cerrado.	22
Figura 3.2. Barueiro.....	24
Figura 3.3. a) Baru; b1) frutos inteiros; b2) polpa e casca; b3) semente ou amêndoa; b4) caroço (endocarpo).	26
Figura 3.4. Amêndoas de Baru.....	27
Figura 3.5. Fluxograma do processo de obtenção do óleo bruto de amêndoas de baru pela empresa Flora do Cerrado Ltda.	37
Figura 3.6. Esquema de extrator sólido-líquido de um único estágio.	38
Figura 3.7. Esquema de extração sólido-líquido com configuração correntes cruzadas.....	40
Figura 4.1. Fluxograma de experimentos e análises para as matérias-primas torta de amêndoas de baru Lote 1 (a) Lote 2 (b) provenientes da empresa Flora do Cerrado Ltda..	55
Figura 4.2. Fluxograma de experimentos e análises para a matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.....	57
Figura 4.3. Esquema do extrator em aço inox utilizado para execução dos experimentos de extração: a) junta universal do motor; b) válvula de alívio; c) mancal central de agitação; d) válvula para despressurização manual; e) manômetro; f) cesto; g) sensor de temperatura; h) vaso de extração; i) válvula Swagelok; j) chapa de proteção do vaso de extração.	61
Figura 4.4. a) Extrator confeccionado em aço inox disponível no Laboratório de Engenharia de Separações (LES/ZEA/FZEA/USP); b) Detalhe da tampa; c) Cesto utilizado para acondicionamento do sólido.	62
Figura 5.1. Torta de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.....	77
Figura 5.2. Torta de amêndoas de baru triturada (a) antes da extração e (b) após a extração com solvente hexano.	79
Figura 5.3. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para a torta de amêndoas de baru antes da extração com solventes: (a) Lote 1; (b) Lote 2.	83
Figura 5.4. Óleo bruto de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.....	85

Figura 5.5. Massa específica do óleo bruto de amêndoas de baru em função da temperatura.....	86
Figura 5.6. Viscosidade dinâmica do óleo bruto de amêndoas de baru em função da temperatura.....	87
Figura 5.7. Teor de água na fase extrato em porcentagem mássica em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.....	96
Figura 5.8. Rendimento relativo (%) de extração de óleo de torta de amêndoas de baru em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.....	99
Figura 5.9. Rendimento (g óleo/ 100 g amêndoas) de extração de óleo de torta de amêndoas de baru em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	99
Figura 5.10. Teor de proteínas da fase refinado comparado ao teor de proteínas do material inicial ($38,16 \pm 0,01$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.....	102
Figura 5.11. Aumento do teor de proteínas na fase refinado comparado ao teor de proteínas do material inicial ($38,16 \pm 0,01$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.....	104
Figura 5.12. Índice de retenção em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.	106
Figura 5.13. Índice de solubilidade de nitrogênio (%) para os materiais desengordurados oriundos do processo de extração sequencial para as temperaturas de (a) 60 e (b) 90 °C, em função do tipo de solvente.	113
Figura 5.14. Rendimento da extração de óleo (%) para os estágios na extração sequencial, para as temperaturas de 60 (a) e 90 °C (b), em função do tipo de solvente.	115
Figura 5.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a matéria-prima torta de amêndoas de baru – Lote 2, com aproximações de (a) 50, (b) 100 e (c) 500X.	136
Figura 5.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X para a matéria-prima torta de amêndoas de baru (a), torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano (b) e materiais sólidos desengordurados com Et0 (c), Et6 (d), IPA0 (e) e IPA12 (f), a 60 °C.	137

Figura 5.17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X para a matéria-prima torta de amêndoas de baru (a), torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano (b) e materiais sólidos desengordurados com Et0 (c), Et6 (d), IPA0 (e) e IPA12 (f), a 90 °C.....	138
Figura 5.18. Frações mássicas de óleo (1) na fase alcoólica (FA) para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) ou isopropanol (3) + água (4) em função da temperatura, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; NRTL para sistemas contendo (-.-.-) etanol; (---) isopropanol.....	148
Figura 5.19. Frações mássicas de [etanol (2) ou isopropanol (3)] + água (4) na fase oleosa (FO) para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + [etanol (2) ou isopropanol (3)] + água (4) em função da temperatura, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; NRTL para sistemas contendo (-.-.-) etanol; (---) isopropanol.....	149
Figura 5.20. Coeficiente de partição (k) do óleo bruto de amêndoas de baru para proporção mássica de óleo:solvente de 1:1, para os solventes (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; NRTL para sistemas contendo etanol (-.-.-) e isopropanol (---), em função da temperatura.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química das amêndoas de baru (g/ 100g, em base seca).....	27
Tabela 3.2. Teores de micro e macronutrientes (mg/100 g) presentes nas amêndoas de baru.....	28
Tabela 3.3. Composição em ácidos graxos do óleo de amêndoas de baru (g/ 100 g de lipídeos).	31
Tabela 3.4. Razão entre os ácidos graxos linoleico ($w-6$) e linolênico ($w-3$) em nozes verdadeiras e sementes comestíveis.	32
Tabela 3.5. Composição em aminoácidos de amêndoas de baru (mg de aminoácido / g de proteína).....	35
Tabela 3.6. Composição da hexana comercial.	41
Tabela 3.7. Propriedades físicas e químicas de n-hexano, hexana, etanol e isopropanol.....	48
Tabela 4.1. Parâmetros específicos a , b , c e d para cálculo da constante dielétrica para líquidos puros.	72
Tabela 5.1. Composição química da torta de amêndoas de baru obtida por prensagem mecânica pela empresa Flora do Cerrado Ltda.	78
Tabela 5.2. Quantidade de lipídeos nas amêndoas de baru <i>in natura</i>	79
Tabela 5.3. Perfil de ácidos graxos do óleo de amêndoas de baru (g em 100g de lipídeos). ..	81
Tabela 5.4. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para as tortas de amêndoas de baru antes da extração com solventes, para os diferentes valores de pH avaliados.	84
Tabela 5.5. Massa específica de diferentes óleos vegetais em função da temperatura.	88
Tabela 5.6. Viscosidade dinâmica de diferentes óleos vegetais em função da temperatura. ..	89
Tabela 5.7. Índice de polaridade ($ET(30)_{solv}$) e índice de polaridade normalizado (ETN_{solv}) para os solventes alcoólicos.	91
Tabela 5.8. Valores de constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido (ESL) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) em função da temperatura.	93
Tabela 5.9. Condições empregadas nos experimentos de extração de óleo de torta de amêndoas de baru e desvio relativo (δ) médio.	95

Tabela 5.10. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração de óleo de torta de amêndoas de baru.	97
Tabela 5.11. Rendimento médio de extração de óleo (g óleo / 100 g de torta de amêndoas de baru seca) para diferentes condições de processo.	100
Tabela 5.12. Teor de proteínas presente na torta inicial e na fase refinado de torta de amêndoas de baru (% , em base seca)	103
Tabela 5.13. Aumento do teor de proteínas presente na fase refinado em relação à torta de amêndoas de baru (% , em base seca)	104
Tabela 5.14. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) de solução na fase refinado para diferentes condições de extração.	107
Tabela 5.15. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) de solução na fase refinado para diferentes matérias-primas, em diferentes condições de extração.	109
Tabela 5.16. Teores de óleo residual e de proteínas, e temperaturas e entalpias de desnaturação para os materiais desengordurados obtidos dos processos de extração e para a matéria-prima.....	118
Tabela 5.17. Capacidades de absorção de água e de óleo da matéria-prima e dos refinados oriundos das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.....	122
Tabela 5.18. Atividade emulsificante e estabilidade da emulsão da matéria-prima, da matéria-prima desengordurada com hexano e dos refinados oriundos das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.	126
Tabela 5.19. Diâmetro médio das gotículas de óleo nas emulsões produzidas com a matéria-prima e com os refinados oriundos das extrações sequenciais, utilizando-se os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.	128
Tabela 5.20. Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma.	133
Tabela 5.21. Perfil de ácidos graxos das matérias-primas (torta e óleo bruto) e dos óleos de torta de amêndoas de baru extraídos com solventes em configuração correntes cruzadas (g em 100 g de lipídeos).	140
Tabela 5.22. Conteúdos de tocoferóis (α -, δ - e γ -tocoferol) (mg/ g de óleo) no óleo bruto de amêndoas de baru e nos óleos de torta de amêndoas de baru oriundos das extrações sequenciais com solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.....	141

Tabela 5.23. Condições empregadas nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido e desvios relativos (δ) para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solvente alcoólico.	143
Tabela 5.24. Composição provável em triacilgliceróis do óleo bruto de amêndoas de baru.	144
Tabela 5.25. Parâmetros NRTL estimados para o sistema composto por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) + água (4).	145
Tabela 5.26. Parâmetros NRTL estimados para o sistema composto por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + isopropanol (3) + água (4).	145
Tabela 5.27. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através de parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) + água (4)... ..	146
Tabela 5.28. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através de parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + isopropanol (3) + água (4)... ..	147

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	Cerrado Brasileiro.....	22
3.2	Baru	23
3.2.1	Características e Ocorrência.....	23
3.2.2	Fruto.....	25
3.2.3	Amêndoa do baru	26
3.2.4	Propriedades nutricionais das amêndoas do baru	27
3.2.5	Aproveitamento tecnológico	28
3.3	Óleo de amêndoas de baru	30
3.4	Perfil proteico das amêndoas de baru	32
3.5	Processo de extração de óleo de amêndoas de baru	36
3.6	Processo de extração de óleos vegetais utilizando solventes	38
3.7	Solventes alternativos ao hexano na extração de óleos vegetais	42
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1	Materiais	51
4.1.1	Reagentes	51
4.1.2	Equipamentos.....	52
4.1.3	Diversos	53
4.2	Métodos	54
4.2.1	Caracterização da matéria-prima torta de amêndoas de baru	57
4.2.2	Caracterização da matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru.....	58
4.2.3	Experimentos de extração de óleo de amêndoas de baru utilizando solventes alcoólicos, em batelada em um estágio.....	60
4.2.4	Análises da fase extrato proveniente dos experimentos de extração com solvente alcoólico	63
4.2.4.1	Determinação do teor de água	63
4.2.4.2	Determinação do teor de solvente (etanol + água ou isopropanol + água)	63
4.2.4.3	Determinação do conteúdo de proteínas no extrato.....	64
4.2.4.4	Determinação do teor de óleo no extrato	64
4.2.4.5	Determinação da composição em ácidos graxos	64
4.2.4.6	Cálculo do índice de iodo via cromatografia gasosa	64

4.2.5	Análises da fase sólida, fase refinado, resultante dos experimentos de extração com solvente alcoólico.....	64
4.2.5.1	Determinação do conteúdo de proteínas.....	64
4.2.5.2	Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio na fração proteica	65
4.2.5.3	Determinação do teor de óleo residual	65
4.2.6.	Rendimento de extração de óleo.....	66
4.2.7.	Experimentos de extração sólido-líquido sequenciais, em configuração correntes cruzadas, utilizando-se solventes alcoólicos	66
4.2.7.1.	Capacidades de absorção de água e óleo	67
4.2.7.2.	Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma	68
4.2.7.3.	Capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão	68
4.2.7.4.	Determinação do diâmetro médio das gotículas de óleo na emulsão	69
4.2.7.5.	Microestrutura.....	70
4.2.7.6.	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	70
4.2.8.	Cálculo dos índices de polaridade dos solventes alcoólicos	71
4.2.9.	Cálculo das constantes dielétricas dos solventes alcoólicos	71
4.2.10.	Balanços de massa para os experimentos de extração sólido-líquido.....	72
4.2.11.	Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos, a diferentes temperaturas.....	73
4.2.12.	Balanços de massa referentes aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido.....	74
4.2.13.	Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido	75
4.2.14.	Análise estatística.....	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	Caracterização da matéria-prima torta de amêndoas de baru	77
5.2.	Caracterização da matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru	85
5.3.	Cálculo dos índices de polaridade e das constantes dielétricas dos solventes alcoólicos.....	90
5.4.	Estudo do processo de extração de óleo de torta de amêndoas de baru utilizando solventes alcoólicos em um único estágio..	94
5.4.1.	Análises da composição das fases extrato e refinado provenientes dos experimentos de extração com solvente alcoólico	95
5.5.	Estudo do processo de extração alcoólica sequencial em configuração correntes cruzadas.....	110
5.6.	Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos.....	142
6.	CONCLUSÕES	154
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	156
8.	MEMORIAL DA PÓS-GRADUAÇÃO	157

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
APÊNDICE A	175
APÊNDICE B.....	184
APÊNDICE C	189
APÊNDICE D	191
APÊNDICE E.....	211

1 INTRODUÇÃO

O barueiro (*Dipteryx alata* Vog.) é uma planta nativa do cerrado brasileiro muito requisitada na região, tanto pela população local quanto pelos animais. Neste contexto, destaca-se seu aproveitamento pelas indústrias moveleiras, carvoeiras (MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE, 2018) e alimentícias, além do interesse no âmbito da agricultura, tanto para consumo humano e animal quanto pelo sombreamento proporcionado pelo barueiro para o gado da região (MARTINS, 2010).

Devido à expressiva quantidade de óleo e de proteína na sua semente (amêndoa), cerca de 43 % e 24 % (em massa, base seca), respectivamente (CRUZ, 2010), extrai-se o óleo por prensagem mecânica das amêndoas. Como somente cerca de 80 % do conteúdo do óleo é extraído pelo método mecânico de prensagem, deste processo resulta o material sólido denominado de torta ou bolacha de amêndoas de baru, material residual parcialmente desengordurado, ricamente proteico. Esta torta é triturada e comercializada na região do cerrado como farinha de baru, muito utilizada em diversos pratos da culinária local.

Entretanto, no intuito de agregar valor à cadeia de processamento do fruto e melhorar a qualidade da torta desengordurada, a técnica de extração por solvente pode ser empregada para maximizar a extração do óleo residual da torta, reduzindo este a níveis menores que 1 % (WAKELYN e WAN, 2005) e resultando em uma torta de teor proteico ainda mais elevado.

Industrialmente, os processos de extração de óleos vegetais empregam o solvente hexano, devido as suas características particulares de extração motivadas pela alta eficiência extratificante, baixa corrosão e alta estabilidade. Porém, o hexano puro é comprovadamente nocivo à saúde humana (DUNNICK *et al.*, 1989; GALVIN, 1997) podendo causar danos neurológicos decorrentes de exposições crônicas.

Desta maneira, a proposta de substituição do solvente hexano por outros solventes alternativos, tais como os solventes alcoólicos, torna-se atrativa sob o ponto de vista toxicológico, ambiental e industrial (JOHNSON e LUSAS, 1983; ZHANG *et al.*, 2002; GANDHI *et al.*, 2003; SETH *et al.*, 2010; RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2014; SAWADA *et al.*, 2014; NAVARRO *et al.*, 2016; SCHARLACK *et al.*, 2017; CAPELLINI *et al.*, 2017; NAVARRO e RODRIGUES, 2018) com o intuito de proporcionar maior segurança de processo e obter um alimento adequado para o consumo humano e animal, uma vez que o hexano apresenta como desvantagens inflamabilidade e toxicidade.

Sob este aspecto, os álcoois de cadeia curta ainda apresentam a vantagem de o processo de extração poder ser combinado com a diminuição de gastos energéticos na etapa de recuperação do solvente presente na fase extrato, através do simples abaixamento da temperatura de processo (LUSAS, 1997; GANDHI *et al.*, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2012b).

Ademais, os solventes substituintes propostos demonstraram uma maior capacidade de extração de óleo de melhor qualidade devido à extração associada de compostos minoritários com características antioxidantes e nutracêuticas (HRON *et al.*, 1994; FONSECA e REGITANO – D'ARCE, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 2012a; SCHARLACK *et al.*, 2017; CAPELLINI *et al.*, 2017). Em adição, estudos mostram que o etanol proporciona uma maior inativação de inibidores de tripsina (SETH *et al.*, 2010) e extração de aflatoxinas em algodão e amendoim, respectivamente (HRON *et al.*, 1994; FONSECA e REGITANO-D'ARCE, 1993). Ainda de acordo com Regitano-d'Arce (1985), o etanol absoluto apresentou rendimento de extração de óleo de sementes de girassol similar ao hexano.

De acordo com Zhang *et al.* (2002), o isopropanol é o solvente alternativo mais favorável, destacando-se em relação ao etanol, para a substituição do solvente hexano na extração de óleos vegetais (BAKER e SULLIVAN, 1983). Comparado ao hexano e outros solventes como o etanol, o isopropanol é menos inflamável, mais seguro e menos tóxico (ZHANG *et al.*, 2002; GANDHI *et al.*, 2003; SETH *et al.*, 2010), embora represente um aumento de 30-40 % de energia necessária para separação do solvente, quando comparado com a extração utilizando hexano (LUSAS, 1997).

Com base nas considerações enumeradas, esta tese de doutorado teve como objetivo realizar um estudo experimental para avaliar a viabilidade de utilização de etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico, como solventes substituintes ao hexano. A viabilidade do processo foi avaliada pela qualidade do óleo extraído e da proteína presente na torta desengordurada, bem como pelo rendimento de extração. Ademais, concomitantemente à proposta de utilização de solvente mais seguro sob o ponto de vista ambiental, industrial e nutricional, objetivou-se agregar valor à cadeia de processamento das amêndoas de baru através da obtenção de uma farinha de amêndoas de baru desengordurada de maior teor proteico e do aumento do rendimento de extração de óleo.

2 OBJETIVOS

Com base nas considerações enumeradas, a presente de tese de doutorado teve como objetivo geral o estudo do processo de extração de óleo residual da torta de amêndoas de baru através da técnica de extração com solventes, utilizando-se álcoois de cadeia curta em substituição ao hexano.

Desta maneira, a viabilidade de substituição do solvente foi avaliada em termos da influência das variáveis de processo de extração, tipo de solvente, grau de hidratação do solvente, temperatura de processo e número de estágios teóricos na extração sequencial, sobre o rendimento de extração de óleo, qualidade do óleo extraído em termos de composição em ácidos graxos e teor de compostos minoritários, notadamente isômeros de tocoferóis, além de alterações proteicas no material sólido desengordurado.

Em adição, o estudo do equilíbrio de fases objetivou a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo e solventes alcoólicos, a diferentes temperaturas, bem como a descrição destes por modelo molecular, NRTL (*non-random two liquid*), com vistas a recuperação parcial do solvente em etapa subsequente à extração sólido-líquido.

Para atingir o objetivo geral foram realizadas as seguintes atividades:

- Caracterização das matérias-primas, torta de amêndoas de baru e óleo bruto de amêndoas de baru, ambos obtidos da prensagem mecânica industrial das amêndoas;
- Estudo do processo de extração de óleo de torta de amêndoas de baru por extração com solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, nas temperaturas de processo de 60, 70, 80 e 90 °C, em um único estágio;
- Avaliação do impacto das variáveis de processo de extração de óleo sobre a qualidade da fração proteica dos materiais sólidos desengordurados e do óleo extraído, nas temperaturas de processo de 60 e 90 °C, com etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, para extrações sólido-líquido sequenciais (dois e três estágios);
- Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido e ajuste dos parâmetros de interação binários do modelo *non-random two-liquid* (NRTL) para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, na proporção óleo:solvente de 1:1, nas temperaturas de 15, 23, 25, 27, 35, 45, 50, 55 e 60 °C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerrado Brasileiro

O cerrado brasileiro, ou savana tropical, constitui o segundo maior bioma da América do Sul (Figura 3.1.a), com uma área de mais de 2 milhões de km², aproximadamente 24 % do território nacional (INSTITUTO BRASILEIRO de GEOGRAFIA e ESTATÍSTICA, 2004). Esta área abrange os estados das Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Nordeste, além de fazer divisa com Amapá, Roraima e Amazonas. Além disto, as nascentes das bacias hidrográficas Amazônica/Tocantins, São Francisco e Prata, as três maiores da região sul-americana (Figura 3.1.b), estão presentes na região e proporcionam um elevado potencial aquífero, favorecendo a biodiversidade.

Figura 3.1. Cerrado brasileiro. a) Visão geral da região no país; b) Visão do cerrado.

Fonte: a) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em < <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/21052004biomashtml.shtm> > Acessado em 10.mai.2018;
b) Ministério do Meio Ambiente. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado> > Acessado em 10.mai.2018.

O cerrado brasileiro é responsável por cerca de 5 % da biodiversidade mundial abrangendo mais de 11.000 espécies de plantas nativas (MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE, 2018). A alta diversidade de ambientes se reflete em uma elevada riqueza de fauna e flora, com plantas herbáceas, arbustivas, arbóreas e cipós formando um mosaico de vários tipos de vegetação, desde campestres, savânicas e florestais (MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE, 2018).

Entretanto, o cerrado brasileiro é uma das regiões mais ameaçadas do país, contendo inúmeras espécies de plantas e animais sob risco de extinção, devido às alterações sofridas com a ocupação humana, a abertura de novas áreas para produção agrícola de grãos e de carne para exportação, além da exploração ilegal de madeira (MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE, 2018).

Do ponto de vista social, o cerrado tem grande importância para as populações de etnias indígenas, quilombolas, geraizeiras, ribeirinhas, babaqueiras, vazanteiras devido a fatores de subsistência local. Desta maneira, a preservação deste bioma é imprescindível para a valorização de mais de 220 espécies com potencial medicinal e cerca de outras 400 com potencial de uso para recuperação de solos degradados. Além disso, segundo o Ministério do Meio Ambiente (2018), a população local da região do cerrado consome, e vende em centros urbanos, frutos comestíveis de várias espécies características deste bioma, tais como pequi, buriti, mangaba, cagaita, bacupari, cajuzinho do cerrado, araticum e as amêndoas de baru, entre outros.

Estes frutos apresentam destaque pelo alto valor nutricional e aspectos sensoriais característicos, no entanto, há poucas informações sobre seu potencial tecnológico (CRUZ, 2010). O objeto de estudo desta tese de doutorado é o baru e particularidades a respeito deste fruto nativo são apresentadas nos itens a seguir.

3.2 Baru

3.2.1 Características e Ocorrência

O baru, nativo da região do Planalto Central (TAKEMOTO *et al.*, 2001), ocorre em solos mais férteis e bem drenados, tanto no cerrado brasileiro como no Paraguai e Bolívia (AGUIAR e AQUINO, 2006; ALMEIDA, 1998; BOTEZELLI *et al.*, 2000; BOZZA, 2004; BRITO, 2004; MARTINS, 2010).

O baru, de nome científico *Dipteryx alata* Vog., é uma espécie da família *Leguminosae* subfamília *Fabaceae*. Possui diferentes nomes populares, tais como: castanha-de-burro, castanha-de-ferro, cumaru, cumaru-da-folha-grande, cumaru-verdadeiro, cumaru-roxo, cumbaru, meriparajé, cumbaru, barujo, coco-feijão, emburena brava, pau cumaru, cumarurana ou fruta-de-macaco (ROCHA e SANTIAGO, 2009).

O barueiro ou baruzeiro, de porte arbóreo e crescimento rápido, pode atingir cerca de 25 metros em solos férteis (MARTINS, 2010), com caule ereto e ramos lisos (Figura 3.2).

O período de florescimento é de outubro a dezembro e a época de coleta de frutos ocorre de setembro a outubro (CÔRREA *et al.*, 2008), sendo que cada planta fornece em média de 1000 a 3000 frutos. Devido a facilidade de germinação e produção de mudas, Cruz (2010) sugere que o barueiro apresenta grande potencial de cultivo, com primeira frutificação a partir de 6 anos (MARTINS, 2010).

Figura 3.2. Barueiro.

Fonte: GEOVIEW. Disponível em:

<http://br.geoview.info/campo_alegre_de_goiasso_brasil_2011_pe_de_baru_prox_a_sesmaria,52564169p>Acessado em 10.mai.2018

Segundo Martins (2010), a árvore apresenta vida útil de cerca de 60 anos, com tronco de aproximadamente 70 cm de diâmetro, sendo a madeira resistente a cupins e fungos, com potencial emprego nas indústrias de carvão, de móveis, de construção civil e naval.

Outro ponto que deve ser destacado é que o barueiro ocorre de forma abrangente na região do cerrado e, na maioria das vezes, esta árvore é preservada, mesmo na abertura de pastos. Isto se dá devido sua copa larga e densa, que proporciona sombra ao gado e, ainda, pela sua capacidade de fixação de nitrogênio e potássio no solo (CÔRREA *et al.*, 2008; MARTINS, 2010).

3.2.2 Fruto

Durante a estação seca no cerrado, o baru é uma das poucas espécies que apresentam polpa carnosa, sendo de suma importância para a alimentação da fauna local. Os rebanhos bovinos criados extensivamente se alimentam, no período de estiagem, dos fartos frutos que quando maduros caem com facilidade do barueiro, funcionando como excelente complemento alimentar (MARTINS, 2010).

O período da primeira frutificação do barueiro é variável em função das condições climáticas, desta forma, a intensidade anual de produção de frutos pode sofrer variações bruscas. Durante a fase adulta, o barueiro produz safras bianuais, com cerca de 150 kg de frutos. O fruto apresenta-se maduro quando o barueiro se encontra praticamente sem folhas (MARTINS, 2010), com peso médio por fruto variando de 26 a 40 g (CÔRREA *et al.*, 2000).

De uma maneira geral, o fruto é uma vagem drupácea elíptica, formado por uma casca fina e escura de coloração marrom (Figura 3.3.a). De acordo com Ferreira *et al.* (1998), morfologicamente, o fruto é uma drupa elipsóide, monoespérmico, ovóide ou deprimido, com alguns frutos de formato indefinido, fibroso e opaco, coloração variando de bege escuro a marrom avermelhado, superfície irregular apresentando algumas depressões, textura lisa e bordo inteiro, como linha de sutura e pedúnculo de consistência lenhosa (Figura 3.3.b1).

O fruto apresenta ao redor de 6 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro (CÔRREA *et al.*, 2000), sendo que o sabor e a textura da amêndoa variam de acordo com o estágio de maturação (CRUZ, 2010).

A polpa (mesocarpo) (Figura 3.3.b2), de sabor adocicado e adstringente, contém o caroço (endocarpo) (Figura 3.3.b4), de aspecto lenhoso, abriga uma única semente (amêndoa) (Figura 3.3.a e 3.3.b3), dura e comestível, grande, elipsóide, lisa, hilo branco.

Figura 3.3. a) Baru; b1) frutos inteiros; b2) polpa e casca; b3) semente ou amêndoa; b4) caroço (endocarpo).

Fonte: a) Sementes do Xingu. Disponível em: < <http://sementesdoxingu.org.br/site/sementes/baru/> > Acessado em 10.mai.2018;

b) TOGASHI, M. *Composição e caracterização química e nutricional do fruto de baru (Dipteryx alata Vog.)*. 1993. 130p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1993.

Kalume *et al.* (1995) sugerem que o consumo do fruto *in natura* não é recomendável; sendo necessário um pré-tratamento térmico para a inativação de fatores antinutricionais que dificultam a absorção de proteínas. Desta forma, a polpa tem sido consumida como doces, geleias, licores ou aguardentes artesanais, além de comporem formulações de pães, biscoitos, barras de cereais e ainda, em patês e molhos. Se o fruto for colhido antes da época, possui sabor caracteristicamente adstringente devido ao alto teor de taninos (MARTINS, 2010).

3.2.3 Amêndoa do baru

A amêndoa do baru apresenta peso médio de 15 g, o que correspondente a cerca de 5 % do peso do fruto. Apresenta formato ovalado, textura lisa, brilhante e coloração que varia do castanho ao amarelo, conforme se pode observar nas Figuras 3.3.b.3 e 3.4 (CRUZ, 2010; MARTINS, 2010).

Pode ser consumida como aperitivo, submetida a processo de torrefação prévio (JUNQUEIRA e FAVARO, 2004; MARTINS, 2010), ou em formulações em substituição às nozes e outras castanhas, moída como paçoca ou, ainda, como farinha incorporada em bolos, massas e molhos, além de outras inovações gastronômicas (MARTINS, 2010); apresenta sabor agradável e menos acentuado que o do amendoim (CRUZ, 2010; MARTINS, 2010).

Figura 3.4. Amêndoas de Baru.

Fonte: Própria autoria.

3.2.4 Propriedades nutricionais das amêndoas do baru

A Tabela 3.1 apresenta as informações nutricionais das amêndoas de baru, com relação à composição química, em base seca em 100 g, com valor de carboidratos calculados por diferença (CRUZ, 2010).

Tabela 3.1. Composição química das amêndoas de baru (g/ 100g, em base seca).

Componente	Média $\pm$ desvio
Proteínas (% N x 6,25)	24,4 $\pm$ 0,4
Lipídeos	43,3 $\pm$ 0,2
Cinzas	3,0 $\pm$ 0,3
Carboidratos Totais	29,3 $\pm$ 0,6

Fonte: CRUZ, K.S. *Isolamento, fracionamento e caracterização parcial das proteínas de amêndoas de baru (Dipteryx alata Vogel)*. 2010. 103p. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp, 2010.

De fato, as amêndoas do baru apresentam elevado teor de proteínas (entre 23 e 30 %) e de lipídeos (cerca de 40 %), teores similares aos presentes nas nozes (FREITAS e NAVES, 2010; VENKATACHALAM e SATHE, 2006). As amêndoas de baru também se destacam como fonte de macronutrientes, principalmente cálcio, e fósforo, e micronutrientes como ferro, zinco (LIMA *et al.*, 2010) e manganês, conforme apresentado na Tabela 3.2 (TAKEMOTO *et al.*, 2001).

Tabela 3.2. Teores de micro e macronutrientes (mg/100 g) presentes nas amêndoas de baru.

Elementos		Média ± desvio
Macronutrientes	Cálcio	140 ± 4
	Fósforo	358 ± 6
	Magnésio	178 ± 3
	Potássio	827 ± 46
Micronutrientes	Cobre	1,45 ± 0,06
	Ferro	4,24 ± 0,08
	Manganês	4,9 ± 0,3
	Zinco	4,1 ± 0,1

Fonte: TAKEMOTO, E.; OKADA, I.A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativa do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.60, n.2, p.113-117, 2001.

3.2.5 Aproveitamento tecnológico

Diversos levantamentos realizados acerca do potencial uso dos recursos frutíferos nativos do cerrado, tais como o baru, como alimento humano, demonstraram que algumas espécies possuem promissora capacidade de aproveitamento tecnológico (SANTOS *et al.*, 2012; GUIMARÃES *et al.*, 2008; CÔRREA *et al.*, 2008; ROCHA e SANTIAGO, 2009; LIMA *et al.*, 2010).

Como supramencionado, o fruto do barueiro, tanto a polpa (mesocarpo) quanto a amêndoa, tem sido amplamente empregado na alimentação humana, sendo o sabor da amêndoa semelhante ao do amendoim e a aparência da polpa, quando incluída em bolos, semelhante ao chocolate (SANO *et al.*, 2004). Desta forma, considerando o seu uso potencial e o seu valor nutricional, agregar conhecimento tecnológico de forma a maximizar o aproveitamento integral do fruto do barueiro de maneira sustentável representa a preservação da espécie (MINISTÉRIO do MEIO AMBIENTE, 2018).

De acordo com Ordonez *et al.* (2005), a expressão “propriedade funcional” significa toda e qualquer propriedade não nutricional que influencia a aceitabilidade do produto final que contém o determinado componente em sua formulação. De fato, a “propriedade funcional” também influencia o comportamento do sistema alimentício durante as diversas etapas de processamento e na fase de estocagem.

Desta maneira, as proteínas de origem vegetal quando utilizadas como substitutas das proteínas convencionais devem, na medida do possível, manter ou melhorar a qualidade e

aumentar a aceitação dos produtos finais preparados com estas em suas formulações (EL NASRI e EL TINAY, 2007).

Rocha e Santiago (2009) avaliaram as alterações nutricionais e sensoriais em pães de forma nos quais parte do farelo de trigo foi substituído por diferentes proporções de polpa e casca de baru. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram boa aceitabilidade para as quatro formulações nos quesitos aparência, textura e sabor, e ainda, um acréscimo de 58 % no teor de fibras totais, denotando uma aplicação tecnológica com melhorias nas características nutricionais e sensoriais.

Nesta perspectiva, Alves *et al.* (2010) formularam e avaliaram a composição e características sensoriais de biscoitos com substituição parcial de farinha de trigo por polpa de baru. As notas quanto a sabor e aparência no teste de aceitabilidade foram satisfatórias, além disso observou-se melhorias significativas em termos nutricionais.

Outros estudos mostram a viabilidade de formulação de barras de cereais (LIMA *et al.*, 2010) e paçocas (SANTOS *et al.*, 2012) com incorporação de amêndoas de baru em lugar de castanhas e polpa de baru em substituição a farelo de aveia, e em substituição ao amendoim, respectivamente. De maneira geral, os produtos foram bem aceitos pelos provadores.

Soares Júnior *et al.* (2007) formularam biscoitos tipo *cookie* com diferentes teores de farinha de amêndoas de baru (amêndoas torradas e trituradas), substituição de 2, 4, 6 e 8 % da mistura fécula de mandioca:farinha de trigo (80:160), em massa. Foram avaliados os atributos aparência, textura e sabor em comparação ao produto sem substituição. Na avaliação sensorial não foram observadas diferenças significativas entre as diferentes formulações, portanto os autores sugerem a formulação de substituição com 8 % de amêndoas de baru pela melhoria do valor nutritivo dos biscoitos.

Cookies enriquecidos com aveia e amêndoas de baru em pequenos pedaços foram desenvolvidos por Louredo *et al.* (2014) e avaliados sensorialmente nos quesitos sabor e textura, sendo aprovado por 85 % dos consumidores.

De maneira semelhante, Pineli *et al.* (2015) desenvolveram *cookies* com substituição de 25, 50, 75 e 100 % da farinha de trigo por farinha de amêndoas de baru parcialmente desengordurada (sólido obtido após prensagem mecânica das amêndoas de baru). Os autores relatam a formulação de substituição de 25 % como a de melhor aceitação.

Caetano *et al.* (2017) formularam biscoitos tipo *cookie* com substituição de 30 % da farinha de trigo por farinha de amêndoas de baru parcialmente desengordurada e substituição total do óleo de soja por óleo de amêndoas de baru. Os autores avaliaram a qualidade nutricional dos biscoitos, resultando no enriquecimento de micronutrientes (fósforo e ferro) e

compostos fenólicos, aumento no teor de ácidos graxos insaturados na parte lipídica, nos teores de proteínas e de fibras.

Estudo semelhante foi realizado por Ortolan *et al.* (2016), na elaboração de *cupcakes* adicionados de amêndoas de baru. Foram avaliadas aceitabilidade quanto à aparência, aroma, sabor, textura e cor. Os maiores índices de aceitação foram obtidos para formulações com até 12 % de adição de amêndoas de baru, ou seja, substituição de 50 % de farinha de trigo refinada.

Amêndoas de baru torradas e parcialmente trituradas foram acrescentadas à massa base de sorvete de leite com essência de doce de leite, numa proporção de 26 g amêndoas de baru / L de sorvete (PINHO *et al.*, 2015), sendo obtido 92,5 % de intenção de compra por consumidores de ampla faixa etária.

Bebida fermentada à base de extrato hidrossolúvel de amêndoas de baru, sabor ameixa, foi proposta por Fioravante *et al.* (2017) apresentando alta aceitação. Além disso, em termos nutricionais, a bebida formulada é fonte de micro e macronutrientes como manganês, magnésio e fósforo.

3.3 Óleo de amêndoas de baru

O óleo de amêndoas de baru pode ser obtido da prensagem a frio de amêndoas torradas e trituradas ou, ainda, pode ser extraído das amêndoas trituradas sem estas serem submetidas à etapa de torrefação, também por prensagem a frio, originando em ambos os casos, a torta de amêndoas parcialmente desengordurada, material muito útil na fabricação de farinha (CRUZ, 2010).

Quimicamente, os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por uma classe de compostos denominada de triacilgliceróis, formados pela esterificação de molécula de glicerol com três ácidos graxos, podendo estes serem os mesmos ácidos graxos ou não. Alguns ácidos graxos poliinsaturados não podem ser sintetizados pelas células dos mamíferos, sendo denominados “ácidos graxos essenciais”. Portanto, estes componentes devem estar obrigatoriamente presentes na dieta, no intuito de suprimir esta incapacidade de sintetização, uma vez que são necessários para o bom funcionamento do corpo humano.

Por outro lado, a capacidade do organismo de armazenar gordura parece ser praticamente ilimitada, pois as células dos mamíferos são capazes de sintetizar "de novo" ácidos graxos saturados e insaturados da série *n*-9. Contudo há falta de enzimas para inserir dupla ligação nas posições *n*-6 e *n*-3, que associada a uma ingestão excessiva e errônea de lipídeos, tem sido relacionada às doenças coronarianas (DUTRA-DE-OLIVEIRA e MARCHINI, 1998).

A Organização Mundial de Saúde (2003) recomenda uma relação ácido linoléico: ácido linolênico ($w-6/w-3$) na dieta de 5:1 a 10:1, visto que a ingestão de dietas ricas em $w-6$ contribui para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (FREITAS e NAVES, 2010). Neste contexto, a razão ácido linoleico:ácido linolênico do óleo de amêndoas de baru possui um valor de 13:1, próximo ao recomendado pela Organização Mundial de Saúde.

O óleo extraído do baru apresenta de 75-80 % de ácidos graxos insaturados que contribuem para a redução do colesterol sérico (Tabela 3.3) (VERA *et al.*, 2009; TAKEMOTO *et al.*, 2001; FREITAS e NAVES, 2010; LEMOS *et al.*, 2011). Este óleo também é usado como aromatizante e anti-reumático na medicina popular (CÔRREA *et al.*, 2008).

De acordo com Takemoto *et al.* (2001), a significativa quantidade de lipídeos verificada na semente de baru, ao lado da composição em ácidos graxos de seu óleo (Tabela 3.3), sugere a sua possível utilização na alimentação humana, tal como o óleo de amendoim, pouco produzido e consumido atualmente em nosso país, visto a possibilidade da contaminação por aflatoxinas.

Tabela 3.3. Composição em ácidos graxos do óleo de amêndoas de baru (g/ 100 g de lipídeos).

Ácido graxo	Quantidade
Palmítico (C16:0)	7,39 – 7,60
Estearico (C18:0)	4,62 – 5,40
Araquídico (C20:0)	1,07 – 1,10
Behênico (C22:0)	2,60 – 2,64
Lignocérico (C24:0)	2,10 – 3,02
Oléico (C18:1)	48,37 – 50,40
Gadoleico (C20:1)	2,70
Linoléico (C18:2)	28,00 – 30,13
Linolênico (C18:3)	2,22

Fonte: Adaptado de 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(2), p.269-279, 2010. e TAKEMOTO, E.; OKADA, I.A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) native do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v.60, n.2, p.113-117, 2001.

Em um estudo comparativo da proporção $w-6/w-3$ em diferentes frutos secos (amêndoa, amendoim, avelã, amêndoa de baru, castanha, castanha de caju, castanha do Brasil, macadâmia, nozes, nozes pecã e pistache) realizado por Freitas e Naves (2010), os autores

destacaram como as melhores proporções $w-6/w-3$ as referentes à macadâmia, as nozes, a castanha, seguido da amêndoa de baru.

Dentre todos os frutos secos estudados pelos autores, pode-se observar que os outros frutos apresentam proporções $w-6/w-3$ muito superiores aos valores referentes aos quatro frutos destacados como de boa proporção (Tabela 3.4) e, portanto, ideais para o consumo como o recomendado pela Organização Mundial da Saúde, destacando-se o consumo de amêndoas de baru.

