



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS



CENTRO DE CIÊNCIA E QUALIDADE DE ALIMENTOS

LUANA CRISTINA RABONATO

**OTIMIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSAMENTO DE GRÃOS
DE GIRASSOL ALTO OLEICO PARA A OBTENÇÃO DE ÓLEO E
BIODIESEL**

**Campinas - SP
Janeiro de 2017**

LUANA CRISTINA RABONATO

**OTIMIZAÇÃO TECNOLÓGICA DO PROCESSAMENTO DE GRÃOS
DE GIRASSOL ALTO OLEICO PARA A OBTENÇÃO DE ÓLEO E
BIODIESEL**

Dissertação Apresentada ao Instituto de Tecnologia
de Alimentos para a Obtenção do Título de Mestre
em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Antônio Morgano

Co-orientadora: Profa. Dra. Roseli Aparecida Ferrari

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna
Luana Cristina Rabonato, orientada pelo Prof. Dr. Marcelo Antônio Morgano e co-
orientada pela Profa. Dra. Roseli Aparecida Ferrari

Campinas - SP

Janeiro de 2017

Agência: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.
Nº do proc.: 402022/2014-9; 133902/2015-3.

FICHA CATALOGRÁFICA
ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA ADRIANA GOMES DO NASCIMENTO
CRB/8 8853 – BIBLIOTECA CENTRAL DO ITAL- INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS.

R116o Rabonato, Luana Cristina. Otimização tecnológica do processamento de grãos de girassol alto oleico para a obtenção de óleo e biodiesel. Luana Cristina Rabonato / Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2017. 83f.

Marcelo Antonio Morgano (orientador)
Roseli Aparecida Ferrari (co-orientadora)

Inclui bibliografia

1. *Helianthus annuus* L. 2. Prensagem a frio. 3. Descasque I. Instituto de Tecnologia de Alimentos, CCQA – Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos. II. Nome do autor da obra. III. Título.

Título em inglês: Technological optimization of high oleic sunflower grains processing to obtain oil and biodiesel.

Key-words: *Helianthus annuus* L., cold pressing, dehulling, flour, ethyl esters.

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

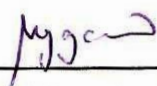
Banca Examinadora: Marcelo Antonio Morgano, Roseli Aparecida Ferrari, Guilherme de Castilho Queiroz, Rosa Helena Aguiar.

Data da Defesa: 18 de janeiro de 2017.

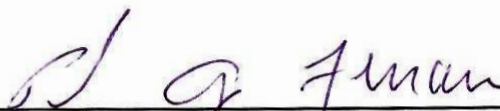
Programa de pós-graduação: Ciência e Tecnologia de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

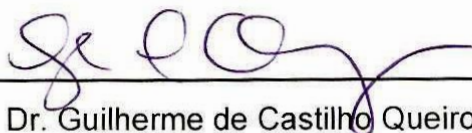
Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Luana Cristina Rabonato, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de janeiro de 2017.




Dr. Marcelo Antônio Morgano
CCQA-ITAL – (Presidente)



Dra. Roseli Aparecida Ferrari
CCQA-ITAL – (Co-orientadora)



Dr. Guilherme de Castilho Queiroz
CEREAL CHOCOTEC-ITAL – (Titular)



Dra. Rosa Helena Aguiar
FEAGRI-UNICAMP – (Titular)

DEDICATÓRIA

A Deus,

“Porque sou eu que conheço os planos que tenho para vocês”, diz o Senhor, ‘planos de fazê-los prosperar e não lhes causar dano, planos de dar-lhes esperança e um futuro.’ (Jeremias 29:11). Gratidão Pai.

Aos meus pais, Mariana e Laercio, e minha irmã, Aline,

Àqueles que me deram a vida, a autêntica educação, todo cuidado e ajuda, e que sempre estiveram presentes em minhas conquistas. Só posso agradecer com minha própria vida. Gratidão eterna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ITAL e ao Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos pela oportunidade de realizar este trabalho e à toda a equipe de docentes, administrativa, de laboratório e auxiliares que se dedicaram e ajudaram em cada detalhe.

Agradeço a Elenice, mãezona dos alunos da pós, sempre alegre, disposta a ajudar e a fazer aqueles cafés durante as aulas.

Agradeço a turma de pós-graduação pela ajuda mútua, apoio, descontração e pelas amizades conquistadas. Que Deus abençoe a vida e carreira de cada um!

Agradeço infinitamente aos funcionários e estagiários do CCQA, em especial: Natália C. Scalon, Natalia Vallim, Ercilia A. Henriques, Júlia de M. Rocha, a Suely e Rosana, e também a Nathália do A. Gastardo do Cereal Chocotec.

Agradeço infinitamente a Raquel F. Milani que me acompanhou desde minha iniciação científica, que tanto tanto me ajudou e me instruiu na área da pesquisa científica e profissional, sempre disposta a fazer o bem e o possível pra ajudar em tudo. Será sempre um exemplo de profissional para mim. Que Deus lhe retribua todo bem e todo sucesso que você merece! Minha sincera gratidão!

Agradeço a Rafaela de S. Oliveira pelo companheirismo e paciência, que tanto me ajudou para que esse trabalho se realizasse. Gratidão Rafa!

Agradeço a Rivia D. A. Amaral por todo companheirismo, competência, paciência, dedicação, incentivo, confiança, fé, ajuda, apoio e por todo conhecimento compartilhado. Não só um exemplo de profissional e companheira, mas de uma amizade verdadeira que Deus me deu a graça de conquistar. Que Deus lhe retribua todo bem e todo sucesso que você merece! Minha sincera gratidão!

Agradeço a Fernanda R. de Faria (a Biancardi, rs) por todo apoio, incentivo, descontração, fé, ajuda e amizade conquistada. Uma pessoa incrível, de coração enorme. Que Deus abençoe sua vida, família e carreira Fer!

Agradeço a todos os parceiros do projeto, em especial a equipe Parecis SA, UFMT, IFMT, Embrapa e Fraunhofer que forneceram as amostras e ajudaram para que o trabalho se realizasse.

Agradeço a Rosa H. Aguiar da FEAGRI-UNICAMP por ter cedido o laboratório de sementes para que pudéssemos classificar os grãos. Gratidão pela parceria e ajuda!

Agradeço ao IAC e sua equipe por ter cedido o galpão de sementes para que pudéssemos limpar e classificar as amostras.

Agradeço ao Rodrigo de O. Moraes, não somente pelas aulas administradas, mas por toda ajuda oferecida para o desenvolvimento e avaliação do planejamento experimental. Gratidão!

Agradeço ao Fabio Silva da Agilent Technologies pela parceria e ajuda na quantificação de elementos inorgânicos no ICP-MS.

Agradeço ao Ílio Montanari Jr. e a Glyn Mara Figueira que aceitaram fazer minhas cartas de recomendação para o ingresso nesse mestrado. Gratidão!

Agradeço a Lidiana Andrade e toda equipe Labfor, pelo incentivo e ajuda para que eu iniciasse essa nova etapa da minha vida.

Agradeço ao Flavinho (Flavio L.P. Lima), Doutor em Educação, a quem tenho muita estima, que desde a proposita desse trabalho ofereceu seu conhecimento e amizade. Gratidão pelo companheirismo e sabedoria!

Agradeço infinitamente aos meus pais Mariana C. da S. Rabonato e Laercio Rabonato e minha irmã Aline C. Rabonato por todo incentivo, apoio, fé, conselhos, amor, por lutarem comigo, pela ajuda para separar as cascas das amêndoas e fazer com que essa conquista se realizasse em minha vida. À vocês, a minha vida!

Agradeço aos meus amigos Rodrigo Stein, Jana Stein, Pedro Batello, Mauro Campelo pelo incentivo e apoio e por compreender minhas ausências. Gratidão.

Agradeço ao CNPq pelo projeto e bolsa concedida.

Agradeço a banca examinadora pelas valiosas contribuições neste trabalho.

Agradeço a Roseli A. Ferrari pela co-orientação nesse trabalho, pela confiança, ajuda e incentivo, por compartilhar seu conhecimento e contribuir para o sucesso da pesquisa. Minha sincera gratidão!