Tabela 3.4. Razão entre os ácidos graxos linoleico ($w-6$) e linolênico ($w-3$) em nozes verdadeiras e sementes comestíveis.

Nozes e sementes comestíveis	Razão $w-6 / w-3$
Amêndoa	238,50
Amendoim	129,38
Avelã	74,50
Amêndoa de baru	13,57
Castanha	6,97
Castanha de caju	67,29
Castanha do Brasil	232,21
Macadâmia	0,70
Noz	4,80
Pecã	38,95
Pistache	47,41

Fonte: Adaptado de 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(2), p.269-279, 2010.

3.4 Perfil proteico das amêndoas de baru

Guimarães *et al.* (2008) sugerem que uma agregação de valor à cadeia de exploração do baru pode ser alcançada com a possibilidade de geração de produtos ricos em proteínas, pois estes podem ser empregados em diferentes produtos alimentícios industrializados.

Neste contexto, um concentrado proteico é definido como um produto preparado a partir de grãos de alta qualidade, sem sujidades e sem cascas dos quais são removidos o óleo e os componentes não proteicos solúveis em água, obtendo-se um material de elevado teor proteico, contendo entre 65 a 90 % de proteínas na matéria seca (CODEX ALIMENTARIUS, 2003). Desta maneira, a obtenção de concentrados proteicos baseia-se na solubilização de boa

quantidade do material proteico e eliminação parcial de hidratos de carbono, cinzas e outros compostos solúveis em água (GUIMARÃES *et al.*, 2008).

As amêndoas de baru apresentam teores médios de proteínas entre 23 e 30 % (LIMA *et al.*, 2010), teor semelhante ao do amendoim, inferior ao da castanha de caju, da amêndoa de pequi e da amêndoa-doce, e superior ao da avelã (VERA *et al.*, 2009), podendo se tornar matérias-primas para a produção de concentrados proteicos.

De acordo com Liadakis *et al.* (2000), a utilização de fontes alternativas, de custo reduzido, que permitam a substituição ou produção de alimentos conhecidamente ricos em proteínas está relacionada ao conhecimento das propriedades destas e do seu comportamento no alimento. De fato, a solubilização das proteínas é a propriedade funcional resultante da interação proteína-água, sendo a primeira propriedade investigada como indicativo de possibilidade de uso em um determinado alimento.

A solubilidade das proteínas é relativamente alta em água e reduzida em solventes orgânicos. De acordo com a solubilidade em diversos solventes, as proteínas podem ser classificadas em albuminas (solúveis em água, coaguláveis pelo calor), globulinas (insolúveis ou muito pouco solúveis em água, com solubilidade aumentada pela adição de sais neutros), prolaminas (insolúveis em água e em soluções salinas, solúveis em soluções alcoólicas), glutelinas (insolúveis em água, soluções salinas e alcoólicas, solúveis em soluções ácidas e alcalinas diluídas) e escleroproteínas (insolúveis nos solventes mencionados anteriormente) (SGARBIERI, 1996; AIDER *et al.*, 2011).

As albuminas são altamente coaguláveis e são compostas por um conjunto adequado de aminoácidos essenciais, porém estão presentes em menor quantidade nas leguminosas. Entretanto, por constituírem um conjunto de proteínas mais diversificada englobam as enzimas e outras proteínas metabólicas inibidoras de tripsina (LOURENÇO, 2000). Neste contexto, vale mencionar que a amêndoa de baru também contém um inibidor de tripsina, o qual pode ser inativado por tratamento térmico.

As globulinas, por sua vez, representam a reserva proteica das leguminosas, responsáveis por características físicas e nutricionais destas espécies (DERBYSHIRE *et al.*, 1976), com poucos aminoácidos sulfurados e triptofano, porém com altas concentrações de lisina (LOURENÇO, 2000).

Dentre o perfil protéico da amêndoa de baru desengordurada, a fração predominante é a globulina (52,88 - 61,70 %), seguido de albumina (14,00 – 14,09 %), gluteína (3,30 – 9,63 %) e prolamina (0,50 – 0,54 %) (CRUZ *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2012).

Em adição, a composição em aminoácidos fornece informações sobre a qualidade da fração proteica, levando-se em conta a oferta de aminoácidos não sintetizados pelo homem, denominados de aminoácidos essenciais e nitrogênio não essencial (BLANCO e BRESSANI, 1991). De uma maneira geral, as proteínas de origem animal possuem alto valor biológico quando comparadas as de origem vegetal, entretanto a mistura arroz e feijão fornece adequado teor nitrogenado, suprimindo a necessidade diária de teor de aminoácidos essenciais com uma digestibilidade de 80 % (PIRES *et al.*, 2006).

De acordo com o perfil de aminoácidos presentes nas amêndoas de baru (Tabela 3.5) pode-se observar que todos os aminoácidos essenciais estão disponíveis neste material.

Ainda neste contexto, um estudo comparativo do perfil de aminoácidos de sementes comestíveis e frutos secos indicam lisina como sendo o aminoácido limitante para castanha do Brasil, castanha de caju, amêndoas, macadâmia, amendoim, noz pecã e pistache (VENKATACHALAM e SATHE, 2006; SOUSA e MENEZES, 2004; BORGES *et al.*, 2008). Neste mesmo estudo, dentre os aminoácidos essenciais, as amêndoas de baru destacam-se pela maior quantidade de triptofano quando comparado com todas as sementes comestíveis e frutos secos avaliados.

Tabela 3.5. Composição em aminoácidos de amêndoas de baru (mg de aminoácido / g de proteína).

Aminoácido		mg aminoácido / g proteínas ^a	Quantidade requerida ^b
Essencial			
Histidina	His	21,9 – 26,4	16,0
Isoleucina	Ile	24,6 – 37,5	31,0
Leucina	Leu	74,4 – 79,2	61,0
Lisina	Lys	48,4 – 66,4	48,0
Metionina + Cistina	Met + Cys	21,1 – 29,8	24,0
Fenilalanina + tirosina	Phe + Tyr	76,1 – 88,5	41,0
Treonina	Thr	41,0 – 55,3	25,0
Triptofano	Trp	11,2 – 20,2	6,6
Valina	Val	30,9 – 55,6	40,0
Não essencial			
Asparagina	Asp	91,4 – 107,5	-
Glutamina	Glu	176,9 -223,5	-
Alanina	Ala	42,6 – 50,2	-
Arginina	Arg	85,6 – 151,4	-
Glicina	Gly	41,7 – 52,2	-
Prolina	Pro	3,8 – 58,9	-
Serina	Ser	44,1 – 58,4	-

Fonte: ^a Adaptado de FERNANDES, D.C.; FREITAS, J.B.; CZEDER, L.P.; NAVES, M.M.V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata Vogel*) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.90, n.10, p.1650-1655, 2010; CZEDER, L.P.; FERNANDES, D.C.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Baru almonds from diferente regions of the Brazilian Savanna: implications on physical and nutritional characteristics. **Agricultural Sciences**. v.3, p.745-754, 2012 e SOUSA, A.G.O.; FERNANDES, D.C.; ALVES, A.M.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**. v.44, p.2319-2325, 2011.

^bORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Dietary Reference Intakes (DRIs): Estimated Average Requirements**. Genebra: OMS, 2007.

3.5 Processo de extração de óleo de amêndoas de baru

De acordo com informações fornecidas pela empresa Flora do Cerrado Ltda (Pirenópolis/GO, Brasil), a etapa de extração de óleo vegetal a partir das amêndoas de baru, sem torrefação, é feita por prensagem mecânica a frio, com controle de temperatura, não excedendo 60 °C. O produto líquido de interesse obtido é o óleo bruto de amêndoas de baru, o qual não é submetido a etapas posteriores de refino, sendo somente filtrado antes do envase.

De uma maneira geral, a produção de óleo de amêndoas de baru pode ser representada por meio de um diagrama de blocos que representa o conjunto de operações unitárias envolvidas no processo (Figura 3.5).

Figura 3.5. Fluxograma do processo de obtenção do óleo bruto de amêndoas de baru pela empresa Flora do Cerrado Ltda.

Fonte: Própria autoria.

As amêndoas de baru são selecionadas manualmente, sendo que as melhores são destinadas para a comercialização de amêndoas inteiras, torradas e salgadas. As quebradas, as imperfeitas ou as que não tenham qualidade para comercialização como amêndoa integral são destinadas para a obtenção do óleo por prensagem mecânica.

A prensa utilizada pela empresa Flora do Cerrado Ltda para a obtenção do óleo não possui monitoramento de pressão acoplado ao seu sistema de controle. Entretanto, visa obter um óleo de boa qualidade e isento de impurezas, uma vez que controla a temperatura do

processo. Este tipo de processo possui uma eficiência de cerca de 80 % de extração do teor de óleo disponível.

3.6 Processo de extração de óleos vegetais utilizando solventes

A extração sólido-líquido é uma operação unitária básica que objetiva separar um ou mais compostos presentes em uma fase sólida ou matriz sólida por meio de uma fase líquida ou solvente. O propósito da operação pode ser diverso, podendo abranger casos em que se objetiva retirar um determinado composto da matriz sólida, por ser indesejável ou mesmo por ser um composto de valor agregado quando separado de sua matriz (AGUILERA, 2003).

A extração pode ocorrer em um ou mais estágios, sendo que um estágio refere-se a uma etapa em que as fases, sólida (F) e fluida (S) entram em contato para que a transferência de massa ocorra. Após este contato, duas fases ou correntes são formadas, uma fase denominada extrato (E), rica em solvente e contendo parte dos compostos extraídos da matriz sólida e a outra fase denominada de fase refinado (R), rica na matriz sólida e contendo parte da solução aderida (Figura 3.6) (TAKEUCHI *et al.*, 2009).

Figura 3.6. Esquema de extrator sólido-líquido de um único estágio.

Onde F é alimentação (torta de baru), S é solvente, E é fase extrato e R é fase refinado.

Fonte: Própria autoria.

O mecanismo de transferência de massa ocorre pela impregnação do solvente na matriz sólida, cuja composição também contém partes líquidas (quer seja por água em suas diferentes formas de constituição em um alimento, ou algum outro composto caracteristicamente líquido) que por difusão líquida interfacial, troca massa com o solvente (AGUILERA, 2002).

Devido às características do material sólido (porosidade, difusividade efetiva e composição química) a ser contactado com o solvente extratante, a eficiência de extração e a maximização da utilização do solvente podem ser potencializadas pelo processo ocorrendo

em múltiplos estágios e, ainda, organizados de modo contínuo ou em batelada, em correntes cruzadas ou contracorrente (TAKEUCHI *et al.*, 2009).

As diferenças nas características dos materiais oleaginosos determinam se a recuperação do óleo contido no material será realizada via prensagem mecânica ou por meio de emprego de solvente. De maneira geral, materiais oleaginosos com alto teor de óleo são submetidos à prensagem mecânica enquanto a extração por solventes é indicada para materiais oleaginosos com baixo teor de óleo (cerca de 20 %) (WAKELYN e WAN, 2005). Ademais, pode-se extrair o óleo pelo método combinado. Inicialmente o material oleaginoso pode ser prensado para retirada parcial do óleo, originando o material sólido denominado de torta parcialmente desengordurada. Em seguida, como esta torta ainda contém parte oleosa que não mais poderá ser extraída por prensagem mecânica, pode-se submeter esta torta a extração do óleo residual utilizando um solvente apropriado.

Ambos os métodos tradicionais de extração de óleo, por prensagem mecânica ou por solventes, possuem suas limitações. A extração mecânica está limitada ao nível de rendimento de óleo extraído e a temperatura empregada, visto que uma elevação na temperatura pode acarretar efeitos negativos à qualidade do óleo extraído, incluindo mudanças na coloração do mesmo (RUSSIN *et al.*, 2011).

A extração de óleos vegetais empregando-se solventes é uma operação unitária de extração sólido-líquido capaz de reduzir a níveis bastante baixos o teor de óleo residual presente em materiais oleaginosos ou parcialmente desengordurados, devido à grande interação e troca de massa entre a matriz sólida e o solvente empregado. O processo de extração é considerado eficiente se a fase refinado resultante apresentar um teor menor que 1,0 % de óleo (WILLIAMS, 2005).

Como mencionado anteriormente, a amêndoa do baru é uma fonte oleaginosa típica do cerrado brasileiro, com grande percentual proteico. Do processo mecânico de extração artesanal do óleo por prensagem a frio, apresentado na Figura 3.6, origina-se além do óleo bruto, um material sólido parcialmente desengordurado, denominado torta, que ainda contém quantidade de óleo residual.

Desta forma, com o intuito de reduzir substancialmente o teor de óleo residual, praticamente exaurindo-o da matéria sólida, pode-se configurar o processo de extração em correntes cruzadas, conforme representado na Figura 3.7, onde estágios adicionais de alimentação de solvente puro são acrescentados ao material sólido parcialmente desengordurado (fase refinado).

Figura 3.7. Esquema de extração sólido-líquido com configuração correntes cruzadas.

Onde F é alimentação (torta de baru), S_i é solvente, E_i é fase extrato e R_i é fase refinado, sendo i referente a estágio.

Fonte: Própria autoria.

Diante do exposto, a torta de amêndoas de baru pode ser contactada com solvente para promover a retirada do óleo ainda presente nesta e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração de óleo e a qualidade da farinha de amêndoas de baru.

Em linhas gerais, o solvente ideal para ser utilizado na extração de óleos vegetais deve apresentar as seguintes características (JOHNSON e LUSAS, 1983; AGUILERA, 2003):

- Não tóxico para alimentação humana e de animais (rações);
- Estável, com o objetivo de prevenir contaminações do óleo e do farelo desengordurado;
- Não reativo com relação aos materiais constituintes dos equipamentos;
- Não inflamável, a fim de prevenir acidentes;
- Seguro para o meio ambiente;
- Disponível a baixo custo e com grande disponibilidade de oferta;
- Alta solubilidade a elevada temperatura e baixa solubilidade a temperatura ambiente, para facilitar a separação entre a fase oleosa e o solvente;
- Alta seletividade aos triacilgliceróis, facilitando etapas posteriores de refino;
- Alta pureza para equalizar características operacionais;
- Calor latente de vaporização baixo para possibilitar recuperação e reuso do solvente em extrações subseqüentes;
- Não formação de azeótropos quando a destilação ou evaporação for empregada;

- Viscosidade e tensão interfacial baixas que possibilitem a impregnação do solvente na matriz sólida e facilitem a fluidez do composto extraído.

Embora não atenda a todas as propriedades desejáveis citadas, o solvente industrialmente utilizado na extração de óleos vegetais é um solvente derivado do processo de destilação do petróleo, também denominado na prática industrial de hexana (SETH *et al.*, 2010; GANDHI *et al.*, 2003). A hexana é uma mistura de compostos de seis carbonos saturados, isômeros do hexano, sendo o composto predominante o n-hexano, presente na faixa de 50-80 % (WAKELYN e WAN, 2005).

De acordo com Johnson e Lusas (1983), a hexana é preferível na prática industrial, devido à alta estabilidade, baixa corrosão, baixa perda por evaporação, baixo conteúdo de óleo residual e melhor odor do farelo desengordurado. Entretanto, devido à alta toxicidade, alta inflamabilidade, alta explosividade e ter origem não renovável (fóssil), as pesquisas por solventes substituintes têm se intensificado.

Em relação ao aspecto toxicidade, uma exposição por inalação de n-hexano puro, componente isômero majoritário da hexana comercial, durante vários meses em uma concentração de 500 mg·kg⁻¹ por ratos e 125 mg·kg⁻¹ por humanos, causa danos ao sistema nervoso periférico (INSTITUTO AMERICANO DE PETRÓLEO, 1983).

Outro estudo realizado por Dunnick *et al.* (1989) com ratos expostos a n-hexano, com 99 % de pureza, por 6 h/dia, 5 dias/semana, durante 13 semanas a concentrações de 0, 500, 1000, 4000 e 10000 mg·kg⁻¹ e, também, 1000 mg·kg⁻¹ por 22 h/dia, 5 dias/semana por 13 semanas revelaram uma toxicidade mínima ao sistema nervoso e respiratório, sendo que todos os ratos sobreviveram ao tratamento. Em adição, Galvin (1997) relatou que a hexana, de composição conforme Tabela 3.6, não causou danos ao sistema nervoso periférico de animais, quando estes foram expostos a uma concentração de 9000 mg·kg⁻¹ por 6 h/dia, 5 dias/semana, durante 13 semanas.

Tabela 3.6. Composição da hexana comercial.

Compostos	Quantidade (%)
n-hexano	52
metil ciclopentano	16
3-metil pentano	16
2-metil pentano	13
ciclohexano	3

Fonte: Adaptado de WAKELYN, P.J.; WAN, P.J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C.C. (Ed.) **Handbook of Functional Lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

A fase refinado resultante do contato da matriz oleaginosa com o solvente (Figura 3.6) pode ser uma importante fonte de proteínas, destinada tanto para o consumo humano, dependendo da matéria oleaginosa de origem, quanto para a fabricação de rações para animais (RUSSIN *et al.*, 2011). Nesse sentido, sob o ponto de vista da toxicidade do hexano, torna-se atraente a substituição deste por outro solvente extratante atóxico para a alimentação humana e animal, e seguro sob o ponto de vista industrial e ambiental na extração de óleos vegetais por solventes.

Sob o aspecto da segurança do processo industrial, o uso do hexano, solvente de alta inflamabilidade, requer constantes cuidados e precauções na planta de processamento de extração de óleo, devido ao risco de ocorrência de graves acidentes (RUSSIN *et al.*, 2011). De acordo com Freitas *et al.* (2007), para cada mil kg de semente processada aproximadamente 2 L de hexano são perdidos para o meio ambiente. Sendo por esta razão, considerado pelos órgãos responsáveis pelo controle ambiental como um dos principais responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa.

Diante do exposto, substituir o solvente tradicionalmente empregado, com potencial risco para a saúde humana (ZHANG *et al.*, 2002), por um solvente renovável, tem por principal objetivo agregar valor ao processo de extração e aos produtos gerados e proporcionar maior segurança ao processo, em termos das características de inflamabilidade e toxicidade associadas ao hexano.

3.7 Solventes alternativos ao hexano na extração de óleos vegetais

O estudo da extração por solventes, existente a mais de 150 anos, intensificou-se a partir da primeira patente desenvolvida por Deiss de Marselha, na França em 1855. Inicialmente a escolha do solvente levava em consideração a segurança operacional, a eficiência de extração, a qualidade do produto e o custo. Nas últimas décadas, preocupações com a toxicidade, com a biodisponibilidade e com o meio ambiente também foram acrescidas aos critérios de seleção do solvente (WAKELYN e WAN, 2005).

Muitos solventes halogenados e aromáticos, eficazes na extração de óleos vegetais, foram descartados como substituintes do hexano devido aos diferentes graus de toxicidade. Solventes hidrofílicos também foram estudados e, embora não sejam tóxicos, não foram eficazes para a extração de óleo (WAKELYN e WAN, 2005). Johnson e Lusas (1983) listaram mais de 70 solventes propostos para a substituição do hexano, que incluem solventes puros, água com ou sem adição de enzimas, alcanos (propano, butano, pentano, heptano),

benzeno, hidrocarbonetos clorados (diclorometano, tricloroetileno), hidrocarbonetos terpênicos (limoneno), álcoois (etanol, isopropanol), cetonas (acetona, butanona, metiletilcetona), fluídos supercríticos e outros solventes orgânicos e misturas de solventes orgânicos.

Dos diversos solventes alternativos que têm sido estudados desde a década de 80 (WAKELYN e WAN, 2005) com o intuito de substituir a hexana, pode-se destacar os álcoois de cadeia curta, tais como os álcoois etílico e isopropílico, solventes atrativos do ponto de vista ambiental por enfatizar o conceito “Química Verde” nos processos químicos que visam a preservação do meio ambiente, por serem menos poluentes ou mesmo não poluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Estes álcoois também se destacam pela maior capacidade de extração de material insaponificável, possivelmente devido à maior polaridade dos álcoois, portanto, aumentando o valor nutricional dos óleos (PRASAD *et al.*, 2011; HU *et al.*, 1996).

Na década de 30, os japoneses empregaram industrialmente o etanol na extração de óleos vegetais, tendo descontinuado o uso deste solvente devido à inviabilidade orçamentária com relação ao alto custo do etanol quando comparado ao do hexano (SATO e ITO, 1932). Entretanto, a ideia de se utilizar e viabilizar tecnicamente o emprego do etanol como solvente substituto ao hexano tem sido estudada amplamente por vários grupos de pesquisadores, uma vez que no Brasil o etanol é produzido em larga escala, obtido de fonte biorenovável, possui baixa toxicidade e condições operacionais seguras (SAWADA *et al.*, 2014; RITTNER, 1992). Embora o isopropanol seja obtido majoritariamente por rota petroquímica, este também pode ser obtido de fonte renovável (GROUSSEAU *et al.*, 2014).

De maneira geral, estudos que reportam o emprego do etanol como solvente de extração de óleos vegetais reportam uma maior capacidade de extração de fatores antinutricionais, fosfatídeos e outros compostos que conferem características indesejáveis ao material desengordurado, resultando, possivelmente, na obtenção de produtos proteicos de melhor qualidade quando comparados com os oriundos da extração com hexana (REGITANO-D'ARCE, 1991).

Além disso, Gandhi *et al.* (2003) extraíram óleo de soja bruto utilizando etanol e isopropanol, obtendo um óleo composto por 99 % de óleo neutro e baixo teor de fósforo (4-5 mg.kg⁻¹), resultando em menores gastos com as etapas posteriores de refino, e em um farelo com melhores características sensoriais em termos de cor, sabor e aroma, quando comparado com o obtido pelo processo de extração com hexano.

Estudos que relatam álcool isopropílico para extração de óleos vegetais sugerem uma maior estabilidade oxidativa devido à maior capacidade de extração de tocóis (misturas de isômeros de tocoferóis e tocotrienóis) (PROCTOR e BOWEN, 1996).

Ainda, de acordo com *Food and Drug Administration* (FDA, 2012), o etanol e o isopropanol são classificados como pertencentes a classe de solventes que não representam risco à saúde humana em níveis residuais aceitos para produtos farmacêuticos (menor ou igual a 5000 mg/ kg) e considerados substâncias *Generally Recognized As Safe* (GRAS) (Government Printing Office, 2019).

Até o presente momento, inúmeras são as matérias-primas oleaginosas que foram utilizadas para avaliar a capacidade de extração dos solventes alcoólicos de cadeia curta, destacando-se a utilização de etanol na extração de óleo de avelã (FRANCO *et al.*, 2009), farelo de arroz (RODRIGUES E OLIVEIRA, 2010; KAMIMURA *et al.*, 2017; BESSA *et al.*, 2017; CAPELLINI *et al.*, 2017), sementes de gergelim (CAPELLINI, 2017), sementes de girassol (REGITANO-D'ARCE, 1985, 1991; BAUMLER *et al.*, 2017), torta de sementes de girassol (SCHARLACK *et al.*, 2017), torta de nozes de macadâmia (NAVARRO e RODRIGUES, 2018), gérmen de milho (NAVARRO *et al.*, 2016), pinhão-mansão (BROSSARD-GONZALEZ *et al.*, 2010), rosa rubiginosa (FRANCO *et al.*, 2007), semente de uva (FERNANDEZ *et al.*, 2010), soja laminada ou massa expandida (RODRIGUES *et al.*, 2010a; SETH *et al.*, 2010; SAWADA *et al.*, 2014; TODA *et al.*, 2016), borra de café (TODA, 2016), fibra prensada de palma (ALVARENGA, 2018), dentre outras. Em relação ao uso do isopropanol, pode-se citar a utilização das matérias-primas aveia (HU *et al.*, 1996), soja (SETH *et al.*, 2010), farelo de arroz (HU *et al.*, 1996; CAPELLINI *et al.*, 2017), sementes de gergelim (CAPELLINI, 2017); torta de sementes de girassol (SCHARLACK *et al.*, 2017); torta de nozes de macadâmia (NAVARRO e RODRIGUES, 2018); gérmen de milho (MOREAU *et al.*, 2003; NAVARRO *et al.*, 2016), borra de café (TODA, 2016), fibra prensada de palma (ALVARENGA, 2018), dentre outras.

Brossard-González *et al.* (2010) compararam o rendimento de extração de óleo de amêndoas de pinhão-mansão através do método de prensagem a frio e com diferentes solventes (hexano e etanol). Os rendimentos obtidos pela extração com solventes foram superiores ao obtido pelo método da prensagem. Com relação aos solventes, foram avaliados dois tempos de contato entre o solvente e a matriz sólida, por 1 e 4 horas. Em ambos os tempos de contato, o etanol apresentou o maior rendimento de extração de óleo quando comparado com o hexano.

Em um estudo comparativo entre o rendimento de extração de óleo de grãos de milho moídos e aveia em flocos, utilizando-se os solventes hexano, etanol e isopropanol, nas temperaturas de 40 e 100 °C, Moreau *et al.* (2003) observaram maiores rendimentos para os solventes alcoólicos quando comparado com o rendimento obtido para o hexano, para as duas matérias-primas, em ambas as temperaturas.

Neste contexto, dentre os álcoois de cadeia curta, o solvente que apresenta o melhor rendimento na capacidade de extração de óleo é o isopropanol absoluto conforme observado por Navarro *et al.* (2016), Capellini *et al.* (2017) e Scharlack *et al.* (2017). Ainda, os autores verificaram que os óleos obtidos da extração com solventes alcoólicos apresentaram composições em ácidos graxos características aos óleos referentes às matérias-primas, independentemente do tipo de solvente alcoólico utilizado e temperatura de extração.

Devido a maior polaridade dos solventes alcoólicos em comparação ao hexano, estes apresentam maior capacidade de extração de compostos não acilgliceróis, como observado por Hu *et al.* (1996) e Rodrigues e Oliveira (2010), cujos óleos obtidos apresentaram características nutricionais superiores com relação a γ -orizanol e vitamina E ao empregarem o solvente isopropílico e etanólico, respectivamente, como extratantes de óleo de farelo de arroz. Capellini *et al.* (2017) obtiveram óleo de farelo de arroz enriquecido de γ -orizanol e de fosfolípídeos quando etanol hidratado foi utilizado como solvente.

Na obtenção de óleos de torta de sementes de girassol e de borra de café com solventes alcoólicos, Scharlack *et al.* (2017) e Toda (2016), respectivamente, obtiveram óleos típicos de girassol e de café, ambos com maiores teores de ácidos clorogênicos para as extrações realizadas com etanol azeotrópico. Em adição, no caso do óleo de girassol, este apresentou maiores teores de α -tocoferol para etanol absoluto e isopropanol (em graus absoluto e azeotrópico).

Ainda neste contexto, Navarro *et al.* (2016) obtiveram maiores rendimentos de extração de carotenoides para óleos de germen de milho extraídos com isopropanol absoluto e de tocóis para óleos extraídos com etanol azeotrópico.

Capellini (2017) obteve óleo de sementes de gergelim rico em sesamina com o emprego de etanol e isopropanol, ambos em grau absoluto. Ainda, com expressivo teor de tocóis para o óleo extraído com isopropanol absoluto.

Diante do exposto, os álcoois de cadeia curta apresentam capacidade de extração de óleo para diferentes matérias-primas, com rendimentos expressivos em comparação ao hexano, além de extraírem compostos minoritários de interesse, melhorando as características nutricionais do óleo, com potencial de aumento da estabilidade oxidativa.

Com relação a influência destes solventes na fração proteica, independentemente do tipo de solvente utilizado, a solubilidade proteica do material desengordurado geralmente diminui quando comparado com o valor inicialmente apresentado pela matéria-prima.

De fato, a habilidade do solvente usado para a extração de óleo em afetar o índice de solubilidade de nitrogênio da fração proteica parece depender do tipo de álcool, hidratação do solvente, composição da fração proteica do sólido e temperatura do processo de extração. Dentre os sólidos desengordurados com solventes, Sawada *et al.* (2014), Capellini (2017), Capellini *et al.* (2017), Navarro *et al.* (2016) e Navarro e Rodrigues (2018) observaram que a hidratação do solvente influencia negativamente na solubilidade proteica dos materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos, para amostras de massa de soja expandida, torta de sementes de gergelim, farelo de arroz em *pellets*, gérmen de milho em *pellets* e torta de nozes de macadamia, respectivamente.

Capellini *et al.* (2017) compararam os índices de solubilidade de nitrogênio apresentados pela matéria-prima farelo de arroz em *pellets* e pelos sólidos desengordurados resultantes das extrações com solventes alcoólicos (Et0, Et6, IPA0 e IPA12) e com hexano. Todos os materiais sólidos desengordurados apresentaram queda no índice de solubilidade de nitrogênio, independentemente do solvente utilizado e, considerando somente a extração sequencial, em dois estágios, a 80 °C, as maiores quedas foram apresentadas pelos refinados provenientes das extrações com solventes hidratados, 55 % para o Et6 e 61 % para o IPA12, valores superiores a queda apresentada pela extração com Et0 (46 %), hexano (41 %) e a do solvente IPA0 (37 %).

Em um estudo detalhado acerca do ISN, realizado por Sawada *et al.* (2014), da matéria-prima massa expandida de soja e dos materiais desengordurados oriundos da extração etanólica com diferentes proporções mássicas de água (Et0, Et6 e Et12), em diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 e 90 °) e, em diferentes valores de pH (2,0; 4,0; 4,5; 5,0; 7,0 e 9,0), os autores verificaram que os valores de ISN apresentaram os mesmos comportamentos na faixa de pH avaliada, a 40 °C, independentemente do material analisado. Entretanto, a partir de 60 °C, os autores verificaram que a adição de água ao solvente influenciou negativamente na solubilidade de nitrogênio. Ainda, no caso do solvente Et12, para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C, nos valores de pH 2,0; 7,0 e 9,0, não foram determinados ISN, provavelmente pela desnaturação das proteínas, devido a queda significativa já apresentada pelo solvente Et6, nestas mesmas condições de processo.

Neste contexto, Navarro *et al.* (2016) avaliaram o ISN da matéria-prima gérmen de milho em *pellets* e dos refinados provenientes da extração sequencial alcoólica (Et0, Et6, IPA0 e

IPA12) após dois estágios de contato, a 70 °C. Os autores verificaram queda significativa dos valores de ISN para todos os refinados quando comparado com o valor de ISN apresentado pela matéria-prima, sendo que, as maiores quedas foram apresentadas pelos solventes hidratados e, no caso do IPA12, o valor de ISN foi nulo, sugerindo neste caso, alta desnaturação proteica.

Entretanto, Capellini (2017) ao comparar os valores de ISN da matéria-prima torta de sementes de gergelim e dos refinados oriundos da extração alcoólica (Et0, Et6, IPA0 e IPA12), no valor de pH 11,0, para as temperaturas de 50 a 90 °C, verificou queda estatisticamente significativa somente a partir de 80 °C e, ainda, a 90 °C, o efeito negativo da hidratação do solvente.

Em compensação, Navarro e Rodrigues (2018) avaliaram o ISN da matéria-prima torta de macadâmia e do material desengordurado com solventes alcoólicos, em um estágio, a 60, 75 e 90 °C. Para a temperatura de 75 °C, os autores não verificaram diferença estatisticamente significativa no valor de ISN oriundo do material desengordurado com IPA0 quando comparado com a matéria-prima.

Em adição, os álcoois de cadeia curta, devido a sua polaridade, extraem compostos não acilgliceróis, dentre eles compostos insaponificáveis e fosfolipídeos (NAGENDRA PRASAD *et al.*, 2011). Desta maneira, parte das proteínas solúveis em solventes orgânicos polares também são extraídas pelos solventes alcoólicos para fase extrato, como observado nos trabalhos de Sawada *et al.* (2014), além da extração de carboidratos, como mostrado por Navarro *et al.* (2016).

Ainda sobre a utilização de álcoois de cadeia curta como solventes alternativos a substituição do hexano, estudos de cinética de extração foram realizados para a massa expandida de soja (TODA *et al.*, 2016) e farelo de arroz em pellets (KAMIMURA *et al.*, 2017), utilizando etanol com diferentes graus de hidratação. De uma maneira geral, os autores verificaram que a maior migração de óleo para a fase extrato ocorre rapidamente no início do processo de extração, diminuindo a taxa de extração até atingir a situação de equilíbrio. A hidratação do solvente impacta negativamente no tempo de equilíbrio, porém o aumento da temperatura impacta positivamente no alcance do equilíbrio. Em relação a estudos sobre dimensionamento de extratores devotados a extração de óleos vegetais utilizando-se etanol como solventes pode-se citar trabalhos desenvolvidos para a matéria-prima farelo de arroz em pellets desenvolvidos por Oliveira *et al.* (2012b) e Bessa *et al.* (2017). Nestes trabalhos os autores observaram que a substituição de hexano por etanol leva a um aumento do número de

estágios teóricos do extrator; além disso, a utilização de etanol hidratado também ocasiona um aumento no número de estágios.

De acordo com Zhang *et al.* (2002), o isopropanol é o solvente alternativo mais favorável, apresentando melhor desempenho que o etanol, para a substituição do hexano na extração de óleos vegetais (BAKER e SULLIVAN, 1983). Comparado ao hexano e outros solventes como o etanol, o isopropanol é menos inflamável, mais seguro e menos tóxico (ZHANG *et al.*, 2002; GANDHI *et al.*, 2003; SETH *et al.*, 2010).

A utilização do isopropanol como solvente de extração de óleos vegetais proporciona um óleo bruto de melhor qualidade, exigindo menor número de etapas durante o processo de refino do óleo, além de reter uma quantidade residual de solvente menor no material desengordurado (menor índice de retenção que o etanol) (GANDHI *et al.*, 2003) e de proporcionar uma maior inativação de inibidores de tripsina (SETH *et al.*, 2010).

Entretanto, o calor de vaporização impacta diretamente na etapa de recuperação do solvente, uma vez que, quanto maior for o calor de vaporização do solvente, maior será a energia necessária para separar o solvente do óleo. Desta forma, de acordo com dados das propriedades físicas e químicas dos solventes alcoólicos e do hexano (Tabela 3.7), uma maior energia terá que ser cedida para separar álcoois do óleo do que para separar o hexano do óleo. Para o isopropanol, por exemplo, esta energia representa um aumento de 30-40 %, quando comparado com a necessária para separar o hexano (LUSAS, 1997).

Tabela 3.7. Propriedades físicas e químicas de n-hexano, hexana, etanol e isopropanol.

Solvente	Viscosidade (cp)	Tensão superficial (dina/cm)	Temperatura de ebulição (°C)	Calor latente de vaporização (cal/g)	Constante dielétrica *
n-hexano	0,3	18,4	69	79,9	1,89
Hexana	0,3	-	65 - 69	-	-
Etanol	1,2	22,1	78,3	204	25,7
Isopropanol	2,4	20,8	82,5	159,3	18,6

* dados referentes ao solvente puro a 20 °C de acordo com Tir *et al.* (2012).

Fonte: Adaptado de WAKELYN, P.J.; WAN, P.J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C.C. (Ed.) **Handbook of Functional Lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

Ademais, os álcoois de cadeia curta podem ser recuperados da fase extrato, oriunda do extrator sólido-líquido, pela diminuição da temperatura, fato decorrente da miscibilidade

parcial entre o óleo e o solvente, permitindo, desta maneira, que estes sejam parcialmente recuperados para posterior reutilização no processo. A temperatura ambiente, tanto o etanol quanto o isopropanol possuem miscibilidade parcial com os óleos vegetais, enquanto o hexano é totalmente miscível no óleo. Desta forma, a miscibilidade parcial dos solventes alcoólicos em temperatura ambiente caracteriza a formação de duas fases líquidas parcialmente miscíveis denominadas de fase alcoólica (rica em solvente e pobre em óleo) e de fase oleosa (rica em óleo e pobre em solvente), permitindo que parte do solvente presente na mistura óleo e álcool possa ser recuperada através da diminuição de temperatura na etapa de dessolventização, o que significa termicamente um menor gasto energético (OLIVEIRA *et al.*, 2012b).

Neste contexto, a recuperação do solvente pode ser avaliada pelo estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo vegetal bruto e solventes alcoólicos em grau absoluto ou azeotrópico. Quando a não idealidade de um sistema causa a co-existência de duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis em equilíbrio, alguns componentes podem ser mais solúveis em uma fase do que na outra (KHOURY, 2004).

Ainda sobre o estudo do equilíbrio líquido-líquido, esta técnica pode ser empregada para auxiliar etapas subsequentes a extração de óleos vegetais, denominadas de etapas de refino, onde objetiva-se a retirada de compostos minoritários específicos, cuja presença não agrega valor ao produto final de interesse (triacilgliceróis), tais como a retirada de ácidos graxos livres (desacidificação) (BATISTA *et al.*, 1999b; RODRIGUES *et al.*, 2004, 2005b, 2006b; CUEVAS *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012b).

Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido são encontrados na literatura para diferentes sistemas lipídicos modelo. Estes dados são de suma importância na etapa de desenvolvimento de equipamentos para o processo de refino de óleos vegetais, porém, estes ainda são escassos.

Estudos de equilíbrio de fases para sistemas lipídicos utilizando-se como solvente o etanol, determinados a temperatura constante, são reportados para óleos de amendoim e sementes de abacate (RODRIGUES e MEIRELLES, 2008), soja (RODRIGUES *et al.*, 2007), óleos de sementes de uva, alho e sementes de gergelim (RODRIGUES *et al.*, 2006a), óleo de castanha do Brasil e macadâmia (RODRIGUES *et al.*, 2005b), óleo de sementes de algodão (RODRIGUES *et al.*, 2005a), óleo de farelo de arroz (RODRIGUES *et al.*, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2003), óleo de germen de milho (Gonçalves *et al.*, 2002), sendo todos estes determinados a 25 °C, além de sistemas com óleo de babaçu (Reipert *et al.*, 2011), determinado a 30 °C e de óleo de palma (Gonçalves *et al.*, 2004), a 45 °C, entre outros.

Estudos de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo vegetal e etanol, a diferentes temperaturas, são reportados para óleo de canola (BATISTA *et al.*, 1999a; SILVA *et al.*, 2010); girassol (CUEVAS *et al.*, 2009); soja (CHIYODA *et al.*, 2010; DAGOSTIN *et al.*, 2015); farelo de arroz (OLIVEIRA *et al.*, 2012b), milho (BATISTA *et al.*, 1999b; SILVA *et al.*, 2010), e sementes de gergelim (CAPELLINI, 2017), por exemplo.

De uma maneira geral, os autores observaram que a solubilidade mútua entre óleo e solvente é afetada negativamente pelo aumento do teor de água no solvente. A adição de água ao solvente aumentou a região heterogênea e minimizou o teor de solvente na fase oleosa e de óleo na fase alcoólica. Por outro lado, o coeficiente de distribuição dos ácidos graxos livres foi reduzido pelo aumento da hidratação.

Ainda, os autores observaram que o aumento da temperatura ocasionou em um aumento tanto da solubilidade de óleo na fase alcoólica, quanto de solvente na fase oleosa. Entretanto, este efeito foi mais acentuado para sistemas compostos por solventes em grau absoluto. No caso de sistemas compostos por solventes hidratados, a solubilidade mútua entre os componentes é fracamente afetada pelo aumento da temperatura (CUEVAS *et al.*, 2009; CHIYODA *et al.*, 2010; CAPELLINI, 2017), ademais, os coeficientes de partição dos ácidos graxos livres são pouco afetados pela temperatura.

Diante do exposto, o estudo do equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleo de amêndoas de baru e solventes, a diferentes temperaturas, dados inexistentes na literatura, teve como principal objetivo verificar as melhores condições de processo para minimizar o teor de óleo na fase alcoólica e o teor de solvente na fase oleosa, possibilitando a recuperação parcial do solvente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

- Torta de amêndoas de baru (Flora do Cerrado Ltda, Pirenópolis/GO, Brasil)
- Óleo bruto de amêndoas de baru (Flora do Cerrado Ltda, Pirenópolis/GO, Brasil)
- Óleo refinado de soja (Liza, lote 11, Rio Verde/GO, Brasil)
- Etanol absoluto (Merck, Darmstadt, Alemanha, pureza $\geq 99,9$ %, CAS 64-17-5)
- Etanol absoluto P.A. (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 99,5$ %, CAS 64-17-5)
- 2-Propanol absoluto (Merck, Darmstadt, Alemanha, pureza $\geq 99,5$ %, CAS 67-63-0)
- Hexanol absoluto (Merck, Hohenbrunn – Alemanha, pureza ≥ 98 %, CAS 111-27-3)
- Solução Karl Fischer isenta de piridina (Sigma-Aldrich, Sant Louis, Missouri, EUA, mínimo 4,5-5,5 mg/mL)
- Metanol P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha, pureza $\geq 99,9$ %, CAS 67-56-1)
- Clorofórmio P.A. (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 99,8$ %, CAS 67-66-3)
- Biftalato de potássio P.A. (JTBaker, Phillipsburg, New Jersey, EUA, pureza $\geq 95,0$ %, CAS 877-24-7)
- Hidróxido de sódio (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 97,0$ %, CAS 1310-73-2)
- Cloreto de sódio P.A. (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 99,0$ %, CAS 7647-14-5)
- Reagente de esterificação BF_3 (Merck, Darmstadt, Alemanha, 20 % em metanol)
- n-Hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha, pureza $\geq 98,5$ %, CAS 110-54-3)
- Sulfato de sódio (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 99,0$ %, CAS 7757-82-6)
- Mistura de 37 padrões de ésteres metílicos (Sigma-Aldrich, Bellefonte, Pensilvânia, EUA)
- Padrão interno metil tridecanoato (Sigma-Aldrich, Sant Louis, Missouri, EUA, pureza $\geq 97,0$ %, CAS 1731-88-0)
- α -tocoferol (Sigma-Aldrich, Bellefonte, Pensilvânia, EUA, pureza $\geq 99,9$ %, CAS 10191-41-0)
- δ -tocoferol (Sigma-Aldrich, Sant Louis, Missouri, EUA, pureza $\geq 94,0$ %, CAS 119-13-1)
- γ -tocoferol (Sigma-Aldrich, Bellefonte, Pensilvânia, EUA, pureza $\geq 96,3$ %, CAS 54-28-4)

- Éter etílico P.A. (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 98,0$ %, CAS 60-29-7)
- Ácido clorídrico P.A. (Synth, Diadema/SP, Brasil, pureza $\geq 36,5$ -38,0 %, CAS 7647-01-0)
- EDTA (Leco, Sant Joseph, Michigan, EUA)
- COM-AIDTM (Leco, Sant Joseph, Michigan, EUA)
- Solução tampão pH 9,0 (Merck, Darmstadt, Alemanha)

4.1.2 Equipamentos

- Extrator sólido-líquido em aço inoxidável (Tecnal, modelo TE-139-E4, Piracicaba/SP, Brasil ou Marconi, modelo MA483/EC2, Piracicaba/SP, Brasil)
- Tacômetro digital (Icel, modelo TC-5010, Manaus/AM, Brasil)
- Balança semi analítica eletrônica de 2 casas decimais (Adam, modelo PGW-1502i, Denbigh East, Milton Keynes, Reino Unido)
- Balança analítica eletrônica de 4 casas decimais (Adam, modelo PW-254, Denbigh East, Milton Keynes, Reino Unido)
- Balança analítica eletrônica de 5 casas decimais (Sartorius, modelo CPA225D, Gottingen, Alemanha)
- Estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, modelo N035/3, Piracicaba/SP, Brasil)
- Estufa a vácuo (Tecnal, modelo TE395, Piracicaba/SP, Brasil)
- Bomba de vácuo (Tecnal, modelo TE0581, Piracicaba/SP, Brasil)
- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco, modelo FP528, Sant Joseph, Michigan, EUA)
- Centrífuga de bancada com refrigeração (Thermo, modelo CR3i, Waltham, Massachusetts, EUA)
- Liquidificador profissional para coquetel (Skymssen, modelo LI-Cocktail, Brusque/SC, Brasil)
- Agitador de tubos automático (Heidolph, modelo Multi Reax, Schwabach, Alemanha)
- Agitador magnético (Ika, modelo RH basic2, Wilmington, North Carolina, EUA)
- Agitador magnético (Heidolph, modelo MR Hei-Tec, Schwabach, Alemanha)
- pHmetro (Mettler Toledo, modelo SevenCompact, Ohio, EUA)
- Células de equilíbrio encamisadas em vidro tipo Pyrex (FGG, São Paulo/SP, Brasil)
- Banho termoestático digital (Marconi, modelo MA184, Piracicaba/SP, Brasil)

- Sistema de extração de gordura a alta temperatura (Ankom, modelo XT10, Macedon, New York, EUA)
- Sistema de secagem a alta temperatura – *Dryer HCl filter* (Ankom, modelo RD, Macedon, New York, EUA)
- Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Shimadzu, modelo GC-2010, Kyoto, Japão) e injetor automático (Shimadzu, mod. AOC-20i, Kyoto, Japão)
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, modelo Prominence, Kyoto, Japão) equipado com detector de fluorescência (Shimadzu, modelo Prominence RF20-A, Kyoto, Japão)
- Rotaevaporador (Heidolph, modelo Hei-VAP Silver, Schwabach, Alemanha)
- Sistema de ultrapurificação de água (Millipore, modelo Direct 3Q, Molsheim, França)
- Titulador Karl Fischer potenciométrico automático (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Herisau, Suíça)
- Bureta automática (Metrohm, modelo Dosimat 775, Herisau, Suíça)
- Titulador potenciométrico automático (Metrohm, modelo 848 Titrino Plus, Herisau, Suíça)
- Densímetro automático (Anton Paar, modelo DMA 4500, Graz, Áustria)
- Viscosímetro automático (Anton Paar, modelo AMVn, Graz, Áustria)
- Calorímetro diferencial de varredura (TA Instruments, modelo DSC TA 2010, Delaware, EUA)
- Microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, Tabletop Microscope, modelo TM3000, Tóquio, Japão)
- Banho ultrassom (Unique, modelo USC-1400, Indaiatuba/SP, Brasil)
- Microcentrífuga refrigerada de bancada (Eppendorf, modelo 5430R, Hamburgo, Alemanha)
- Dispersor Ultraturrax (IKA, modelo T25, Staufen, Alemanha)
- Analisador de tamanho de partícula por difração à laser (Shimadzu, modelo SALD-201V, Kyoto, Japão)

4.1.3 Diversos

Vidrarias em geral, seringas e agulhas hipodérmicas descartáveis para amostragem, tubos de centrífuga de polipropileno tipo Falcon com tampa, fita de vedação tipo *Parafilm*, estante

de tubos, pinças, *vials* para cromatografia gasosa, insumos para cromatografia (gases - ar sintético, hélio e hidrogênio, solventes), insumos para determinador de nitrogênio/proteína (gases - oxigênio, ar comprimido, hélio, reagentes), pipetas automáticas, ponteiros descartáveis para pipeta, frascos de penicilina, papel filtro nº1 (*Whatman*), papel filtro XT 4 (*Ankom*), folhas e cápsulas de estanho (*Leco*), cápsulas de alumínio para análise térmica (*Waters*), filtro de seringa descartável de 13 mm de poro 45 μm .

4.2 Métodos

Para uma visão geral do desenvolvimento desta tese de doutorado, os fluxogramas apresentados a seguir mostram a sequência de métodos adotados em função dos objetivos para as matérias-primas torta de amêndoas de baru – Lote 1 (Figura 4.1.a), Lote 2 (Figura 4.1.b) e óleo bruto de amêndoas de baru (Figura 4.2).

Figura 4.1. Fluxograma de experimentos e análises para as matérias-primas torta de amêndoas de baru Lote 1 (a) Lote 2 (b) provenientes da empresa Flora do Cerrado Ltda.

Fonte: Própria autoria.

(b)

Fonte: Própria autoria.

Figura 4.2. Fluxograma de experimentos e análises para a matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.

Fonte: Própria autoria.

4.2.1 Caracterização da matéria-prima torta de amêndoas de baru

A matéria-prima torta de amêndoas de baru foi caracterizada em termos de umidade pelo método AOCS Ac 2-41 (1998), teor de lipídeos pelo método Am 5-04 (1998), teor de nitrogênio total pelo método Ba 4f-00 (1998), sendo o fator de correção empregado para conversão do teor de nitrogênio total em proteína de 6,25 (CRUZ *et al.*, 2011), cinzas pelo método AOAC (2007) e fibras dietéticas totais, solúveis e insolúveis por metodologia descrita por Asp *et al.* (1983). O teor de carboidratos totais foi calculado por diferença, considerando os lipídeos, proteínas e cinzas.

O perfil de ácidos graxos do óleo de torta de amêndoas de baru, obtido via extração a frio pelo método sugerido por Bligh e Dyer (1959) foi determinado através de cromatografia gasosa por derivatização em ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com o método oficial Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando padrão interno metil tridecanoato (ZENEBAON *et al.*, 2008) e a mistura de 37 padrões de ésteres metílicos para identificação.

Um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2010 AF (Japão), com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão) e detector de ionização em chama foi utilizado nas seguintes condições experimentais: coluna capilar altamente polar de bis-ciano propil polisiloxano 0,20 µm, 100 m x 0,25 mm i.d. (SP – 2560, Supelco, EUA), hélio como gás de arraste (com velocidade linear de 19,5 cm/seg); temperatura do injetor de 250 °C, temperatura da coluna de 140 °C (durante 5 minutos), de 140 a 240 °C (a uma taxa de 4 °C/min), 240 °C (durante 15 minutos); temperatura do detector de 260 °C e volume de injeção de 1,0 µL; *split* 100:1. Os ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos adquiridos da Supelco (EUA). A quantificação foi realizada com base nas relações de área de cada ácido graxo com a área do padrão interno, utilizando os fatores de correção de resposta do detector de ionização em chama e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos (SAWADA *et al.*, 2014).

Com relação à solubilidade de nitrogênio, a matéria-prima foi caracterizada utilizando-se o método sugerido por Morr *et al.* (1985), conforme mostrado no item 4.2.5.2.

A porosidade total (ε) da torta de amêndoas de baru foi calculada pela Equação 1, onde d_a é a densidade aparente determinada experimentalmente pela medição da massa de torta moída, em gramas, e do volume ocupado por esta massa, em mL, e d_r é a densidade real das partículas, determinada por picnometria com gás hélio na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

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

4.2.2 Caracterização da matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru

A matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru foi caracterizada em termos de acidez livre por titulação com solução alcalina conforme método a frio 2201 da IUPAC (1979), utilizando-se a massa molar média dos ácidos graxos livres, calculada com base na análise cromatográfica (vide item 4.2.4.5).

A porcentagem de acidez livre das amostras foi calculada conforme a Equação 2.

$$AGL (\%) = (MM \times N_{NaOH} \times V) / (M \times 10) \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual MM é a massa molar média dos ácidos graxos, em g/mol, calculada com base na análise cromatográfica de determinação de composição do óleo em ácidos graxos; N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH em eq-g/L; V é o volume de NaOH gasto na titulação em mililitros (mL) e M é a massa de amostra em gramas (g).

O perfil de ácidos graxos do óleo bruto de amêndoas de baru foi determinado através de cromatografia gasosa por derivatização em ésteres metílicos de ácidos graxos, de acordo com o método oficial Ce 1-62 e Ce 2-66 da AOCS (1998), utilizando padrão interno metil tridecanoato (ZENEBO *et al.*, 2008) e a mistura de 37 padrões de ésteres metílicos para identificação, sendo as condições cromatográficas detalhadas no item 4.2.1.

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

O óleo bruto de amêndoas de baru foi também caracterizado em termos de tocoferóis. O conteúdo de cada isômero (α -, γ - e δ -tocoferol) foi determinado empregando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, no Laboratório de Encapsulação e Alimentos Funcionais (LENALIS) da FZEA/USP.

A extração de α -, γ - e δ -tocoferol presentes nos óleos brutos de torta de amêndoas de baru e os provenientes do último estágio das extrações sequenciais, foi realizada de acordo com metodologia descrita por Gimeno *et al.* (2000), com modificações no solvente utilizado.

Uma massa de 25 mg de óleo foi pesada em eppendorf de 2 mL com o auxílio de uma balança analítica (modelo CPA225D, Sartorius). Adicionou-se 1 mL de isopropanol e acondicionou-se em banho ultrassom (modelo USC 1400, Unique) por 10 min. As amostras foram centrifugadas a 1500 g por 5 min e 5 °C em centrífuga (modelo 5430R, Eppendorff). O sobrenadante foi filtrado com auxílio de seringa e filtro descartável de 45 μ m, sendo, na sequência, acondicionado em *vial* para cromatografia.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo Prominence, Shimadzu) equipado com injetor automático (modelo SIL-10AF, Shimadzu), forno (modelo Prominence CTO-20A,

Shimadzu) com temperatura controlada de 30 °C e detector de fluorescência (modelo Prominence RL20-A, Shimadzu), nas seguintes condições experimentais: coluna C18 de fase reversa (Waters® Spherisorb® 5 µm ODS1, 4,6 x 250 mm, Waters). Utilizou-se como fase móvel metanol:água:acetonitrila na proporção 90:6:4 v/v, com fluxo de 0,9 mL/min, e volume de injeção de 10 µL. Os comprimento de onda de excitação e emissão do detector de fluorescência foram ajustados a 290 e 320 nm, respectivamente.

Para a determinação da curva padrão, 1 mg de cada padrão analítico foi dissolvido em 1 mL de isopropanol para o preparo da solução estoque de 1000 µg/ mL. Esta solução foi diluída em volumes apropriados de isopropanol para a obtenção de concentrações de 50,0; 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 7,5; 5,0; 2,5; 1,25 e 0,625 µg/mL. Cada valor de concentração foi preparado em duplicata para a determinação das curvas padrão (vide Apêndice A).

A massa específica do óleo bruto de amêndoas de baru foi determinada através de preenchimento total da célula de medição do densímetro automático (modelo DMA 4500, Anton Paar), sem presença de bolhas de ar, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C, em intervalos de 5 °C, a pressão atmosférica.

A viscosidade dinâmica do óleo bruto de amêndoas de baru foi determinada através do deslocamento de uma esfera de aço presente em um capilar de diâmetro interno de 1,6 mm, sem presença de bolhas de ar, através da relação do tempo gasto para percorrer uma distância entre dois sensores para um ângulo de 70°, a pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 20 a 70 °C, em intervalos de 5 °C, utilizando um viscosímetro automático (modelo AMVn, Anton Paar).

4.2.3 Experimentos de extração de óleo de amêndoas de baru utilizando solventes alcoólicos, em batelada em um estágio

Os experimentos de extração de óleo de torta de amêndoas de baru, através da técnica de extração sólido-líquido utilizando como solventes os álcoois de cadeia curta foram realizados em extrator construído em aço inoxidável com monitoramento de pressão, com controle de temperatura e com controle de agitação (Figura 4.3).

Figura 4.3. Esquema do extrator em aço inox utilizado para execução dos experimentos de extração: a) junta universal do motor; b) válvula de alívio; c) mancal central de agitação; d) válvula para despressurização manual; e) manômetro; f) cesto; g) sensor de temperatura; h) vaso de extração; i) válvula Swagelok; j) chapa de proteção do vaso de extração.

Fonte: RODRIGUES, C. E. C. *Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais*. 2011. 171p. Tese de Livre-docência – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2011.

Na parte superior do extrator encontra-se manômetro, válvula de escape (sistema de segurança) e rotor (Figura 4.4.a e 4.4.b). O extrator é vedado hermeticamente, evitando perdas de massa por evaporação. Os controles da temperatura e da velocidade de agitação são realizados por controladores próprios do equipamento.

Figura 4.4. a) Extrator confeccionado em aço inox disponível no Laboratório de Engenharia de Separações (LES/ZEA/FZEA/USP); b) Detalhe da tampa; c) Cesto utilizado para acondicionamento do sólido.

Fonte: RODRIGUES, C. E. C. *Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais*. 2011. 171p. Tese de Livre-docência – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2011.

Massa conhecida de torta de amêndoas de baru foi acondicionada em cesto de aço inox resistente ao ataque de solvente orgânico e temperatura, e permeável ao solvente e ao extrato (Figura 4.4.c). A torta foi colocada em contato com massa conhecida de solvente alcoólico, etanol ou isopropanol em grau absoluto, em proporção mássica sólido:solvente de 1:4, conforme sugerido em Oliveira *et al.* (2012a). As quantidades pré-estipuladas de torta e do solvente foram pesadas em balança semi-analítica, no suporte de aço inox e em béquer, respectivamente, e transferidas para o extrator. O extrator foi submetido à agitação constante de 175 rpm (OLIVEIRA *et al.*, 2012a) até a temperatura atingir o valor desejado (60, 70, 80 e 90 °C) e mantido sob esta velocidade constante de agitação por mais uma hora.

Transcorrido o tempo da extração, amostras da fase extrato foram retiradas pela válvula localizada na parte inferior do vaso e submetidas às análises de teor de água (vide item 4.2.4.1) e teor de solvente (vide item 4.2.4.2).

A torta desengordurada foi submetida à pesagem, em balança semi-analítica para determinação do teor de solução aderida às fibras (índice de retenção) após drenagem da fase extrato (5 min de espera). Em adição, a torta foi submetida às análises de teor de nitrogênio (vide item 4.2.5.1) para o cálculo da quantidade de proteínas, índice de solubilidade de nitrogênio (vide item 4.2.5.2) e teor de óleo residual (vide item 4.2.5.3).

4.2.4 Análises da fase extrato proveniente dos experimentos de extração com solvente alcoólico

4.2.4.1 Determinação do teor de água

O teor de água nos solventes alcoólicos e nos extratos obtidos dos experimentos de extração com solvente foi determinado pelo método oficial de titulação Karl Fischer Ca 2e-84 (AOCS, 1998).

A titulação Karl Fischer consiste na pesagem de massas de amostras a serem analisadas (entre 0,01 a 1,0 g), diretamente em copo reativo, em balança analítica (precisão 0,0001 g) e diluição em 60 mL de solvente formado por uma mistura metanol:clorofórmio (4:1) em volume, tituladas com solução de Karl Fischer (KF), isenta de piridina, de caráter altamente dessecante.

A solução KF é consumida durante a titulação até completo consumo da quantidade de água presente na massa de amostra pesada, promovida pela total redução de iodo ($I_2 \rightarrow I$) na solução reagente, sendo diretamente proporcional, conforme Equação 3.

$$\text{Água (\%)} = \frac{(\text{Volume gasto de reagente KF} \times \text{Título do reagente KF})}{M \text{ amostra}} \times 100$$

(Equação 3)

O teor de água nas amostras, em porcentagem mássica, foi calculado através da Equação 3. Todas as análises de teor de água nas amostras foram realizadas pelo menos em triplicata.

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

O conteúdo de solvente (etanol + água ou isopropanol + água) foi determinado por evaporação. Cerca de 1,0 g da fase extrato foi pesada em placa de Petri, em quintuplicata, e levada à estufa de convecção forçada à temperatura de 60 °C durante 24 horas. O teor de solvente na fase extrato, expresso em %, em massa, é dado pela Equação 4, mostrada a seguir.

$$\text{Solvente(\%)} = \frac{(\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}) \times 100}{\text{Massa Inicial}}$$

(Equação 4)

4.2.4.3 Determinação do conteúdo de proteínas no extrato

Com base na determinação dos teores de proteínas na matéria-prima e fase refinado, o conteúdo de proteínas na fase extrato foi determinado por balanço de massa.

4.2.4.4 Determinação do teor de óleo no extrato no extrato

Tendo sido determinados os conteúdos de lipídeos na matéria-prima e fase refinado, o conteúdo de lipídeos na fase extrato foi determinado por balanço de massa.

4.2.4.5 Determinação da composição em ácidos graxos

O óleo a ser utilizado na análise de composição em ácidos graxos foi obtido da concentração dos extratos através da submissão destes a evaporação do solvente em um evaporador rotativo, sob vácuo de 160 mmHg, na temperatura de 50 °C.

A análise de composição em ácidos graxos foi conduzida conforme apresentado no item 4.2.1.

4.2.4.6 Cálculo do índice de iodo via cromatografia gasosa

O cálculo do índice de iodo do óleo de amêndoas de baru foi realizado com base na análise cromatográfica de composição em ácidos graxos, através do método oficial Cd 1c-85 (97) da AOCS (1998).

4.2.5 Análises da fase sólida, fase refinado, resultante dos experimentos de extração com solvente alcoólico

4.2.5.1 Determinação do conteúdo de proteínas

A determinação do teor de proteínas foi realizada através da quantificação do teor de nitrogênio presente através do método oficial AOCS Ba 4e (1998), utilizando-se o determinador de nitrogênio (Leco, modelo FP-528). O equipamento foi calibrado com 150 mg de padrão de EDTA (Leco).

Após o processo de extração de óleo (vide item 4.2.3), as amostras de fase sólida (fase refinado) foram pesadas em placas de petri e levadas para secagem em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24 horas. A fase sólida seca foi triturada utilizando-se um liquidificador profissional (Skymesen, Modelo LI-Cocktail), para obtenção de um pó

fino. Após este procedimento foram realizadas pesagens de cerca de 150 mg deste pó fino em folhas de estanho próprias para análise.

Procedeu-se a análise das amostras, em triplicata, obtendo-se o teor de nitrogênio, sendo a quantidade de proteínas determinada multiplicando-se este pelo fator 6,25 (CRUZ *et al.*, 2011; TAKEMOTO *et al.*, 2001; FREITAS *et al.*, 2012).

4.2.5.2 Determinação do índice de solubilidade de nitrogênio na fração proteica

A solubilidade foi determinada de acordo com metodologia sugerida por Morr *et al.* (1985) e utilizada para massa de soja expandida e farelo de arroz por Sawada *et al.* (2014) e Capellini *et al.* (2017), respectivamente. Cerca de 1,0 g de sólido (torta proveniente do processo industrial de prensagem ou fase sólida proveniente do processo de extração com o auxílio dos solventes alcoólicos) foi disperso em 50 g de NaCl 0,1 M. Os pHs das dispersões foram ajustados aos valores 2,0; 4,0; 4,5; 5,0; 7,0 e 9,0 com HCl 0,1 N e/ou NaOH 0,1 N. As dispersões foram mantidas sob agitação com auxílio de um agitador magnético, por 2 horas. Nestes experimentos foram utilizadas células de equilíbrio de vidro *pyrex* as quais possibilitaram o controle da temperatura em 25 °C ao longo de todo o período de agitação. Em seguida, as dispersões foram transferidas para tubos de centrifuga e centrifugadas (5.000 g/30 min) a 4 °C e, após, foram filtradas em papel filtro *Whatman* nº 1. Alíquotas foram tomadas para determinação do teor de nitrogênio pelo método de combustão (AOCS Ba 4e, 1998). O índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) foi calculado de acordo com a Equação 5 (SAWADA *et al.*, 2014).

$$ISN(\%) = \frac{\text{Nitrogênio no filtrado (\%)} \times \text{massa de solução de NaCl (g)}}{\text{Nitrogênio na amostra (\%)} \times \text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

4.2.5.3 Determinação do teor de óleo residual

O teor de óleo residual nos sólidos obtidos do processo de extração com solventes alcoólicos foi determinado utilizando-se um sistema de extração com solvente à alta temperatura (método Am 5-04, AOCS, 1998). Cerca de 1,5 g de amostra foram pesados em papel de filtro próprio para extração, selados de modo a acondicionar a amostra. Estas foram secas em secador *Dryer HCl filter* (Ankom, modelo RD) a 105 °C, durante 3 horas e, após, acondicionadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Em seguida, estes papéis de filtro foram pesados novamente e colocados no extrator (Ankom, modelo XT-10). Hexano foi utilizado como solvente de extração, em temperatura de 90 °C, durante uma hora.

Após a extração, as amostras foram secas durante 30 minutos, acomodadas no dessecador e novamente pesadas. O teor de óleo residual nas amostras, expresso em porcentagem em massa, foi calculado a partir da Equação 6.

$$\text{Óleo Residual (\%)} = \frac{(\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}) \times 100}{\text{Massa Inicial}} \quad (\text{Equação 6})$$

4.2.6. Rendimento de extração de óleo

O rendimento de extração de óleo, em porcentagem, foi calculado considerando-se a massa de óleo na matéria-prima, torta de amêndoas de baru, e a massa de óleo residual determinada na fase refinado, em gramas. Estes dados foram inseridos na Equação 7, na qual M^{MP} é a massa da matéria-prima, M^{FR} é a massa da fase refinado, e $w_{\text{óleo}}^{MP}$ e $w_{\text{óleo}}^{FR}$ são as frações mássicas de óleo na matéria-prima e na fase refinado, respectivamente.

$$\text{Rendimento(\%)} = \left(\frac{M^{MP} w_{\text{óleo}}^{MP} - M^{FR} w_{\text{óleo}}^{FR}}{M^{MP} w_{\text{óleo}}^{MP}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

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

Foram realizadas duas ou três extrações consecutivas, em configuração correntes cruzadas, para a torta de amêndoas de baru, apenas para as temperaturas de processo de 90 e 60 °C, respectivamente, utilizando os solventes etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico. As extrações consecutivas foram realizadas sob as mesmas condições de temperatura, razão mássica sólido:solvente e agitação, a partir de um mesmo material sólido, conforme o esquema apresentado na Figura 3.7.

Cada etapa de extração do processo sequencial foi realizada conforme o procedimento previamente descrito para o estágio único (item 4.2.3). Após o extrator atingir a temperatura ambiente, a fase refinado, proveniente do primeiro estágio de extração e acondicionada no cesto de aço inox, foi novamente pesada, para manutenção

da proporção de sólido:solvente em 1:4 no estágio subsequente, e submetida à outra extração utilizando-se solvente novo.

Para a torta de amêndoas de baru, as fases extrato, retiradas pela válvula localizada na parte inferior do vaso e provenientes do primeiro, segundo e terceiro estágios de extração, foram dessolventizadas com auxílio de um rotaevaporador (iniciando-se o vácuo a 112 mmHg e diminuindo até 45 mmHg, a 50 °C) para a obtenção do óleo bruto. Este óleo resultante, assim como o óleo bruto de torta de amêndoas de baru obtido da prensagem mecânica manual, utilizado para fins de comparação, foi caracterizado quanto ao perfil de ácidos graxos (item 4.2.1) e teor de tocoferóis (item 4.2.2). Para a fase refinado, realizaram-se determinações do teor de solvente (item 4.2.4.2), microestrutura (item 4.2.7.5) e óleo residual (item 4.2.5.3). Além destas análises, o estudo da funcionalidade e do comportamento térmico da fração proteica desengordurada, contida nas fases refinado, oriundas do primeiro e segundo estágios de extração, foi realizado por meio da determinação do índice de solubilidade de nitrogênio (item 4.2.5.2) e calorimetria diferencial de varredura (item 4.2.7.6), a partir da determinação das temperaturas e entalpias de desnaturação.

Adicionalmente, as fases refinado foram caracterizadas quanto à funcionalidade por meio da determinação das capacidades de absorção de água e óleo, capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma, capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão, bem como quanto ao tamanho da gotícula de óleo na emulsão (itens 4.2.7.1 a 4.2.7.4).

4.2.7.1. Capacidades de absorção de água e óleo

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

gramas) retida por grama de amostra, e em porcentagem mássica. As análises foram realizadas em duplicata.

4.2.7.2. Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma

A capacidade de formação de espuma da fração proteica desengordurada contida na torta de amêndoas de baru oriunda do último estágio de extração sequencial foi determinada conforme os procedimentos descritos por Zhang *et al.* (2012) e Yadav *et al.* (2011). Amostras de 0,4 g de fase refinado foram pesadas em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL, juntamente com 20 g da solução tampão pH 9,0. Estas suspensões foram vigorosamente agitadas durante 5 minutos para formação da espuma. A altura da (espuma + suspensão) foi medida 30 segundos após a agitação e a capacidade de formação de espuma (CFE) foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$CFE(\%) = \frac{Altura_{após\ agitação} - Altura_{antes\ da\ agitação}}{Altura_{antes\ da\ agitação}} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

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

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

4.2.7.3. Capacidade emulsificante e estabilidade da emulsão

As fases refinado oriundas do último estágio de extração de óleo de torta de amêndoas de baru foram também caracterizadas em termos de capacidade emulsificante de acordo com a metodologia proposta por Yasumatsu *et al.* (1972) e utilizada para concentrados proteicos de farelo de arroz por Yadav *et al.* (2011). A emulsão foi preparada utilizando-se 1 g de amostra, 10 g de água deionizada e 10 g de óleo de soja em um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL. A mistura foi homogeneizada a 10000 rpm por 60 segundos e, posteriormente, centrifugada a 2000 x g por 5 minutos. A

razão entre a altura da camada de emulsão e a altura total da mistura foi calculada como a capacidade emulsificante, expressa em porcentagem.

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

4.2.7.4. Determinação do diâmetro médio das gotículas de óleo na emulsão

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

Desta forma, uma gota de emulsão foi dissolvida em água deionizada (aproximadamente 2 mL) e inserida no equipamento para medição do diâmetro médio das gotículas de óleo, calculado através das Equações (9 a 12) por meio do *software* WingSALD-201V (versão 1.30).

$$Diâmetro\ médio = 10^{\mu} \quad (Equação\ 9)$$

$$Desvio\ padrão = \sigma \quad (Equação\ 10)$$

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j+1}}{2} \quad (Equação\ 11)$$

$$\sigma = \sqrt{\left\{ \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log_{10} x_j + \log_{10} x_{j+1}}{2} \right)^2 \right\} - \mu^2} \quad (Equação\ 12)$$

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

4.2.7.5. Microestrutura

Inicialmente, amostras da matéria-prima torta de amêndoas de baru sem pré-tratamento, torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano e os materiais sólidos desengordurados provenientes das extrações alcoólicas sequenciais, foram secos em estufa de convecção forçada a 60 °C durante cerca de 72 horas. As microestruturas destes materiais foram caracterizadas empregando-se um microscópio eletrônico de varredura (Tabletop Microscope, modelo TM3000, Japão) localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA/USP. Amostra previamente seca foi colocada em suporte de alumínio, fixada com auxílio de fita de carbono condutora e introduzida na câmara à vácuo, utilizando voltagem de aceleração de 15 kV. Foram realizadas visualizações das microestruturas externa e interna com aumentos de 50X, 100X, 500X, 1500X e 3000X.

4.2.7.6. Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para avaliação da estabilidade térmica da matéria-prima torta de amêndoas de baru e tortas de amêndoas de baru desengorduradas com hexano e com solventes alcoólicos no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA/USP, seguindo-se os procedimentos descritos por Escamilla-Silva *et al.* (2003), para torta de sementes de gergelim e Sawada *et al.* (2014) para massa expandida de soja, com pequenas modificações em termos de preparo de amostra e faixa de temperatura, e Capellini *et al.* (2017) para *pellets* de farelo de arroz.

Das amostras sólidas trituradas a serem analisadas foram preparadas “pastas”, previamente secas por 24 horas a 60 °C, utilizando-se 80 % de água destilada, em massa. Estas “pastas” foram mantidas em repouso durante 24 horas em ambiente com temperatura controlada de 23 ± 2 °C. Ao final deste período de condicionamento, estas foram pesadas em balança de precisão (modelo SA210, Scientech) nas cápsulas de alumínio. As cápsulas foram seladas hermeticamente e procedeu-se às análises utilizando-se o equipamento DSC TA2010 (TA Instruments). Aqueceu-se de 30 a 130 °C com rampa de temperatura de 10 °C/min.

Uma cápsula vazia foi utilizada como referência e índio (TA Instruments) como padrão para calibração do equipamento. A temperatura de desnaturação (Td) e a

entalpia de desnaturação (ΔH) foram calculadas utilizando-se o *software* Universal Analyse V.3.9A (TA Instruments).

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

4.2.8. Cálculo dos índices de polaridade dos solventes alcoólicos

Os índices de polaridade dos solventes alcoólicos foi determinado pela metodologia sugerida por Langhals (1991) e citada por Reichardt (1994) de acordo com as Equações 13 e 14 .

$$E_T(30)^{solv} = E_D \ln(c_p / c^* + 1) + E_T(30)^0 \quad (\text{Equação 13})$$

$$E_T^{Nsolv} = \frac{E_T(30)^{solv} - 30,7}{32,4} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde $E_T(30)^{solv}$ é o índice de polaridade expresso em kcal·mol⁻¹, E_T^{Nsolv} é o índice de polaridade normalizado (adimensional), c_p é a concentração molar do componente mais polar expresso em mol·L⁻¹, $E_T(30)^0$ é o valor de $E_T(30)$ para o componente puro de menor polaridade expresso em kcal·mol⁻¹, E_D e c^* são parâmetros específicos para solventes binários expressos em kcal·mol⁻¹ e mol·L⁻¹, respectivamente.

4.2.9. Cálculo das constantes dielétricas dos solventes alcoólicos

A constante dielétrica (adimensional) foi calculada para misturas binárias de solventes, em fração mássica, de acordo com a Equação 15, conforme sugerido por Tir *et al.* (2012).

$$\varepsilon_{mistura} = (\%A \varepsilon_A + \%B \varepsilon_B) / 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde ε_A é a constante dielétrica do solvente A e ε_B é a constante dielétrica do solvente B.

As constantes dielétricas utilizadas nos cálculos, para água pura, etanol e isopropanol puros, em função da temperatura, foram as calculadas com base em equação e parâmetros sugeridos por Wohlfarth (2015).

Wohlfarth (2015) propõe o cálculo da constante dielétrica para diversos líquidos puros, dentre eles o etanol e o isopropanol, como modelo polinomial em função da temperatura, de acordo com a Equação 16.

$$\varepsilon = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{Equação 16})$$

Onde T é a temperatura absoluta expressa em Kelvin, a , b , c e d são constantes específicas para cada líquido, conforme dados da Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros específicos a , b , c e d para cálculo da constante dielétrica para líquidos puros.

Líquido puro	a	$b \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$c \text{ (K}^{-2}\text{)}$	$d \text{ (K}^{-3}\text{)}$	Faixa de temperatura (K)
Água	$2,4921 \times 10^2$	-0,79069	$7,2997 \times 10^{-4}$	0	273-372
Etanol	$1,5145 \times 10^2$	-0,8702	$1,957 \times 10^{-3}$	$-1,5512 \times 10^{-6}$	163-523
Isopropanol	$1,0416 \times 10^2$	-0,41011	$4,2049 \times 10^{-4}$	0	193-493

Fonte: Adaptado de WOHLFARTH, C. Permittivity (dielectric constant) of liquids. In: Haynes, W.M (Ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Internet Version, 2015, 95th ed

4.2.10. Balanços de massa para os experimentos de extração sólido-líquido

A repetibilidade e acuracidade dos experimentos de extração sólido-líquido foi avaliada conforme metodologia sugerida por Marcilla *et al.* (1995) (Equação 17) e adaptada para extração de óleos vegetais por Rodrigues e Oliveira (2010).

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FR} w_i^{FR} + M^{FE} w_i^{FE} \quad (\text{Equação 17})$$

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.

Os valores w_i^{FE} e M^{FR} obtidos experimentalmente foram utilizados para calcular os valores de w_i^{FR} e M^{FE} pelo método dos mínimos quadrados (Equação 18).

$$M = B \times P \quad (\text{Equação 18})$$

Onde 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 das fases extrato (M^{FE}) e refinado (M^{FR}).

Matematicamente, chega-se à expressão da Equação 19:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (\text{Equação 19})$$

Onde B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa ($B^T B$).

Vale ressaltar que M^{FR} é avaliado para cada sistema e, pelo balanço de massa global, de acordo com a Equação 20, tem-se:

$$M^{PM} = M^{FR} + M^{FE} \quad (\text{Equação 20})$$

O desvio entre a soma ($M^{FR} + M^{FE}$) e M^{PM} pode ser calculado pela Equação 21.

$$\delta (\%) = \left(\frac{[(M^{FR} + M^{FE}) - M^{PM}]}{M^{PM}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 21})$$

4.2.11. Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos, a diferentes temperaturas

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram determinados para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos (etanol ou isopropanol, em grau absoluto ou azeotrópico) na proporção mássica óleo:solvente 1:1, às temperaturas de 15, 23, 25, 27, 35, 45, 50, 55 e 60 °C, de acordo com a metodologia sugerida por Oliveira *et al.* (2012b), objetivando estudar o processo de recuperação do solvente através do abaixamento da temperatura.

Para tanto, massas conhecidas de cada um dos componentes do sistema foram pesadas, em balança analítica, diretamente em tubos de centrífuga de polipropileno com tampa, capacidade de 50 mL. Os tubos foram tampados e vedados com *parafilm* M e, em seguida, agitados manualmente por pelo menos 30 minutos. Depois de transcorrido o tempo de agitação, os tubos foram centrifugados a 1500 rpm (380 g) por 20 min.

Em seguida, os tubos foram cuidadosamente acondicionados em banho ultra termostatizado à temperatura de pré-estabelecida (15 a 60 °C) e deixados em repouso por, pelo menos, 24 horas. O tempo de repouso sob temperatura controlada e constante permite o estabelecimento do equilíbrio do sistema. Esta condição de equilíbrio pode ser

verificada através da formação de duas fases límpidas e interface bem definida entre a fase rica em solvente (fase alcoólica) e a fase rica em óleo (fase oleosa).

Após o estabelecimento do equilíbrio, amostra de cada uma das fases foi retirada cuidadosamente, com a ajuda de seringas e agulhas descartáveis, para serem analisadas quanto ao teor de água e de solvente (etanol ou isopropanol) conforme metodologias descritas nos itens 4.2.4.1 e 4.2.4.2. O conteúdo de óleo nas fases foi obtido por diferença. Para os experimentos realizados nas temperaturas acima de 25 °C, as amostras das fases foram diluídas com hexanol numa razão mássica fase:diluyente 1:1.

4.2.12. Balanços de massa referentes aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido

A repetibilidade e acuracidade dos experimentos de extração líquido-líquido foi avaliada conforme metodologia sugerida por Marcilla *et al.* (1995). De acordo com esta metodologia, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema, como mostrado na Equação 22.

$$M^{PM}w_i^{PM} = M^{FO}w_i^{FO} + M^{FA}w_i^{FA} \quad (\text{Equação 22})$$

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

Através destas i equações, pode-se calcular os valores de M^{FO} e M^{FA} com base nos valores experimentais das frações mássicas de w_i^{FO} e w_i^{FA} pelo método dos mínimos quadrados (Equação 23):

$$M = B \times P \quad (\text{Equação 23})$$

Onde M é a matriz formada pelos valores de w_i^{PM} , B é a matriz transformação composta pelos valores de w_i^{FO} e w_i^{FA} e P é a matriz formada pela massa das fases oleosa (M^{FO}) e alcoólica (M^{FA}).