Agradeço infinitamente ao Marcelo A. Morgano por sua orientação, que confiou em mim e me acompanha desde minha iniciação científica, que é o principal responsável por todo meu aprendizado e conhecimento na pesquisa científica, que me ensinou a rabiscar as primeiras linhas de um trabalho científico e de um artigo. Que mostra seriedade, amor e ética na função que desempenha. Gratidão por compartilhar do seu conhecimento, pelo incentivo, amizade, apoio, respeito, companheirismo, compreensão e ajuda em todos esses anos trabalhados, não só no mestrado. Você é um exemplo para mim! Minha mais profunda e sincera gratidão!

***“Diante da Sabedoria infinita, mais vale um desejo de humildade e um ato dela,
do que toda a ciência do mundo.”
(Santa Teresa de Jesus)***

RESUMO

A cultura do girassol vem apresentando considerável aumento de área cultivada no Brasil. Seus grãos são utilizados principalmente para obtenção de óleo refinado de baixa estabilidade oxidativa gerando, no processo de extração, farelo como subproduto, com elevado teor de fibras e compostos fenólicos de baixo valor comercial. O farelo gerado neste processo é frequentemente utilizado como componente da ração animal. O objetivo deste estudo foi a otimização do processamento para extração do óleo de girassol utilizando a variedade alto oleica, através do fracionamento dos grãos, para obtenção de coprodutos de alto valor comercial: óleo bruto de alta estabilidade oxidativa sem necessidade de refino; farinha proteica como ingrediente alimentício; biodiesel etílico a partir do óleo residual da torta e cascas para geração de energia. Para isso, foram realizados o descasque total dos grãos utilizando descascador por impacto, e a prensagem a frio das amêndoas utilizando prensa helicoidal contínua para a extração do óleo. Para o descasque dos grãos e sua otimização foi aplicado um delineamento composto central rotacional avaliando o teor de umidade na faixa de 5,4% a 10,4% (b.s.) e a frequência do rotor do descascador no intervalo de 45,9 a 74,1 Hz para determinar a máxima capacidade de descasque dos grãos obtendo mínimo conteúdo de finos, de grãos não descascados, alto rendimento de amêndoas e cascas. O biodiesel foi produzido por reação de transesterificação com etanol apresentando teor de ésteres etílicos de 99,2%. Foram determinados: a composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha; a composição mineral dos grãos, amêndoas, cascas e óleo; e as análises físico-químicas de qualidade do óleo e biodiesel. A condição ótima de descasque foi obtida com frequência de 54,3 Hz e umidade de 7,9% (b.s.) e a máxima capacidade de descasque obtida foi de 87,9% (b.s.). Com a remoção total das cascas, o rendimento de óleo e proteínas nas amêndoas aumentou significativamente, obtendo 58% e 21%, respectivamente; e o teor proteico na farinha foi de 51,6%. O rendimento de óleo pós-prensagem foi de 40%. Nos grãos, amêndoas e cascas predominaram os elementos Ca, S, P, Mg e K. O óleo bruto e biodiesel apresentaram concentrações de metais abaixo dos valores estabelecidos pela legislação. As análises químicas indicaram alta qualidade do óleo bruto e estabilidade oxidativa, não sendo necessário o refino. O processo proposto permitiu a obtenção de produtos de alto valor agregado, como: óleo comestível, farinha e biodiesel.

Palavras-chave:

Helianthus annuus L., prensagem a frio, descasque, farinha, ésteres etílicos.

ABSTRACT

The sunflower crop has been presenting a considerable increase of cultivated area in Brazil. Grains are mainly used to obtain refined oil of low oxidative stability by process of extraction, and generate meal with high content of fibers as byproduct, and phenolic compounds of low commercial value. The meal generated in this process is often used as a component of animal feed. This study aimed to optimize the process for the extraction of sunflower oil using the high oleic variety through the fractionation of the grains to obtain co-products with high commercial value: crude oil with high oxidative stability without refining, protein flour as food ingredient, ethyl biodiesel from the residual oil of the cake, and hulls for energy generation. For this purpose, the total dehulling of the grains was carried out using impact dehuller, and cold pressing of the kernels using a continuous screw press for oil extraction. For grains dehulling and its optimization, a rotational central composite design was applied, evaluating the range of 5.4% to 10.4% (d.w.) and of 45.9 to 74.1 Hz, for moisture content and dehuller rotor frequency, respectively, to determine the maximum dehulling capacity of the grains, high yield of kernels and hulls, obtaining the minimum values of the following parameters: content of fines and grains not dehulled. The biodiesel was produced by transesterification reaction with ethanol obtaining ethyl ester content of 99.2%. The centesimal composition of the grains, kernels, cake and flour; the mineral composition of grains, kernels, hulls and oil; and the physical-chemical analyzes of oil and biodiesel quality were performed. The optimum dehulling condition was obtained with frequency of 54.3 Hz and moisture content of 7.9% (d.w.) and the maximum dehulling capacity obtained was 87.9% (d.w.). The total removal of the hulls promoted a significant increase of oil and proteins yield in the kernels, obtaining 58% and 21%, respectively; and the protein content in the flour was 51.6%. The post-pressing oil yield was 40%. Regarding to mineral composition, the elements Ca, S, P, Mg and K predominated in the grains, kernels and hulls. Crude oil and biodiesel showed concentrations of metals below the values established by the legislation. The chemical analyzes indicated high crude oil quality and oxidative stability, with no need for refining. The proposed process allowed to obtain products with high added value, such as: edible oil, flour and biodiesel.

Key-words:

Helianthus annuus L., cold pressing, dehulling, flour, ethyl esters.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
Objetivo principal.....	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 1	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. Girassol	5
2. Sustentabilidade.....	7
3. Girassol alto oleico	9
4. Lipídios	10
4.1. Óleos (acilgliceróis)	11
4.2. Ácidos graxos.....	12
5. Extração de óleo.....	13
6. Biodiesel.....	17
7. Referências Bibliográficas	19
CAPÍTULO 2	23
OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE DESCASQUE DE GRÃOS DE GIRASSOL ALTO OLEICO PARA OBTENÇÃO DE COPRODUTOS.....	23
Resumo.....	24
1. Introdução	25
2. Material e métodos.....	27
2.1. Preparação da amostra.....	27
2.2. Descasque manual	28
2.3. Delineamento experimental.....	28
3. Resultados e discussão	30
3.1. Percentual de casca.....	30
3.2. Análises estatísticas e qualidade do modelo.....	31
3.3. Capacidade de descasque, teor de finos e a porcentagem de grãos, amêndoas e casca	34
3.4. Otimização do descasque e o rendimento de óleo e de proteína	36
3.5. Influência na capacidade de descasque e dados da literatura	39

4. Conclusão	40
Agradecimentos	41
Referências	42
CAPÍTULO 3	44
PRENSAGEM A FRIO DAS AMÊNDOAS DE GIRASSOL ALTO OLEICO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO, FARINHA E BIODIESEL ETÍLICO	44
Resumo	45
1. Introdução	46
2. Materiais e métodos	48
2.1. Preparação da amostra	48
2.2. Extração de óleo	48
2.3. Obtenção de biodiesel etílico	49
2.4. Análises químicas	51
2.6. Análise estatística	53
3. Resultados e discussão	53
3.1. Extração de óleo	53
3.2. Composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha	56
3.3. Concentração de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas, cascas e óleo	57
3.4. Composição química do óleo	60
3.5. Biodiesel	62
4. Conclusão	64
Agradecimentos	65
Referências	66
CONCLUSÕES	71

INTRODUÇÃO

No Brasil, a área plantada para a produção de grãos tem aumentado consideravelmente a cada nova safra e, também, existe o desafio mundial para o estabelecimento de agricultura cada vez mais sustentável. Neste contexto, a cultura do girassol (*Helianthus annuus* L.) apresenta um grande potencial de exploração em áreas secas e, também, pode ser usado como cultura alternativa em período de entre safras, pois seu cultivo e rendimento são pouco afetados pelas condições climáticas.