Com base nos valores de M^{FO} e M^{FA} , podem ser calculados os desvios global (δ) e por componente i (δ_i), de acordo com as expressões dadas pelas Equações 24 e 25, respectivamente.

$$\delta (\%) = \left(\frac{[(M^{FO} + M^{FA}) - M^{PM}]}{M^{PM}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 24})$$

$$\delta_i(\%) = \left(\frac{[(M^{FO}w_i^{FO} + M^{FA}w_i^{FA}) - M^{PM}w_i^{PM}]}{(M^{PM}w_i^{PM})} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 25})$$

4.2.13. Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, em frações mássicas, para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) + água (4) e por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + isopropanol (3) + água (4) foram utilizados para o ajuste de parâmetros de interação binária do modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

Tradicionalmente as frações molares são utilizadas para o ajuste de parâmetros do modelo NRTL, porém devido as grandes diferenças entre as massas molares dos componentes do sistema lipídico, óleo, álcool e água, o cálculo em frações mássicas foi realizado, de acordo com as Equações 26 a 30 (CHIYODA *et al.*, 2010).

$$\ln \gamma_i^w = \frac{\sum_j^K \tau_{ji} G_{ji} w_j / \overline{M}_j}{\sum_j^K G_{ji} w_j / \overline{M}_j} + \sum_{j=1}^K \left[\frac{w_j G_{ji}}{\overline{M}_j \sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \overline{M}_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^K \tau_{kj} G_{kj} w_k / \overline{M}_k}{\sum_{k=1}^K G_{kj} w_k / \overline{M}_k} \right) \right] \frac{1}{\overline{M}_i \left(\sum_{j=1}^K w_j / \overline{M}_j \right)} \quad (\text{Equação 26})$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (\text{Equação 27})$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij} T \quad (\text{Equação 28})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{Equação 29})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{Equação 30})$$

Em que γ_i^w é o coeficiente de atividade do componente i expresso em fração mássica, $\overline{M}$ e w são a massa molar média e a fração mássica dos componentes, Δg_{ij} e τ_{ij} são as interações em termos de energia molecular entre os componentes i e j , α_{ij} é o parâmetro de não-aleatoriedade da mistura, T é a temperatura absoluta e $A_{0,ij}$, $A_{0,ji}$, $A_{1,ij}$ e

$A_{1,ji}$ são os parâmetros de energia característica das interações entre os componentes i e j . Desta forma, cinco parâmetros ajustáveis foram utilizados para cada par de componentes, $A_{0,ij}$, $A_{0,ji}$, $A_{1,ij}$, $A_{1,ji}$ e α_{ij} .

Os parâmetros de interação binários foram estimados com base na minimização da função objetivo (FO) de composições (Equação 31), de acordo com o algoritmo desenvolvido na linguagem FORTRAN® por Stragevitch e d'Ávila (1997), utilizando o Método Simplex Modificado.

$$FO(w) = \sum_{m=1}^D \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{K-1} \left[\left(\frac{w_{i,n,m}^{FO,exp} - w_{i,n,m}^{FO,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FO}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{i,n,m}^{FA,exp} - w_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{w_{i,n,m}^{FA}}} \right)^2 \right] \quad \text{Equação (31)}$$

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

Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas de ambas as fases foram estimados de acordo com a Equação 32.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K \left[\left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FA,exp} - w_{i,n}^{FA,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad \text{(Equação 32)}$$

4.2.14. Análise estatística

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria-prima torta de amêndoas de baru

A matéria-prima torta de amêndoas de baru (Figura 5.1), obtida por prensagem mecânica manual e gentilmente cedida pela empresa Flora do Cerrado Ltda (Pirenópolis/GO, Brasil), foi utilizada em todos os experimentos de extração sólido-líquido em um único estágio (Lote 1) e de extração sólido-líquido sequencial (Lote 2).

Figura 5.1. Torta de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.

Fonte: Própria autoria.

A torta de amêndoas de baru foi avaliada em termos de sua composição química, sendo os carboidratos totais determinados por diferença, conforme apresentado na Tabela 5.1. Devido ao fato da torta de amêndoas de baru ser o material sólido resultante da extração de óleo por prensagem, aliando-se a este fato a característica de ser um fruto típico do cerrado brasileiro, portanto, regional, não estão disponíveis na literatura dados de composição para comparação.

Entretanto, determinações da composição centesimal das amêndoas de baru, disponíveis na literatura, foram utilizadas como parâmetro de comparação para posterior avaliação de rendimento de extração de óleo, entre outros.

Tabela 5.1. Composição química da torta de amêndoas de baru obtida por prensagem mecânica pela empresa Flora do Cerrado Ltda.

Componente	Média $\pm$ desvio padrão (%)	
	Lote 1	Lote 2
Umidade	6,6 $\pm$ 0,3	7,4 $\pm$ 0,2
Proteínas ^{a,b}	38,16 $\pm$ 0,01	40,79 $\pm$ 0,01
Lipídeos ^a	9,4 $\pm$ 0,4	16,76 $\pm$ 0,08
Cinzas ^a	4,46 $\pm$ 0,02	4,29 $\pm$ 0,04
Fibra dietética		
Solúveis ^a	5,36 $\pm$ 0,07	5,6 $\pm$ 0,1
Insolúveis ^a	24,9 $\pm$ 0,6	25,2 $\pm$ 0,5
Carboidratos não fibrosos ^{a,c}	18 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1

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

Fonte: Própria autoria.

Devido ao fato de não haver dados na literatura a respeito da composição centesimal das amêndoas de baru após a extração de óleo, foram compilados e apresentados na Tabela 5.2, todos os dados disponíveis de composição de lipídeos referente à amêndoa *in natura*, em base úmida.

No intuito de minimizar as influências ocasionadas pelas diferenças de clima, solo, genética da planta e práticas agrícolas, foi utilizado o valor médio dos dados compilados. Com base nestes dados pode-se inferir que a prensagem mecânica extrai cerca de 60,0 a 80,0 % do óleo disponível nas amêndoas de baru, considerando os teores residuais de lipídeos de 9,4 e 16,8 %, em base seca.

Tabela 5.2. Quantidade de lipídeos nas amêndoas de baru *in natura*.

Lipídeos (%)		Proteínas (%)		Autor
Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca	
43,09	43,29	24,04	24,40	Cruz (2010)
38,20	40,68	23,90	25,45	Takemoto <i>et al.</i> (2001)
41,95	43,47	29,92	31,00	Sousa <i>et al.</i> (2011)
41,97	43,59	25,81	26,80	Fernandes <i>et al.</i> (2010)
40,98	42,35	26,97	27,87	Lima <i>et al.</i> (2010)
41,04	43,12	26,22	27,55	Freitas e Naves (2010)
41 ± 2	43 ± 1	26 ± 2	27 ± 2	Média ± desvio padrão

Fonte: Própria autoria.

A determinação do teor total de lipídeos da matéria-prima de ambos os lotes foi realizada utilizando-se solvente hexano, em sistema de extração de gordura a alta temperatura ($90,0 \pm 0,1$ °C), como previamente apresentado no item 4.2.5.3. Nota-se a diferença de cor apresentada pela matéria-prima, após a extração de lipídeos, de acordo com a Figura 5.2.

Figura 5.2. Torta de amêndoas de baru triturada (a) antes da extração e (b) após a extração com solvente hexano.

Fonte: Própria autoria.

O conteúdo de proteínas na torta de amêndoas de baru, apresentado na Tabela 5.1, convertido para base úmida (em torno de 36 ± 1 %, em massa), superou os valores encontrados na literatura (Tabela 5.2), que variaram entre 23,90 e 29,92 % e foram determinados em amêndoas de baru *in natura*, em base úmida.

Essa diferença é explicada porque a prensagem mecânica manual das amêndoas extraiu cerca de 60 a 80 % do óleo disponível, aumentando o teor de proteínas na matriz sólida desengordurada.

Na Tabela 5.3 estão apresentados os dados referentes ao perfil de ácidos graxos do óleo extraído da torta de amêndoas de baru pelo método a frio, do óleo bruto de amêndoas de baru obtido por prensagem mecânica manual de amêndoas de baru e dados referentes a óleos de amêndoas de baru disponíveis na literatura.

No que se refere ao perfil de ácidos graxos do óleo extraído da torta de amêndoas de baru (Tabela 5.3), pode-se observar que o óleo possui elevado grau de insaturação (79,6 %), condizente com os valores de 81,2 e 80,87 % descritos por Takemoto *et al.* (2001) e Vallilo *et al.* (1990), respectivamente. O alto nível de insaturação deve-se à predominância dos ácidos oléico (47,4 %) e linoléico (29,4 %), este último considerado essencial, ambos condizentes com os dados encontrados na literatura que variaram entre 48,37 a 50,40 % e 28,00 a 30,13 %, respectivamente.

Tabela 5.3. Perfil de ácidos graxos do óleo de amêndoas de baru (g em 100g de lipídeos).

Ácido graxo	Cx:y [*]	Massa ^{**}	Massa ^{***}	Massa ^a	Massa ^b	Massa ^c	Massa ^d
Laurico	(C12:0)	0,74 ± 0,09	nd	nd	nd	nd	nd
Mirístico	(C14:0)	nd	nd	nd	nd	nd	0,02
Palmítico	(C16:0)	7,0 ± 0,2	6,21 ± 0,01	7,39	7,60	7,60	6,63
Esteárico	(C18:0)	5,1 ± 0,2	5,46 ± 0,07	4,62	5,40	5,40	5,02
Araquídico	(C20:0)	nd	nd	1,10	1,07	1,07	1,25
Behênico	(C22:0)	3,5 ± 0,1	3,63 ± 0,04	2,64	2,60	2,60	2,80
Erúcido	(22:1)	0,24 ± 0,04	nd	nd	nd	nd	0,21
Lignocérico	(C24:0)	4,0 ± 0,2	4,11 ± 0,04	3,02	2,10	2,10	4,13
Oléico	(C18:1)	47,4 ± 0,4	48,5 ± 0,2	48,37	50,40	50,4	48,80
Gadoleico	(C20:1)	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,3	2,70	2,70	2,70	2,59
Linoléico	(C18:2)	29,4 ± 0,8	29,7 ± 0,7	30,13	28,00	28,0	28,26
Linolênico	(C18:3)	0,37 ± 0,05	nd	2,22	nm	nm	0,03
Massa molar média (g·mol ⁻¹)				284,1 ± 0,4 ^{**}		266,22 ± 0,09 ^{***}	
Índice de iodo				95,1 ± 0,8 ^{**}		95,1 ± 0,8 ^{***}	
Ácidos graxos saturados				20,3 ^{**}		19,4 ^{***}	
Ácidos graxos insaturados				79,6 ^{**}		80,6 ^{***}	
Razão Insaturados/Saturados				3,9 ^{**}		4,2 ^{**}	

^{*}Cx:y, x = número de carbonos e y = número de duplas ligações; ^{**} Óleo extraído da matéria-prima pela metodologia descrita por Bligh e Dyer (1959), em duplicata; ^{***} óleo bruto de amêndoa de baru (Flora do Cerrado Ltda.), em duplicata; nd = não detectado; nm = não mencionado

Fonte: Adaptado de (a) 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(2), p.269-279, 2010; (b) TAKEMOTO, E.; OKADA, I.A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) native do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.60, n.2, p.113-117, 2001; (c) CARRAZZA, L.R.; ÁVILA, J.C.C. **Manual Tecnológico do Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 56p. 2010; (d) BORGES, T.H.P. **Estudo da caracterização e propriedades das amêndoas de baru e óleo de baru bruto submetido ao aquecimento**. 2013. 126p. Dissertação de Mestrado – Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, UFG, 2013.

Para o cálculo da porosidade total (ϵ) da torta de amêndoas de baru (Lote 1), com base na Equação 1, foram utilizados dados de densidade real (massa específica) determinados por picnometria com gás hélio ($1,40 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e de densidade aparente ($0,34 \pm 0,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), possibilitando o cálculo da porosidade total, valor de $75,9 \pm 0,9$, expresso em %.

Pineli *et al.* (2015) determinaram algumas propriedades físicas em amêndoas cruas de baru prensadas à frio, para a utilização em preparo de bolos sem glúten. Dentre as análises físicas realizadas, os autores relataram densidade de $1,2 \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, para a torta parcialmente desengordurada de amêndoas de baru.

Para avaliar o impacto das variáveis de processo na qualidade da fração proteica da fase refinado proveniente da extração do óleo a partir da torta de amêndoas de baru, primeiramente determinou-se a curva de solubilidade de nitrogênio para as tortas de amêndoas de baru (Lotes 1 e 2) antes de estas serem submetidas à extração com solventes, para diferentes valores de pH, como apresentado na Figura 5.3.

Na Tabela 5.4 é apresentada a análise estatística, realizada a partir do Teste de Duncan ao nível de 95% de confiança, para os valores de índice de solubilidade de nitrogênio para as tortas de amêndoas de baru, em função de cada pH avaliado.

Da análise das curvas de solubilidade de nitrogênio (Figura 5.3) pode-se observar que, para valores de pH ácidos, na faixa de 2,0 a 4,0, verifica-se um decaimento acentuado do ISN até o valor mínimo no pH 4,0. Entre os valores de pH 4,0 e 5,0, observa-se uma mudança sutil na solubilidade. A partir do valor de pH 5,0 observa-se um acentuado aumento da solubilidade, até o pH 9,0, ponto no qual é estabelecido o valor máximo.

De acordo com Seena e Sridhar (2005), o valor mínimo de solubilidade na faixa de pH 4,0 pode ser explicada pela carga isoeletrica das proteínas neste pH e em pHs ácidos ou alcalinos, as proteínas adquirem cargas positivas ou negativas, respectivamente, favorecendo a repulsão de outras moléculas e consequentemente, aumentando o valor da solubilidade das proteínas. Ainda, de acordo com Wani *et al.* (2015), aminoácidos polares interagem com as moléculas de água formando ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, resultando no aumento da solubilidade proteica.

Vale ressaltar a importância da solubilidade de nitrogênio como parâmetro determinante na aplicação de fontes proteicas em diferentes produtos alimentares. Aider e Barbana (2011) relatam que um alto valor de solubilidade de nitrogênio indica a possibilidade da adição em bebidas, como um ingrediente fortificante.

Figura 5.3. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) em função do pH para a torta de amêndoas de baru antes da extração com solventes: (a) Lote 1; (b) Lote 2.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.4. Índice de solubilidade de nitrogênio (ISN) para as tortas de amêndoas de baru antes da extração com solventes, para os diferentes valores de pH avaliados.

pH	ISN (%)	
	Lote 1	Lote 2
2,0	40 ± 2^B	$35,94 \pm 0,05^B$
4,0	$4,3 \pm 0,1^C$	$4,98 \pm 0,09^D$
4,5	6 ± 2^C	$4,6 \pm 0,2^D$
5,0	5 ± 2^C	$9,0 \pm 0,4^C$
7,0	44 ± 9^{AB}	$36,4 \pm 0,5^B$
9,0	53 ± 3^A	39 ± 1^A

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

Fonte: Própria autoria.

Guimarães *et al.* (2012) estudaram a solubilidade de nitrogênio presente na farinha de amêndoas de baru desengordurada com hexano, para a faixa de valores de pH entre 1,5 e 12,0, em NaCl. Os autores verificaram na faixa correspondente ao pH ácido, valores mínimo e máximo de solubilidade de nitrogênio nos pHs 4,0 e 2,0, respectivamente. Para a faixa correspondente aos valores de pH básicos, um acentuado aumento de solubilidade até o valor de pH de 10, seguido de uma queda gradativa de solubilidade para valores de pH superiores à 10. Os autores concluíram que a farinha desengordurada de amêndoas de baru pode ser empregada para diversos fins alimentícios. Nota-se que na Figura 5.3, o mesmo comportamento foi observado para a mesma faixa de pH, quando comparado com o estudo realizado por Guimarães *et al.* (2012).

Ainda, o perfil da solubilidade proteica em “V” também é característico da fração proteica da globulina, estando de acordo com o perfil proteico de globulina relatado por Cruz *et al.* (2011) e Guimarães *et al.* (2012), variando entre 52,88 a 61,70 %. Ajibola *et al.* (2016) relatam a curva de solubilidade de nitrogênio da fração globulina com o mínimo na faixa de pH 4,0-5,0, e com valores máximos em pHs ácidos e alcalinos.

A solubilidade de nitrogênio pode ser considerada como a propriedade mais importante que afeta outras propriedades como atividade emulsificante, capacidade de formação de espuma e de formação de gel (PRINYAWIWATKUL *et al.*, 1997; KUMAR *et al.*, 2014).

5.2. Caracterização da matéria-prima óleo bruto de amêndoas de baru

O óleo bruto de amêndoas de baru (Figura 5.4), resultante da prensagem mecânica manual de amêndoas de baru, foi utilizado em todos os experimentos de equilíbrio líquido-líquido, para os sistemas compostos por óleo e solventes alcoólicos com diferentes graus de hidratação (absoluto ou azeotrópico), na proporção mássica óleo:solvente de 1:1, em diferentes temperaturas.

Figura 5.4. Óleo bruto de amêndoas de baru proveniente da empresa Flora do Cerrado Ltda.

Fonte: Própria autoria.

O óleo apresentou uma baixa acidez livre, conforme metodologia descrita no item 4.2.2, obtendo-se o valor de $0,16 \pm 0,02$ %, o que o caracteriza como um óleo de ótima qualidade, uma vez que a acidez é um parâmetro analítico frequentemente usado para avaliar a extensão de hidrólise dos triacilgliceróis e pode ser considerado um importante indicador de deterioração.

Borges *et al.* (2015) avaliaram as mudanças causadas nas propriedades físico-químicas dos óleos brutos de amêndoas de baru e de soja ao serem submetidos ao calor do forno de micro-ondas. Os autores relataram uma acidez livre inicial do óleo bruto de amêndoas de baru de $0,28 \pm 0,04$ %, antes deste ser submetido à indução de calor.

Na Tabela 5.3 também está apresentada a composição em ácidos graxos do óleo bruto de amêndoas de baru, bem como a massa molar média, o índice de iodo, as porcentagens mássicas dos ácidos graxos saturados e insaturados e a razão insaturados:saturados.

O perfil de ácidos graxos do óleo bruto de amêndoas de baru (Tabela 5.3) apresentou-se coerente com o obtido para o óleo extraído da torta pela metodologia descrita por Bligh e Dyer (1959) e com os dados descritos por Freitas e Naves (2010), Takemoto *et al.* (2001), Carrazza e Ávila (2010) e Borges (2013).

O óleo bruto de amêndoas de baru apresentou alto grau de insaturação (80,6 %), coerente com o descrito por Takemoto *et al.* (2001) e Vallilo *et al.* (1990), bem como coerente com o determinado por extração à frio a partir da matéria-prima torta de amêndoas de baru (Tabela 5.3). Segundo estes dados, os ácidos graxos saturados presentes majoritariamente no óleo bruto de amêndoas de baru são os ácidos palmítico e esteárico e os principais ácidos graxos insaturados são os ácidos oleico e linoleico.

As curvas de massa específica e da viscosidade dinâmica do óleo bruto de amêndoas de baru apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, expressam estas propriedades físicas em função da temperatura, respectivamente.

Figura 5.5. Massa específica do óleo bruto de amêndoas de baru em função da temperatura.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.6. Viscosidade dinâmica do óleo bruto de amêndoas de baru em função da temperatura.

Fonte: Própria autoria.

De uma maneira geral, das Figuras 5.5 e 5.6 verifica-se que a massa específica e a viscosidade dinâmica do óleo de amêndoas de baru são dependentes da temperatura, sendo que ambas as propriedades diminuem com o aumento da temperatura, como já conhecido e reportado para diversos óleos vegetais. Neste sentido, nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão apresentadas as massas específicas e as viscosidades dinâmicas de alguns óleos vegetais em diferentes temperaturas.

Tabela 5.5. Massa específica de diferentes óleos vegetais em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Massa específica (g/ cm ³)							Amêndoas de baru ^c
	Canola ^a	Colza ^b	Girassol ^b	Soja ^b	Palma ^b	Milho ^b	Semente de uva ^b	
20	0,9170	0,9145	0,9169	0,9185	-	0,9167	0,9188	0,91238 ± 0,00001
30	0,9102	0,9080	0,9114	0,9127	-	0,9113	0,9126	0,90564 ± 0,00001
40	0,9035	0,9027	0,9043	0,9061	0,8996	0,9046	0,9060	0,89892 ± 0,00001
50	0,8967	0,8963	0,8994	0,8998	0,8922	0,8979	0,8998	0,89225 ± 0,00001
60	0,8901	0,8911	0,8926	0,8941	0,8845	0,8920	0,8941	0,88559 ± 0,00001
70	0,8834	0,8848	0,8877	0,8879	0,8789	0,8864	0,8874	0,87905 ± 0,00001

Fonte: Adaptado de ^aGRANERO, M.M.; ROCHA, B.B.; CHAVES, M.A.; BRASIL, F.C.G.; ARACAVA, K.K.; RODRIGUES, C.E.C.; CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B. Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.92, p.1939-1950, 2014; ^bESTEBAN, B.; RIBA, J.R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oil. **Biomass and Energy**, v.42, p.164-171, 2012; ^cÓleo bruto de amêndoas de baru (Flora do Cerrado Ltda.).

Tabela 5.6. Viscosidade dinâmica de diferentes óleos vegetais em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Viscosidade dinâmica (mPa.s)												
	Amêndoas de baru	Girassol	Soja	Palma	Milho	Semente de uva	Amêndoa	Canola	Avelã	Oliva	Amendoim	Gergelim	Nozes
20	81,5 ± 0,2 ^d	67,35 ^a 62,82 ^c	61,65 ^a	-	64,43 ^a	59,10 ^a	-	68,92 ^c	-	-	-	-	-
30	52,07 ± 0,05 ^d	44,17 ^a 41,46 ^c	40,79 ^a	-	42,41 ^a	39,19 ^a	-	45,26 ^c	-	-	-	-	-
35	-	41,55 ^b	38,63 ^b	-	37,92 ^b	41,46 ^b	43,98 ^b	42,49 ^b	45,55 ^b	46,29 ^b	45,59 ^b	41,14 ^b	33,72 ^b
40	35,30 ±0,06 ^d	30,55 ^a 28,89 ^c	28,47 ^a	40,79 ^a	29,47 ^a	27,35 ^a	-	31,39 ^c	-	-	-	-	-
50	25,18 ± 0,06 ^d	22,02 ^a 25,02 ^b 21,06 ^c	20,70 ^a 23,58 ^b	25,15 ^a	21,36 ^a 23,26 ^b	20,06 ^a 25,27 ^b	26,89 ^b	25,79 ^b 22,78 ^c	27,40 ^b	27,18 ^b	27,45 ^b	24,83 ^b	21,20 ^b
60	18,66 ± 0,04 ^d	16,53 ^a 15,94 ^c	15,62 ^a	18,43 ^a	16,06 ^a	15,24 ^a	-	17,17 ^c	-	-	-	-	-
65	-	16,90 ^b	15,73 ^b	-	-	-	17,62 ^b	17,21 ^b	17,83 ^b	18,07 ^b	17,93 ^b	16,80 ^b	14,59 ^b
70	14,31 ± 0,06 ^d	12,82 ^a 12,43 ^c	12,14 ^a	13,71 ^a	12,43 ^a	11,84 ^a	-	13,36 ^c	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de ^aESTEBAN, B.; RIBA, J.R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oil. **Biomass and Energy**, v.42, p.164-171, 2012; ^bFASINA, O.O.; COLLEY, Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35 °C to 180 °C. **International Journal of Food Properties**. v.11, p.738-746, 2008; ^cGRANERO, M.M.; ROCHA, B.B.; CHAVES, M.A.; BRASIL, F.C.G.; ARACAVA, K.K.; RODRIGUES, C.E.C.; CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B. Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.92, p.1939-1950, 2014; ^dÓleo bruto das amêndoas (Flora do Cerrado Ltda.).

Da análise da Figura 5.5, é possível observar que a massa específica do óleo de amêndoas de baru assemelha-se as massas específicas dos diferentes óleos vegetais apresentados na Tabela 5.5, para toda a faixa de temperatura estudada.

Da análise da Tabela 5.6, nota-se que nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, as viscosidades dinâmicas do óleo de amêndoas de baru são superiores as viscosidades dos diferentes óleos vegetais. Entretanto, para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, as viscosidades dinâmicas equiparam-se com as viscosidades do óleo de palma nas respectivas temperaturas. Na temperatura de 35 °C, a viscosidade dinâmica do óleo de baru assemelha-se ao do óleo de canola, sendo inferior aos dos óleos de amêndoa, avelã, amendoim e azeite de oliva e, superior aos demais óleos vegetais. Na temperatura de 65 °C, assemelha-se aos dos óleos de girassol, soja e gergelim.

O conhecimento da viscosidade dinâmica é de suma importância para o correto dimensionamento e adequada seleção de bombas, por exemplo, de acordo com a finalidade do uso (FASINA e COLLEY, 2008).

5.3. Cálculo dos índices de polaridade e das constantes dielétricas dos solventes alcoólicos

Na Tabela 5.7 estão apresentados os valores de $E_T(30)^{solv}$ e de $E_T^N solv$ calculados conforme Equações 13 e 14 para os solventes alcoólicos utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido (ESL) em um único estágio e para os experimentos de equilíbrio líquido-líquido (ELL).

Tabela 5.7. Índice de polaridade ($E_T(30)^{solv}$) e índice de polaridade normalizado ($E_T^N{}^{solv}$) para os solventes alcoólicos.

Solvente	Teor de água (%, em massa)	$E_T(30)^{solv}$ (kcal/mol)	$E_T^N{}^{solv}$
Etanol absoluto (ESL)	$0,10 \pm 0,01$	51,92	0,655
Etanol absoluto (ELL)	$0,29 \pm 0,05$	51,92	0,656
Etanol azeotrópico (ESL)	$6,4 \pm 0,5$	52,68	0,681
Etanol azeotrópico (ELL)	$6,0 \pm 0,3$	52,68	0,679
n-propanol absoluto ^a	$0,05 \pm 0,01$	50,71	0,618
Isopropanol absoluto (ESL) ^b	$0,11 \pm 0,03$	48,43	0,547
Isopropanol absoluto (ELL) ^b	$0,22 \pm 0,02$	48,43	0,547
Isopropanol azeotrópico (ESL) ^b	$11,98 \pm 0,03$	49,79	0,589
Isopropanol azeotrópico (ELL) ^b	$12,0 \pm 0,6$	49,79	0,589

^a calculado com base no componente n-propanol puro e parâmetros específicos para a mistura n-propanol e água, sendo utilizado como referência para cálculo estimado da mistura isopropanol e água

^b calculado com base no componente isopropanol puro e com os parâmetros específicos de interação disponíveis para a mistura n-propanol e água

Fonte: Própria autoria.

Vale ressaltar que os parâmetros específicos E_D e c^* , necessários para o cálculo de $E_T(30)^{solv}$, são constantes tabeladas por Langhals (1991) para diversos solventes, entretanto, não disponíveis para a mistura isopropanol e água. Desta maneira, foram utilizados parâmetros específicos do n-propanol para estimativa de um valor aproximado para o isopropanol. Os parâmetros do n-propanol foram escolhidos devido a isomeria de função e de cadeia, bem como a proximidade de valores da constante $E_T(30)$ de 0,617 e 0,546 para n-propanol e isopropanol, respectivamente.

De acordo com os dados da Tabela 5.7, observa-se que quanto maior o teor de água no solvente para misturas compostas por álcool e água, maiores serão os valores de $E_T^N solv$. De acordo com Reichardt (1994), os valores de $E_T^N solv$ variam de 0,000 para solventes menos polares (tetrametilsilano) a 1,000 para solventes mais polares (água). Ou seja, no caso do etanol absoluto, por exemplo, com valor de $E_T^N solv$ de 0,655 para etanol com fração mássica de água de 0,001 significa que a polaridade do solvente é de 65,5 %.

Com base nos dados calculados apresentados na Tabela 5.7 nota-se que a polaridade do solvente isopropanol azeotrópico é menor que a do solvente etanol azeotrópico, mesmo com maior adição de água ao solvente. De acordo com os índices de polaridade normalizados calculados pode-se ordenar os solventes na ordem crescente de polaridade, isopropanol absoluto < isopropanol azeotrópico < etanol absoluto < etanol azeotrópico.

Neste contexto, Tir *et al.* (2012) avaliaram o efeito da polaridade de diferentes solventes (hexano, etanol, acetona, diclorometano, isopropanol, hexano:isopropanol e clorofórmio:metanol) empregados na extração de óleo de sementes de gergelim. Dentre os solventes estudados, o etanol absoluto apresentou menor rendimento de extração de óleo quando comparado com o isopropanol absoluto. Os autores relataram que solventes menos polares extraem melhor o óleo, enquanto os solventes mais polares, além de apresentarem solubilidade limitada de lipídeos podem ocasionar a hidrólise destes.

A constante dielétrica (adimensional) como uma medida da polaridade do solvente é um dos parâmetros para avaliar as interações entre soluto solvente (WAN e WAKELYN, 1997) em função da temperatura.

Wohlfarth (2015) propõe o cálculo da constante dielétrica para diversos líquidos puros, dentre eles o etanol e o isopropanol, como modelo polinomial em função da temperatura, de acordo com a Equação 16 (item 4.2.9).

Ainda neste contexto, Tir *et al.* (2012) propõe o cálculo da constante dielétrica para misturas binárias de diferentes líquidos, levando em consideração a fração mássica de cada composto, conforme Equação 15 (item 4.2.9).

Desta maneira, utilizando as constantes propostas por Wohlfarth (2015) e a equação proposta por Tir *et al.* (2012), calculou-se as constantes dielétricas para os solventes alcoólicos utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido (ESL) e no estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL), conforme apresentado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores de constantes dielétricas dos solventes alcoólicos utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido (ESL) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) em função da temperatura.

Experimento	Solvente	Temperatura (°C)								
		60		70		80		90		
ESL	Et0	21,44		20,65		19,93		19,27		
	Et6	23,97		23,53		22,67		21,88		
	IPA0	14,25		13,01		11,83		10,72		
	IPA12	20,50		19,04		17,67		16,39		
ELL		15	23	25	27	35	45	50	55	60
	Et0	26,30	-	25,02	-	23,89	22,86	22,39	21,95	21,51
	Et6	29,43	-	28,15	-	26,65	25,62	25,09	24,79	24,19
	IPA0	-	19,45	19,38	18,90	-	-	-	-	-
	IPA12	-	-	26,45	-	24,57	23,05	22,30	20,93	20,74

Calculado de acordo com Wohlfarth (2015) e Tir *et al.* (2012).

Fonte: Própria autoria.

Com base nos dados de constante dielétrica calculados em função das diferentes temperaturas (Tabela 5.8) nota-se que com relação aos solventes utilizados nos experimentos de extração sólido-líquido, a constante dielétrica do isopropanol absoluto é menor que a do etanol absoluto e a dos solventes azeotrópicos, para toda a faixa de temperatura avaliada. Em relação aos solventes utilizados nos experimentos do estudo do equilíbrio líquido-líquido, os valores de constante dielétrica calculados podem ser organizados em ordem crescente: isopropanol absoluto < etanol absoluto < isopropanol azeotrópico < etanol azeotrópico.

Adicionalmente, observa-se que a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura, independentemente do tipo de solvente e do grau de hidratação.

Estes dados estão de acordo com os cálculos de índice de polaridade normalizado. De fato, estes dados estão coerentes com Tir *et al.* (2012) em que valores de constante dielétrica menores significam menor polaridade, maior capacidade de quebra de ligações e maior solubilidade mútua entre os compostos, solvente e óleo.

5.4. Estudo do processo de extração de óleo de torta de amêndoas de baru utilizando solventes alcoólicos em um único estágio

Foram realizados experimentos de extração sólido-líquido em batelada, único estágio, para os solventes etanol e isopropanol em grau absoluto e azeotrópico, nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C, utilizando razão mássica sólido: solvente de 1:4, totalizando 41 experimentos. Os valores dos teores de água presentes nos solventes alcoólicos utilizados nos experimentos, em porcentagem mássica, estão apresentados na Tabela 5.9.

A qualidade destes dados experimentais pode ser avaliada através dos desvios também apresentados na Tabela 5.9, calculados via Equação 21 (Marcilla *et al.*, 1995). Na Tabela 5.9 também estão apresentados os números de repetições de cada condição experimental, realizadas no mínimo em duplicata.

De acordo com os valores de desvio relativo (δ) médio, pode-se verificar que os mesmos variaram de 0,07 a 0,7 %, denotando uma boa qualidade experimental e boa repetibilidade, uma vez que são bem menores do que o valor máximo aceitável de 10 %.

Tabela 5.9. Condições empregadas nos experimentos de extração de óleo de torta de amêndoas de baru e desvio relativo (δ) médio.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (%, em massa)	δ (Desvio relativo médio) (%)	Número de repetições
60	Etanol	$0,10 \pm 0,03$	3
		$5,67 \pm 0,03$	2
	Isopropanol	$0,10 \pm 0,01$	2
		$11,98 \pm 0,03$	2
70	Etanol	$0,10 \pm 0,03$	4
		$6,76 \pm 0,02$	2
	Isopropanol	$0,15 \pm 0,02$	3
		$11,98 \pm 0,03$	2
80	Etanol	$0,11 \pm 0,04$	2
		$6,3 \pm 0,7$	2
	Isopropanol	$0,12 \pm 0,04$	4
		$11,98 \pm 0,03$	2
90	Etanol	$0,10 \pm 0,03$	5
		$6,76 \pm 0,02$	2
	Isopropanol	$0,10 \pm 0,01$	2
		$11,98 \pm 0,03$	2

Fonte: Própria autoria.

As análises realizadas para ambas as fases geradas do processo extração, extrato e refinado apresentaram os resultados obtidos conforme o descrito a seguir.

5.4.1. Análises da composição das fases extrato e refinado provenientes dos experimentos de extração com solvente alcoólico

Para cada experimento de extração realizado foram monitorados os teores de água e de solvente referentes à fase extrato e os teores de óleo, de proteína e de solvente referentes à fase refinado conforme segue.

Os resultados para teor de água na fase extrato, em porcentagem mássica, em função da temperatura de processo estão apresentados na Figura 5.7 para ambos os solventes utilizados, etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico.

Figura 5.7. Teor de água na fase extrato em porcentagem mássica em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (△) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Com base nos dados experimentais apresentados na Figura 5.7 pode-se inferir que, mesmo utilizando-se etanol ou isopropanol em grau absoluto como solventes, há presença de água na fase extrato e esta é devida à fração de água presente na própria matéria-prima uma vez que esta não foi submetida à um processo de secagem anterior ao processo de extração sólido-líquido.

Em trabalho realizado por Cheryan *et al.* (2012) utilizando a matéria-prima gérmen de milho, com um teor de umidade de 14 %, para extração de óleo com etanol absoluto a 50 °C, numa proporção sólido: solvente de 1:4, os autores observaram que a fase extrato apresentou teor de umidade de cerca de 2 %. Este resultado está de acordo com o apresentado nesta tese na temperatura de 60 °C, com a mesma razão sólido:solvente e mesmo tipo de solvente.

Entretanto, para os solventes azeotrópicos, a contribuição da própria umidade contida na matéria-prima não é o principal responsável pelo teor de água na fase extrato. Este efeito fica evidenciado pela proximidade de valores do teor de água nos extratos e nos solventes.

De fato, como reportado em estudos anteriores para diferentes matérias-primas, soja expandida, farelo de arroz em *pellets*, borra de café, torta de sementes de girassol, entre outras (SAWADA, 2012; CAPELLINI, 2013; TODA, 2016; SCHARLACK, 2015), utilizando etanol e isopropanol em grau absoluto como solventes, a transferência de água da matriz sólida para a fase extrato será menor quanto maior for a quantidade de água presente no solvente alcoólico.

Na Tabela 5.10 estão apresentados os valores médios de teor de água na fase extrato para cada condição experimental. Adicionalmente, um estudo estatístico ao nível de 95 % de confiança foi realizado de acordo com o Teste de Duncan.

É possível observar que o teor de água presente na fase extrato, proveniente da extração de óleo quando empregado o mesmo solvente extratante, não é influenciado pela temperatura empregada no processo, visto que não houve diferença estatisticamente significativa para as diferentes temperaturas estudadas, de 60 a 90 °C, sendo este resultado de acordo com trabalhos anteriores (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010).

Tabela 5.10. Teor de água na fase extrato (% , em massa) para diferentes condições de extração de óleo de torta de amêndoas de baru.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	2 ± 1 ^{Ac}	6,3 ± 0,1 ^{Ab}	1,01 ± 0,05 ^{Bc}	11,13 ± 0,08 ^{ABa}
70	4 ± 1 ^{Ac}	6,4 ± 0,2 ^{Ab}	2 ± 1 ^{ABc}	11,5 ± 0,3 ^{Aa}
80	3,8 ± 0,1 ^{Ac}	6,39 ± 0,05 ^{Ab}	3 ± 1 ^{Ac}	10,6 ± 0,1 ^{Ba}
90	3 ± 1 ^{Ac}	6,5 ± 0,2 ^{Ab}	2,5 ± 0,3 ^{ABc}	11,3 ± 0,3 ^{Aa}

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

Fonte: Própria autoria.

Com relação ao teor de lipídeos nas fases extrato e refinado, expressos em porcentagem e em gramas do composto por 100 g de torta de amêndoas de baru, os mesmos foram avaliados em termos de rendimento para cada condição experimental e estão apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente.

Da análise das Figuras 5.8 e 5.9, o aumento da temperatura de processo ocasionou em um melhor desempenho de extração de óleo, independentemente do solvente utilizado, para a faixa de temperatura de 60 a 80 °C. Este comportamento já foi reportado por outros autores que avaliaram diferentes matérias-primas (Sawada *et al.*, 2014; Navarro *et al.*, 2016, 2018; Capellini *et al.*, 2017; Scharlack *et al.*, 2017).

Ainda para esta mesma faixa de temperatura, pode-se inferir que os solventes absolutos apresentaram melhor desempenho, quando comparados com os seus respectivos solventes em grau azeotrópico, sendo que o IPA0 foi o solvente que maior teor de óleo extraiu da matriz sólida.

Este resultado está de acordo com os descritos por Tir *et al.* (2012) para a extração de óleo de sementes de gergelim com diferentes solventes. Dentre os solventes estudados, o etanol absoluto apresentou menor rendimento de extração de óleo quando comparado com o isopropanol absoluto. Os autores relataram que solventes menos polares extraem melhor o óleo.

Ainda, esta observação está de acordo com a constante dielétrica dos solventes absolutos apresentados na Tabela 5.8. Constantes dielétricas menores indicam uma polaridade menor, estando de acordo com a maior capacidade de extração de óleo apresentada pelo IPA0 na Figura 5.8.

Entretanto, a hidratação do solvente influencia de maneira negativa na capacidade de extração de óleo. O efeito negativo da adição de água ao solvente é minimizado com o aumento da temperatura de processo, principalmente a partir de 80 °C, com uma equiparação no rendimento de extração de óleo à 90 °C, para os solventes Et0, IPA0 e IPA12.

No caso do IPA12, o aumento do número de carbonos na molécula do álcool pode ter compensado o efeito da adição de água na capacidade de extração de óleo, para temperaturas acima de 80 °C.

Figura 5.8. Rendimento relativo (%) de extração de óleo de torta de amêndoas de baru em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.9. Rendimento (g óleo/ 100 g amêndoas) de extração de óleo de torta de amêndoas de baru em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Para o estudo estatístico pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança, dos dados de rendimento médio de extração de óleo de torta de amêndoas de baru, com base em gramas de óleo por 100 g de torta de amêndoas de baru seca, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Rendimento médio de extração de óleo (g óleo / 100 g de torta de amêndoas de baru seca) para diferentes condições de processo.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	5,18 ± 0,05 ^{Db}	3,3 ± 0,1 ^{Bc}	6,2 ± 0,2 ^{Ba}	5,2 ± 0,4 ^{Bb}
70	5,8 ± 0,3 ^{Cb}	3,9 ± 0,3 ^{Bd}	6,9 ± 0,8 ^{ABa}	5,7 ± 0,3 ^{Bc}
80	6,4 ± 0,2 ^{Bb}	5,62 ± 0,04 ^{Ac}	7,5 ± 0,4 ^{Aa}	7,0 ± 0,2 ^{Aab}
90	7,1 ± 0,4 ^{Aa}	5,4 ± 0,3 ^{Ab}	7,11 ± 0,05 ^{ABa}	7,5 ± 0,3 ^{Aa}

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

Fonte: Própria autoria.

Os dados apresentados na Tabela 5.11 permitem inferir que, estatisticamente, o solvente IPA0 apresentou maior capacidade de extração de lipídeos quando comparado com os outros solventes, independentemente da temperatura de processo empregada, exceção à 90 °C, temperatura na qual não houve diferença estatisticamente significativa no rendimento de extração de óleo. Por outro lado, o aumento da temperatura de processo de 60 para 80 °C, influenciou em maior rendimento de extração.

O aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade do óleo no solvente, obtendo-se desta maneira o maior rendimento na temperatura de 80 °C para IPA0, e equiparado ao rendimento do IPA12 à temperatura de 90 °C. Pode-se inferir que na temperatura de 90 °C ocorre um efeito compensatório entre as diferenças de valores das constantes dielétricas dos solventes e, portanto, das interações soluto solvente, observação também válida para as diferenças de polaridade dos solventes em grau absoluto.

Em um estudo realizado com a matéria-prima soja expandida por Sawada *et al.* (2014), empregando etanol em graus absoluto e azeotrópico como solventes de

extração, nas temperaturas de processo de 40 a 90 °C, observou-se que a elevação da temperatura favorece o processo de extração do óleo.

A adição de água ao solvente influencia negativamente o rendimento de extração de óleo, independentemente da temperatura de processo no caso do etanol e, para a faixa de temperatura de 60 a 80 °C no caso do isopropanol. Por outro lado, Tir *et al.* (2012) avaliaram a influência da polaridade do solvente na extração de óleo de sementes de gergelim. Os autores avaliaram diferentes solventes (etanol, isopropanol, acetona, diclorometano e hexano) tendo verificado que o rendimento de extração do óleo depende significativamente da polaridade do solvente utilizado, em que o hexano teve maior capacidade de extração quando comparado com o etanol.

Ainda, pelo fato da extração de óleo da matriz sólida por solventes ser uma somatória de fenômenos, tais como a transferência de massa por convecção e difusão, além da solubilização, aspectos como a penetração e a difusão do solvente na matriz sólida, a solubilização do óleo no solvente, gerando a fase extrato, e a difusão da solução extrato para o exterior da matriz devem ser levados em consideração. Portanto, o rendimento de extração de óleo está relacionado com a solubilidade do óleo no solvente, que é afetada pela polaridade do mesmo, além das propriedades físicas do solvente e fases extrato e características físicas da matriz sólida.

Neste contexto, Galvão *et al.* (2013) estudaram a solubilidade de óleos vegetais (canola, girassol, milho e soja) em metanol, etanol e isopropanol, em diferentes temperaturas. Os autores verificaram um aumento da solubilidade dos álcoois nos óleos vegetais com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia carbônica do álcool. Além disso, os autores observaram que a solubilidade do isopropanol nos óleos vegetais é muito superior quando comparada com metanol e etanol e, também, que a solubilidade depende da origem do óleo vegetal.

Desta forma, pode-se inferir que o maior rendimento de extração de óleo demonstrado pelo IPA0, quando comparado com o Et0, possa estar relacionado ao aumento do número de carbonos na cadeia carbônica e a diferença, em termos de polaridade, em relação aos outros solventes estudados.

Em se tratando do teor de proteínas contido na torta de amêndoas de baru, teor inicial, antes de esta ser submetida ao processo de extração de óleo por solventes e após a etapa de extração de óleo com solventes etanol e isopropanol, os resultados estão apresentados na Figura 5.10.

Figura 5.10. Teor de proteínas da fase refinado comparado ao teor de proteínas do material inicial ($38,16 \pm 0,01$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

Como pode ser observado na Figura 5.10, o teor de proteínas presente na torta de amêndoas de baru inicial, antes de ser submetida ao processo de extração, é inferior a todos os valores obtidos para as fases refinado, independentemente da temperatura de processo ou do tipo de solvente empregado. Este comportamento está relacionado à quantidade de óleo extraído da matriz sólida, ou seja, quanto maior a quantidade de óleo extraída, maior o teor de proteínas no material desengordurado ou fase refinado devido ao efeito compensatório.

O efeito negativo da hidratação do solvente, por outro lado, pode ser observado de maneira sutil na faixa de temperatura entre 60 a 80 °C. Sawada (2012) observou comportamento semelhante para a proteína contida na fase refinado oriunda da extração de óleo de soja utilizando etanol hidratado ou não como solventes e temperaturas na faixa de 40 a 90 °C.

Em um estudo análogo, Capellini (2013) relatou o mesmo comportamento para as proteínas contidas na fase refinado oriunda da extração de óleo de farelo de arroz utilizando como solventes extratantes álcoois (etanol ou isopropanol) hidratados ou não na faixa de temperaturas de 50 a 80 °C.

Na Tabela 5.12, estão apresentados os teores médios de proteínas presentes na torta inicial e na fase refinado (torta de amêndoas de baru desengordurada) para cada condição de extração, bem como a análise estatística para estes teores pelo Teste de Duncan, ao nível de confiança de 95 %.

Tabela 5.12. Teor de proteínas presente na torta inicial e na fase refinado de torta de amêndoas de baru (% , em base seca)

Temperatura (°C)	Torta Inicial*	Et0	Et6	IPA0	IPA12
		38,16 ± 0,01 ^D	38,16 ± 0,01 ^D	38,16 ± 0,01 ^B	38,16 ± 0,01 ^C
60	38,16 ± 0,01 ^c	42,5 ± 0,1 ^{Ca}	42,20 ± 0,03 ^{Cb}	42,17 ± 0,04 ^{Ab}	42,3 ± 0,1 ^{Bab}
70	38,16 ± 0,01 ^c	43,3 ± 0,2 ^{BCa}	42,40 ± 0,06 ^{Bab}	42 ± 1 ^{Ab}	42,37 ± 0,03 ^{Bab}
80	38,16 ± 0,01 ^c	43,8 ± 0,9 ^{Ba}	42,49 ± 0,01 ^{ABb}	42,8 ± 0,6 ^{Aab}	42,4 ± 0,2 ^{Bb}
90	38,16 ± 0,01 ^c	45,1 ± 0,6 ^{Aa}	42,56 ± 0,04 ^{Ab}	43,4 ± 0,5 ^{Ab}	42,59 ± 0,09 ^{Ab}

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

* Amostras da fase refinado foram comparadas com a amostra de torta de amêndoas de baru seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

Da análise estatística dos dados da Tabela 5.12, pode-se inferir que o aumento da temperatura influenciou de forma sutil no aumento do teor de proteínas na fase refinado. De maneira análoga, observam-se diferenças sutis no efeito da hidratação para uma mesma temperatura de processo.

Na Figura 5.11, estão apresentados os aumentos no teor da fração proteica presente na fase refinado (torta de amêndoas de baru desengordurada) para cada condição de extração, bem como a análise estatística para estes teores pelo Teste de Duncan, ao nível de confiança de 95 % (Tabela 5.13).

De maneira geral, o aumento nos valores de teor de proteínas nas fases refinado variaram de 9 até 18 % em relação ao teor de proteínas contido originalmente na torta de amêndoas de baru. Em relação aos solventes absolutos, observou-se um aumento gradativo do teor de proteínas com o aumento da temperatura para 80 e 90 °C. Estes resultados estão de acordo com o rendimento de extração de óleo (Tabela 5.11).

Figura 5.11. Aumento do teor de proteínas na fase refinado comparado ao teor de proteínas do material inicial ($38,16 \pm 0,01$ %, em base seca), em função da temperatura de processo.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.13. Aumento do teor de proteínas presente na fase refinado em relação à torta de amêndoas de baru (% , em base seca)

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	$11,3 \pm 0,3$ ^{Ca}	$10,58 \pm 0,07$ ^{Cb}	$10,5 \pm 0,1$ ^{ABb}	$10,8 \pm 0,3$ ^{Bab}
70	$13,3 \pm 0,6$ ^{BCa}	$11,1 \pm 0,2$ ^{Bab}	9 ± 3 ^{Bb}	$11,0 \pm 0,1$ ^{Bab}
80	15 ± 2 ^{Ba}	$11,34 \pm 0,01$ ^{ABb}	12 ± 2 ^{ABab}	$11,06 \pm 0,06$ ^{Bb}
90	18 ± 2 ^{Aa}	$11,5 \pm 0,1$ ^{Ab}	14 ± 1 ^{Ab}	$11,6 \pm 0,2$ ^{Ab}

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

* Amostras da fase refinado foram comparadas com a amostra de torta de amêndoas de baru seca (60 °C, 24 horas) e não submetida ao processo de extração.

Fonte: Própria autoria.

Da análise estatística dos dados da Tabela 5.13, pode-se inferir que o efeito do aumento da temperatura foi significativo no aumento do teor de proteínas na fase refinado para os solventes em grau absoluto, principalmente para as temperaturas a partir de 70 °C.

Com relação aos solventes em grau azeotrópico, o aumento da temperatura apresentou efeito muito sutil. De maneira análoga, observam-se diferenças sutis com relação ao efeito da hidratação para uma mesma temperatura de processo e um mesmo tipo de álcool.

De uma maneira geral, observa-se que o aumento da hidratação do solvente influenciou negativamente no aumento do teor de proteínas contidas na fase refinado. Desta maneira, pode-se sugerir que os solventes em grau azeotrópico extraíram parte das proteínas, não enriquecendo com este componente a fase sólida desengordurada.

Em estudos realizados por Capellini *et al.* (2017), Sawada *et al.* (2014) e Navarro *et al.* (2016) acerca da extração de óleos de farelo de arroz, de soja e de gérmen de milho, respectivamente, com solventes alcoólicos com diferentes teores de água, em temperaturas entre 40 a 90 °C, os autores verificaram que o aumento da hidratação impactou em um aumento da extração de outros compostos não lipídicos (proteínas, carboidratos, entre outros), independentemente da temperatura de processo. Este comportamento pode ser atribuído a maior polaridade (maior constante dielétrica) dos álcoois hidratados (vide Tabela 5.8).

Neste contexto, Navarro *et al.* (2016) observaram a maior capacidade do solvente Et6 em extrair compostos não lipídicos (carboidratos), independentemente da temperatura de processo. Ainda, Jonhson e Lusas (1983) e Kwiatkowski e Cherian (2002) mencionaram a maior capacidade dos solventes hidratados em extrair diferentes compostos, tais como pigmentos, fosfolipídeos e carboidratos.

Com relação à solução aderida às fibras (índice de retenção), na Figura 5.12 estão apresentados os índices expressos em kg de solução aderida por kg de sólidos inertes para todas as condições experimentais.

Na Tabela 5.14 está apresentado o estudo estatístico, pelo Teste de Duncan, no nível de confiança de 95 %, tanto para etanol quanto para isopropanol, ambos em grau absoluto, para todas as temperaturas de processo.

Nota-se pela avaliação destes dados que o índice de retenção é pouco influenciado pelo aumento da temperatura devido a diminuição sutil do índice de retenção com o aumento da temperatura de extração.

Em um estudo realizado por Rodrigues e Oliveira (2010) com farelo de arroz *em pellets* e etanol como solvente de extração de óleo, na faixa de temperatura de 40 a 60 °C, os autores reportaram que o índice de retenção depende somente do grau de hidratação do solvente, uma vez que a polaridade do solvente aumenta conforme aumentam os níveis de hidratação do solvente etanólico.

Figura 5.12. Índice de retenção em função da temperatura de processo, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.14. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) de solução na fase refinado para diferentes condições de extração.

Temperatura (°C)	Et0	Et6	IPA0	IPA12
60	0,20 ± 0,01 ^{Ab}	0,27 ± 0,02 ^{Ab}	0,16 ± 0,03 ^{Ab}	0,43 ± 0,08 ^{Aa}
70	0,18 ± 0,02 ^{Bc}	0,24 ± 0,02 ^{Ab}	0,11 ± 0,01 ^{Bd}	0,34 ± 0,01 ^{Aa}
80	0,15 ± 0,01 ^{Cc}	0,24 ± 0,01 ^{Ab}	0,089 ± 0,002 ^{Bd}	0,34 ± 0,02 ^{Aa}
90	0,15 ± 0,01 ^{Cbc}	0,19 ± 0,02 ^{Bb}	0,116 ± 0,004 ^{Bc}	0,31 ± 0,07 ^{Aa}

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

Fonte: Própria autoria.

O estudo desta variável, índice de retenção, é necessário para a estimativa do número de estágios necessários na operação industrial para esgotar completamente o teor de óleo presente na matriz sólida, ou seja, o índice de retenção impacta no dimensionamento do extrator e, também, na etapa posterior à extração, a dessolventização da fase refinado (RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010).

De acordo com Wlsniak *et al.* (1987) o índice de retenção define a quantidade de calor necessária para a dessolventização da fase refinado, ou seja, fases refinado com menores índices de retenção requerem menos energia para serem dessolventizadas (ZHANG *et al.*, 2002).

Em estudo realizado por Rittner (1992) utilizando etanol como solvente para extração de óleo de soja, comparado com o hexano, o autor verificou que o valor de índice de retenção para o solvente alcoólico apresenta-se maior que o referente ao hexano, sendo esta diferença atribuída à diferença de polaridade entre os solventes estudados.

Esta observação está de acordo com os dados apresentados na Tabela 5.14, somente se analisados os solventes em grau absoluto, uma vez que, de maneira geral, a constante dielétrica do etanol é maior que a do isopropanol (vide Tabela 5.8). Entretanto, quando o solvente é hidratado, o índice de retenção aumenta e quanto maior o grau de hidratação maior o índice de retenção, estando de acordo com o reportado por Rodrigues e Oliveira (2010).

De maneira análoga, da análise dos dados apresentados na Tabela 5.14, pode-se inferir que os maiores valores de índice de retenção apresentados pelo solvente etanol, quando comparado com o isopropanol, ambos em grau absoluto, podem ser decorrentes de uma maior atração entre o solvente de maior polaridade e a parte hidrofílica da matriz sólida.

Este mesmo comportamento foi observado por Navarro *et al.* (2016) para sólidos desengordurados oriundos da extração alcoólica de óleo de gérmen de milho em *pellets*. Os autores obtiveram maiores índices de retenção para os refinados obtidos da extração com Et0 em relação ao IPA0.

Wlsniak *et al.* (1987) realizaram estudo utilizando isopropanol e hexano para avaliar o índice de retenção e as características de drenagem da torta de jojoba. Os autores concluíram que o solvente responsável pela formação de fases extrato de maior viscosidade tem maior valor de índice de retenção e menor capacidade de extração, no caso do estudo o isopropanol, mostrando que o índice de retenção também é função das propriedades físicas do solvente utilizado.

Neste sentido, considerando-se os valores de viscosidade dinâmica (mPa.s) variando de $1,190 \pm 0,003$ a $0,531 \pm 0,004$ para Et0; $1,4052 \pm 0,0009$ a $0,551 \pm 0,004$ para Et6; $1,2086 \pm 0,0009$ a $0,531 \pm 0,004$ para IPA0 e $2,583 \pm 0,006$ a $0,705 \pm 0,003$ para IPA12, para temperaturas entre 20 a 70 °C, reportados por Granero *et al.* (2014) e Toda (2016), têm-se as viscosidade dos solventes alcoólicos em ordem crescente:

$$\text{Et0} < \text{IPA0} < \text{Et6} < \text{IPA12}.$$

Ainda, da análise da Tabela 5.14, os maiores índices de retenção foram apresentados pelo IPA12, independentemente da temperatura de processo. Este comportamento pode ser atribuído a maior viscosidade dinâmica do IPA12 em relação aos outros solventes alcoólicos, estando de acordo com Wlnisak *et al.* (1987).

Diversas matérias-primas foram utilizadas no estudo da substituição do solvente hexano por álcoois, etanol e isopropanol, com diferentes graus de hidratação, em diferentes temperaturas tais como, torta de sementes de gergelim, farelo de arroz em *pellets*, gérmen de milho em *pellets*, torta de macadâmia, borra de café, dentre outras (NAVARRO e RODRIGUES, 2018; CAPELLINI, 2017; NAVARRO *et al.*, 2016; TODA, 2016; RODRIGUES e OLIVEIRA, 2010).

Na Tabela 5.15 estão apresentados os dados de IR de algumas matérias-primas submetidas ao processo de extração de óleos vegetais com solventes alcoólicos.

Tabela 5.15. Índice de retenção (kg solução aderida / kg sólidos inertes) de solução na fase refinado para diferentes matérias-primas, em diferentes condições de extração.

Matéria-prima	Pré-tratamento	Temperatura (°C) da extração	Número de estágios	IR				Fonte
				Et0	Et6	IPA0	IPA12	
Torta de sementes de gergelim	Prensagem mecânica industrial	50	1	$0,42 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	Capellini (2017)
		90	1	$0,31 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,03$	
Farelo de arroz em pellets	Expander	60	1	$0,32 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	Capellini (2017)
			2	$0,53 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	
		80	1	$0,28 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,01$	
			2	$0,50 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,08$	$0,62 \pm 0,01$	
Borra de café	Co-produto da produção de café solúvel	60	1	$1,79 \pm 0,02$	$1,97 \pm 0,02$	$1,78 \pm 0,06$	$2,01 \pm 0,07$	Toda (2016)
		90	1	$1,72 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0$	$1,56 \pm 0$	$1,87 \pm 0,01$	
Torta de macadâmia	Prensagem mecânica industrial	60	1	$2,8 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$3,20 \pm 0,07$	Navarro e Rodrigues (2018)
		90	1	$2,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	$2,10 \pm 0,01$	$2,84 \pm 0,07$	
Gérmen de milho em pellets	Expander	50	1	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	Navarro <i>et al.</i> (2016)
		80	1	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	
Torta de sementes de girassol	Prensagem mecânica industrial	60	1	$0,62 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0$	$1,04 \pm 0,01$	Scharlack (2015)
		90	1	$0,62 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0$	$1,01 \pm 0,02$	

Fonte: Própria autoria.

Da análise da Tabela 5.15, independentemente da matéria-prima utilizada, verificou-se que os maiores índices de retenção foram apresentados para sólidos desengordurados utilizando-se os solventes hidratados, quando comparados com os respectivos álcoois em grau absoluto. Em adição, pode-se citar que os maiores valores de índice de retenção foram decorrentes das extrações com isopropanol hidratado, independentemente da temperatura utilizada, em concordância com os valores apresentados na Tabela 5.14 e o reportado por Rodrigues e Oliveira (2010).

Adicionalmente, o índice de retenção da matéria-prima é influenciado pelo pré-tratamento ao qual a matéria-prima foi submetida. Rittner (1984) comparou o índice de retenção de soja extrusada e em flocos na extração com hexano. O autor verificou maiores índices de retenção para a soja em flocos quando comparado com a soja extrusada.

Trabalho semelhante foi realizado por Zhang *et al.* (2002), em que os autores avaliaram o índice de retenção de solução em sementes de algodão em flocos e em *collets* após a extração de óleo com os solventes IPA com diferentes purezas (88, 93 e 97 %) e hexano. Os autores verificaram maiores índices de retenção para sementes de algodão em flocos quando comparado com os valores apresentados para os *collets* e, ainda, os maiores valores de IR foram apresentados pelos materiais desengordurados com os solventes IPA em relação ao hexano, com valores crescentes de IR de acordo com a queda da pureza do IPA.

5.5. Estudo do processo de extração alcoólica sequencial em configuração correntes cruzadas

Foram realizados 16 experimentos de extração sólido-líquido em configuração correntes cruzadas, com solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, nas temperaturas de 60 e 90 °C, em três e dois estágios, respectivamente. Desta maneira, extrações consecutivas foram realizadas a partir do mesmo material sólido (torta de amêndoas de baru – Lote 2) com nova adição de solventes alcoólicos a cada estágio, sob as mesmas condições experimentais.

Estes experimentos de extração foram realizados com a finalidade de avaliar o impacto das variáveis de processo, influência do tipo de solvente, do número de estágios e da temperatura, na qualidade da fração proteica do material desengordurado e do óleo obtido.

Diante do exposto, para avaliar o impacto das variáveis de processo na qualidade da fração proteica do material desengordurado proveniente da extração do óleo de torta de amêndoas de baru, primeiramente construiu-se a curva de solubilidade de nitrogênio (ISN) para a referida torta antes de esta ser submetida a extração com solventes, para diferentes valores de pH, como apresentado anteriormente na Figura 5.3.b.

A partir desta curva, escolheu-se o valor de pH de máxima solubilidade (pH 9,0) para a determinação de ISN dos materiais sólidos desengordurados provenientes das extrações sequenciais com solventes alcoólicos, em dois e três estágios, para as temperaturas de 90 e 60 °C, respectivamente, devido as menores incertezas e aos maiores índices obtidos. O ISN foi avaliado somente para os sólidos desengordurados obtidos a partir do segundo estágio para 60 °C e os provenientes do segundo estágio para 90 °C.

Na Figura 5.13 estão apresentados os índices de solubilidade de nitrogênio determinados para os materiais desengordurados obtidos das extrações sequenciais utilizando solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, para as temperaturas de processo de 60 (Figura 5.13a) e 90 °C (Figura 5.13b). Adicionalmente, a linha contínua representa o valor médio de ISN da matéria-prima torta de amêndoas de baru não submetida ao processo de extração.

Da análise dos valores de ISN apresentados na Figura 5.13a pode-se observar diferença sutil entre a solubilidade da torta de amêndoas de baru não processada e dos materiais desengordurados provenientes do segundo estágio à temperatura de 60 °C, independentemente do grau de hidratação e do tipo de solvente. Já para o estágio subsequente, nota-se uma diferença mais expressiva em relação à matéria-prima.

Entretanto, na temperatura de 90 °C (Figura 5.13b) observa-se uma variação mais acentuada dos ISN para os sólidos desengordurados quando comparado com o ISN da matéria-prima, independentemente do tipo de solvente utilizado no processo.

Desta forma, a temperatura de processo de extração de óleo é uma variável que influencia no ISN. O aumento da temperatura impactou negativamente no ISN, independentemente do tipo de solvente e do grau de hidratação. Este comportamento pode estar relacionado com uma possível desnaturação das proteínas em altas temperaturas. A desnaturação proteica ocorrida durante um processo térmico pode explicar uma redução na solubilidade uma vez que durante o processo térmico, ocorre um aumento da exposição de partes hidrofílicas que contribuem para a redução da solubilidade proteica (MOURE *et al.*, 2006).

Arntfield e Murray (1981) relataram que durante o processo de aquecimento ocorrem mudanças endotérmicas e exotérmicas nas moléculas de proteínas, causando rupturas nas ligações de hidrogênio e desnaturação proteica que afetam suas propriedades funcionais. Desta maneira, pode-se inferir que uma desnaturação proteica menor implica em uma maior disponibilidade de proteínas não desnaturadas passíveis de serem solubilizadas e, portanto, um maior índice de solubilidade de nitrogênio.

De maneira geral, é possível observar na Figura 5.13a que, independentemente do tipo de solvente empregado, os refinados provenientes do estágio 2 apresentaram maiores índice de solubilidade de nitrogênio do que os oriundos do estágio 3, com exceção para os refinados provenientes das extrações com IPA0. Esta queda acentuada do ISN do segundo para o terceiro estágio de extração sequencial pode estar relacionada ao maior tempo de exposição, sob as condições de temperatura e de contato com os solventes hidrofílicos, às quais foi submetido o refinado.

Adicionalmente, no segundo estágio de extração a 60 °C, o grau de hidratação do solvente influenciou de maneira sutil o ISN dos materiais desengordurados (Figura 5.13a), principalmente para o etanol. Entretanto, o efeito negativo da hidratação do solvente pode ser melhor observado para o solvente isopropanol.

Esta influência negativa da hidratação do solvente no ISN pode ser melhor observada no estágio subsequente (terceiro estágio), a 60 °C. O mesmo foi observado à temperatura de 90 °C (Figura 5.13b), em que ocorre uma queda acentuada no ISN. Estes resultados estão de acordo com os observados por Sessa *et al.* (1998) para soja desengordurada com etanol com hidratação variando de 0 a 30 %.

Sawada *et al.* (2014) estudaram o efeito da hidratação do etanol (0, 6 e 12 % de água, em massa) na extração de óleo de massa expandida de soja e no rendimento de extração de proteínas. Os autores verificaram que a hidratação do solvente influencia negativamente a capacidade de extração de óleo, por outro lado, influencia positivamente a extração de proteínas para a fase extrato. Ainda, os autores relataram maiores ISN para os refinados provenientes de extração com o etanol absoluto quando comparados com os ISN dos provenientes dos solventes hidratados.

Entretanto, em se tratando da solubilidade proteica da fase refinado, Sawada *et al.* (2014) observaram efeitos negativos do aumento da temperatura e do grau de hidratação do solvente, com maior influência da temperatura.

O mesmo comportamento pode ser observado nas Figuras 5.13 a e b, independentemente do número de estágios e da temperatura, os solventes em grau

absoluto apresentaram valores de ISN maiores quando comparados com os seus respectivos álcoois em grau azeotrópico, porém menores ainda com o aumento da temperatura, estando de acordo com Sawada *et al.* (2014).

Figura 5.13. Índice de solubilidade de nitrogênio (%) para os materiais desengordurados oriundos do processo de extração sequencial para as temperaturas de (a) 60 e (b) 90 °C, em função do tipo de solvente.

Fonte: Própria autoria.

Navarro *et al.* (2016) avaliaram o rendimento de extração de óleo de gérmen de milho em *pellets* empregando etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, em configuração correntes cruzadas, dois estágios, na temperatura de 70 °C. Após dois estágios de extração, os autores observaram que os maiores valores de ISN foram os apresentados pelos solventes etanol e isopropanol em grau absoluto, estando de acordo com o observado nas Figuras 5.13 a e b.

Desta maneira, pode-se inferir que o ISN é afetado pelo número de estágios empregados no processo de extração sequencial, pelo teor de água contido no solvente alcoólico e pela temperatura de processo.

Nas Figuras 5.14 a e 5.14 b estão apresentados os rendimentos de extração de óleo referentes às extrações sequenciais utilizando solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, para a temperatura de processo de 60 e 90 °C, respectivamente.

De uma maneira geral, pode-se inferir que a adição de estágios subsequentes influenciou positivamente no rendimento de extração de óleo, melhorando a eficácia de extração, independentemente do tipo de solvente e da temperatura empregados.

Novamente, como foi observado nas extrações em um único estágio (Figura 5.8), observa-se que a hidratação do solvente influencia negativamente no rendimento de extração. Entretanto, para o solvente isopropanol, a existência de um átomo de carbono adicional na cadeia exerce maior influência na capacidade de extração de óleo do que o efeito da hidratação de solvente.

De acordo com a Figura 5.14 a, os maiores rendimentos de extração de óleo foram obtidos para o isopropanol absoluto. Este mesmo comportamento foi observado por Navarro *et al.* (2016) para a extração de óleo de gérmen de milho em *pellets*, em configuração correntes cruzadas com solventes alcoólicos, na temperatura de 70 °C, com rendimento próximo a 95 %, após dois estágios.

Da análise das Figuras 5.14 a e b, pode-se inferir que a implementação de estágios adicionais no extrator aumentará a eficácia de extração de óleo, podendo, dependendo das condições de processo, exaurir completamente o teor de óleo contido na matéria-prima, como pode ser observado a 60 °C, em que três estágios foram suficientes para a completa extração do óleo com o solvente IPA0 e IPA12, e a 90 °C, em que dois estágios foram suficientes para os solventes Et0, IPA0 e IPA12.

Figura 5.14. Rendimento da extração de óleo (%) para os estágios na extração sequencial, para as temperaturas de 60 (a) e 90 °C (b), em função do tipo de solvente.

Fonte: Própria autoria.

Este mesmo comportamento foi observado para a extração de óleo de torta de sementes de girassol, em configuração correntes cruzadas em três estágios, com os

solventes alcoólicos, a 90 °C, com completa extração do teor de óleo com Et0, IPA0 e IPA12 (SCHARLACK *et al.*, 2017).

Na Tabela 5.16 estão apresentados os valores de teores de óleo residual nos sólidos desengordurados provenientes dos diferentes estágios da extração sequencial, bem como a análise estatística (Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança). De acordo com Kemper (2005), pode-se avaliar a eficácia da extração com solventes através do teor de óleo residual ainda contido na matéria-prima. Caso este seja inferior a 0,5 % tem-se um processo dito como eficiente. Desta maneira, o processo de extração a 60 °C, com três estágios e, a 90 °C, com dois estágios com a utilização dos solventes Et0, IPA0 e IPA12, podem ser ditos como processos eficazes, uma vez que os teores de óleo residual foram baixos ou não foram detectados nestas condições.

De fato, pode-se inferir que conforme o grau de hidratação do solvente alcoólico aumenta, a necessidade de estágios adicionais na extração sequencial também aumenta. Neste contexto, Oliveira *et al.* (2012b), avaliaram a dependência do número de estágios, em extratores configurados em contracorrente, em função do tipo de solvente, na faixa de temperatura de 50-80 °C. Os autores relataram a necessidade de maior número de estágios para o solvente etanol hidratado, quando comparado com os números de estágios necessários para os solventes etanol absoluto e hexano.

De acordo com Shevkani *et al.* (2015), a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornece importantes informações sobre as propriedades térmicas das proteínas, através da temperatura de desnaturação (T_d) e da variação de entalpia (ΔH). A T_d reflete a estabilidade térmica das proteínas, enquanto a ΔH retrata a proporção de proteínas desnaturadas e a extensão da ordem estrutural.

Desta forma, um estudo térmico foi realizado por meio da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), com o intuito de se avaliar a influência das variáveis do processo de extração de óleo na qualidade da fração proteica da torta de amêndoas de baru desengordurada.

Para a realização deste estudo foram utilizadas amostras de material desengordurado provenientes de cada estágio de extração sequencial, em configuração correntes cruzadas com solventes alcoólicos, nas temperaturas de 60 e 90 °C, assim como da matéria-prima, torta de amêndoas de baru antes de ser submetida ao processo de extração do óleo. Para fins de comparação, a matéria-prima desengordurada com hexano a 90 °C, também foi submetida a análise.

Na Tabela 5.16 os teores de proteínas e os valores das temperaturas e entalpias de desnaturação (vide termogramas no Apêndice B) são apresentados, bem como a análise estatística (Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança).

Tabela 5.16. Teores de óleo residual e de proteínas, e temperaturas e entalpias de desnaturação para os materiais desengordurados obtidos dos processos de extração e para a matéria-prima.

Temperatura (°C)	Solvente	Estágio	Óleo residual (% base seca)	Proteínas (% base seca)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	ΔH ₁ (J/g de proteína)	ΔH ₂ (J/g de proteína)	ΔH _{total} (J/g de proteína)
60	Et0	R1	3,24 ± 0,04 ^C	38,8 ± 0,2 ^{EF} GH	81,48 ± 0,04 ^A	99 ± 1 ^{AB} CD	4 ± 1 ^{AB}	12 ± 5 ^{AB}	15 ± 6 ^{AB} C
		R2	1,03 ± 0,03 ^{FG} H	40 ± 2 ^C DEFG	81,4 ± 0,4 ^A	99,8 ± 0,4 ^{AB} CD	2 ± 1 ^B	9 ± 1 ^{AB} C	12 ± 2 ^{BC}
		R3	0,47 ± 0,02 ^{HI}	41,09 ± 0,05 ^C DEF	81 ± 1 ^A	100,8 ± 0,5 ^{AB} CD	2 ± 1 ^B	8,9 ± 0,4 ^{AB} C	12 ± 6 ^{BC}
	Et6	R1	8,4 ± 0,3 ^A	36,73 ± 0,02 ^{FG} H	81,2 ± 0,7 ^A	99,5 ± 0,6 ^{AB} CD	4 ± 2 ^{AB}	9 ± 3 ^{BC}	13 ± 6 ^{AB} C
		R2	3,7 ± 0,6 ^{BC}	42,3 ± 0,4 ^{BC} DE	81 ± 2 ^A	101 ± 1 ^{AB}	3 ± 2 ^{AB}	10 ± 1 ^{AB} C	13 ± 2 ^{AB} C
		R3	1,13 ± 0,02 ^{EF} GH	43,48 ± 0,06 ^{BC}	80,5 ± 0,8 ^A	100,7 ± 0,4 ^A	3 ± 1 ^{AB}	7 ± 4 ^{BC}	10 ± 3 ^{BC}
	IPA0	R1	1,4 ± 0,4 ^{EF}	37 ± 1 ^{FG} H	82 ± 1 ^A	99,6 ± 0,7 ^{AB} CD	3 ± 2 ^{AB}	8 ± 3 ^{BC}	11 ± 3 ^{BC}
		R2	0,32 ± 0,01 ^I	41,3 ± 0,2 ^C DEF	80,6 ± 0,7 ^A	101 ± 1 ^{AB}	3 ± 1 ^{AB}	10 ± 2 ^{AB} C	13 ± 3 ^{AB} C
		R3	nd	39,7 ± 0,2 ^C DEFG	82 ± 4 ^A	100,4 ± 0,5 ^A	3 ± 1 ^{AB}	8 ± 2 ^{BC}	11 ± 3 ^{BC}
	IPA12	R1	4,1 ± 0,6 ^B	38 ± 1 ^{EF} GH	81 ± 2 ^A	99,1 ± 0,3 ^{BC} D	3 ± 1 ^{AB}	10 ± 2 ^{AB} C	13 ± 3 ^{AB} C
		R2	1 ± 1 ^{FG} H	41 ± 2 ^C DEF	79 ± 1 ^A	100,8 ± 0,4 ^A	3 ± 2 ^{AB}	9 ± 3 ^{BC}	12 ± 4 ^{BC}
		R3	0,6 ± 0,4 ^G HI	45,4 ± 0,6 ^{AB}	80,8 ± 0,4 ^A	99,8 ± 0,4 ^A	3 ± 1 ^{AB}	10 ± 2 ^{AB} C	12 ± 2 ^{BC}
90	Et0	R1	1,80 ± 0,01 ^{DE}	42,7 ± 0,4 ^{BC} D	80 ± 1 ^A	99,6 ± 0,4 ^{AB} CD	3 ± 1 ^{AB}	8 ± 2 ^{BC}	11 ± 2 ^C
		R2	0,20 ± 0,05 ^I	45,6 ± 0,8 ^{AB}	80 ± 2 ^A	99,3 ± 0,4 ^{AB} CD	3 ± 3 ^{AB}	6 ± 2 ^C	10 ± 4 ^C
	Et6	R1	3,67 ± 0,01 ^{BC}	41,4 ± 0,2 ^C DEF	79 ± 2 ^A	98,4 ± 0,9 ^{CD}	5 ± 3 ^A	7 ± 2 ^{BC}	12 ± 4 ^{AB} C
		R2	1,1 ± 0,1 ^{EF} GH	47,7 ± 0,1 ^A	79 ± 2 ^A	99 ± 1 ^{AB} C	3 ± 1 ^{AB}	7 ± 3 ^{BC}	10 ± 4 ^C
	IPA0	R1	1,33 ± 0,05 ^{EF}	39,9 ± 0,1 ^C DEFG	83 ± 1 ^A	99,6 ± 0,3 ^{AB} CD	4 ± 2 ^{AB}	14 ± 3 ^A	17 ± 3 ^{AB}
		R2	nd	43 ± 1 ^{BC}	81 ± 1 ^A	100,4 ± 0,7 ^{AB}	3,9 ± 0,6 ^{AB}	11 ± 2 ^{AB} C	15 ± 2 ^{AB} C
	IPA12	R1	2,2 ± 0,2 ^D	42,2 ± 0,8 ^{BC} DE	81,0 ± 0,6 ^A	99 ± 1 ^{BC} D	2,9 ± 0,6 ^{AB}	11 ± 4 ^{AB} C	14 ± 5 ^{AB} C
		R2	nd	45,3 ± 0,7 ^{AB}	80 ± 2 ^A	100 ± 2 ^{AB}	2 ± 1 ^B	9 ± 2 ^{BC}	12 ± 2 ^{BC}
Matéria-prima torta de amêndoas de baru*				36 ± 2 ^{FG} H	79,4 ± 0,4 ^A	98 ± 1 ^D	4 ± 2 ^{AB}	11 ± 1 ^{AB}	19 ± 2 ^A
Desengordurada com hexano**				39,6 ± 0,4 ^{DE} FG	80,1 ± 0,1 ^A	99,7 ± 0,6 ^{AB} C	1,8 ± 0,2 ^B	9 ± 1 ^{BC}	12 ± 2 ^{BC}

Médias seguidas por letra maiúscula iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95% de confiança pelo Teste de Duncan. Amostras de material desengordurado foram comparadas com a torta de amêndoas de baru e não submetida ao processo de extração de óleo utilizando-se solventes alcoólicos.

nd = não detectado (valores inferiores ao limite de detecção do equipamento); *Matéria-prima não processada; **Refinado obtido após a extração de óleo utilizando-se o solvente hexano, a 90 °C.

Fonte: Própria autoria.

Com relação à temperatura de desnaturação (T_d), dois eventos térmicos foram observados, sendo determinados valores na faixa de 79 a 101 °C. Da análise da temperatura de desnaturação do primeiro evento (T_{d1}) da Tabela 5.16, observa-se que estatisticamente não há diferença entre os valores obtidos para os materiais desengordurados, inclusive quando comparados com a matéria-prima não submetida ao processo de extração com solventes. O mesmo pode ser observado para a temperatura de desnaturação do segundo evento (T_{d2}).

Com relação à matéria-prima torta de amêndoas de baru, não há dados de temperatura de desnaturação disponíveis na literatura. Porém, pode-se inferir que as temperaturas de desnaturação desta, tanto para o primeiro quanto para o segundo evento, incluindo as submetidas ao processo de extração com solventes, não foram altas quando comparadas com um estudo realizado por Li-Chan e Ma (2002), em que os autores relatam o valor de 114,7 °C para material proteico de sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) como uma alta temperatura de desnaturação.

Colombo *et al.* (2010) estudaram o efeito do teor de água contido em isolados proteicos de amendoim nas propriedades térmicas das proteínas por meio de análises de DSC. Os autores relataram valores de temperatura de desnaturação entre 89,41 e 95,84 °C para a fração conaraquidina (7S) e entre 101,09 e 111,56 °C para a fração araquidina (11S), ambas frações de globulina. Os autores relataram uma diminuição da temperatura de desnaturação com o aumento do teor de água nos isolados. De acordo com Colombo *et al.* (2010), o isolado proteico de amendoim estudado continha cerca de 90 % de globulinas.

O perfil proteico das amêndoas de baru desengordurada é composto predominantemente por globulinas (52,88 - 61,70 %), seguido de albuminas (14,00 – 14,09 %), gluteínas (3,30 – 9,63 %) e prolaminas (0,50 – 0,54 %) (CRUZ *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2012). Dada a similaridade de composição entre as matérias-primas, amêndoas de baru e amendoim, pode-se inferir que as temperaturas de desnaturação da matéria-prima não processada e do material desengordurado de amêndoas de baru estão condizentes com as relatadas por Colombo *et al.* (2010).

Adebisi *et al.* (2009) determinaram as temperaturas de desnaturação, T_d , para diferentes frações da proteína do farelo de arroz, sendo a faixa de temperatura de 77-93 °C a referente à fração globulina, dados também condizentes com os apresentados na Tabela 5.16.