A produção tecnológica, exclusiva para a obtenção de óleo refinado, a partir do girassol, gera enormes quantidades de farelo, um subproduto do processamento, que é rico em proteínas, porém de baixo valor comercial por sua baixa digestibilidade devido ao uso de altas temperaturas, destinado somente para ração animal. Dessa maneira, este estudo pretende melhorar a qualidade do subproduto gerado, agregando valor à cadeia produtiva do girassol de forma significativa. O processamento proposto, conforme descrito na Figura 1, foi realizado a partir do fracionamento dos grãos de girassol, permitindo obter coprodutos de maior qualidade e valor agregado, como: o óleo sem necessidade de refino; cascas para geração de energia ou aproveitamento de fibras; farinha proteica de alto valor comercial utilizada na alimentação humana e biodiesel etílico a partir do óleo residual da torta.

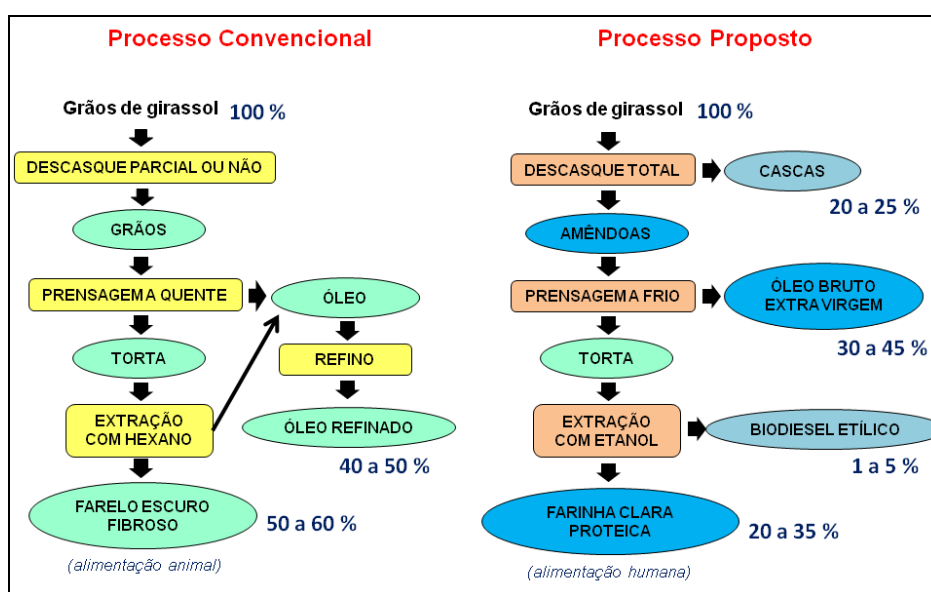


Figura 1. Comparação entre o processamento convencional e o proposto para os grãos de girassol.

Além das variedades convencionais, as variedades de girassol alto oleico estão sendo desenvolvidas e cultivadas em vários países, sendo que seus grãos têm como principais características alto teor de óleo, alto teor de ácido graxo oleico e alta estabilidade oxidativa, sendo diferentes das variedades de girassol convencional, que possuem alto teor de ácido graxo linoleico. Devido ao aroma e ao sabor característico do óleo de girassol e, também, à sua qualidade, o óleo bruto obtido pelo processo proposto não necessita ser refinado.

Dessa forma, o elevado teor de óleo, os atributos econômicos na agricultura e alta estabilidade oxidativa que o girassol alto oleico apresenta são considerados grandes vantagens para a utilização do óleo para a produção de biodiesel, obtendo um biocombustível com propriedades melhoradas e inteiramente produzido por fontes renováveis.

A atual proposta contempla a cadeia produtiva da cultura de girassol otimizando o processo para o aproveitamento integral dos grãos através do descasque e a produção de novos produtos, além de se utilizar o óleo residual da torta como fonte alternativa para a produção de biodiesel por reação de transesterificação.

Dessa forma, este estudo pretende impactar de forma positiva na melhoria da condição humana, buscando otimizar a cadeia produtiva do girassol, devido às suas características agrônômicas e físico-químicas, visando atuar de maneira sustentável com o aproveitamento de todas as frações do processo, beneficiando a agroindústria, o consumidor e o meio ambiente.

Este estudo é parte de um projeto de pesquisa em desenvolvimento no Itai chamado de “SunPRO: Processamento sustentável de girassol como cultivo promissor em áreas agriculturáveis para produção simultânea de óleo de girassol e ingredientes alimentícios de alto valor proteico.”

O texto a seguir apresenta os objetivos desenvolvidos. O Capítulo 1 aborda a revisão bibliográfica do estudo realizado e suas referências. O Capítulo 2 aborda o artigo completo “*Otimização da capacidade de descasque de grãos de girassol alto oleico para obtenção de coprodutos*” submetido na revista *Journal of the Science of Food and Agriculture*. O Capítulo 3 aborda o artigo completo “*Prensagem a frio das amêndoas de girassol alto oleico: obtenção e caracterização do óleo, farinha e biodiesel etílico*” a ser submetido na revista *Journal of the Science of Food and Agriculture*.

OBJETIVOS

Objetivo principal

O presente trabalho teve como objetivo estudar o fracionamento dos grãos de girassol alto oleico através do desenvolvimento do processo tecnológico para a obtenção de óleo e de biodiesel etílico.

Objetivos específicos

- Descascamento total dos grãos de girassol alto oleico para o processo tecnológico, utilizando um equipamento descascador, após determinação da melhor capacidade de descasque, do rendimento de amêndoas e cascas e do menor conteúdo de finos e grãos não descascados, usando um planejamento composto central rotacional para otimização do processo;
- Prensagem das amêndoas utilizando uma prensa helicoidal contínua para a obtenção de óleo bruto alto oleico, torta e farinha;
- Produção de biodiesel por transesterificação do óleo extraído da torta utilizando álcool etílico e catalisador básico;
- Determinação da composição centesimal dos grãos, das amêndoas, da torta e da farinha;
- Determinação da composição mineral dos grãos, amêndoas, cascas e óleo;
- Realização das análises físico-químicas para a avaliação da qualidade do óleo e do biodiesel.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Girassol

O girassol (*Helianthus annuus* L.) da família *Compositae* (*Asteraceae*) é uma das espécies de oleaginosas mais antigas da América do Norte. Provas arqueológicas obtidas em locais habitados pelos índios Hopi, no norte do Arizona, indicaram que o cultivo de girassol teve início antes de 3000 A.C (Shahidi, 2005).

Após o descobrimento da América, exploradores Espanhóis introduziram o girassol na Europa por volta de 1500 D.C. Por mais de dois séculos, o girassol foi usado exclusivamente como planta ornamental. O primeiro uso como oleaginosa foi um registro de patente para extração de óleo de grãos de girassol para uso industrial em 1716 na Inglaterra (Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015).

Em 1966, foi introduzido nos Estados Unidos um cultivar de girassol com alto teor de óleo (40-45%) de origem russa polinizada a céu aberto (variedade Peredovik) e, então, foi iniciada a produção comercial de girassol oleaginoso (Shahidi, 2005). Com isso, vários programas de pesquisa têm procurado melhorar os híbridos de girassol para aumentar o rendimento de óleo.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de sementes oleaginosas, ficando atrás dos Estados Unidos. A China é a maior produtora de farelos proteicos, seguida dos Estados Unidos, Argentina, Brasil e União Européia. Para óleos vegetais, a Indonésia é a maior produtora, seguida da China, Malásia, União Européia e Estados Unidos. Em relação ao girassol, a Ucrânia lidera a produção tanto da semente oleaginosa, como do farelo proteico e do óleo vegetal (USDA, 2016).

Das sementes oleaginosas, o girassol é a terceira oleaginosa mais produzida no mundo, ficando atrás da canola e da soja. Entre os farelos proteicos comercializados mundialmente, o de girassol está entre os três mais produzidos e, entre os óleos vegetais, o óleo de girassol é a quarta maior produção mundial, perdendo para o óleo de canola, soja e de palma (USDA, 2016).

No Brasil, a estimativa de produtividade e de produção de girassol em 2016 em relação a 2015 apresentou um aumento de 13,4% e de 13,6%, respectivamente. A área cultivada de girassol para a safra 2016/17 foi de 51 mil hectares, destacando-se o estado do Mato Grosso com 25,6 mil hectares e depois Goiás com 14 mil hectares (CONAB, 2016).