Com relação à entalpia de desnaturação, observa-se na Tabela 5.16, que não houve diferença estatisticamente significativa na entalpia total para os materiais desengordurados oriundos do processo de extração por solventes, variando de 10 a 17 J /g de proteína. Estes valores estão coerentes com os apresentados por Guimarães *et al.* (2012) no qual, os autores determinaram a entalpia total por análise de calorimetria diferencial de varredura para amêndoas de baru desengorduradas com hexano (14,03 J / g de proteína) e para concentrados e isolados proteicos, obtendo os valores de 13,51 e 10,75 J /g de proteína, respectivamente.

Pela diminuição dos valores da entalpia total dos materiais sólidos desengordurados, quando comparados com o valor de entalpia da matéria-prima não submetida ao processo de extração, pode-se inferir que o processo de extração de óleo com solventes impactou negativamente na estabilidade térmica da fração proteica dos materiais desengordurados, independentemente da temperatura e do tipo de solvente utilizados.

Este efeito negativo do processo de extração de óleo pode ser corroborado pelo índice de solubilidade de nitrogênio (Figura 5.13), onde foi possível verificar que a solubilidade proteica, a 60 e 90 °C foi afetada negativamente.

Além do efeito negativo da temperatura no ISN, este parâmetro também foi afetado pela hidratação do solvente, como observado nas Figuras 5.13 a e b.

Sessa *et al.* (1998) verificaram a influência do grau de hidratação do etanol (0 a 30 % de água, em massa) na solubilidade da fração proteica desengordurada de soja. Os autores verificaram uma diminuição da solubilidade proteica ocasionada pela desestabilização das proteínas. As misturas água-etanol apresentam interações hidrofílicas e hidrofóbicas que desestabilizam as proteínas, possivelmente pelo enfraquecimento das ligações hidrofóbicas entre compostos apolares e entre as ligações água-proteína.

Esta observação de Sessa *et al.* (1998) pode explicar os menores ISN apresentados pelo etanol a 90 °C (Figura 5.13b) e estão de acordo com as menores entalpias apresentadas para os materiais desengordurados com etanol provenientes do segundo estágio a 90 °C (Tabela 5.16).

De uma maneira geral, observa-se que os teores de proteínas contidos nos refinados oriundos das extrações sequenciais com solventes alcoólicos apresentaram valores superiores ao teor contido na matéria-prima, independentemente do tipo de solvente, da temperatura e do número de estágios utilizados. Este aumento pode ser atribuído a

extração de outros compostos não nitrogenados da matriz sólida, tais como lipídeos, por exemplo, como pode se observado na Tabela 5.16, o aumento do número de estágios de extração, acarretou em uma diminuição do teor de óleo residual e um aumento no teor de proteínas.

Este mesmo comportamento foi observado por Scharlack *et al.* (2017) e Navarro *et al.* (2016) nas extrações sequenciais com solventes alcoólicos de óleo de torta de sementes de girassol e de gérmen de milho em *pellets*.

A interação entre proteína-água também está relacionada com a capacidade de absorção de água, com maior ou menor afinidade (CAVALCANTI *et al.* 2009), ocasionando efeitos sobre a textura, a viscosidade, geleificação e emulsificação. Ainda, a hidrofobicidade das proteínas ocupa o principal papel na absorção de óleo, favorecendo a sua utilização em produtos cárneos (linguiças, salsichas), patês, bolos, massas (CAVALCANTI *et al.*, 2009), bebidas lácteas (ZHANG *et al.*, 2012) e maionese e molhos para salada (CHANDI e SOGI, 2007). Além disso, uma boa capacidade de absorção de óleo permite que as proteínas de origem vegetal possam ser substitutas em produtos cárneos (WANG *et al.*, 2014).

Uma alta absorção de água resulta em uma redução de perda de umidade, mantendo frescor, sabor e paladar úmido de alimentos cozidos (CHANDI e SOGI, 2007; ZHANG *et al.*, 2012; CHINMA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014).

Ainda, de acordo com Glória e Regitano-d'Arce (2000) a capacidade de absorção espontânea de água é uma propriedade funcional física das proteínas, enquanto a emulsificação, a capacidade de formação de espuma e a capacidade de absorção de óleo são propriedades de superfície das proteínas.

Na Tabela 5.17 estão apresentadas as capacidades de absorção de água e de óleo da matéria-prima, da matéria-prima desengordurada com hexano e do material desengordurado provenientes das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C, expressos em g/ g de amostra.

As médias desses valores de capacidade de absorção de água e de óleo dos materiais desengordurados foram comparadas estatisticamente com a média da capacidade de absorção de água e de óleo da matéria-prima utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, como mostra a Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Capacidades de absorção de água e de óleo da matéria-prima e dos refinados oriundos das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Material			Capacidade de absorção de água (g água/ g de amostra)	Capacidade de absorção de óleo (g óleo/ g de amostra)
Torta de amêndoas de baru			$2,30 \pm 0,04^C$	$0,95 \pm 0,03^E$
Desengordurada com hexano			$2,5 \pm 0,3^C$	$1,0 \pm 0,1^{DE}$
R3	60 °C	Et0	$3,10 \pm 0,02^B$	$1,18 \pm 0,03^C$
		Et6	$3,36 \pm 0,04^B$	$1,22 \pm 0,04^{BC}$
		IPA0	$3,3 \pm 0,3^B$	$1,23 \pm 0,03^{BC}$
		IPA12	$3,34 \pm 0,06^B$	$1,22 \pm 0,09^{BC}$
R2	90 °C	Et0	$3,38 \pm 0,04^B$	$1,13 \pm 0,02^{CD}$
		Et6	$3,08 \pm 0,02^B$	$1,3 \pm 0,2^{ABC}$
		IPA0	$3,83 \pm 0,03^A$	$1,41 \pm 0,04^A$
		IPA12	$3,5 \pm 0,2^{AB}$	$1,37 \pm 0,01^{AB}$

Média seguidas por letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Da análise dos resultados da Tabela 5.17, pode-se observar que os sólidos desengordurados apresentaram valores de capacidades de absorção de água e de óleo maiores do que os apresentados para a matéria-prima e maiores do que o apresentado para o sólido desengordurado com hexano, independentemente da temperatura de processo, 60 ou 90 °C, do tipo de solvente empregado, etanol ou isopropanol, com ou sem hidratação, e do número de estágios de extração, 3 ou 2 estágios.

Este mesmo comportamento também foi observado para sólidos desengordurados de torta de nozes de macadâmia e de farelo de arroz, com etanol e isopropanol, na faixa de temperatura entre 60 e 90 °C, por Navarro e Rodrigues (2018) e por Capellini (2017), respectivamente.

Ainda, nota-se que os valores de capacidade de absorção de água foram superiores aos de absorção de óleo, para todos os materiais sólidos, em concordância com os valores de capacidades de absorção de água e de óleo reportados por Navarro e Rodrigues (2018) e Capellini (2017).

De uma maneira geral, nota-se que os valores de capacidades de absorção de água e de óleo não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes materiais desengordurados com os alcoóis.

Vale ressaltar que não existem dados disponíveis na literatura sobre capacidades de absorção de água e de óleo para torta de amêndoas de baru desengorduradas com

solventes alcoólicos. Entretanto, de acordo com Nunes *et al.* (2016) e Guimarães *et al.* (2012), para a torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano, em um único estágio, são reportados os valores de 1,18 a 2,26 g água/g amostra para capacidade de absorção de água e de 1,56 a 2,00 g óleo/g amostra para capacidade de absorção de óleo, respectivamente.

Os valores de capacidade de absorção de água reportados por Nunes *et al.* (2016) e Guimarães *et al.* (2012) estão em concordância com os resultados relatados na presente tese. Entretanto, os valores de capacidade de absorção de óleo diferem dos reportados pelos autores (NUNES *et al.*, 2016; GUIMARÃES *et al.*, 2012).

Para concentrados proteicos obtidos da torta desengordurada, Guimarães *et al.* (2012) relatam valores de 1,93 g água/g amostra e de 2,05 g óleo/g amostra para capacidade de absorção de água e de óleo, respectivamente.

Altos valores de capacidade de absorção de água são desejáveis em produtos alimentícios de alta viscosidade como salsichas, quindins, massas e produtos de panificação, uma vez que a água é mantida sem dissociação de proteínas, conferindo espessamento e viscosidade desejáveis (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; SEENA e SRIDHAR, 2005).

Uma alta capacidade de absorção de água da proteína confere frescor e umidade aos produtos de panificação associada com a redução de perda de umidade em produtos empacotados (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; CHANDI e SOGI, 2007; KUMAR *et al.*, 2014). Por outro lado, ingredientes proteicos com excesso de capacidade de absorção de água podem desidratar outros componentes presentes em uma mesma formulação (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; ZAYAS, 1997).

Uma boa capacidade de absorção de óleo é desejável para conferir retenção de sabor e melhorar a palatabilidade de produtos alimentícios (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; TIWARI *et al.*, 2008). Uma boa interação proteína-óleo é requisito importante para produtos cárneos, como substituto parcial de carne na formulação de salsichas e, também, massas de bolos, maioneses e molhos prontos para salada (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; CHANDI e SOGI, 2007).

Desta forma, interações da água e do óleo com as proteínas são importantes para a indústria alimentícia devido aos efeitos conferidos no sabor e na textura dos alimentos (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2014; AIDER *et al.*, 2011). Neste contexto é válido mencionar que fatores intrínsecos às proteínas como a composição em aminoácidos, conformação proteica, polaridade e hidrofobicidade superficial afetam a

capacidade de absorção de água e de óleo (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2007; KUMAR *et al.*, 2014).

Neste sentido, com o intuito de determinar de forma rápida, eficiente e economicamente viável a capacidade emulsificante de um dado ingrediente, as indústrias desenvolveram um método denominado de *Hydrophile-Lipophile Balance* (HBL) que é definido como a razão entre a porcentagem mássica entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos (PREPARED FOODS, 2019).

Desta maneira, substâncias emulsificantes com HBL abaixo de 8 são classificadas como lipofílicas, entre 11 e 20 são hidrofílicas, e entre 8 e 11 são intermediárias. A solubilidade de um emulsificante em água aumenta com o aumento do valor de HBL.

Diante do exposto, é importante avaliar a razão mássica hidrofílica-hidrofóbica de emulsificantes e gomas em grau alimentício, comumente utilizados nas indústrias, tais como lecitina, monoacilgliceróis (lactilados, acetilados, succinilados e etoxilados), monoestearato de sorbitano, polisorbatos, ésteres de poliglicerol, ésteres de sacarose e ácidos graxos, cálcio e sódio estearol lactilado, ésteres de propilenoglicol, goma (acácia/arábica, guar, locusta, adraganta, karaya e xantana), agar, carragena e alginato (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2019a,b).

A capacidade de absorção de água é relatada como a habilidade de reter água contra a ação da gravidade e inclui água ligada, água hidrodinâmica, água capilar e água fisicamente aprisionada e depende do número de resíduos carregados, características conformacionais, equilíbrio hidrófilico-hidrofóbico de aminoácidos, pH, temperatura, força iônica e concentração protéica (AJIBOLA *et al.*, 2016; MOURE *et al.*, 2006).

De acordo com Aider *et al.* (2011), a capacidade de absorção de óleo de um composto baseia-se principalmente na sua capacidade física de permitir a incorporação de óleo por um simultâneo processo de atração e capilaridade influenciados pelo tamanho da partícula e da tensão superficial. Esta atração deve-se a ligação do óleo a parte apolar da cadeia da proteína (SATHE *et al.*, 1982; WANI *et al.*, 2015) e depende da área de superfície da proteína, tamanho, carga e hidrofobicidade (AJIBOLA *et al.*, 2016).

Diante do exposto, como a hidrofobicidade das proteínas ocupa o principal papel na absorção de óleo (CAVALCANTI *et al.*, 2009) e frações proteicas dos materiais sólidos submetidas ao tratamento térmico sofrem maior exposição da parte hidrofílica (MOURE *et al.*, 2006), pode-se inferir que a relação hidrofílica-hidrofóbica das proteínas apresentou maior deslocamento para a parte hidrofílica, o que pode explicar os maiores

valores de absorção de água em comparação ao de absorção de óleo apresentados nesta tese.

Ainda, o fenômeno do aumento da absorção de óleo após um tratamento térmico está associado à dissociação e desnaturação das proteínas, mascarados por resíduos não polares no interior das moléculas de proteína (KINSELLA e MELACHOURIS, 1976).

Na Tabela 5.18 estão apresentados os valores de atividade emulsificante e de estabilidade de emulsões, valores expressos em porcentagem mássica (vide Apêndice C), formadas a partir da matéria-prima e do material desengordurado proveniente das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Os valores médios obtidos para cada condição foram comparados estatisticamente com o valor médio obtido para a matéria-prima, utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, como mostra a Tabela 5.18.

De uma maneira geral, a partir dos dados apresentados na Tabela 5.18, observa-se que o processo de extração alcoólica exerceu influência negativa na estabilidade das emulsões e na atividade emulsificante.

Com relação a atividade emulsificante, nota-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre os materiais sólidos desengordurados, independentemente da temperatura e do tipo de solvente utilizado. Ainda, pode-se observar que o material que apresenta maior atividade emulsificante é a torta de amêndoas de baru.

Tabela 5.18. Atividade emulsificante e estabilidade da emulsão da matéria-prima, da matéria-prima desengordurada com hexano e dos refinados oriundos das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Material		Atividade emulsificante (%)	Atividade emulsificante (%) após teste de estabilidade
Torta de amêndoas de baru		52 ± 8 ^{Aa}	46 ± 6 ^{Aa}
Desengordurada com hexano		50 ± 2 ^{Aa}	50 ± 2 ^{Aa}
R3	Et0	22 ± 1 ^{BCa}	11 ± 1 ^{CDb}
	Et6	26 ± 4 ^{Ba}	11 ± 1 ^{CDb}
	IPA0	32 ± 7 ^{Ba}	17 ± 8 ^{BCa}
	IPA12	25 ± 3 ^{Ba}	15 ± 5 ^{Ca}
R2	Et0	22 ± 2 ^{BCa}	25 ± 3 ^{Ba}
	Et6	10 ± 2 ^{Da}	5 ± 1 ^{Db}
	IPA0	31 ± 5 ^{Ba}	17 ± 5 ^{BCa}
	IPA12	13 ± 2 ^{CDa}	7 ± 1 ^{CDb}

Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Segundo Nunes *et al.* (2016) e Guimarães *et al.* (2012), para a torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano, em um único estágio, são reportados os valores de 54,8 e 51,0 % para atividade emulsificante, respectivamente. Para concentrados proteicos obtidos da torta desengordurada, Guimarães *et al.* (2012) relatam valores de 55,0 %.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.18, o valor de atividade emulsificante para a matéria-prima desengordurada com hexano está em concordância com os valores reportados por Nunes *et al.* (2016) e Guimarães *et al.* (2012).

Wang *et al.* (2014) reportaram diferentes valores de atividade emulsificante para as diferentes frações proteicas do farelo de arroz variando de 0 a 65 % para albumina, 30 a 50 % para globulina, 15 a 20 % para prolamina e 20 a 50 % para gluteína. Ainda, Nunes *et al.* (2016) determinaram a atividade emulsificante para frações proteicas de caseína (grau reagente) e albumina (proveniente do soro bovino), sendo relatados os valores de 0,6 e 25,3 %, respectivamente.

Neste contexto, Guimarães *et al.* (2012) e Nunes *et al.* (2016) sugerem que as globulinas representam a maior parte da fração proteica das amêndoas de baru, variando

de 52,88 a 61,70 %. Desta forma, considerando os valores de atividade emulsificante variando de 30 a 50 % para a fração globulina do farelo de arroz (WANG *et al.*, 2014), pode-se inferir que os valores de atividade emulsificante apresentados nesta tese estão de acordo com a fração globulina.

De acordo com Ogunwolu *et al.* (2009), a atividade emulsificante tende a diminuir conforme aumenta a concentração de proteínas, em concordância com os teores de proteínas apresentadas para as fases refinado na Tabela 5.16. Em baixas concentrações proteicas, a adsorção de água e de óleo na interface é controlada por difusão, uma vez as proteínas se espalharão pela superfície antes que sejam adsorvidas. Em altas concentrações proteicas, a barreira de energia de ativação não permite que a migração da proteína ocorra de maneira dependente da difusão (OGUNWOLU *et al.*, 2009; PHILLIPS e BEUCHAT, 1981). Quando a concentração de proteínas diminui, ocorre um maior grau de desdobramento de polipeptídeos durante o processo emulsificante, auxiliado por associação hidrofóbica da cadeia peptídica com as gotículas de óleo, de modo que resulta em um volume muito maior de área superficial de proteína disponível e a eficiência emulsionante é aprimorada (OGUNWOLU *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 1972).

Durante a formação de emulsão, as proteínas são adsorvidas na superfície da gota de óleo com a formação de uma camada densamente empacotada (SHEVKANI *et al.*, 2015). A atividade emulsificante depende da habilidade das proteínas adsorverem na interface, enquanto a estabilidade da emulsão está relacionada com a capacidade de adsorção em camadas.

De acordo com os dados da Tabela 5.18, pode-se sugerir que as frações proteicas dos materiais desengordurados com os álcoois formaram uma camada não tão densamente empacotada uma vez que tiveram sua atividade emulsificante reduzida quando comparada com a matéria-prima. Ainda, de maneira geral, a capacidade de adsorção das proteínas permitiu a estabilidade da emulsão formada, porém a extração de óleo com solventes alcoólicos influenciou negativamente na atividade emulsificante e na sua estabilidade.

Ainda, os refinados oriundos das extrações com os solventes Et6 e IPA12, a 90 °C, apresentaram menores valores de atividade emulsificante e estabilidade sendo este comportamento possivelmente decorrente de menor disponibilidade de proteínas, podendo esta menor disponibilidade ter sido causada por uma maior desnaturação

proteica (vide Tabela 5.16), que ocasionou na formação de uma camada empacotada de baixa densidade.

Por outro lado, os refinados oriundos das extrações com os solventes em grau absoluto, a 90 °C, apresentaram maiores valores de ISN (vide Figura 5.13 b), principalmente o solvente IPA0 e, conseqüentemente, maiores valores para a atividade emulsificante, o que permite inferir que a não hidratação do solvente influenciou positivamente na formação da camada empacotada densa, permitindo maior atividade emulsificante, porém, não muito estável para o IPA0.

Adicionalmente, a partir das emulsões produzidas, foram realizadas análises de distribuição de tamanho dos diâmetros médios das gotículas de óleo (vide apêndice D).

Na Tabela 5.19 são apresentados os diâmetros médios das gotículas de óleo em emulsões produzidas utilizando-se torta de amêndoas de baru e fases refinado oriundas das extrações sequenciais com solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C, bem como os diâmetros médios das gotículas de óleo destas mesmas emulsões após o teste de estabilidade (vide item 4.2.7.4). Os valores médios foram comparados estatisticamente utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.19. Diâmetro médio das gotículas de óleo nas emulsões produzidas com a matéria-prima e com os refinados oriundos das extrações sequenciais, utilizando-se os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Material			Diâmetro médio (μm)	Diâmetro médio após teste de estabilidade (μm)
Torta de amêndoas de baru			$0,891 \pm 0,002^{\text{Fa}}$	$2,6 \pm 0,3^{\text{CDb}}$
Desengordurada com hexano			$1,30 \pm 0,05^{\text{Ca}}$	$2,150 \pm 0,007^{\text{Eb}}$
R3	60 °C	Et0	$1,23 \pm 0,02^{\text{DCa}}$	$2,83 \pm 0,02^{\text{Cb}}$
		Et6	$2,80 \pm 0,02^{\text{Aa}}$	$2,83 \pm 0,01^{\text{Ca}}$
		IPA0	$2,85 \pm 0,03^{\text{Aa}}$	$2,5 \pm 0,5^{\text{CDEa}}$
		IPA12	$2,81 \pm 0,02^{\text{Aa}}$	$2,4 \pm 0,4^{\text{DEa}}$
R2	90 °C	Et0	$2,79 \pm 0,01^{\text{Aa}}$	$2,80 \pm 0,04^{\text{Ca}}$
		Et6	$1,2 \pm 0,02^{\text{Da}}$	$306 \pm 0^{\text{Ab}}$
		IPA0	$2,16 \pm 0,04^{\text{Ba}}$	$3,47 \pm 0,08^{\text{Bb}}$
		IPA12	$1,06 \pm 0,04^{\text{Ea}}$	$306 \pm 0^{\text{Ab}}$

Média seguidas por letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Médias seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Da análise da Tabela 5.19, de uma maneira geral, observa-se que, independentemente do tipo de solvente empregado na extração de óleo, todos os refinados (materiais sólidos desengordurados) utilizados para o preparo das emulsões apresentaram maiores valores de diâmetro médio das gotículas quando comparados com o diâmetro das gotículas de emulsão preparada com a matéria-prima, sendo observadas diferenças estatisticamente significativas. Deste modo, pode-se inferir que o processo de extração com solventes influencia no diâmetro das gotículas.

Capellini (2017) não observou diferença estatisticamente significativa para as gotículas de óleo formadas a partir de emulsões preparadas com refinados oriundos das extrações sequenciais de óleo de farelo de arroz utilizando-se etanol e isopropanol em grau absoluto, a 60 e 80 °C. No entanto, a autora reporta valores de diâmetro de gotas de óleo próximos a 1 µm.

Este mesmo comportamento foi observado por Navarro (2016) para gotículas de óleo em emulsões preparadas com os refinados oriundos das extrações de óleo de torta de macadâmia com isopropanol e etanol em grau absoluto, a 75 °C. A autora reportou os valores de diâmetro de gotículas de óleo de $2,3 \pm 0,4$ e $1,9 \pm 0,1$ µm para emulsões com os refinados provenientes das extrações com Et0 e IPA0, respectivamente (NAVARRO, 2016).

No que diz respeito a dimensão das gotículas de óleo, McClements (2007) reporta diâmetros médios variando entre 0,1 a 100 µm para gotículas de óleo em emulsões alimentares e Xia *et al.* (2012) reportaram diâmetros médios variando entre 0,45 e 1,25 µm para gotículas de óleo em emulsões preparadas a partir de isolados proteicos de farelo de arroz.

As propriedades da emulsão dependem das características do agente emulsificante (MOURE *et al.*, 2006) e a distribuição de tamanho das gotículas é influenciada pelos parâmetros empregados durante a homogeneização (McCLEMENTS, 2012).

De acordo com McClements (2007), algumas substâncias, tais como, proteínas, polissacarídeos, fosfolipídeos, por exemplo, atuam como agentes emulsificantes durante o processo de homogeneização, ou seja, são adsorvidas na superfície da gotícula formando uma camada protetora que impede a agregação entre as gotículas formadas. Além disso, segundo Walstra (2003), a presença de um agente emulsificante reduz a tensão interfacial, propiciando uma perturbação nas gotículas de óleo durante o processo de homogeneização, facilitando o seu rompimento e resultando na formação de

gotículas menores. Desta maneira, pode-se sugerir que os refinados provenientes das extrações sequenciais, a 90 °C, com Et6 e IPA12, podem apresentar características físicoquímicas específicas que ocasionaram uma menor tensão interfacial que, por consequência, causou uma maior perturbação no momento da homogeneização, resultando na formação de gotículas de óleo menores. Ainda, esta diminuição na tensão interfacial do sistema composto por fração proteica e óleo pode ser decorrente da possível desnaturação proteica (vide Tabela 5.16 e Figura 5.13).

Vale ressaltar que não existem dados na literatura acerca do diâmetro das gotículas de óleo em emulsões preparadas com torta de amêndoas de baru ou materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos azeotrópicos. Desta maneira, pelo fato das emulsões preparadas a partir de refinados oriundos das extrações com Et6 e IPA12, a 90 °C, apresentarem estabilidade de emulsão menor quando comparada com a estabilidade dos outros materiais desengordurados (vide Tabela 5.18), e, buscando-se obter um maior entendimento em relação aos efeitos causados pela extração sequencial com solventes alcoólicos, foram realizadas medições dos diâmetros das gotículas das emulsões após o teste de estabilidade, conforme apresentado na Tabela 5.19.

De maneira geral, verificou-se que, independentemente do material utilizado no preparo da emulsão, todos apresentaram maiores diâmetros de gotículas após o teste de estabilidade, quando comparados com o diâmetro inicial das gotículas de óleo em emulsão, possivelmente decorrente da perda da estabilidade (vide Tabela 5.18) ocasionada pela diminuição da tensão interfacial, onde duas ou mais gotículas coalescem formando gotas maiores.

Ainda segundo McClements (2007), a interface de uma gotícula consiste de uma camada estreita (entre 1 a 50 nm de espessura) contendo uma mistura de água, óleo, emulsificantes e outros tipos de moléculas (minerais, componentes anfífilos e polieletrólitos hidrofílicos), exercendo maior influência em gotas pequenas, inferiores a 1 µm, e, impactando na estabilidade, reologia e sabor. De acordo com Dickinson (2003) as propriedades da região interfacial dependem do tipo, concentração e interações da espécie ativa presente na superfície da gotícula, assim como com os eventos que ocorrem antes, durante e depois do processo de formação da emulsão e, da carga elétrica da interface, influenciando na sua estabilidade e agregação.

Diante do exposto, observa-se na Tabela 5.19, que o diâmetro médio das gotículas em emulsão formadas a partir dos materiais desengordurados com os solventes Et0 a 60 °C, Et6 e IPA12, a 90 °C, e à partir da matéria-prima, e esta desengordurada com

hexano, apresentaram diâmetros próximos a 1 μm ou inferiores. Entretanto, somente as gotículas formadas com os refinados oriundos das extrações com Et6 e IPA12, a 90 °C, apresentaram maior coalescência que diferiu estatisticamente, o que permite inferir que o processo de extração alcoólica influenciou negativamente na estabilidade da emulsão e, conseqüentemente, no diâmetro das gotículas formadas, estando de acordo com os dados apresentados na Tabela 5.18.

Após o teste de estabilidade, de uma maneira geral, observa-se que os materiais desengordurados, independentemente da temperatura e do tipo de solvente utilizados, apresentaram diâmetros de gotículas de óleo em concordância com os dados de estabilidade de emulsão (vide Tabela 5.18).

Neste contexto, pode-se inferir que o aumento do diâmetro das gotículas de óleo em emulsão oriunda da extração com solvente Et6 e IPA12, a 90 °C, após o teste de estabilidade, pode ser decorrente da somatória dos fatores, baixa estabilidade (vide Tabela 5.18) e desnaturação proteica (vide Tabela 5.16), sendo decorrentes da temperatura empregada no processo de extração de óleo e hidratação do solvente.

As proteínas na formação das espumas contribuem para uma distribuição uniforme e fina de ar na estrutura do alimento, proporcionando suavidade, leveza e a volatilização de aromas que melhoram a palatabilidade dos produtos alimentícios (GARCIA-VAQUERO *et al.*, 2017; ZAYAS, 1997). O requerimento básico para as proteínas serem um bom agente espumante é a sua habilidade de adsorver rapidamente na interface ar-água durante a incorporação de ar e mudar rapidamente suas conformações na interface. Entretanto, a estabilidade da espuma depende primeiramente do grau de desnaturação proteica (KUMAR *et al.*, 2014; FIDANTSI e DOXASTAKIS, 2001).

A formação de espuma é governada por três fatores que incluem transporte, penetração e reorganização da molécula na interface ar-água (OGUNWOLU *et al.*, 2009). Para que as proteínas aprisionem gotículas de óleo ou bolhas de ar, elas precisam migrar com facilidade entre óleo/ água ou na interface ar/líquido, serem adsorvidas na superfície da interface para formar uma membrana protetora e solubilizarem na fase líquida, rearranjando-se no filme interfacial (ADEBIYI e ALUKO, 2011; YIN *et al.*, 2011; SHEVKANI *et al.*, 2015; TOEWS e WANG, 2013; OGUNWOLU *et al.*, 2009; HALLING, 1981).

A capacidade de formação de espuma depende diretamente da concentração de proteínas solúveis porque a sua presença reduz a tensão superficial na interface das

bolhas de ar com a fase líquida e as moléculas de proteína podem desdobrar e interagir entre si para formar filmes de proteínas multicamadas, com maior flexibilidade na interface ar-líquido (ADEBOWALE e LAWAL, 2003; WANI *et al.*, 2015). A falta de interações repulsivas aumenta as interações proteína-proteína favoráveis e a formação de uma película viscosa na interface (WANI *et al.*, 2015).

Na Tabela 5.20 estão apresentados os valores de capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma formada, expressos em porcentagem mássica (vide apêndice E), propriedades avaliadas no pH 9,0, a partir da matéria-prima, da matéria-prima desengordurada com hexano e dos materiais desengordurados provenientes das extrações sequenciais com os solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Os valores médios obtidos para cada condição foram comparados estatisticamente com o valor médio obtido para a matéria-prima e para a matéria-prima desengordurada com o solvente hexano, utilizando-se o Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança, como mostra a Tabela 5.20.

De uma maneira geral, a partir dos dados da Tabela 5.20, observa-se que o processo de extração alcoólica não interferiu na estabilidade das espumas e influenciou positivamente na capacidade de formação de espumas. Ainda, pode-se observar que o material que apresenta menor capacidade de formação de espuma é a matéria-prima torta de amêndoas de baru. Entretanto, embora esta apresente baixa capacidade de formação de espuma, nota-se que a espuma formada é bem estável.

Ainda de uma maneira geral, da Tabela 5.20, independentemente das características do material sólido desengordurado, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas na capacidade de formação de espumas e entre os tempos avaliados para a estabilidade da espuma formada.

Capellini (2017) avaliou a capacidade de formação de espuma de refinados provenientes de extrações de óleo de farelo de arroz com solventes alcoólicos em grau absoluto, após três estágios de extração, a 60 e 80 °C. O efeito do aumento da temperatura influenciou positivamente na capacidade de formação de espuma, estando de acordo com os dados apresentados na Tabela 5.20.

Segundo Nunes *et al.* (2016) e Guimarães *et al.* (2012), para a torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano, em um único estágio, são reportados os valores de 23,3 (pH 4,8), 33,0 (pH 5,0) e 58,3 a 69,0 (pH 7,0) % para capacidade de formação de espuma.

Tabela 5.20. Capacidade de formação de espuma e estabilidade da espuma.

Material		Capacidade de formação de espuma (%)	Estabilidade da espuma formada (% em relação à espuma inicial)			
			Tempo (minutos)			
			10	30	45	60
Torta de amêndoas de baru		10 ± 1^F	13 ± 1^a	$11,6 \pm 0,4^a$	10 ± 1^a	10 ± 1^a
Desengordurada com hexano		29 ± 2^{DE}	27 ± 5^a	27 ± 5^a	25 ± 5^a	22 ± 9^a
R3	60 °C	Et0	32 ± 2^{CD}	15 ± 6^a	$11,5 \pm 0,6^a$	13 ± 2^a
		Et6	$35,1 \pm 0,5^{CD}$	28 ± 4^a	17 ± 4^a	12 ± 4^a
		IPA0	21 ± 2^{EF}	20 ± 4^a	21 ± 2^a	19 ± 4^b
		IPA12	20 ± 5^{EF}	16 ± 0^a	14 ± 3^a	14 ± 3^a
R2	90 °C	Et0	54 ± 8^A	51 ± 5^a	51 ± 5^a	51 ± 5^a
		Et6	45 ± 8^{AB}	37 ± 3^a	35 ± 7^a	37 ± 3^a
		IPA0	42 ± 3^{BC}	42 ± 3^a	42 ± 3^a	42 ± 3^a
		IPA12	34 ± 2^{CD}	28 ± 0^a	28 ± 0^a	28 ± 0^a

Média seguidas por letras minúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan. Média seguidas por letras maiúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan.

Fonte: Própria autoria.

Para concentrados proteicos, Guimarães *et al.* (2012) obtiveram alta capacidade de formação de espuma para pH 5,0 (89 %) e 7,0 (95 %). Desta maneira, nota-se que o aumento da concentração proteica impacta num aumento da capacidade de formação de espuma, estando de acordo com os dados da Tabela 5.20.

De acordo com Bera e Mukherjee (1989), menores capacidades de formação de espuma podem estar associadas à presença de lipídeos no material. De uma maneira geral, os dados da Tabela 5.20 de capacidade de formação de espuma estão em concordância com os teores de óleo residual mostrados na Tabela 5.16, quando comparado o rendimento de extração de óleo somente entre as temperaturas.

Entretanto, como observado nas análises de capacidade de absorção de água e de óleo, a relação hidrofílica-hidrofóbica das proteínas pode ter apresentado maior deslocamento para a parte hidrofílica. Ainda, como as frações proteicas dos materiais desengordurados podem ter formado uma camada não tão densamente empacotada, notada pela atividade emulsificante reduzida, e considerando que a capacidade de formação de espuma é uma propriedade de superfície das proteínas (GLÓRIA e REGITANO-D'ARCE, 2000), pode-se inferir que a capacidade de formação de espuma está mais influenciada pela adsorção na interface ar-água durante a incorporação de ar e/

ou pela mudança conformacional das proteínas na interface (KUMAR *et al.*, 2014; FIDANTSI e DOXASTAKIS, 2001) do que pelo teor de óleo residual e de proteínas solúveis.

Ainda neste contexto do desequilíbrio hidrofílico-hidrofóbico das proteínas, pode haver um excesso de interações repulsivas ocasionando uma diminuição das interações proteína-proteína favoráveis e, conseqüentemente, dificultando a formação de uma película viscosa na interface (WANI *et al.*, 2015).

Da análise dos dados da Tabela 5.20, em relação a estabilidade da espuma formada com as fases refinado obtidas da extração alcoólica sequencial de óleo de torta de amêndoas de baru, matéria-prima e matéria-prima desengordurada com hexano, de uma maneira geral, nota-se que as espumas formadas se mantiveram estáveis durante todo o tempo de medição, não sendo observadas diferenças estatisticamente significativas, independentemente da condição de processo empregada.

O mesmo comportamento foi observado por Capellini (2017) para refinados oriundos da extração de óleo de farelo de arroz com solventes alcoólicos, para as temperaturas de 60 e 80 °C.

Nunes *et al.* (2016) reportaram estabilidade para espumas formadas a partir de tortas de baru desengorduradas com hexano, em um único estágio, em valores de pH de 4,8 e 7,0, para tempos variando de 0 a 60 min.

Guimarães *et al.* (2012) reportaram estabilidade para espumas formadas a partir de tortas de baru desengorduradas com hexano, em um único estágio e concentrados proteicos obtidos a partir da torta de amêndoas de baru, em valores de pH de 5,0 e 7,0, para tempos variando de 0 a 60 min.

A partir dos resultados das análises de propriedades funcionais da fração proteica dos materiais sólidos desengordurados, notou-se que muitos comportamentos podem ser regidos por mudanças conformacionais sofridas pela proteína durante o processo térmico ao qual o material foi submetido.

De acordo com Donadel e Prudêncio-Ferreira (1999), as proteínas são moléculas anfifílicas, ou seja, podem migrar espontaneamente para uma interface ar-água ou óleo-água, diferindo significativamente suas propriedades de atividade de superfície ocasionadas pelas diferenças na conformação das proteínas. Os principais fatores conformacionais que regem a atividade de superfície das proteínas são a estabilidade e

flexibilidade da cadeia peptídica, facilidade de adaptação às mudanças no meio e o padrão de distribuição de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície da proteína.

Desta maneira, com o intuito de verificar possíveis mudanças estruturais causadas pelo processo de extração de óleo com solventes alcoólicos, foram realizadas análises de caracterização morfológica da matéria-prima torta de amêndoas de baru e dos materiais sólidos desengordurados provenientes do último estágio das extrações sequenciais a 60 e 90 °C, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Segundo Kaláb *et al.* (1985), a MEV é uma técnica que pode ser utilizada para analisar superfícies de materiais sólidos secos. Na Figura 5.15 são apresentadas imagens para a matéria-prima torta de amêndoas de baru com aproximações de 50, 100 e 500 vezes.

Figura 5.15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a matéria-prima torta de amêndoas de baru – Lote 2, com aproximações de (a) 50, (b) 100 e (c) 500X.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.15 nota-se grande heterogeneidade da matéria-prima, possivelmente decorrente da prensagem mecânica das amêndoas de baru com casca ou algum outro resíduo do processo de prensagem. Essa heterogeneidade pode ter influenciado negativamente as análises de calorimetria diferencial de varredura devido à pouca amostra necessária para a realização desta análise.

Nas Figuras 5.16 e 5.17 são apresentadas as imagens resultantes da microscopia eletrônica de varredura dos materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos provenientes do terceiro estágio da extração sequencial a 60 °C e do do segundo estágio da extração sequencial a 90 °C, da matéria-prima torta de amêndoas de baru e da torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano.

Figura 5.16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X para a matéria-prima torta de amêndoas de baru (a), torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano (b) e materiais sólidos desengordurados com Et0 (c), Et6 (d), IPA0 (e) e IPA12 (f), a 60 °C.

Fonte: Própria autoria.

A partir da análise das imagens das Figuras 5.16 e 5.17 pode-se inferir que não ocorreram mudanças significativas nas estruturas dos materiais sólidos, tanto para a matéria-prima quanto para os materiais sólidos desengordurados.

Figura 5.17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1500X para a matéria-prima torta de amêndoas de baru (a), torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano (b) e materiais sólidos desengordurados com Et0 (c), Et6 (d), IPA0 (e) e IPA12 (f), a 90 °C.

Fonte: Própria autoria.

Ainda com a finalidade de avaliar o impacto das variáveis de processo, influência do tipo de solvente, do número de estágios e da temperatura, na qualidade do óleo obtido após as extrações sequenciais alcoólicas a 60 e 90 °C, as fases líquidas oriundas dos estágios de extração foram rotaevaporadas e o óleo bruto obtido foi utilizado para as análises de perfil de ácidos graxos e tocoferóis.

Na Tabela 5.21 estão apresentados a composição em ácidos graxos, massa molar média, índice de iodo e razão entre os ácidos graxos insaturados e saturados, das matérias-primas (torta e óleo bruto) e dos óleos de torta de amêndoas de baru extraídos com solventes em configuração correntes cruzadas.

De uma maneira geral, os ácidos graxos dos óleos extraídos da torta de amêndoas de baru não apresentaram diferença significativa em sua composição. As análises estatísticas foram realizadas a partir do Teste de Duncan ao nível de 95 % de confiança.

Da mesma maneira, Sawada *et al.* (2014), Navarro *et al.* (2016) e Capellini *et al.* (2017) não observaram diferenças significativas no perfil de ácidos graxos para os óleos

de soja, de gérmen de milho e de farelo de arroz, respectivamente, extraídos com solventes alcoólicos para temperaturas variando entre 50 e 90 °C.

Da Tabela 5.21 observa-se que os óleos extraídos apresentam alto grau de insaturação, de 80,8 a 82,2 %, condizentes com os valores das matérias-primas torta (82,5 %) e óleo bruto (79,3 %). O alto grau de insaturação deve-se à predominância dos ácidos oleico (48,98 – 51,25 %) e linoleico (27,80 - 30,70 %).

Todos os dados apresentados na Tabela 5.21 estão condizentes com os disponíveis na literatura (Takemoto *et al.*, 2001; Vallilo *et al.*, 1990; Borges *et al.*, 2015; Lemos *et al.*, 2016) para óleo bruto de amêndoas de baru. De acordo com a composição típica de óleo bruto de amêndoas de baru apresentada pelos óleos extraídos com solventes alcoólicos nas condições avaliadas, pode-se inferir que a extração com solventes alcoólicos acrescida de estágios adicionais não interferiu na composição dos óleos em termos de ácidos graxos.