O girassol possui características agronômicas importantes, mostrando resistência à seca, frio e calor devido sua grande capacidade de adaptação às diferentes condições de latitude, longitude e foto período e ciclagem de nutrientes, principalmente dos fertilizantes aplicados em culturas anteriormente cultivadas ao girassol, possibilitando a redução de custos. Sendo assim, o girassol apresenta grande potencial de crescimento no Brasil, aplicando sistemas de rotação de culturas, envolvendo inclusão social através da produção de grãos, óleo e biodiesel (Shahidi, 2005, Santos, 2009, Lima et al., 2014).

Para o desenvolvimento do girassol, a drenagem é essencial. Os solos não requerem alta fertilização e podem ser tanto arenosos quanto argilosos, porém a compactação e a acidez não são recomendadas (Santos, 2009).

O grão de girassol é chamado de aquênio e possui forma oblonga, sendo arredondado na parte superior e sua base é mais fina formando uma ponta. O tamanho do grão varia entre 10 e 15 mm de comprimento e entre 4 e 12 mm de largura. O aquênio consiste de um endosperma (normalmente denominado de amêndoa, grão descascado ou ainda de “carne” pelos produtores de óleo) e um pericarpo aderente (casca) (Shahidi, 2005, Telles, 2006, González-Pérez; Vereijken, 2007).

Cada cultivar de girassol apresenta características diferentes em seus aquênios. O teor de óleo dos grãos é inferior em regiões onde o calor é excessivo. Os cultivares são resistentes as variações de temperatura entre 8°C e 34°C. O maior rendimento é alcançado entre 18°C e 25°C. O grão oleaginoso é composto por 25-35% de casca e 65-75% de amêndoa, caracterizado por conter alto teor de óleo (40-45%) e proteína (14-18%). As cascas possuem predominantemente fibras não digestivas e baixo teor de proteína e óleo (0,4-1,7%) (Shahidi, 2005, Telles, 2006, Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015). Com a remoção das cascas, o teor de óleo e proteínas é aumentado nas amêndoas apresentando cerca de 55% de teor de óleo (chegando a 40% em relação ao grão inteiro) e cerca de 20% a 35% de proteínas (podendo chegar até 57% removendo-se umidade e óleo) (Shahidi, 2005).

Em relação ao uso dos grãos do girassol, existem as variedades oleaginosas (*oilseeds*) e as variedades não oleaginosas (*confectionary*). Os grãos não oleaginosos são caracterizados por serem maiores, pretos com listras brancas, casca grossa (40-45% do peso do grão) e de fácil remoção. Estes são destinados

para alimentação de pássaros ou são consumidos pelo homem na forma de amêndoas, misturadas em *snacks*, bolos e granolas. Os grãos oleaginosos são caracterizados por serem menores, pretos sem listras e cascas fortemente aderidas (20-30% do peso do grão) e são utilizados para extração de óleo (Telles, 2006, Figueiredo et al., 2014).

Os grãos de girassol apresentam importantes propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas à dieta humana, além de excelentes características físico-químicas para a indústria de óleos e derivados, como para a produção de biodiesel (Neto et al., 2000, CONAB, 2014).

2. Sustentabilidade

O girassol vem se destacando consideravelmente pelo mundo devido ao seu múltiplo uso nas indústrias, sendo que, quase toda parte da planta é aproveitável. Os grãos, por exemplo, podem ser usados *in natura* e na forma de farelo para alimentação de aves, suínos e bovinos, forragem, silagem, e também torrados na alimentação humana. A flor é comumente utilizada como fonte ornamental e os aquênios, atualmente, foram redirecionados para a extração de óleo, sendo considerada a principal aplicação do girassol (Mandarino, 2005). Além disso, essa espécie possibilita a sua empregabilidade de forma sustentável na agricultura, uma vez que, o sistema radicular pivotante da planta permite reciclagem de nutrientes no solo, auxiliando a preservação do mesmo em rotações de culturas. As hastes juntamente com as folhas, promovem uma boa adubação verde, com rendimento em massa seca de 3 a 5 toneladas por hectare (Gazzola et al., 2012).

Diversos trabalhos foram realizados nos últimos anos a fim de proporcionar outras formas de aplicação para o girassol, de modo que, toda a sua parte seja aproveitada de maneira sustentável. Uma das alternativas encontradas é a utilização da semente para a produção de biodiesel. O biodiesel é considerado um grande avanço em termos tecnológicos, devido à sua eficiência na redução da emissão de gases do efeito estufa, diminuindo assim a dependência do Brasil em relação ao petróleo. A pesquisa por energias renováveis cresce a cada dia, o que torna grande o investimento financeiro nessa área (Canilha et al., 2010).

O Brasil tem potencial para a implantação de novas alternativas e, entre elas, destaca-se o aproveitamento de biomassa agroindustrial, tal como as cascas do girassol. Atualmente, as cascas são utilizadas nas indústrias para cogeração de energia elétrica através de sua queima em caldeiras. Por ser um material composto majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, a casca pode ser utilizada na produção de inúmeros produtos de interesse industrial. Dentre esses produtos, estão polímeros, ácidos (acético, succínico, urônico, entre outros), monossacarídeos, fenol, xilitol, sorbitol e produtos químicos em geral. Ainda, esta biomassa é altamente considerada para a produção de etanol de segunda geração. A obtenção de bioetanol secundário tem sido mundialmente atrativa, visto que, a busca por um mercado autossustentável tem motivado a pesquisa científica e o avanço tecnológico na área de novos combustíveis renováveis. Segundo Aguiar e Locena (2011), a utilização e reciclagem de biomassa agroindustrial podem minimizar os problemas ambientais ligados as emissões de gás carbônico e redução de combustíveis fósseis.

Além dos biocombustíveis, existe outro fator importante para se considerar em relação ao mercado autossustentável. A obtenção do farelo de girassol é atualmente realizada por processo químico com solvente orgânico tóxico (hexano). Este tipo de extração é mais eficiente quando comparado a um solvente de baixa toxicidade, como o etanol, porém o farelo obtido com a empregabilidade do etanol possibilita o seu uso para a alimentação humana. Em relação a remoção dos compostos fenólicos do farelo, muitos métodos têm sido propostos para a substituição dos solventes tóxicos, como, por exemplo: a extração com etanol; soluções ácidas; soluções salinas; filtração com membranas; uso de enzimas, ou combinação desses processos, além de radiação gama associada a tratamentos com calor seco e úmido (Farag, 1999).

Os resíduos gerados em processos industriais se não tratados e corretamente descartados, podem produzir consequências danosas ao meio ambiente a longo prazo. A indústria deve tratar os seus resíduos químicos com processos de recuperação para serem reutilizados ou devem ser descartados corretamente atendendo a legislação ambiental. Muitas vezes, esses processos são complexos e geram enormes custos à indústria (Claudino; Talamini, 2013).

3. Girassol alto oleico

Entre os principais ácidos graxos que compõem o óleo de girassol estão os saturados: ácido palmítico (16:0) e ácido esteárico (18:0); os monoinsaturados: ácido oleico (18:1) e os poli-insaturados: ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico (18:3). A diferença entre eles está na quantidade de carbonos, insaturações e suas posições, e nos grupos funcionais. A estabilidade oxidativa de um óleo vegetal vai depender do tipo de ácido graxo que está em maior quantidade em sua composição. Quanto maior é o teor de ácidos graxos insaturados maior é a instabilidade térmica (Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015).

Para a indústria de extração de óleo de girassol, existem dois tipos de oleaginosas: a convencional e a alto oleica. A variedade convencional apresenta cerca de 66% a 72% de ácido graxo linoleico (ômega 6), 12% de ácidos saturados (esteárico e palmítico), 16% a 20% de ácido graxo oleico (ômega 9) e menos que 1% de ácido graxo α -linolênico (ômega 3) (Shahidi, 2005).

Os ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido linoleico e linolênico, embora sejam benéficos à saúde humana, são indesejáveis em altos teores em óleo vegetais pois são susceptíveis a oxidação (Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015).

Ao contrário da variedade convencional, o girassol alto oleico apresenta baixo teor de ácidos graxos poli-insaturados e alto teor de monoinsaturado (ácido oleico). A composição é cerca de 2% a 13% de ácido linoleico, 75% a 90% de ácido oleico, 7% a 9% de ácidos saturados (principalmente palmítico e esteárico) e menos que 0,5% de ácido α -linolênico.

A variedade de girassol alto oleico foi desenvolvida na Rússia por K. I. Soldatov através de sementes normais tratadas com sulfato de dimetilo (substância mutagênica) (Shahidi, 2005). Desde então, o girassol alto oleico vem sendo desenvolvido e comercializado em vários países.

Devido ao constante interesse da indústria de produção de óleo por aumentar a qualidade dos produtos obtidos, o girassol alto oleico tem sido fortemente requerido por oferecer alta estabilidade termo-oxidante e por conferir um sabor característico aos produtos fritos. Portanto, o óleo com alto teor de ácido oleico é extremamente importante para ser utilizado em produtos fritos, margarinas,

cosméticos (emulsões), oleoquímicos (lubrificantes) e biocombustíveis (biodiesel) (Alberio et al., 2016).

Assim como o girassol alto oleico, o azeite de oliva contém elevado teor de ácido oleico. No entanto, o azeite de oliva apresenta maior conteúdo de ácidos graxos saturados e a composição dos triacilgliceróis são diferentes. Apesar da molécula de triacilglicerol formada com três moléculas de ácido oleico (OOO) ser a principal espécie em ambos os óleos, o girassol alto oleico possui maior teor de OOO enquanto o azeite de oliva tem maior proporção de POO (uma molécula de triacilglicerol ligada a dois ácidos graxos oleicos e um ácido graxo palmítico), o que confere mais estabilidade. Por conta da semelhança na composição de ácidos graxos, podem ocorrer adulterações ou fraudes no azeite de oliva em virtude da diferença de preço dos óleos (Shahidi, 2005).

4. Lipídios

Os lipídios, assim como as proteínas e os carboidratos, são os compostos de maior importância nos alimentos e os mais abundantemente encontrados em vegetais e animais. Os lipídios fornecem mais energia ao homem do que as proteínas e os carboidratos, cerca de 2,3 vezes mais calorias. Abrangendo um número muito grande de substâncias e não sendo possível defini-los corretamente, de forma simples os lipídios são compostos solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água (Bobbio; Bobbio, 2003).

Em geral, os grupos de lipídios presentes em gorduras animais são sólidos e em vegetais são líquidos à temperatura ambiente. Os lipídios são classificados como apolares e polares. Os apolares, como o triacilglicerol e o colesterol, apresentam alta afinidade por compostos apolares (óleos). Os lipídios polares, como os fosfolipídios, apresentam alta afinidade por compostos polares (água) (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010).

Nos alimentos, os lipídios contribuem nos parâmetros de textura, sabor, nutrição e densidade calórica e, por isso, influenciam fortemente na sua qualidade. O setor de pesquisa e desenvolvimento de alimentos é muito interessado em alterar a composição dos lipídios, modificando textura, alterando a composição em ácidos graxos e colesterol, diminuindo o teor de gordura total, modificando a

biodisponibilidade e tornando-os mais estáveis a oxidação (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010).

Para poder distinguir os lipídios, estes podem ser classificados em três grupos: lipídios simples, compostos e derivados. Os lipídios simples são moléculas que dão origem exclusivamente a ácidos graxos e alcoóis através de hidrólise total. São exemplos de lipídios simples os óleos e gorduras (ésteres de ácidos graxos e glicerol) e as ceras de alto peso molecular e de cadeia linear. Os lipídios compostos, além de ácidos graxos e alcoóis, contém outros grupos na molécula, são exemplos os fosfolipídios (contém ácido fosfórico e nitrogênio), ceras contendo ácidos graxos, carboidratos e uma base nitrogenada e os sulfolipídios (contém enxofre). Os lipídios derivados são obtidos da hidrólise dos lipídios simples e compostos, sendo eles: ácidos graxos, glicerol, esteróis, vitaminas lipossolúveis, pigmentos, colina, serina, esfingosina e aminoetanol (Bobbio; Bobbio, 2003).

4.1. Óleos (acilgliceróis)

Os acilgliceróis (óleos e gorduras) são ácidos graxos esterificados com glicerol e existem na forma de monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis. O mais comum em alimentos é o triacilglicerol (92% a 98% em óleos vegetais). Em tecidos vivos, os ácidos graxos livres do glicerol não são comuns, pois apresentam citotoxicidade por desestruturar a membrana celular (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010; Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015).

A estrutura geral de uma molécula de triacilglicerol está representada na Figura 1. As cadeias laterais R, R' e R'' correspondem aos ácidos graxos.

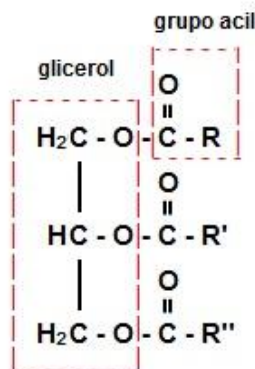


Figura 1. Representação estrutural de um triacilglicerol.

Os compostos presentes nos óleos vegetais, além dos monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, são os lipídios polares (fosfolipídios e galactolipídios), esteróis, fitoesteróis, tocoferóis, carotenóides, clorofilas e, em menores quantidades, os ácidos graxos livres e poli-isoprenóides (Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015).

4.2. Ácidos graxos

Os ácidos graxos são constituídos de uma longa cadeia alifática de átomos de carbono e hidrogênio e ao final um grupo carboxílico. Normalmente, são substâncias de alto peso molecular saturadas (uma ligação carbono-carbono) ou insaturadas (duas ligações carbono-carbono) e podendo apresentar grupos metílicos, hidroxílicos ou carbonílicos na cadeia. A maior parte dos ácidos graxos apresenta número par de carbonos, pois no processo biológico de construção da cadeia dois carbonos são ligados de cada vez. Os ácidos graxos que possuem número ímpar de carbonos e ramificação nas cadeias estão presentes em microrganismos e na gordura no leite (Bobbio; Bobbio, 2003, Damodaran; Parkin; Fennema, 2010).

Na natureza, geralmente são encontrados ácidos graxos com 14 a 24 átomos de carbono. Ácidos graxos de cadeia curta (menos de 14 carbonos) estão presentes em óleos tropicais e na gordura do leite, enquanto que os ácidos de cadeia longa (acima de 20 carbonos) são encontrados em gorduras de animais marinhos. Os ácidos graxos existem na forma de ésteres do glicerol, alcoóis alifáticos de cadeia longa e ainda na forma de ésteres da vitamina A, de esteróis e de outras substâncias cíclicas. Os ácidos graxos saturados de maior ocorrência são o palmítico, o esteárico e o láurico, e os insaturados são o linolênico, o linoleico e o oleico (Bobbio; Bobbio, 2003, Damodaran; Parkin; Fennema, 2010).

A quantidade de insaturações nos lipídios é o fator essencial que determina o grau de oxidação dos óleos. O ácido graxo linoleico oxida-se 12 vezes mais que o ácido oleico, enquanto o linolênico apresenta taxas de oxidação de 25 vezes maiores que o oleico. Os fatores intrínsecos que afetam o grau de oxidação lipídica, além das insaturações, são os compostos pró-oxidantes e a presença ou não de antioxidantes. Os fatores extrínsecos são a temperatura, a luz (UV) e o oxigênio (Azeredo, 2012).

O ácido oleico é o mais importante ácido graxo monoinsaturado presente nas gorduras animais e vegetais. É também chamado de *ácido 9-octadecenóico* e encontrado, além no óleo de girassol e azeite de oliva, em óleo de dendê, canola, amendoim e outros. O ácido oleico é conhecido principalmente por conferir maior estabilidade termo-oxidativa do que os outros ácidos graxos insaturados (Bobbio; Bobbio, 2003). Smith, King e Min (2007) reportaram que o óleo de girassol alto oleico apresenta melhor estabilidade oxidativa e térmica que o óleo de girassol convencional devido ao elevado teor de ácido oleico. Ashton, Best e Ball (2001) reportaram que uma dieta com óleo de girassol alto oleico pode estar associada com a diminuição do risco de doenças cardíacas coronarianas. A estrutura molecular do ácido oleico está apresentada na Figura 2.