De acordo com Borges *et al.* (2015), o ácido monoinsaturado oleico confere aos óleos vegetais grande resistência à degradação ou à ação térmica. Ainda, Aparício *et al.* (1999) relatam que a estabilidade dos óleos vegetais depende da composição em ácidos graxos e do conteúdo de tocoferóis. Matos *et al.* (2007) e Czeder (2009) relatam que além da composição em ácidos graxos dos óleos e da presença de polifenóis e tocoferóis, esta característica de resistência à processos térmicos, apresentada pelos óleos vegetais, também depende de outros fatores, incluindo variedade, grau de maturação, do cuidado ao se manipular e do modo de uso.

Tabela 5.21. Perfil de ácidos graxos das matérias-primas (torta e óleo bruto) e dos óleos de torta de amêndoas de baru extraídos com solventes em configuração correntes cruzadas (g em 100 g de lipídeos).

Solventes		60 °C				90 °C				Torta ¹	Óleo bruto ²
		Et0	Et6	IPA0	IPA12	Et0	Et6	IPA0	IPA12		
Palmítico	C16:0	7,8 ± 0,1 ^{bc}	8,0 ± 0,1 ^{abc}	7,7 ± 0,1 ^{bc}	7,85 ± 0,02 ^{bc}	8,3 ± 0,5 ^{ab}	8,0 ± 0,2 ^{abc}	8,2 ± 0,1 ^{abc}	7,6 ± 0,2 ^c	8,6 ± 0,3 ^a	6,7 ± 0,6 ^d
Estearico	C18:0	4,4 ± 0,2 ^{bc}	4,4 ± 0,3 ^{bc}	4,7 ± 0,1 ^{abc}	4,81 ± 0,08 ^{ab}	4,44 ± 0,05 ^{bc}	4,75 ± 0,04 ^{abc}	4,7 ± 0,4 ^{abc}	4,1 ± 0,2 ^c	4,4 ± 0,2 ^{bc}	5,1 ± 0,6 ^a
Behênico	C22:0	2,7 ± 0,2 ^{bc}	2,7 ± 0,4 ^{bc}	3,0 ± 0,1 ^{abc}	3,21 ± 0,03 ^{ab}	2,6 ± 0,3 ^{bc}	3,12 ± 0,05 ^{abc}	3,0 ± 0,8 ^{bc}	2,7 ± 0,6 ^{bc}	2,22 ± 0,07 ^c	3,9 ± 0,4 ^a
Lignocérico	C24:0	2,9 ± 0,2 ^{bc}	2,7 ± 0,5 ^{bc}	3,3 ± 0,2 ^{bc}	3,29 ± 0,09 ^{bc}	2,8 ± 0,4 ^{bc}	3,12 ± 0,06 ^{bc}	3,3 ± 0,8 ^{bc}	4 ± 1 ^{ab}	2,3 ± 0,1 ^c	5 ± 1 ^a
Oléico	C18:1	51,3 ± 0,3 ^a	51,14 ± 0,06 ^a	50,77 ± 0,03 ^{ab}	50,7 ± 0,2 ^{ab}	50,2 ± 0,2 ^b	50,8 ± 0,2 ^{ab}	50,8 ± 0,5 ^{ab}	49,0 ± 0,6 ^c	51,3 ± 0,2 ^a	48,61 ± 0,01 ^c
Gadoleico	C20:1	2,2 ± 0,2 ^{ab}	2,2 ± 0,1 ^{ab}	2,3 ± 0 ^{ab}	2,36 ± 0,03 ^a	2,1 ± 0,2 ^{ab}	2,34 ± 0,05 ^{ab}	2,2 ± 0,4 ^{ab}	1,96 ± 0,06 ^b	1,95 ± 0,01 ^b	2,5 ± 0,3 ^a
Linoléico	C18:2	29 ± 1 ^{ab}	29 ± 1 ^{ab}	28,2 ± 0,1 ^{ab}	27,8 ± 0,4 ^b	29,7 ± 0,7 ^{ab}	27,9 ± 0,6 ^{ab}	28 ± 2 ^b	31 ± 1 ^a	29,3 ± 0,5 ^{ab}	28 ± 2 ^b
Linolênico	C18:3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,97 [*]
Massa molar média (g.mol ⁻¹)		267,7 ± 0,9 ^b	268 ± 2 ^b	266,1 ± 0,7 ^b	265,6 ± 0,3 ^b	268 ± 2 ^b	266,2 ± 0,3 ^b	266 ± 4 ^b	265 ± 4 ^b	282,6 ± 0,2 ^a	254,45 ± 0,05 ^c
Índice de iodo		96 ± 1 ^a	96 ± 2 ^a	94,3 ± 0,1 ^{ab}	93,6 ± 0,6 ^{ab}	96,2 ± 0,8 ^a	93,8 ± 0,8 ^{ab}	94 ± 3 ^{ab}	97 ± 3 ^a	96,3 ± 0,7 ^a	91,43 ± 0,01 ^b
Ác. graxos saturados		17,8	17,9	18,8	19,2	18,1	19,0	19,1	18,4	17,5	20,7
Ác. graxos insaturados		82,2	82,1	81,2	80,8	81,9	81,0	80,9	81,6	82,5	79,3
Razão insat/ sat		4,6	4,6	4,3	4,2	4,5	4,3	4,2	4,4	4,7	3,8

¹Matéria-prima torta de amêndoas de baru – Lote 2; ²Óleo bruto de amêndoas de baru (Flora do Cerrado Ltda) obtido por prensagem mecânica manual

nd – não detectado; * Dado não possui duplicata. Médias seguidas por letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem entre si ao nível de 95 % de confiança pelo Teste de Duncan

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 5.22 são apresentados os resultados das análises de teor de tocoferóis (α -, δ - e γ -tocoferol) (mg/ g de óleo) no óleo bruto de amêndoas de baru e nos óleos de torta de amêndoas de baru oriundos das extrações sequenciais com solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C. A análise estatística para os resultados médios de conteúdo de tocoferóis foi realizada pelo Teste de Duncan, ao nível de 95 % de confiança.

Tabela 5.22. Conteúdos de tocoferóis (α -, δ - e γ -tocoferol) (mg/ g de óleo) no óleo bruto de amêndoas de baru e nos óleos de torta de amêndoas de baru oriundos das extrações sequenciais com solventes alcoólicos, a 60 e 90 °C.

Temperatura	Solvente	α -tocoferol	δ -tocoferol	γ -tocoferol	Total
60 °C	Et0	58 ± 4^{abc}	nd	42 ± 6^{bc}	103 ± 8^{ab}
	Et6	61 ± 10^{abc}	nd	52 ± 7^a	112 ± 7^a
	IPA0	57 ± 4^{bc}	nd	34 ± 3^d	90 ± 7^{cd}
	IPA12	46 ± 8^c	nd	34 ± 4^d	80 ± 10^d
90 °C	Et0	60 ± 6^{abc}	nd	45 ± 4^{ab}	105 ± 8^{ab}
	Et6	68 ± 4^a	nd	43 ± 5^{bc}	112 ± 4^a
	IPA0	67 ± 3^{ab}	nd	37 ± 7^{cd}	103 ± 7^{ab}
	IPA12	64 ± 4^{abc}	nd	36 ± 2^{cd}	101 ± 4^{abc}
Óleo bruto de amêndoas de baru *		$55,9 \pm 0,3^c$	nd	$42,0 \pm 0,5^{bcd}$	$97,9 \pm 0,2^{bc}$
Óleo de amêndoas de baru **		$76,3 \pm 0,2$	nd	$55 \pm 1^{\#}$	131 ± 3
Óleo de amêndoas de baru ***		5 - 9	nd	14 - 18 [#]	20 - 27

* óleo obtido por prensagem mecânica manual (Flora do Cerrado Ltda.); ** Borges *et al.* (2015); *** Lemos *et al.* (2016)

[#](β + γ -tocoferol); nd = não detectado

Fonte: Própria autoria.

Da análise estatística dos resultados da análise de tocoferóis, de uma maneira geral, observa-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre os óleos extraídos com diferentes solventes alcoólicos e temperaturas. Desta maneira, pode-se inferir que a extração alcoólica não interferiu no teor dos diferentes isômeros e no teor total de tocoferóis.

De maneira geral, observa-se que o α -tocoferol é o isômero presente em maior quantidade dentre os tocoferóis avaliados. De acordo com Setiadia (2003) e Brigelius-Frole e Traber (1999), α -tocoferol é o isômero mais abundante e o mais biologicamente ativo.

Lemos *et al.* (2016) avaliaram o impacto do aquecimento das amêndoas de baru inteiras, com e sem pele, no forno à 150 °C por 45 minutos na composição em ácidos graxos e nos teores dos isômeros α -, δ - e (β + γ)- tocoferol. Os autores verificaram que a exposição das amêndoas ao calor não interferiu na composição em ácidos graxos e no teor de tocoferóis,

atribuindo a estabilidade do óleo submetida ao aquecimento, pela associação da presença de tocoferóis e alto teor de ácido oleico.

Scharlack *et al.* (2017) avaliaram o teor de tocoferóis e a composição em ácidos graxos nos óleos oriundos das extrações sequenciais de torta de sementes de girassol com solventes alcoólicos, em três estágios, a 90 °C. Os autores não verificaram diferenças estatisticamente significativas nos teores de α -tocoferol contidos nos óleos oriundos das extrações com EtO, IPA0 e IPA12, bem como as composições em ácidos graxos não foram afetadas pelo tipo de solvente e temperatura utilizados, estando de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.21 e 5.22.

5.6. Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos

Foram realizados experimentos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru + etanol ou isopropanol + água, em razão mássica óleo:solvente de 1:1, nas temperaturas de 15, 23, 25, 27, 35, 45, 50, 55 e 60 °C, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 5.23, totalizando 49 experimentos.

A repetibilidade e acuracidade destes dados experimentais pode ser avaliada através dos desvios relativos médios (δ), apresentados na Tabela 5.23, calculados conforme metodologia proposta por Marcilla *et al.* (1995), sendo que os valores variaram de 0,02 a 0,3 %, denotando uma boa qualidade experimental e boa repetibilidade.

Na Tabela 5.23 também estão apresentados os números de repetições de cada condição experimental, realizadas no mínimo em duplicata, e os valores do teor de água presentes nos solventes alcoólicos utilizados nos experimentos, em porcentagem mássica.

Tabela 5.23. Condições empregadas nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido e desvios relativos (δ) para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solvente alcoólico.

Temperatura (°C)	Teor de água nos solventes alcoólicos (%, em massa)	δ (Desvio relativo) (%)	Repetições
15	Etanol	$0,39 \pm 0,01$	2
		$5,99 \pm 0,03$	2
23	Isopropanol	$0,23 \pm 0,01$	2
25	Etanol	$0,32 \pm 0,02$	2
		$6,2 \pm 0,3$	2
	Isopropanol	$0,20 \pm 0,01$	2
		$12,23 \pm 0,02$	2
27	Isopropanol	$0,23 \pm 0,01$	2
35	Etanol	$0,30 \pm 0,05$	2
		$5,7 \pm 0,3$	2
	Isopropanol	12 ± 1	2
45	Etanol	$0,27 \pm 0,02$	2
		$5,9 \pm 0,4$	3
	Isopropanol	$12,3 \pm 0,1$	3
50	Etanol	$0,27 \pm 0,02$	3
		$5,93 \pm 0,03$	2
	Isopropanol	$12,42 \pm 0,03$	2
55	Etanol	$0,28 \pm 0,02$	2
		$6,4 \pm 0,3$	2
	Isopropanol	$11,34 \pm 0,04$	2
60	Etanol	$0,26 \pm 0,02$	2
		$6,16 \pm 0,03$	2
	Isopropanol	$12,42 \pm 0,03$	2

Fonte: Própria autoria.

A partir do perfil em ácidos graxos do óleo bruto de amêndoas de baru, apresentado na Tabela 5.3, a composição provável em triacilgliceróis foi estimada através da metodologia proposta por Antoniosi Filho *et al.* (1995) e está apresentada na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Composição provável em triacilgliceróis do óleo bruto de amêndoas de baru.

Grupo ^a	Triacilglicerol principal ^b	MM (g.mol ⁻¹) ^c	Mol (%)	Massa (%)
50:1	POP	833,37	0,62	0,66
52:1	POS	861,42	1,04	1,08
52:2	OOP	849,41	5,94	6,17
52:3	POLi	857,39	6,55	6,82
52:4	LiLiP	855,38	2,02	2,10
54:2	OOS	887,46	5,11	5,13
54:3	OOO	885,44	17,14	17,28
54:4	OOLi	883,43	22,84	23,08
54:5	LiLiO	881,41	13,04	13,20
54:6	LiLiLi	879,40	2,68	2,72
56:1	POBe	917,53	0,62	0,60
56:2	PLiBe	915,51	0,78	0,76
56:3	OOGa	913,50	1,85	1,81
56:4	OGaLi	911,48	1,97	1,93
56:5	LiLiGa	909,47	0,61	0,59
58:1	POLg	945,58	1,16	1,09
58:2	OOBe	943,57	3,28	3,10
58:3	OLiBe	941,55	3,24	3,07
58:4	LiLiBe	939,54	1,02	0,97
60:1	SOLg	973,64	0,58	0,53
60:2	OOLg	971,62	3,33	3,06
60:3	OLiLg	969,61	3,56	3,28
60:4	LiLiLg	967,59	1,05	0,97

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

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

^cMM = massa molar.

Fonte: Própria autoria.

O sistema composto por óleo bruto de amêndoas de baru, etanol ou isopropanol e água foi considerado como sistema lipídico para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido. Para a determinação da composição provável em triacilgliceróis foram levados em consideração o sistema lipídico formado pelos triacilgliceróis representativos superiores à 0,5 %. Em adição, a acidez livre do óleo ($0,16 \pm 0,02$ %) foi desconsiderada.

A partir dos dados da Tabela 5.24 foi possível calcular a massa molar média do óleo bruto de amêndoas de baru ($893,93 \text{ g.mol}^{-1}$), dado necessário para o ajuste de parâmetros de interação binários do modelo termodinâmico *non-random two-liquid* (NRTL).

Desta maneira, na Tabela 5.25 estão apresentados os parâmetros de interação binários NRTL obtidos para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1), etanol (2) e água (4).

Tabela 5.25. Parâmetros NRTL estimados para o sistema composto por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) + água (4).

Par ij^a	$A_{0,ij}$	$A_{0,ji}$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
12	3438,3	334,85	-11,453	3,8237	0,47988
14	1507,2	2260,0	-4,3288	3,6878	0,15917
24	-1684,4	-696,15	8,2362	0,30097	0,55295

^aóleo bruto de amêndoas de baru (1), etanol (2), água (4).

Fonte: Própria autoria.

Da mesma forma, na Tabela 5.26 estão apresentados os parâmetros de interação binários NRTL obtidos para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1), isopropanol (3) e água (4). Estes parâmetros foram obtidos independentemente dos parâmetros previamente apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.26. Parâmetros NRTL estimados para o sistema composto por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + isopropanol (3) + água (4).

Par ij^a	$A_{0,ij}$	$A_{0,ji}$	$A_{1,ij}$	$A_{1,ji}$	α_{ij}
13	2287,3	-385,56	-8,9455	5,9819	0,44744
14	4256,9	3245,7	-16,770	2,2459	0,11023
34	1610,9	-898,26	1,7495	-2,2733	0,12188

^aóleo bruto de amêndoas de baru (1), etanol (3), água (4).

Fonte: Própria autoria.

Os desvios entre as composições experimentais e calculadas para as fases alcoólica (FA) e oleosa (FO), determinados de acordo com a Equação 25 e apresentados na Tabela 5.27 variaram de 0,14 a 0,66 % com um desvio global de 0,39 %, demonstrando que o modelo NRTL apresentou adequada capacidade de descrever o comportamento dos componentes do sistema lipídico contendo etanol.

Tabela 5.27. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através de parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) + água (4).

Temperatura (°C)	100 w _{4S} ^a	100Δw ^b
15	0,39 ± 0,01	0,24
	5,99 ± 0,03	0,31
25	0,32 ± 0,02	0,26
	6,2 ± 0,3	0,20
35	0,30 ± 0,05	0,21
	5,7 ± 0,3	0,36
45	0,27 ± 0,02	0,61
	5,9 ± 0,4	0,42
50	0,27 ± 0,02	0,14
	5,93 ± 0,03	0,22
55	0,28 ± 0,02	0,62
	6,4 ± 0,3	0,26
60	0,26 ± 0,02	0,66
	6,16 ± 0,03	0,44
Desvio global		0,39

^a100w_{4S} = porcentagem mássica de água no solvente etanol

^bDesvios calculados de acordo com a Equação 25.

Fonte: Própria autoria.

Os desvios entre as composições experimentais e calculadas para as fases alcoólica (FA) e oleosa (FO), determinados de acordo com a Equação 25 e apresentados na Tabela 5.28 variaram de 0,27 a 0,86 % com um desvio global de 0,50 %, demonstrando, também, que o modelo NRTL apresentou adequada capacidade de descrever o comportamento dos componentes do sistema lipídico contendo isopropanol.

Tabela 5.28. Desvios entre as composições experimentais e calculadas através de parâmetros NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + isopropanol (3) + água (4).

Temperatura (°C)	100 w _{4S} ^a	100Δw ^b
23	0,23 ± 0,01	0,58
25	0,20 ± 0,01	0,54
	12,23 ± 0,02	0,42
27	0,23 ± 0,01	0,33
35	12 ± 1	0,86
45	12,3 ± 0,1	0,44
50	12,42 ± 0,03	0,48
55	11,34 ± 0,04	0,38
60	12,42 ± 0,03	0,27
Desvio global		0,50

^a100w_{4S} = porcentagem mássica de água no solvente isopropanol

^bDesvios calculados de acordo com a Equação 25.

Fonte: Própria autoria.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam as frações mássicas de óleo bruto de amêndoas de baru (1) solubilizados na fase alcoólica (FA) e as frações mássicas de etanol (2) ou isopropanol (3) + água (4) solubilizados na fase oleosa (FO), respectivamente, em função da temperatura.

Figura 5.18. Frações mássicas de óleo (1) na fase alcoólica (FA) para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + etanol (2) ou isopropanol (3) + água (4) em função da temperatura, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (△) IPA12; NRTL para sistemas contendo (-.-.-) etanol; (---) isopropanol.

Fonte: Própria autoria.

Figura 5.19. Frações mássicas de [etanol (2) ou isopropanol (3)] + água (4) na fase oleosa (FO) para os sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru (1) + [etanol (2) ou isopropanol (3)] + água (4) em função da temperatura, para os solventes: (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; NRTL para sistemas contendo (-.-.-) etanol; (---) isopropanol.

Fonte: Própria autoria.

Da análise das Figuras 5.18 e 5.19 observa-se que os parâmetros do modelo NRTL ajustados aos dados experimentais, para os sistemas compostos pelos solventes etanol e isopropanol, descreveram bem as composições tanto da FA quanto da FO, resultados condizentes com os baixos valores de desvios obtidos (Tabelas 5.27 e 5.28).

Ainda, observa-se que tanto a fração de óleo na FA quanto a fração de solvente na FO foram maiores para os sistemas contendo solventes em grau absoluto quando comparados com os seus respectivos solventes em grau azeotrópico. Desta maneira, pode-se dizer que o aumento da hidratação resultou em uma diminuição da solubilidade mútua tanto para o óleo na FA quanto para o solvente (etanol + água ou isopropanol + água) na FO.

De acordo com Batista *et al.* (1999), a adição de água ao solvente alcoólico diminui a solubilidade mútua entre o óleo e o solvente e ainda, esta solubilidade tende a aumentar com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

Portanto, as frações mássicas do óleo na FA e do solvente na FO para os solventes em grau azeotrópico, apresentados nas Figuras 5.18 e 5.19 respectivamente, estão de acordo com o observado por Batista *et al.* (1999). Numa mesma temperatura, as frações de óleo na FA ou do solvente na FO, referentes aos solventes azeotrópicos são menores quando comparados com o seu respectivo solvente em grau absoluto, devido a diminuição da solubilidade mútua entre o óleo e o solvente ocasionada pela presença de água.

Neste contexto, pode-se inferir que a diminuição da solubilidade mútua entre os componentes dos sistemas com o aumento da hidratação do solvente pode estar relacionada com o aumento da polaridade, expressa como constante dielétrica (vide Tabela 5.8), dos solventes hidratados em relação aos seus respectivos solventes em grau absoluto; de fato, solventes com maior polaridade apresentam menor capacidade de solubilização do óleo.

Ainda, nota-se que tanto para a fração de óleo na FA quanto para a fração de solvente na FO, o maior efeito negativo da adição de água na solubilidade mútua entre os compostos é verificado para o sistema composto pelo solvente isopropanol. Este comportamento pode estar relacionado com a maior diferença entre os valores de polaridade (0,042) apresentada pelos solventes isopropanol absoluto e azeotrópico em comparação ao etanol (0,023), em graus absoluto e azeotrópico. De maneira análoga, a adição de água ao solvente ocasionou maior diferença na constante dielétrica para o solvente isopropanol (7,07) quando comparado com o etanol (3,13), a 25 °C, por exemplo (vide Tabela 5.8).

Em adição, através da análise das Figuras 5.18 e 5.19, comparando-se os comportamentos dos solventes em grau azeotrópico, observou-se um ligeiro aumento da solubilidade de óleo na FA e um aumento um pouco mais acentuado na solubilidade de solvente na FO, em função do aumento da cadeia carbônica do álcool no solvente misto hidratado. Este comportamento pode ser explicado pela pequena diferença apresentada pelos solventes azeotrópicos em relação a polaridade (0,09) e a constante dielétrica (1,7, a 25 °C, por exemplo), ocasionando sutil diferença na solubilidade mútua entre os componentes para os sistemas compostos pelos solventes azeotrópicos, a 25 °C. No entanto, sob condições de temperatura mais elevada, a 60 °C, por exemplo, a diferença entre os valores de constante dielétrica aumenta (3,45), o que pode estar correlacionado às maiores solubilidades apresentadas nos sistemas com IPA12 nesta condição.

Em relação ao efeito da temperatura, de maneira geral, pode-se observar que o aumento da temperatura ocasionou em um aumento da solubilidade do solvente na FO, independentemente do tipo de solvente. Para a solubilidade de óleo na FA observou-se que a

influência da temperatura não foi muito proeminente para sistemas contendo etanol azeotrópico.

De maneira semelhante, Galvão *et al.* (2013) relataram o aumento da solubilidade do óleo no solvente em uma relação crescente com o aumento da cadeia carbônica do álcool e com o aumento da temperatura. Novamente, as frações mássicas do óleo na FA e do solvente na FO estão de acordo com o relatado por Galvão *et al.* (2013). As frações aumentaram com o aumento da temperatura e para uma mesma temperatura, o aumento da cadeia carbônica implicou em um aumento da fração mássica (do óleo na FA ou do solvente na FO), denotando um aumento da solubilidade mútua entre os compostos presentes nas fases.

Estas observações estão de acordo com Capellini (2017) para sistemas compostos por óleo bruto de sementes de gergelim, etanol ou isopropanol e água, independentemente das proporções óleo:solvente (1:1, 1:2, 2:1) estudadas pela autora.

O mesmo foi observado por Cuevas *et al.* (2009) e Chiyoda *et al.* (2010) para sistemas compostos por óleo degomado de sementes de girassol + etanol + água e óleo de soja + ácido linoleico comercial + etanol + água, em diferentes temperaturas, respectivamente.

O principal objetivo deste estudo visa uma etapa posterior ao da extração de óleos vegetais com solventes alcoólicos, denominada de dessolventização. Nota-se que a diminuição da temperatura levou a diminuição do teor de solvente na fase oleosa, resultados estes condizentes com o relatado por Oliveira *et al.* (2012b). Neste artigo os autores também sugerem que o processo de recuperação do solvente é facilitado quando há diminuição dos teores de solvente na fase oleosa e de óleo na fase alcoólica, efeitos decorrentes do aumento da hidratação do solvente, efeitos estes também observados nos dados desta tese.

O coeficiente de partição (k) ou coeficiente de distribuição de uma determinada espécie química (i) é definido como sendo a razão das composições que se estabelecem na condição de equilíbrio e está associado à mudança de energia livre provocada pela substância sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema (TAYLOR, 1990). Neste caso, a distribuição do óleo entre as fases oleosa e alcoólica na condição de equilíbrio pode ser calculada pela Equação 33.

$$k_i = \frac{w_i^{FA}}{w_i^{FO}} \quad (\text{Equação 33})$$

Onde, w denota a fração mássica do componente i (óleo) nas fases alcoólica (FA) e oleosa (FO).

Na Figura 5.20 estão apresentados os coeficientes de partição do óleo para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos, na proporção de óleo:solvente de 1:1, para cada condição experimental.

Figura 5.20. Coeficiente de partição (k_1) do óleo bruto de amêndoas de baru para proporção mássica de óleo:solvente de 1:1, para os solventes (■) Et0; (□) Et6; (▲) IPA0; (Δ) IPA12; NRTL para sistemas contendo etanol (-.-) e isopropanol (---), em função da temperatura.

Fonte: Própria autoria.

O coeficiente de partição representa a afinidade do solvente pelo óleo, desta maneira, a análise da Figura 5.20 permite salientar que existe muito pouca afinidade do solvente pelo óleo, visto que os coeficientes foram sempre menores que a unidade. Da análise da Figura 5.20 também é possível observar que o aumento da temperatura proporciona o aumento do coeficiente de partição do óleo. Este comportamento está de acordo com estudo realizado por Mohsen-Nia e Khodayari (2008) sobre equilíbrio líquido-líquido para desacidificação de óleo de girassol com solventes a 303,15 K e 313,15 K.

Comparando-se os solventes em grau absoluto com os seus respectivos solventes em grau azeotrópico, observa-se que o aumento da hidratação do solvente levou a uma diminuição do valor de coeficiente de partição, significando menor afinidade do óleo pelo solvente, ou seja, menor migração do óleo para a fase alcoólica.

Em se tratando do solvente isopropanol azeotrópico, mesmo este sendo mais hidratado que o etanol azeotrópico, apresentou valores de coeficiente de partição para o óleo maiores, em toda a faixa de temperatura estudada, comportamento este possivelmente decorrente da presença de um carbono adicional em sua estrutura e, portanto, decorrente da diferença de polaridade entre os referidos solventes, como já discutido previamente no contexto da solubilidade mútua.

Os baixos valores de coeficiente de partição obtidos, sempre menores que a unidade, denotam a eficácia da separação óleo/solvente pelo emprego do abaixamento da temperatura, viabilizando, portanto, a recuperação do solvente. Ou seja, por ter coeficiente de partição menor que a unidade, uma pequena fração do componente *i* (óleo bruto de amêndoas de baru) migrou para a fase alcoólica, logo permanecendo preferencialmente na fase oleosa, o que consequentemente favorece o processo de recuperação parcial do solvente alcoólico.

Vale ressaltar que não existem dados disponíveis na literatura de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de amêndoas de baru e solventes alcoólicos.

6. CONCLUSÕES

Em relação aos experimentos de extração sólido-líquido, em um único estágio, utilizando-se os solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, pode-se inferir que a hidratação do solvente influenciou na diminuição da quantidade de óleo extraído da torta de amêndoas de baru. Em compensação, o aumento da temperatura, de 60 para 90 °C favoreceu a extração, independentemente do tipo de solvente empregado.

Em relação aos experimentos de extração sólido-líquido, em configuração correntes cruzadas, utilizando-se os solventes etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, observou-se o mesmo comportamento referente a hidratação do solvente e ao aumento da temperatura, de 60 para 90 °C, observados para as extrações em um único estágio.

O óleo extraído com solventes alcoólicos apresentou o mesmo perfil de ácidos graxos quando comparado com o óleo bruto de amêndoas de baru. Em adição, pode-se observar que o conteúdo de tocoferóis presentes no óleo bruto de amêndoas de baru, oriundo da prensagem mecânica, apresenta o mesmo teor de tocoferóis contidos no óleo extraído com solventes alcoólicos. Desta maneira, pode-se inferir que a extração alcoólica não interferiu no perfil de ácidos graxos e no teor de tocoferóis.

Em relação aos impactos sofridos pela fração proteica presente nos materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos, notou-se que o processo pouco influenciou na solubilidade proteica a 60 °C, para o segundo estágio de extração, independentemente do tipo de solvente empregado. Entretanto, a inclusão de um estágio adicional a 60 °C e o aumento da temperatura de 60 para 90 °C, impactaram negativamente na solubilidade proteica, independentemente do tipo de solvente empregado.

Em adição, as propriedades funcionais da fração proteica contida nos materiais sólidos desengordurados, provenientes da extração alcoólica sequencial, foram avaliadas, permitindo inferir sobre a obtenção de um material sólido de alto teor proteico com características de capacidades de absorção de água e de óleo, de formação de espuma e de estabilidade melhoradas, entretanto com baixa atividade emulsificante.

Na etapa do estudo do equilíbrio líquido-líquido foram determinados dados para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e os solventes alcoólicos, etanol e isopropanol, em grau absoluto e azeotrópico, na proporção óleo:solvente 1:1, nas temperaturas de 15 a 60 °C, que permitiram a formação de duas fases líquidas devido a

miscibilidade parcial entre óleo e solvente. A partir dos dados obtidos, pode-se inferir que a adição de água ao solvente dificulta a solubilidade mútua entre os componentes do sistema lipídico, entretanto o aumento da temperatura aumenta a solubilidade.

Em adição, de uma maneira geral, o modelo termodinâmico NRTL apresentou adequada capacidade de descrição dos dados experimentais para os sistemas estudados.

Diante do exposto, pode-se inferir que a substituição do solvente hexana pelos álcoois de cadeia curta, etanol ou isopropanol é tecnicamente viável, tanto na etapa de extração de óleo quanto na etapa posterior de dessolventização.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros, são sugeridas as seguintes atividades:

- Estudo do perfil de aminoácidos dos materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos, visando o conhecimento entre o equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico dos aminoácidos que interferem nas propriedades funcionais das proteínas, tais como absorção de água e de óleo;
- Estudo das modificações estruturais e das características reológicas do material sólido desengordurado, tais como viscosidade, elasticidade, adesividade, agregação e geleificação;
- Desenvolvimento de diferentes produtos alimentícios utilizando na formulação o material sólido desengordurado com solventes alcoólicos;
- Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru e solventes alcoólicos utilizando outro modelo termodinâmico como, por exemplo, o UNIQUAC;
- Estudo da viabilidade econômica da utilização de solventes alcoólicos nos processos de extração sólido-líquido e líquido-líquido.

8. MEMÓRIA DA PÓS-GRADUAÇÃO

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

ARACAVA, K. K.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Avaliação de propriedades funcionais das frações proteicas oriundas de tortas de amêndoas de baru desengorduradas com solventes alcoólicos. In: **XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2018**, Belém/ PA. Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos - CBCTA, 2018.

ARACAVA, K. K.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Modelagem de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de amêndoas de baru, etanol e água em diferentes temperaturas. In: **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018**, São Paulo/ SP. Anais do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2018.

ARACAVA, K. K.; SOARES, I. D.; RODRIGUES, C. E. C. Estudo da solubilidade proteica em sólidos desengordurados por solventes alcoólicos de torta de amêndoas de baru. In: **XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2016**, Gramado/ RS. Anais do XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos - CBCTA, 2016.

ARACAVA, K. K.; MARGOTO, C.; RODRIGUES, C. E. C. Estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de torta de amêndoas de baru e solventes alcoólicos em diferentes temperaturas. In: **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016**, Fortaleza/ CE. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2016.

Resumos expandidos publicados em anais de congresso

ALMEIDA, C. H.; CAPELLINI, M. C.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleos vegetais e etanol. In: **25º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP, 2017**, Pirassununga. Anais do 25º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP, 2017.

SOARES, I. D.; ARACAVA, K. K.; OKIYAMA, D. C. G.; RODRIGUES, C. E. C. Avaliação da solubilidade da fração proteica em materiais oleaginosos submetidos à extração alcoólica sob diferentes condições de temperatura e hidratação do solvente. In: **24 Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP - SIICUSP, 2016**, Pirassununga. Anais do 24º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP, 2016.

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

Resumos publicados em anais de congresso

ARACAVA, K. K.; CAPELLINI, M. C.; RODRIGUES, C. E. C. Ajuste de parâmetros termodinâmicos NRTL para sistemas compostos por óleo bruto de amêndoas de baru, etanol e água ou isopropanol e água em diferentes temperaturas. In: **II Encontro da Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, 2017**, Pirassununga. Livro de Resumos do II Encontro da Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da FZEA/USP. Pirassununga, 2017.

ARACAVA, K. K.; SOARES, I. D.; RODRIGUES, C. E. C. Quality evaluation of protein fraction of baru almonds cake (*Dipteryx alata vog.*) defatted by alcoholic solvents. In: **XI Congresso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos – CIBIA, 2017**, Valparaíso. Anais do XI Congresso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos - CIBIA, 2017.

ARACAVA, K. K.; OKIYAMA, D. C. G.; RODRIGUES, C. E. C. Influência do tipo e grau de hidratação de solventes alcoólicos no rendimento de extração de óleo de torta de amêndoas de baru. In: **11 SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2015**, Campinas. Anais do 11 SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2015.

ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Extração de óleo de torta de amêndoas de baru utilizando como solventes álcoois de cadeia curta. In: **I Encontro da Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, 2015**, Pirassununga. e-book do I Encontro da Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da FZEA/USP, 2015. p. 41-41.

ARACAVA, K. K.; SCHARLACK, N. K.; RODRIGUES, C. E.C. Extração de óleo de torta de amêndoas de baru (*Dipteryx alata vog.*) utilizando etanol e isopropanol como solventes. In: **XXIV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos - CBCTA, 2014**, Aracaju. Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos (CBCTA), 2014. p. 304-304.

Trabalhos submetidos em eventos científicos

ARACAVA, K. K.; CAPELLINI, M.C.; RODRIGUES, C.E.C. Modelagem de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas compostos por óleo de amêndoas de baru, etanol e água em diferentes temperaturas. In: **XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2018**, São Paulo/ SP. Anais do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018.

ARACAVA, K. K.; CAPELLINI, M.C.; RODRIGUES, C.E.C. Avaliação de propriedades funcionais das frações proteicas oriundas de tortas de amêndoas de baru desengorduradas com solventes alcoólicos. In: **XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos- CBCTA, 2018**, Belém/ PA. Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2018.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBIYI, A.P.; ADEBIYI, A.O.; HASEGAWA, Y.; OGAWA, T.; MURAMOTO, K. Isolation and characterization of protein fractions from deoiled rice bran. **European Food Research and Technology**, v.228, n.3, p.391-401, 2009.

ADEBIYI, A.P.; ALUKO, R.E. Functional properties of protein fractions obtained from commercial yellow field pea (*Pisum sativum L.*) seed protein isolate. **Food Chemistry**, v.128, p.902-908, 2011.

ADEBOWALE, K.O.; LAWAL, O.S. Foaming, gelation and electrophoretic characteristics of macuna bean (*Macuna pruriens*) protein concentrate. **Food Chemistry**, v.83, p.237-246, 2003.

AGUIAR, L.M.S.; AQUINO, F.G. O Baru. 04 jul, 2006. Disponível em: <https://agrosoft.org.br/2006/07/04/o-baru/>. acessado em 22.mai.2018.

AGUILERA, J.M. Solid-Liquid Extraction, In: BARBOSA-CANOVAS, G.V.; IBARZ, A. (Ed.) **Unit Operation in Food Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

AGUILERA, J.M. Solid-Liquid Extraction, In: LIADAKIS, G., TZIA, C. (Ed.) **Extraction Optimization in Food Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

AIDER, M.; BARBANA, C. Canola proteins: composition, extraction, functional properties, bioactivity, applications as a food ingredient and allergenicity – A practical and critical review. **Trends in Food Science and Technology**. v.22, p.21-39, 2011.

AJIBOLA, C.F.; MALOMO, S.A.; FAGBEMI, T.N.; ALUKO, R.E. Polypeptide composition and functional properties of African yam bean seed (*Sphenostylis stenocarpa*) albumin, globulin and protein concentrate. **Food Hydrocolloids**. v.56, p.189-200, 2016.

ALMEIDA, S.P. **Cerrado: aproveitamento alimentar**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 188p.

ALVARENGA, G. L. **Reaproveitamento da Fibra Prensada de Palma para Extração de Óleo Rico em Carotenóides Utilizando Mistura de Solventes**. 2018. 133p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP, 2018.

ALVES, A. M; MENDONÇA, A. L.; CALIARI, M.; CARDOSO-SANTIAGO, R. A. Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata Vog.*) para estudo de vida de prateleira. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.40, n.3, p.266-273, 2010.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer Prediction of Triacylglycerol Composition of Vegetable Oils by HRGC. **Chromatographia**, v.40, p.557-562, 1995.

A.O.A.C **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington, D. C.: A.O.A.C., 2007. 1051 p.

A.O.C.S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Press, 3rd ed. Champaign, v.1-2, 1998.

APARICIO, R.R.; ALBI, M.A.; GUTIERREZ, F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, n.10, p.4150-4155, 1999.

ARNTFIELD, S.D.; MURRAY, E.D. The influence of processing parameters on food protein functionality. **Canadian Institute of Food Science and Technology**. v.14, 289-294, 1981.

ASP, N. G.; JOHANSSON, C. G.; HALLMER, H.; SILJESTROEM, M. Rapid enzymic assay of insoluble and soluble dietary fiber. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.31, p.476–482, 1983.

BAKER, E.C.; SULLIVAN, D.A. Development of a Pilot-Plant Process for the Extraction of Soy Flakes with Aqueous Isopropyl Alcohol. **Journal of American Oil Chemistry Science**, v.60, p.1271-1277, 1983.

BANDYOPADHYAY, K.; MISRA, G.; GHOSH, S. Preparation and characterisation of protein hydrolysates from Indian defatted rice bran meal. **Journal of Oil Science**, v.57, p.47-52, 2008.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.44, p.1360-1364, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C.G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of vegetable Oil, fatty Acids, and ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.44, p.1365-1369, 1999b.

BAUMLER, E.R.; CARRIN, M.E.; CARELLI, A.A. Diffusion of tocopherols, phospholipids and sugars during oil extraction from sunflower collets using ethanol as solvents. **Journal of Food Engineering**. v.194, p.1-8, 2017.

BECKEL A. C.; BELTER P. A.; SMITH A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.25, n.1, p.7-9, 1948.

BERA, M. B.; MUKHERJEE, R. K. Solubility, emulsifying and foaming properties of rice bran protein concentrates. **Journal of Food Science**, v.54, n.1, p.142-143, 1989.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. **Journal of Food Engineering**, v.202, p.99–113, 2017.

BLANCO, A.; BRESSANI, R. Biodisponibilidad de aminoácidos in el frijol (*Phaseolus vulgaris*). **Archivos Latinoamericano de Nutrición**, v. 41, n. 1, p. 38-51, 1991.

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

BORGES, O., GONÇALVES, B.; CARVALHO, J.L.S.; CARREIA, P., SILVA, A.P. Nutritional quality of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) cultivars from Portugal. **Food Chemistry**. v.106, n.3, p.976-984, 2008.

BORGES, T.H.; MALHEIRO, R.; SOUZA, A.M.; CASAL, S.; PEREIRA, J.P. Microwave heating induces changes in the physicochemical properties of baru (*Dipteryx alata* Vog) and soybean crude oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v.117, n.4, p.503-513, 2015.

BORGES, T.H.P. **Estudo da caracterização e propriedades das amêndoas de baru e óleo de baru bruto submetido ao aquecimento**. 2013. 126p. Dissertação de Mestrado – Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, UFG, 2013.

BOTEZELLI, L.; DAVIDE, A.C.; MALAVASI, M.M. Características dos Frutos e Sementes de Quatro Procedências de *Dipteryx alata Vogel* – (Baru). **Cerne**, v.6, n.1, p.9-18, 2000.