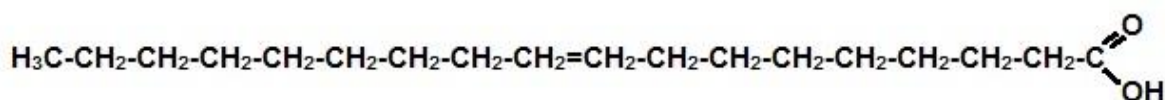


Figura 2. Estrutura do ácido graxo oleico.

O óleo de girassol alto oleico oferece muitas vantagens e valor agregado, uma vez que para todos os tipos de aplicações possuem alta estabilidade oxidativa, alto rendimento do óleo, vida útil estendida e baixo teor de ácidos graxos saturados (Vannozzi, 2006).

5. Extração de óleo

O processo convencional de extração de óleo de girassol é realizado através da prensagem dos grãos e posterior extração com solvente. O óleo bruto obtido segue para as etapas de refino. Comparado a outras sementes oleaginosas, o processamento de obtenção de óleo de girassol difere das outras pelas etapas de secagem e descascamento parcial (Shahidi, 2005).

Antes da extração de óleo, os grãos podem ser parcialmente descascados. Para auxiliar nesse processo, os grãos podem ser rachados antes da fase de descasque para reduzir o seu tamanho e ajudar na remoção das cascas.

Posteriormente, seguem para o ajuste da umidade (entre 3 e 4,5%) para facilitar a remoção das cascas (Shahidi, 2005, Matthäus, 2007).

A próxima etapa é a obtenção de flocos, cujo objetivo é romper a parede celular dos grãos para facilitar a saída do óleo. Nesse processo, cerca de 80% das membranas celulares são rompidas tornando a drenagem do óleo melhor. A desvantagem desse processo é a formação de pequenas partículas que podem ser misturadas no óleo resultando em problemas durante a filtração. Posteriormente é realizado o cozimento dos flocos. Nessa etapa, pode-se utilizar temperaturas de até 100°C durante o tratamento térmico, reduzindo a viscosidade do óleo e facilitando sua drenagem. A umidade dos flocos cozidos é ajustada entre 3% e 6%, pois essa é a faixa ótima cuja elasticidade das flocos é a ideal para as prensas helicoidais. Esse processo deve ser rápido para seguir para a prensagem devido as reações enzimáticas (Matthäus, 2007, Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015). O cozimento auxilia a melhorar a capacidade da prensagem, a formação da torta e o rendimento de extração de óleo, principalmente em climas mais frios. As desvantagens do uso de altas temperaturas estão voltadas para a qualidade do óleo e da torta. No óleo, o aroma e o sabor são alterados e a quantidade de fósforo e de ácidos graxos livres é aumentada. Na torta, ocorrem as desnaturações proteicas, o que torna o farelo um subproduto de qualidade prejudicada (Matthäus, 2007).

A prensagem mecânica helicoidal (expellers) separa o óleo do material sólido através do atrito e pressão que é criado na prensa (Matthäus, 2007, Martínez-Force; Dunford; Salas, 2015). A maioria das prensas apresenta o mesmo princípio variando apenas o design de um fabricante para outro. O sistema helicoidal (tipo parafuso), em constante rotação, transporta o material através de um eixo onde o diâmetro do 'parafuso' diminui, diminuindo o espaço do material e aumentando a pressão. O ajuste da prensa pode ser realizado alterando a inclinação do 'parafuso' e o espaço do eixo (Matthäus, 2007).

A torta obtida após a prensagem contém cerca de 15% a 20% de óleo e é desengordurada por extração com solvente (hexano). Devido a qualidade do óleo extraído por prensagem ser melhor do que o óleo extraído por solvente, ambos são comercializados separadamente. No entanto, também podem ser misturados e comercializados (Shahidi, 2005).

Após o desengorduramento da torta com hexano, a quantidade de óleo restante no farelo é cerca de 0,5% a 1,5%. O farelo é seco utilizando temperatura em torno de 100°C para remoção do solvente residual (Fernandes et al., 2013). Outra forma de extrair o óleo é por imersão da torta em etanol anidro sob aquecimento. Sua maior eficiência ocorre na temperatura de ebulição do etanol, onde a viscosidade do óleo é diminuída e a solubilidade no álcool é aumentada (Junior, 2008).

O processamento convencional de girassol gera em torno de 40% a 50% de óleo e de 50% a 60% de farelo. Esse processo, devido aos grãos serem processados com cascas, em condições térmicas elevadas e uso de solvente tóxico, tendo em vista somente a eficiência da extração do óleo, produz um farelo com elevado conteúdo de fibras, coloração escura e diminuição da disponibilidade de aminoácidos (principalmente lisina), sendo destinado apenas para ração animal, impossibilitando o uso para alimentação humana, por ser um subproduto com um baixo valor comercial (Dorrell; Vick, 1997, González-Pérez; Vereijken, 2007, Fernandes et al., 2013).

De acordo com Vieira et al. (1992) e Villamide e San Juan (1998), o uso de farelo de girassol na alimentação de aves é restritivo quanto ao conteúdo de fibra bruta e também na deficiência de lisina. Um alimento destinado aos animais monogástricos contendo um alto teor fibroso diminui o valor de energia metabolizável e o aproveitamento dos nutrientes. Vieira et al. (1992) encontraram na literatura um valor de fibra bruta de 31,6% no farelo de girassol. Já Villamide e San Juan (1998) obtiveram valores entre 19,2% e 30,1% de fibra bruta. Portanto, o processamento utilizado para a extração do óleo de girassol influencia diretamente no valor nutricional do farelo destinado a alimentação.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa tem incentivado os pequenos produtores a utilizar miniprensas para a extração do óleo de girassol, a fim de agregar valor a cultura e propiciar o desenvolvimento sustentável no Brasil. Ao contrário da prensagem convencional utilizando altas temperaturas, a produção do óleo através do processo de prensagem a frio do grão não altera a composição química do óleo, principalmente em relação ao teor de tocoferóis naturalmente presentes e sua extrema importância sob a atividade antioxidante (Telles, 2006). Existe a possibilidade de não ser necessário proceder com o refino do óleo. Para

isso, antes da prensagem, os grãos de girassol devem ser descascados totalmente para a remoção das ceras.

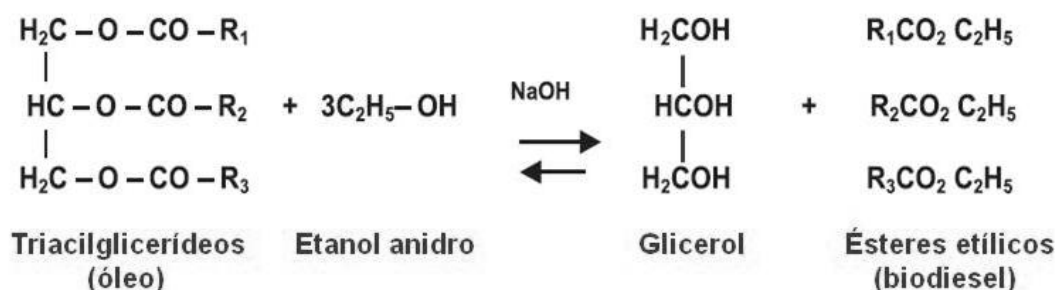
O óleo bruto de girassol alto oleico obtido da prensagem a frio a partir das amêndoas (ausência total de cascas) tem sido valorizado como um novo óleo extra virgem, pois, além da estabilidade, apresenta sabor e aroma característicos. As amêndoas contém maior teor de óleo do que o grão inteiro e os compostos indesejáveis presentes nas cascas como ceras, fibras, lignina e materiais celulósicos são removidos (Shahidi, 2005).

Com a remoção total das cascas e ausência de altas temperaturas no processo, as substâncias fenólicas e as fibras são reduzidas no farelo e a qualidade proteica é superior, sendo favorável para a nutrição dos animais e tornando-se possível a obtenção de farinha de alta qualidade, como coproduto, para a alimentação humana. O óleo obtido por este processo não necessita ser refinado, pois as ceras são reduzidas com a remoção das cascas e o teor de ácidos graxos livres não é aumentado por não utilizar altas temperaturas. O processo de prensagem a partir das amêndoas apresenta uma grande vantagem na redução de custos, pois o gasto de energia durante o processamento é menor (Matthäus, 2007).

Muitas pesquisas têm reportado que a capacidade de descasque do grão de girassol depende de suas características, tais como tamanho e densidade, a quantidade de casca, o teor de óleo e de umidade. Figueiredo et al. (2014) estudaram a maximização da capacidade de descascamento de grãos de girassol oriundos da Argentina e obtiveram melhores resultados trabalhando com um teor de umidade de 12,3% (base seca) e com velocidade periférica de 32,5 m/s do descascador. O estudo de Fernández et al. (2014) sugere valores ótimos de umidade da semente em torno de 8% (base seca) e de velocidade do rotor de 39,1 m/s. O processo de descasque é importante para se obter produtos de maior qualidade e valor agregado, como a obtenção de farelos de cores claras e neutros em sabor, não comprometendo a qualidade das proteínas, e também produzindo um óleo bruto de maior qualidade sem a necessidade de refino após a prensagem mecânica a frio.

6. Biodiesel

A procura por alternativas energéticas que substituam as fontes de origem fóssil vem sendo discutida há muitos anos. Dessa forma, a utilização de diversas oleaginosas para a produção e uso do biodiesel, produz um modelo de energia sustentável (Tapanes et al., 2013). O biodiesel pode ser obtido através de uma reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, que é uma reação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta utilizando catalisador, como mostra a Figura 3 (Quessada et al., 2010). Reações incompletas e baixo rendimento na preparação do biodiesel podem ser evitadas pela qualidade do óleo utilizado, que é uma das características a ser avaliada (Vicente; Martínez; Aracil, 2004). Fatores como a rancidez oxidativa que depende do tipo de ácido graxo presente e o grau de insaturação são indesejados em óleos vegetais (Ordóñez et al., 2005). O óleo de girassol alto oleico, que apresenta elevada estabilidade oxidativa e baixo teor de poli-insaturados, é mais favorável para produção de biodiesel (Smith; King; Min, 2007).



Onde: R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos, e o NaOH é o catalisador

Figura 3. Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Os ésteres etílicos, comparados com os ésteres metílicos, apresentam maior estabilidade à oxidação, menor teor de iodo e melhor lubrificação. Além disso, possuem menor ponto de turvação e de fluidez, o que melhora o arranque do motor a baixas temperaturas, e devido a presença de dois átomos de carbono na molécula de etanol o calor da combustão e o número de cetano são aumentados. A avaliação das emissões de escape (NO_x , CO_2 , fuligem) mostra que os ésteres etílicos tem um efeito menos danoso ao meio ambiente, quando comparado às consequências

causadas pelos ésteres metílicos. O uso de etanol no processo de obtenção do biodiesel é extremamente benéfico, pois leva a produção de um biocombustível totalmente fundamentado em fontes renováveis. Embora o custo do etanol seja mais alto do que o do metanol, ele tem a vantagem de ser mais miscível em óleos vegetais e possui baixa toxicidade (Sánchez et al., 2015).

Alguns estudos sobre a obtenção de biodiesel utilizando etanol na reação de transesterificação de alguns óleos vegetais mostram a necessidade de maiores informações e estudos na sua aplicação. Quessada et al. (2010) estudaram a obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo da soja e do milho utilizando-se etanol e obtiveram melhores rendimentos com o óleo da soja devido ao óleo do milho ter menores quantidades de ácido linoleico, e também observaram que utilizando-se catalizadores básicos a reação era mais rápida e tinha melhor rendimento. Ferrari e Souza (2009) estudaram a transesterificação do óleo de girassol com etanol e NaOH como catalisador e obtiveram alguns resultados de biodiesel em conformidade com a norma ANP, porém algumas características não atenderam à norma, como teor de água e sedimentos, cinzas sulfatadas, aspecto e estabilidade oxidativa à 110°C, necessitando assim de melhoramento no processo. Sánchez et al. (2015) estudaram a transesterificação do óleo de girassol com etanol e etóxido de sódio como catalisador obtendo-se um biodiesel de boa qualidade conforme as normas EN-14214 e ASTM-D 6751. Contudo, foi observado que aumentando a concentração do catalisador aumentava a reação de conversão, porém a reação não atingia o equilíbrio.

Com o uso de biodiesel há uma redução de 78% nas emissões de gases do efeito estufa, 50% das emissões de material particulado e de 98% de enxofre, quando comparado ao diesel. Os ganhos econômicos, tendo o biodiesel como combustível, estão associados a ausência de refino do petróleo, a redução de importação de petróleo e diesel, à ausência de solvente tóxico e custo com destinação de resíduo químico, e quanto a sua biodegradabilidade (Soares et al., 2009).

7. Referências Bibliográficas

- AGUIAR, C. M. de; LOCENA, S. L. de. Produção de celulases por *Aspergillus niger* e cinética da desativação celulásica. **Acta Scientiarum Technology**, Toledo, v. 33, n. 4, p. 385-391, set. 2011.
- ALBERIO, C. et al. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, [s.l.], v. 73, p. 25–33, fev. 2016.
- ASHTON, E. L.; BEST, J. D.; BALL, M. J. Effects of monounsaturated enriched sunflower oil on CHD risk factors including LDL size and copper-induced LDL oxidation. **Journal of the American College of Nutrition**, Estados Unidos, v. 20, n. 4, 320-326, ago. 2001.
- AZEREDO, H. M. C. de. (Ed.). **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2012.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. (Eds.). **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2003.
- CANILHA, L. et al. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 44, p.48-54, dez. 2009/jan. 2010.
- CLAUDINO, E. S.; TALAMINI, E. Análise do Ciclo De Vida (ACV) aplicada ao agronegócio - Uma revisão de literatura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 1, p. 77-85, jan. 2013.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Brasília, v. 4, n. 2, nov./2016 (segundo levantamento). Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_11_11_14_54_21_bol_etim_graos_novembro_2016.pdf>. Acesso em: 25 de novembro de 2016.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. **Girassol**. Técnico Responsável: Carvalho, M. A. Brasília, set./2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_02_14_11_39_girassolsetembro2014.pdf>. Acesso em 01 de maio de 2015.

- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DORRELL, D. G.; VICK, B. A. Properties and processing of oilseed sunflower. In: SCHNEITER, A. A. (Ed.). **Sunflower technology and production**. Madison, Wisconsin, USA: American Society of Agronomy, 1997. p. 709-744.
- FARAG, M. D. E. H. Effect of radiation and other processing methods on protein quality of sunflower meal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 79, p. 1565- 1570, set. 1999.
- FERNANDES, R. T. V.; ARRUDA, A. M. V. de; SILVA, L. N. S.; OLIVEIRA, V. R. M. de; VASCONCELOS, N. V. B. Grão de girassol e seus subprodutos: potenciais fontes protéicas para alimentação de aves. Edição Especial. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, Pombal, v. 8, n. 5, p. 40-46, dez. 2013.
- FERNÁNDEZ, M.; RODRIGUEZ, M. M.; MARTINEFSKY, C.; FIGUEIREDO, A. K. de; RICCOBENE, I. C.; NOLASCO, S. M. **Aspectos tecnológicos de la cáscara de girasol**. Buenos Aires, Argentina: ASAGIR, 2014. 5 p.
- FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. de. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009.
- FIGUEIREDO, A. K. de; RODRÍGUEZ, L.M.; RICCOBENE, I.C.; NOLASCO, S.M. Analysis of the performance of a dehulling system for confectionary sunflower seeds. **Food and Nutrition Sciences**, v. 5, n. 6, p. 541-548, 2014.
- GAZZOLA, A. C. et al. **A cultura do girassol**. Piracicaba: Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2012. 69 p.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, S.; VEREIJKEN, J. M. Review: Sunflower proteins: Overview of their physicochemical, structural and functional properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 87, n. 12, p. 2173–2191, 2007.
- JUNIOR, C. T. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. Piracicaba, 2008. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Química na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo.
- LIMA, D. de C.; DUTRA, A. S.; PONTES, F. M.; BEZERRA, F. T. C. Storage of sunflower seeds. **Revista Ciência Agronômica**, Ceará, v. 45, n. 2, p. 361-369, jun. 2014.