BOZZA, A.F.O. Aproveitamento dos Frutos do Cerrado. In: Simpósio Ambientalista Brasileiro no Cerrado, 10, 2004, **Anais**. Universidade Católica de Goiás, 2004.

BRIGELIUS-FLOHE, R.; TRABER, M.G. Vitamin E: function and metabolism. **FASEB Journal**, v.13, n.10, p.1145-1155, 1999.

BROSSARD-GONZÁLEZ, C. O.; FERRARI, R. A.; PIGHINELLIA, A. L.; PARK, K. J. Preliminary evaluation of anhydrous ethanol as a solvent in the oilseed extraction of *Jatropha curcas* L. **Grasas y Aceites**, v.61, n.3, p.295-302, 2010.

BRITO, M.A. **Fotossociologia e Ecologia de População de *Dipteryx alata Vogel* – (Baru) em Área de Transição Cerrado Denso/Mata Estacional**, Pirenópolis, Goiás. 2004. 127p. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, 2004.

CAETANO, K.A.; CEOTTO, J.M.; RIBEIRO, A.P.B.; MORAIS, F.P.R.; FERRARI, R.A.; PACHECO, M.T.B.; CAPITANI, C.D. Effect of baru (*Dipteryx alata Vog.*) addition on the composition and nutritional quality of cookies. **Food Science and Technology**. v.37, n.2, p.239-245, 2017.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v.104, p.133-143, 2017.

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

CAPELLINI, M. C. **Extração de Óleo de Farelo de Arroz utilizando Solventes Alcoólicos: Avaliação de Alterações na Fração Proteica e na Composição do Óleo**. 2013. 134p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP, 2013.

CARRAZZA, L.R.; ÁVILA, J.C.C. **Manual Tecnológico do Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 56p. 2010.

CAVALCANTI, M.T.; BORA, P.S.; CARVAJAL, J.C.L. Propriedades funcionais das proteínas de amêndoas da faveleira (*Cnidosculus phyllacanthus* (Mart.) Pax et K. Hoffm.) com e sem espinhos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**.v.39, n.3, p.597-602, 2009.

CHANDI, G. K.; SOGI, D. S. Functional properties of rice bran protein concentrates. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.592–597, 2007.

CHERYAN, M.; SHANE, P.; ARANA, F. **Germ oil extraction with ethanol**. E.E.U.U. Patente de invenção, n. US 20,120,141,644, 6 de dezembro, 2010, 7 de junho, 2012.

CHINMA, C. E.; ILOWEFAH, M.; SHAMMUGASAMY, B.; RAMAKRISHNAN, Y.; MUHAMMAD, K. Chemical, antioxidant, functional and thermal properties of rice bran proteins after yeast and natural fermentations. **International Journal of Food Science and Technology**, v.49, p.2204–2213, 2014.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E.C.D.; MEIRELLES, A.J.A.; RODRIGUES, C.E.C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 141–147, 2010.

CODEX ALIMENTARIUS, 2003 Disponível em <
[http://www.actionlive.pt/docs/actionalimentar/codex_alimentarius_VersaoPortuguesa_2003.p
 df](http://www.actionlive.pt/docs/actionalimentar/codex_alimentarius_VersaoPortuguesa_2003.pdf)> Acessado em 11.mai.2018.

COLOMBO, A.; RIBOTTA, P.D.; LEON, A.E. Differential Scanning Calorimetry (DSC) studies on the thermal properties of peanut proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.58, 4434-4439, 2010.

CÔRREA, G.C.; NAVES, R.V.; ROCHA, M.R.; CHAVES, L.J.; BORGES, J. D. Determinações físicas em frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), cajuzinho (*Anacardium othonianum* Rizz.) e pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), visando melhoramento genético. **Bioscience Journal**. v.24, n.4, p.42-47, 2008.

CÔRREA, G.C.; NAVES, R.V.; ROCHA, M.R.; ZICA, L.F. Caracterização física de frutos de baru (*Dipteryx alata* Vog.) em três populações dos cerrados do estado de Goiás. **Revista Agropecuária Tropical**. v.30, n.2, p.5-11, 2000.

CRUZ, K.S.; SILVA, M.A.; FREITAS, O.; NEVES, V.A. Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog.) seeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.91, 2006-2012, 2011.

CRUZ, K.S. **Isolamento, fracionamento e caracterização parcial das proteínas de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vogel)**. 2010. 103p. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp, 2010.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. **Journal of Food Engineering**, v.95, p.291-297, 2009.

CZEDER, L.P. **Composição nutricional e qualidade proteica da amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.) de plantas de três regiões do cerrado do estado de Goiás**. 2009. 55p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás, 2009.

CZEDER, L.P.; FERNANDES, D.C.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Baru almonds from diferente regions of the Brazilian Savanna: implications on physical and nutritional characteristics. **Agricultural Sciences**. v.3, p.745-754, 2012.

DAGOSTIN, J.L.A.; MAFRA, M.R.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**. v.141, p.164-172, 2015.

DAY, L. Protein from land plants – potential resources for human nutrition and food security. **Trends in Food Science and Technology**, v.32, p.25-42, 2013.

DERBYSHIRE, E.; WRIGHT, D.; BOULTER, D. Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. **Phytochemistry**. v.15, n.1, p.3-24, 1976.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.25-39, 2003.

DONADEL, M.E.; PRUDÊNCIO-FERREIRA, S.H. Propriedades funcionais de concentrado proteico de feijão envelhecido. **Ciência e Tecnologia Alimentar**. v.19, n.3, p.380-386, 1999.

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

DUNNICK, J.K.; GRAHAM, D.G.; YANG, R.S.H.; HABER, S.B.; BROWN, H.R. Thirteen-week toxicity study of n-hexane in B6C3F1 mice after inhalation exposure. **Toxicology**, v.57, p.163-172, 1989.

DUTRA-DE-OLIVEIRA, J.E.; MARCHINI, J.S. **Ciências Nutricionais**. São Paulo: Sarvier, 1998. 403p.

EL NASRI, N.A.; EL TINAY, A.H. Functional properties of fenugreek (*Trigonella foenum graecum*) protein concentrate. **Food Chemistry**. v.103, p.582-589, 2007.

ESCAMILLA-SILVA, E. M.; GUZMAN-MALDONADO, S. H.; CANO-MEDINAL, A.; GONZALEZ-ALATORRE, G. Simplified process for the production of sesame protein concentrate. Differential scanning calorimetry and nutritional, physicochemical and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, p. 972 – 979, 2003.

ESTEBAN, B.; RIBA, J.R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oil. **Biomass and Energy**, v.42, p.164-171, 2012.

FASINA, O.O.; COLLEY, Z. Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35 °C to 180 °C. **International Journal of Food Properties**. v.11, p.738-746, 2008.

FERNANDES, D.C.; FREITAS, J.B.; CZEDER, L.P.; NAVES, M.M.V. Nutritional composition and protein value of the baru (*Dipteryx alata Vogel*) almond from the Brazilian Savanna. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.90, n.10, p.1650-1655, 2010.

FERNANDEZ, C. M.; RAMOS, M. J.; PEREZ, A.; RODRIGUEZ, J. F. Production of biodiesel from winery waste: Extraction, refining and transesterification of grape seed oil. **Bioresource Technology**, v.101. n.18, p.7019-7024, 2010.

FERREIRA, R.A.; BOTELHO, S.A.; DAVIDE, A.C.; MALAVAS, M.M. Caracterização morfológica de fruto, semente, plântula e muda de *Dipteryx alata Vogel* (Leguminosae papilionoideae). **Cerne**, v.4, n.1, p.73-87, 1998.

FIDANTSI, A.; DOXASTAKIS, G. Emulsifying and foaming properties of Amaranth seed protein isolate. **Journal of Colloids and Surfaces**, v.21, p.119-124, 2001.

FIORAVANTE, M.B.; HIANE, P.A.; BRAGA NETO, J.A. Elaboration, sensorial acceptance and characterization of fermented flavored drink based on water-soluble extract of baru almond. **Ciência Rural**. v.47, n.9, p1-6, 2017.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, **Guidance for Industry – Q3C Tables and Lists**, 2012.

FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2019a Disponível em < <http://www.revista-fi.com/materias/324.pdf> > Acessado em 27.03.2019.

FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2019b Disponível em < <http://www.revista-fi.com/materias/441.pdf> > Acessado em 27.03.2019.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, v.50, p.154-156, 1993.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; PINELO, M.; NUNEZ M. J. Ethanolic extraction of Rosa rubiginosa soluble substances: Oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**, Essex, v.79, n.1, p.150-157, 2007.

FRANCO, D.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Analysis of variables and modeling of *gegunia avellana* oil extraction with ethanol near azeotrope conditions. **Journal of Food Process Engineering**, v.32, n.5, p.664-681, 2009.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.14-17, 2007.

FREITAS, 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(2), p.269-279, 2010.

FREITAS, J.B.; FERNANDES, D.C.; CZEDER, L.P.; LIMA, J.C.R.; SOUSA, A.G.O.; NAVES, M.M.V. Edible seeds and nuts grown in Brazil as sources of protein for human nutrition. **Food and Nutrition Sciences**, v.3, p.857-862, 2012.

GALVAO, A.C.; BOSCHI, R.; COELHO, K.A.; MACHADO, D.C.; ZUQUI, V.; ROBAZZA, W.S. Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica, **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p.311-317, 2013.

GALVIN, J.B. Toxicity data for commercial hexane and hexane isomers. In: WAN, P.J.; WAKELYN, P.J. (Ed.) **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. AOCS Press, p.75-85, 1997.

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-l Soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v.38, p.369-375, 2003.

GARCIA-VAQUERO, M.; LOPEZ-ALONSO, M.; HAYES, M. Assessment of the functional properties of protein extracted from the brown seaweed *Himanthalia elongate* (Linnaeus) S. F. Gray. **Food Research International**. v.99, p.971-978, 2017.

GEOVIEW. 2018. Disponível em: <http://br.geoview.info/campo_alegre_de_goiasso_brasil_2011_pe_de_baru_prox_a_sesmari_a,52564169p>Acessado em 10.mai.2018

GIMENO, E.; CASTELLOTE, A.I.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M.; TORRE, M.C.; LOPEZ-SABATER, M.N. Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. v.881, p.251-254, 2000.

GLORIA, M.M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Concentrado e isolado proteico de torta de castanha do pará: obtenção e caracterização química e funcional. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 2000.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.47, p.416-420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v.221, p.139-150, 2004.

GOVERNMENT PRINTING OFFICE, Code of Federal Regulations. Title 21: Food and Drugs (Parts 170 to 199). 2019. Disponível em:<<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2016-title21-vol3/pdf/CFR-2016-title21-vol3.pdf>>Acessado em 23.03.2019.

GRANERO, M.M.; ROCHA, B.B.; CHAVES, M.A.; BRASIL, F.C.G.; ARACAVA, K.K.; RODRIGUES, C.E.C.; CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B. Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.92, p.1939-1950, 2014.

GROUSSEAU, E.; LU, J.; GORRET, N.; GUILLOUET, S.E.; SINSKEY, A.J. Isopropanol production with engineered *Cupriavidus necator* as bioproduction platform. **Bioenergy and Biofuels**. v.98, p.4277-4290, 2014.

GUIMARÃES, R.C.A.; VIANNA, A.C.; MACHADO, A.A.; FAVARO, S.P. Caracterização química da farinha desengordurada e obtenção do concentrado proteico de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.). In: II Simpósio Internacional de Savanas Tropicais e IX Simpósio Nacional de Cerrado, Brasília, **Anais**. 2008.

GUIMARÃES, R.C.A.; FAVARO, S.P.; SOUZA, A.D.V.; SOARES, C.M.; NUNES, A.A.; OLIVEIRA, L.C.S.; HONER, M.R. Thermal properties of defatted meal, concentrate, and protein isolate of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.32, n.1, p.52-55, 2012.

HALLING, P.J. Protein stabilized foams and emulsions. **CRC Critical Reviews in Food Science**, v.12, p.155-203, 1981.

HRON, R.J.; KUK, M.S.; ABRAHAM, G.; WAN, P.J. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.71, n.4, p.417-421, 1994.

HU, W.; WELLS, J. H.; SHIN, T.; GODBER, J. S. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and Oryzanols from stabilized rice bran. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.12, p.1653-1656, 1996.

INSTITUTO AMERICANO DE PETRÓLEO. **Neurotoxicity: n-hexane and hexane isomers**. Washington: Medical Research Publications, 30-32846 e 30-32858, 1983.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 21. Mai. 2004. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/21052004biomashtml.shtml> acessado em 10/05/2018.

IUPAC. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6th ed., part 1 (sections I and II). PAQUOT, C. (Ed.), Pergamon Press, 1979.

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

JUNQUEIRA, D.R.; FAVARO, S.P. Caracterização físico-química e processamento de castanhas de baru (*Dipteryx alata* Vog.) In: Encontro de iniciação científica da Universidade Católica Dom Bosco. 2004, Campo Grande, p.27, **Anais**. 2004.

KALÁB, M.; ALLAN-WOJTAS, P.; MILLER, S. S. Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.6, p.177-186, 1995.

KALUME, D.E.; SOUSA, M.V.; MORHY, L. Purification, characterization, sequence determination and mass spectrometric analysis of a trypsin inhibitor from seeds of the Brazilian tree (*Dipteryx alata* Vog. (*leguminosae*)). **Journal of Protein Chemistry**, v.14, p.685-693, 1995.

KAMIMURA, J.A.A.M.; ARACAVA, K.K.; RODRIGUES, C.E.C. Experimental data and modeling of rice bran oil extraction kinetics using ethanol as solvent. **Separation Science and Technology**. v.52, n.12, p.1921-1928, 2017.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.5., Cap. 2, p.57-98.

KHOURY, F.M. Liquid-liquid extraction and Supercritical extraction. In: KHOURY, F.M. (Ed.) **Multistage separation processes**. CRC Press, 3Ed, 2004.

KINSELLA, J.E.; MELACHOURIS, N. **Functional properties of protein in foods: A survey**. Taylor and Francis, v.7, 1976.

KUMAR, K.S.; GANESAN, K.; SELVARAJ, K.; RAO, P.V.S. Studies on the functional properties of protein concentrate of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty – An edible seaweed. **Food Chemistry**. v.153, p.353-360, 2014.

KWIATKOWSKI, J.R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v.79, n.8, 2002.

LANGHALS, H. Description of properties of binary solvent mixtures. In: ZALEWSKI, R.I.; KRYGOWSKI, T.M.; SHORTER, J.(Ed.) **Similarity models in organic chemistry, biochemistry and related fields. Studies in organic chemistry**. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1991.

LEMOS, M.R.B.; ZAMBIAZI, R.C.; ALMEIDA, E.M.S.; ALENCAR, E.R. Tocopherols and fatty acid profile in baru nuts (*Dipteryx alata* Vog.), raw and roasted: important sources in nature that can prevent diseases. **Food Science and Nutrition Technology**. v.1, n.2, p.1-11, 2016.

LEMOS, M.R.; SIQUEIRA, E.; ZAMBIAZI, R.C.; RUTZ, J.K.; VOSS, G.B. Composição do teor de lipídeos da amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.), antes e após tratamento térmico. In: XIII Encontro de Pós-graduação, 2011, Universidade Federal de Pelotas. **Anais**. 2011.

LIADAKIS, G.N.; TZIA, C.; OREOPOULOU, V.; THOMOPOULOS, C.D. Protein isolation from tomato seed meal, extraction optimization. **Journal of Food Science**.v.60, n.3, p.477-482, 2000.

LI-CHAN, E.C.Y.; MA, C.Y. Thermal analysis of flaxseed (*Linum usitatissimum*) proteins by differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**. v.77, 495-502, 2002.

LIMA, J.C.R.; FREITAS, J.B.; CZEDER, L.P.; FERNANDES, D.C.; NAVES, M.M.V. Qualidade microbiológica, aceitabilidade e valor nutricional de barras de cereais formuladas com polpa de amêndoa de baru, **B. Ceppa**, v.28, n.2, p.331-343, 2010.

LOUREDO, E.G.; RAZIA, J.R.; LIMA, L.P.; SILVA, V.A.; FILGUEIRAS, M.L.M.; OLIVEIRA, L.F.; OLIVEIRA, I.P. Biscoito tipo cookie enriquecido com baru. **Revista Faculdade Montes Belos**. v.7, n.1, p.16-25, 2014.

LOURENÇO, E.J. **Tópicos de Proteínas de Alimentos**. Jaboticabal: Ed. Funep, p.240-243, 2000.

LUSAS, E.W. Final report: IPA as an extraction solvent. **Inform**, v.8, n.3, p.290-292, 294-306, 1997.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v.112, p.273-289, 1995.

MARTINS, B.A. **Desenvolvimento Tecnológico para o Aprimoramento de Processamento de Polpa e Amêndoa de Baru**. 2010. 208p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 2010.

MATOS, L.; PEREIRA, J.; ANDRADE, P.; SEABRA, R.; OLIVEIRA, M.B. Evaluation of a numerical method to predict the polyphenols content in monovarietal olive oils. **Food Chemistry**. v.102, n.2, p.976-983, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, New York, v. 17, n. 5, p. 235–245, 2012.

McCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.47, p.611–649, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 2017. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/biomas/cerrado>> Acessado em: 10.mai.2017.

MOHSEN-NIA, M.; KHODAYARI, A. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (liquid-liquid) equilibrium data at T = (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.40, p.1325-1329, 2008.

MOREAU, R.A.; POWELL, M.J.; SINGH, V. Pressurized liquid extraction of polar and nonpolar lipids in corn and oats with hexane, methylene chloride, isopropanol, and ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, n.11, p.1063-1067, 2003.

MORR, C. V.; GERMAN, B.; KINSELLA, J. E.; REGENSTEINS, J. M.; VAN BUREN, J. M.; KILARA, A.; LEWIS, B. A.; MANGINO, M. E. A collaborative study to develop a standardized food protein solubility procedure. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, n.6, p.1715-1718, 1985.

MOURE, A.; SINEIRO, J.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J.C. Functionality of oilseed protein products: a review. **Food Research International**, v.39, p.945-963, 2006.

NAGENDRA PRASAD, M. N.; SANJAY, K. R.; SHRAVYA KHATOKAR, M.; VISMAYA, M. N.; NANJUNDA SWAMY, S. Health benefits of Rice Bran – A Review. **Journal of Nutrition & Food Science**, v. 3, 2011.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Macadamia Oil Extraction with Alcoholic Solvents: Yield and Composition of Macadamia Oil and Production of Protein Concentrates from Defatted Meal. **European Journal of Lipid Science and Technology**, 2018. *Artigo in press*.

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.

NUNES, A.A.; FAVARO, S.P.; MIRANDA, C.H.B.; NEVES, V.A. Preparation and characterization of baru (*Dipteryx alata* Vog.) nut protein isolate and comparison of its physic-chemical properties with commercial animal and plant protein isolates. **Journal of Science Food and Agricultural**, v.97, p.151-157, 2016.

OGUNWOLU, S.O.; HENSHAW, F.O.; MOCH, H.; SANTROS, A.; AWONORIN, S.O. Functional properties of protein concentrates and isolates produced from cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut. **Food Chemistry**. 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, p.22-31, 2012a.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v.110, p.418-427, 2012b.

OLIVEIRA, R.C.; BARROS, S.T.D.; GIMENES, M.L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**. v.117, p.458-463, 2013.

ORDONEZ, J.A. **Componentes dos Alimentos e Processos – Tecnologia de Alimento**. Porto Alegre: Artmed, 2005.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Dietary Reference Intakes (DRIs): Estimated Average Requirements**. Genebra: OMS, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Informe de una consulta mixta de expertos OMS/FAO. **Dieta, Nutricion y Prevencion de Enfermedades Cronicas**. Genebra: OMS, 2003.

ORTOLAN, A.V.; EING, K.K.C.; SANTOS, M.M.R.; CANDIDO, C.J.; SANTOS, E.F.; NOVELLO, D. Adição de farinha de baru em cupcakes: caracterizaçãp físico-química e sensorial entre crianças. **O mundo da saúde**. v.40, n.2, p.213-220, 2016.

PHILLIPS, R.D.; BEUCHAT, L.R. Enzyme modification of protein. In: J.P CHERRY (Ed.). **Protein functionality in Food**. American Chemical Society, Symposium Series, v.147, Washington DC, 1981.

PINELI, L.L.O.; AGUIAR, L.A.; OLIVEIRA, G.T.; BOTELHO, R.B.A.; IBIAPINA, M.D.F.P.; LIMA, H.C.; COSTA, A.M. Use of baru (Brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce gluten free cakes. **Plant Foods of Human Nutrition**, v.50, p.50-55, 2015.

PINHO, L.; MESQUITA, D.S.R.; SARMENTO, A.F.; FLÁVIO, E.F. Enriquecimento de sorvete com amêndoa de baru (*Dipteryx alata Vogel*) e aceitabilidade por consumidores. **Revista Unimontes Científica**. v.17, n.1, 2015.

PIRES, C.V.; OLIVEIRA, M.G.A.; ROSA, J.C.; COSTA, N.M.B. Qualidade nutricional e escore químico de aminoácidos de diferentes fontes proteicas. **Ciência e Tecnologia Alimentar**. v.26, n.1, p.179-187, 2006.

PRASAD, M.N.N.; SANJAY, K.R.; KHATOKAR, M.S.; VISMAYA, M.N.; SWAMY, S.N. Health benefitsof ricebrain – a review. **Journal of Nutrition and Food Science**, v.3, 2011.

PREPARED FOODS, 2019. Disponível em <<https://www.preparedfoods.com/articles/104730-ingredient-challenges-br-emulsifiers-offer-options>>. Acessado em 23.03.2019.

PRINYAWIWATKUL, W.; McWATTERS, K.H.; BEUCHAT, L.R.; PHILLIPS, R.D. Functional characteristics of cowpea (*Vigna unguiculate*) flour and starch as affected by

soaking, boiling, and fungal fermentation before milling. **Food Chemistry**, v.58, n.4, p.361-372, 1997.

PROCTOR, A.; BOWEN, D. J. Ambient-temperature extraction of rice bran oil with hexane and isopropanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.6, p.811-813, 1996.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ensaio de Extração de Óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) com Álcool Etílico**. 1985. 133 p. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1985.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração de Óleo de Girassol com Etanol: Cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável**. 1991. 145 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 1991.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvents polarity indicators. **Chemical Reviews**, v.94, p.2319-2358, 1994.

REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.43, p.1784–1790, 2011.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems with Dibutyl Ketone, Dimethyl Sulfoxide, n-Hexane, and 1-Hexene. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.7, p.220–225, 1968.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oléagineux**, v. 47, n.1, p. 29, 1992.

RITTNER, H. Conditioning of oil-bearing materials for solvent extraction by extrusion. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n.7, p.1200-1203, 1984.

ROCHA, L.S.; SANTIAGO, R.A.C. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipteryx alata Vogel*) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, n. 4, p.820-825, 2009.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.48, p.367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C.; PESSOA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocopherols. **Fluid Phase Equilibria**, v.216, p.271–283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, E. C. C. D.; SOUZA, A. F.; PESSOA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n.2, p.193-203, 2005a.

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 and Engineering Data**, v.50, p.517-523, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by high unsaturated vegetable oils + linoleic acid + ethanol + water, at 298.2K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.51, p.15–21, 2006a.

RODRIGUES, C. E. C.; ONOYAMA, M. M.; MEIRELLES, A. J. A. Optimization of the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction. **Journal of Food Engineering**, v.73, p.370-378, 2006b.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol +water, at 323.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v.261, p.122-128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53, p.1698-1704, 2008.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.45, p.2407-2414, 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.45, p.813-820, 2010.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 171p. Tese de Livre-docência – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2011.

RODRIGUES, C.E.C.; GONÇALVES, C.B.; MARCON, E.C.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. **Solvent and Purification Technology**. v.132, p.84-92, 2014.

RUSSIN, T.A.; BOYE, J.I.; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S.H. Alternative techniques for defatting soy: a practical review. **Food Bioprocess Technology**, v.4, p.200-223, 2011.

SANO, S.M.; RIBEIRO, J.F.; BRITO, M.A. **Baru: biologia e uso**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2004, 52p.- 1ed.

SANTOS, G.G.; SILVA, M.R.; LACERDA, D.B.C.L.; MARTINS, D.M.O.; ALMEIDA, R.A. Aceitabilidade e qualidade físico-química de paçocas elaboradas com amêndoa de baru. **Pesquisa agropecuária Tropical**. v.42, n.2, p.159-165, 2012.

SATHE, S.; DESHPANDE, S.; SALUNKHE, D. Functional properties of lupin seed (*Lupinus mutabilis*) proteins and protein concentrates. **Journal of Food Science**. v.47, n.2, p.491-497, 1982.

SATO, M.; ITO, C. Method of extracting fatty oil. **Patente Americana 1892366**, 1932.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade**. 2012. 128p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP, 2012.

SAWADA, M. M.; VENÂNCIO, L.L.; TODA, T. A.; RODRIGUES, C.E.C. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p.662-670, 2014.

SCHARLACK, N. K.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.97, n.13, p.4612-4620, 2017.

SCHARLACK, N. K. **Estudo do efeito do tipo e grau de hidratação de solventes alcoólicos na extração simultânea de óleo e de ácidos clorogênicos de torta de sementes de girassol**. 2015. 126p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

SEENA, S.; SRIDHAR, K. Physicochemical, functional and cooking properties of under explored legumes, Canavalia of the southwest coast of India. **Food Research International**, v.38, n.7, p.803-814, 2005.

SEMENTES DO XINGU. 2018. Disponível em: <
<http://sementesdoxingu.org.br/site/sementes/baru/>> Acessado em 10.mai.2018;

SESSA, D. J.; NELSEN, T. C.; SNYDER, J. M. Effect of salts on soy storage proteins defatted with supercritical CO₂ and alcohols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p.911-916, 1998.

SETIADIA, D.H. Vitamin E models. Shortened side chain models of α , β , γ and δ tocopherols and tocotrienol: a density functional study. **Journal of Molecular Structure**, v.613, n.1-3, p.11-26, 2003.

SETH, S.; AGRAWAL, Y.C.; GHOSH, P.K.; JAYAS, D.S. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food Bioprocess Technology**, v.3, p.121-127, 2010.

SGARBIERI, V.C. **Proteínas em Alimentos Proteicos: Propriedades, Degradações, Modificações**. São Paulo: Varela, 1996. 517p.

SHEVKANI, K.; SINGH, N.; KAUR, A.; RANA, J.C. Structural and functional characterization of kidney bean and field pea protein isolates: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v.43, p.679-689, 2015.

SILVA, C.A.S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L.A.; MEIRELLES, A.J.A.; BATISTA, E.A.C. Mutual solubility for systems composed of vegetable oil + ethanol + water at different temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.55, p.440-447, 2010.

SOARES JUNIOR, M.S.; CALIARI, M.; TORRES, M.C.L.; VERA, R.; TEIXEIRA, J.S.; ALVES, L.C. Qualidade de bicoitos formulados com diferentes teores de farinha de amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.37, n.1, p.51-56, 2007.

SOUSA, A.G.O.; FERNANDES, D.C.; ALVES, A.M.; FREITAS, J.B.; NAVES, M.M.V. Nutritional quality and protein value of exotic almonds and nut from the Brazilian Savanna compared to peanut. **Food Research International**, v.44, p.2319-2325, 2011.

SOUSA, M.L.; MENEZES, H.C. Processamentos de amêndoa e torta de castanha-do-brasil e farinha de mandioca: parâmetros de qualidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.1, p.120-128, 2004.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S.G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Phase Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41-52, 1997.

TAKEMOTO, E.; OKADA, I.A.; GARBELOTTI, M.L.; TAVARES, M.; AUED-PIMENTEL, S. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.)

native do município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.60, n.2, p.113-117, 2001.

TAKEUCHI, T.; PEREIRA, C.; BRAGA, M.; MARÓSTICA, M.; LEAL, P.; MEIRELES, M.A.A. Low-Pressure solvent extraction (solid-liquid extraction, micro wave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. In: MEIRELES, M.A.A (Ed.) **Extracting Bioactive Compounds for Food Products**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

TANG, C.H.; SUN, X. A comparative study of physicochemical and conformational properties in three vicilins from *Phaseolus* legumes: implications for the structure-function relationship. **Food Hydrocolloids**. v.25, p.315-324, 2011.

TAYLOR, P.J. In: HANSCH, C.; SAMMES, P.G.; TAYLOR, J. B. **Comprehensive Medicinal Chemistry: The Rational Design, Mechanism Study and Therapeutic Application of Chemical Compounds**. Pergamont Press. Oxford, v.4, 1990.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.114, p.1427–1438, 2012.

TIWARI, B.; TIWARI, U.; MOHAN, R.J.; ALAGUSUNDARAM, K. Effect of various pre-treatments on functional, physiochemical, and cooking properties of pigeon pea (*Cajanus cajan* L.). **Food Science and Technology International**, v.14, n.6, 487-495, 2008.

TODA, T. A. **Minimização de Resíduos do Processamento do Café Solúvel através do Reaproveitamento da Borra para Extração de Óleo utilizando Solvente Renovável**. 2016. 111p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v.98, p.1–10, 2016.

TOEWS, R.; WANG, N. Physicochemical and functional properties of protein concentrates from pulses. **Food Research international**, v.52, p.445-451, 2013.

TOGASHI, M. **Composição e caracterização química e nutricional do fruto de baru (*Dipteryx alata* Vog.)**. 1993. 130p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1993.

TSAI, R.; CASSENS, R.G.; BRISKEY, E.J. The emulsifying properties of purified muscle proteins. *Journal of Food Science*, v.39, p.286-288, 1972.

VALLILO, M.I.; TAVARES, M.; AUED, S. Composição química da polpa e da semente do fruto do cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.) – caracterização do óleo da semente. **Revista do Instituto Florestal**. v.2, n.2, p.115-125, 1990.

VENKATACHALAM, M.; SATHE, S.K. Chemical composition of selected edible nut seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**.v.54, n.13, p.4705-4714, 2006.

VERA, R.; SOARES JUNIOR, M.S.; NAVES, R.V.; SOUZA, E.R.B.; FERNANDES, E.P.; CALIARI, M.; LEANDRO, W.M. Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.31, n.1, p.112-118, 2009.

WAKELYN, P.J.; WAN, P.J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C.C. (Ed.) **Handbook of Functional Lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

- WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. New York, NY. Marcel Decker, 2003.
- WANG, C.; LI, D.; XU, F.; HAO, T.; ZHANG, M. Comparison of Two Methods for the Extraction of Fractionated Rice Bran Protein. **Journal of Chemistry**, v.2014, p.1–10, 2014.
- WANI, I.A.; SOGI, D.S.; SHIVHARE, U.S.; GILL, B.S. Physico-chemical and functional properties of native and hydrolyzed kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein isolates. **Food Research International**. v.76, p.11-18, 2015.
- WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**, AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997.
- WILLIAMS, M.A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. In: SHAHIDI, F. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. 6th ed., v.5, Cap.3, p.99-189.
- WLSNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics of jojoba meal. **Journal of The American Oil Chemists' Society**. v.64, n.9, 1987.
- WOHLFARTH, C. Permittivity (dielectric constant) of liquids. In: Haynes, W.M (Ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Internet Version, 2015, 95th ed.
- XIA, N.; WANG, J.; YANG, X.; YIN, S.; QI, J.; HU, L.; ZHOU, X. Preparation and characterization of protein from heat-stabilized rice bran using hydrothermal cooking combined with amylase pretreatment. **Journal of Food Engineering**, v.110, p. 95–101, 2012.
- YADAV, R. B.; YADAV, B. S.; CHAUDHARY, D. Extraction, characterization and utilization of rice bran protein concentrate for biscuit making. **British Food Journal**, v.113, p.1173-1182, 2011.
- YASUMATSU, K.; SAWADA, K.; MORITAKA, S. Whippings and emulsifying properties of soy bean products. **Agricultural and Biological Chemistry**, v.35, n.5, p.719-727, 1972.
- YIN, S.W.; TANG, C.H.; WEN, Q.B.; YANG, X.Q.; YUAN, D.B. The relationships between physicochemical properties and conformational features of succinylated and acetylated kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) protein isolates. **Food Research International**. v.43, p.730-738, 2011.
- YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Peanut protein concentrate: production and functional properties as affected by processing. **Food Chemistry**. v.103, n.1, p.121-129, 2007.
- ZAYAS, J. Emulsifying properties of proteins. **Functionality of Proteins in Food**, p.134-227, 1997.
- ZHANG, H. J.; ZHANG, H.; WANG, L.; GUO, X. N. Preparation and functional properties of rice bran proteins from heat-stabilized defatted rice bran. **Food Research International**, v.47, p.359-363, 2012.
- ZHANG, F.; RHEE, K.C.; KOSEOGLU, S.S. Isopropyl Alcohol Extraction of Cotton seed Collets: Efficiency and Performance. **Journal of Food Lipids**, v.9, p.147-160, 2002.
- ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P.- Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, p.148-154. – 1^a Edição Digital.

APÊNDICE A

As curvas de calibração apresentadas nas Figuras A.1, A.2 e A.3 relacionam a área do pico obtido com a concentração dos padrões α -, δ - e γ -tocoferol, respectivamente, presentes em cada solução preparada.

Figura A1. Curva de calibração para determinação de α -tocoferol ($R^2 = 0,9919$).

Fonte: Própria autoria.

A equação da reta obtida para a curva de calibração de α -tocoferol supramencionada está apresentada na Equação A.1.

$$\text{Área} = 1168128,67 \times \text{Concentração de alfa tocoferol} \quad (\text{Equação A.1})$$

Figura A2. Curva de calibração para determinação de δ -tocoferol ($R^2 = 0,9994$).

Fonte: Própria autoria.

A equação da reta obtida para a curva de calibração de δ -tocoferol supramencionada está apresentada na Equação A.2.

$$\text{Área} = 2945355,42 \times \text{Concentração de delta tocoferol} \quad (\text{Equação A.2})$$

Figura A3. Curva de calibração para determinação de γ -tocoferol ($R^2 = 0,9993$).

Fonte: Própria autoria.

A equação da reta obtida para a curva de calibração de γ -tocoferol supramencionada está apresentada na Equação A.3.

$$\text{Área} = 3092252,47 \times \text{Concentração de gama tocoferol} \quad (\text{Equação A.3})$$

Pode-se verificar, a partir das curvas dos padrões α -, δ - e γ -tocoferol, que os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram valores satisfatórios, próximos a 1 e, portanto, as curvas de calibração determinadas podem ser utilizadas para a quantificação de α -, δ - e γ -tocoferol na amostra de óleo bruto de torta de amêndoas de baru, oriundo da prensagem mecânica manual, e nas amostras dos óleos obtidos do último estágio das extrações sólido-líquido sequenciais.

A Figura A.4 mostra os cromatogramas dos padrões α -, δ - e γ -tocoferol, nos tempos de retenção entre 11,95 a 12,08; 10,49 a 10,59 e 13,35 a 13,69 minutos, respectivamente, para a determinação dos isômeros nas concentrações de 0,625 e 50 $\mu\text{g/mL}$.

Figura A4. Cromatogramas dos padrões α -, δ - e γ -tocoferol (a) 0,625 $\mu\text{g/ mL}$ e (b) 50 $\mu\text{g/ mL}$.

(a)

(b)

A Figura A.5 apresenta o cromatograma do óleo bruto de amêndoas de baru, proveniente da extração de óleo por prensagem mecânica manual, com identificação de α - e γ -tocoferol, nos tempos de retenção de 11,78 e 13,30 minutos, respectivamente. Observa-se que o cromatograma não apresentou pico para o isômero δ -tocoferol.

Figura A5. Cromatograma para o óleo bruto de amêndoas de baru proveniente de prensagem (diluição 50 $\mu\text{g/mL}$).

Os cromatogramas dos óleos de amêndoas de baru extraídos com os solventes alcoólicos, a 60 °C, são mostrados na Figura A.6: (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA12, para α - e γ -tocoferol, nos tempos de retenção variando entre 12,10 a 12,14 e 13,73 a 13,78 minutos, respectivamente. Observa-se que os cromatogramas não apresentaram pico para o isômero δ -tocoferol.

Figura A6. Cromatogramas para os óleos extraídos com solventes alcoólicos, a 60 °C, (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA12, diluição 25 µg/ mL.

(a)

(b)

(c)

(d)

Os cromatogramas dos óleos de amêndoas de baru extraídos com os solventes alcoólicos, a 90 °C, são mostrados na Figura A.7: (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA12, para α - e γ -tocoferol, nos tempos de retenção variando entre 12,10 a 12,14 e 13,73 a 13,78 minutos, respectivamente. Observa-se que os cromatogramas não apresentaram pico para o isômero δ -tocoferol.

Figura A7. Cromatogramas para os óleos extraídos com solventes alcoólicos, a 90 °C, (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA12, diluição 25 µg/ mL.

(c)

(d)

APÊNDICE B

Figura B1. Termograma para matéria-prima torta de amêndoas de baru proveniente da prensagem mecânica manual.

Figura B2. Termograma para a torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano em sistema de extração de gordura a alta temperatura.

Figura B3. Termogramas para os materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA 12, provenientes da extração sequencial em configuração correntes cruzadas, do terceiro estágio, a 60 °C.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura B4. Termogramas para os materiais sólidos desengordurados com solventes alcoólicos (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0 e (d) IPA 12, provenientes da extração sequencial em configuração correntes cruzadas, do segundo estágio, a 90 °C.

(a)

(b)

(c)

(d)

APÊNDICE C

Figura C1. Experimentos referentes à determinação de atividade emulsificante para os materiais sólidos desengordurados com (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0, (d) IPA12, obtidos após extração a 60 °C, (e) matéria-prima torta de amêndoas de baru obtida após prensagem mecânica industrial e (f) matéria-prima desengordurada com hexano.

Fonte: Própria autoria.

Figura C2. Experimentos referentes à determinação de atividade emulsificante para os materiais sólidos desengordurados com (g) Et0, (h) Et6, (i) IPA0, (j) IPA12, obtidos após extração a 90 °C, (e) matéria-prima torta de amêndoas de baru obtida após prensagem mecânica industrial e (f) matéria-prima desengordurada com hexano.

Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE D

Quadro D1. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com a matéria-prima torta de amêndoas de baru, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D2. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com a matéria-prima desengordurada com hexano, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D3. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em três estágios, com EtO, a 60 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D4. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em três estágios, com Et6, a 60 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D5. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em três estágios, com IPA0, a 60 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D6. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em três estágios, com IPA12, a 60 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D7. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em dois estágios, com EtO, a 90 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D8. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em dois estágios, com Et6, a 90 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D9. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em dois estágios, com IPA0, a 90 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

Quadro D10. Determinação do diâmetro médio (μm) das gotículas de óleo na emulsão preparada com refinado oriundo da extração sequencial em dois estágios, com IPA12, a 90 °C, (a) antes e (b) depois do teste de estabilidade.

(a)

(b)

APÊNDICE E

Figura E1. Experimentos referentes à determinação de capacidade de formação de espuma para os materiais sólidos desengordurados com (a) Et0, (b) Et6, (c) IPA0, (d) IPA12, obtidos após extração a 60°C, (e) matéria-prima torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano e (f) matéria-prima torta de amêndoas de baru obtida após prensagem mecânica.

Fonte: Própria autoria.

Figura E2. Experimentos referentes à determinação de capacidade de formação de espuma para os materiais sólidos desengordurados com (g) Et0, (h) Et6, (i) IPA0, (j) IPA12, obtidos após extração a 90°C, (e) matéria-prima torta de amêndoas de baru desengordurada com hexano e (f) matéria-prima torta de amêndoas de baru obtida após prensagem mecânica.

Fonte: Própria autoria.