- MANDARINO, J. M. G. Óleo de girassol como alimento funcional. In: LEITE, R. M. V. B. C.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C. (Org.). **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA-CNPSO, 2005, p. 43-49.
- MARTÍNEZ-FORCE, E. M.; DUNFORD, N. T.; SALAS, J. J. (Eds.). **Sunflower: Chemistry, production, processing, and utilization**. Illinois: AOCS Press, 2015.
- MATTHÄUS, B. Oil Technology. In: GUPTA, S. K. (Ed.). **Advances in botanical research. Incorporating advances in plant pathology. Rapeseed breeding**. Estados Unidos: Elsevier, 2007. p. 483-527.
- NETO, A. L. de F.; AMABILE, R. F.; AZEVEDO, J. A. de; FONSECA, C. E. L. da; CASTIGLIONI, V. B. Avaliação das variedades de girassol nos cerrados do Distrito Federal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 47, n. 273, p. 469-482, 2000.
- ORDÓÑEZ, J. A. et al. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. v. 1.
- QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 6, n. 11, 2010.
- SÁNCHEZ, B. S.; BENITEZ, B.; QUERINI, C. A.; MENDOW, G. Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 29-35, mar. 2015.
- SANTOS, C. J. R. dos. **Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido**. Aracaju, 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes.
- SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- SMITH, S. A.; KING, R. E.; MIN, D. B. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 102, n. 4, p.1208-1213, 2007.
- SOARES, L. A. de S.; BENITES, C. I.; SILVA, P. V. da; MITTERER, M. L. (Org.). **Lipídios: Uma coletânea**. Pelotas: Editora Universitária - UFPEL, 2009.

- TAPANES, N. de la C. O.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**, Volta Redonda, v. 1, n. 1, p. 119-125, jun. 2013.
- TELLES, M. M. **Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (*Helianthus annuus* L.) e estabilidade do óleo bruto**. Florianópolis, 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. USDA. **Oilseeds: World markets and trade**. Estados Unidos. 39 p. 2016. (Foreign Agricultural Service). Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf/>>. Acesso em: 24 de setembro de 2016.
- VANNOZZI, G. P. The perspectives of use of high oleic sunflower for oleochemistry and energy raws. **Helia**, [s.l.], v. 29, n. 44, p. 1-24, jan. 2006.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 92, n. 3, p. 297- 305, maio 2004.
- VIEIRA, S. L.; PENZ JR, A. M.; LEBOUTE, E. M.; CORTELINE, J. A nutritional evaluation of a high fiber sunflower meal. **The Journal of Applied Poultry Research**, Oxford, v. 1, n. 4, p. 382-388, dez. 1992.
- VILLAMIDE, M. J.; SAN JUAN, L. D. Effect of chemical composition of sunflower seed meal on its true metabolizable energy and amino acid digestibility. **Poultry Science**, [s.l.], v. 77, n. 12, p. 1884-1892, dez. 1998.

CAPÍTULO 2

OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE DE DESCASQUE DE GRÃOS DE GIRASSOL
ALTO OLEICO PARA OBTENÇÃO DE COPRODUTOS.

Luana Cristina Rabonato, Rivia Darla Alvares Amaral, Rafaela de Souza Oliveira,
Roseli Aparecida Ferrari, Marcelo Antonio Morgano

O artigo foi submetido à revista *Journal of the Science of Food and Agriculture*

Resumo

Este estudo determinou a máxima capacidade de descasque de grãos de girassol alto oleico utilizando um descascador por impacto, obtendo mínimo conteúdo de finos e grãos não descascados e alto rendimento de amêndoas e cascas, através do delineamento composto central, avaliando o teor de umidade dos grãos e a frequência do rotor do descascador. Os modelos quadráticos preditivos foram adequados ($p\text{-valor}<0.05$). A condição ótima de descasque foi obtida com frequência de 54,3 Hz (34,1 m/s) e umidade de 7,9% b.s. Com a remoção total das cascas, o rendimento de óleo e proteínas nas amêndoas aumentou significativamente, obtendo 58% e 21%, respectivamente. A remoção total das ceras provenientes das cascas e o aumento de óleo e proteínas nas amêndoas são extremamente vantajosos, pois agrega valor, possibilitando o uso da farinha de girassol como ingrediente alimentício e obtenção de óleo de forma mais econômica sem necessidade de etapas de refino.

Palavras-chave:

Helianthus annuus L., cascas, umidade, rendimento de óleo, delineamento composto central rotacional.

1. Introdução

O Girassol (*Helianthus annuus* L.) no ano de 2015/16 era a 5ª oleaginosa mais produzida no mundo, porém, atualmente (2016/17), passou a ser a 3ª oleaginosa mais produzida. Dos produtos, entre os farelos proteicos produzidos mundialmente, o farelo de girassol continua sendo a 3ª maior produção e, entre os óleos vegetais, passou do 3º para o 4º maior óleo vegetal produzido (USDA, 2016).

Os produtos de confeitaria, farelo e o óleo são os principais produtos do girassol. A variedade que contém menor teor de óleo é destinada para os produtos de confeitaria, seus grãos são geralmente pretos com listras brancas e as cascas são mais pesadas e menos firmemente ligadas às amêndoas (*oilseed meats*), com teor de óleo de até 35%. As variedades com alto teor de óleo são utilizadas para a extração de óleo, seus grãos são pretos possuindo cascas mais firmemente aderidas às amêndoas, contendo geralmente entre 35% e 50% de óleo e entre 15% e 20% de proteínas (FAO, 2010; Figueiredo et al., 2014).

Normalmente, antes do processo de extração do óleo de girassol, é apreciável a remoção das cascas das amêndoas. Comparado às amêndoas, as cascas contém menor teor de óleo e de proteínas e, além disso, removendo-as há uma diminuição do volume de material que deve ser tratado e extraído, aumentando o teor de proteínas no farelo e diminuindo o conteúdo de ceras no óleo (Johnson, 2008). As cascas são caracterizadas por um alto conteúdo de fibra bruta (50-60%) e baixo teor de proteína (4-6%) e óleo (1-2%). O teor de umidade é entre 7% e 11% (Clef and Kemper, 2015). As cascas podem ser usadas para controlar o conteúdo de proteínas na ração ou podem ser queimadas em indústrias para a geração de vapor e energia elétrica (sistema de cogeração). Na indústria de ração para gado, até mesmo aves, suínos e peixes, a tendência é que a ração tenha maior conteúdo de proteínas e menor teor de fibras (Johnson, 2008).

Em relação ao conteúdo de ceras, o descasque dos grãos de girassol é extremamente importante para a obtenção de um óleo bruto de qualidade. As ceras estão presentes na camada externa das cascas e tem a função de proteção dos grãos. Conseqüentemente, a remoção das cascas reduz significativamente o conteúdo de ceras no óleo bruto. Quando presentes no óleo, as ceras podem causar

turbidez e emulsões em temperaturas frias, pois são insolúveis (Johnson, 2008; Zhang et al., 2009; Clef and Kemper, 2015).

O que determina o conteúdo de proteínas no farelo de girassol, além do teor inicial nos grãos, é o grau de descasque. O descasque parcial dos grãos é caracterizado por deixar 13-15% de cascas e produzir um farelo com 35-38% de proteína. O descasque mais completo produz um farelo de 38-41% de proteína restando 10-12% de cascas. O descasque total, não é usado na indústria de óleo por justificativa técnica, pois a ausência de cascas durante a prensagem das amêndoas gera falta de atrito, e também tem baixa percolação do solvente na torta para a extração do óleo restante. Porém, para a produção de um farelo de girassol com teor de proteínas mais elevado, em torno de 44-55%, e maior valor agregado, é necessária a aplicação do descasque total dos grãos partindo-se de um teor de proteína de 18% (Subramanian et al., 1990; Clef and Kemper, 2015). No caso da soja, para produzir farelos e pós comestíveis é preciso a remoção de mais de 90% das cascas para atingir as especificações mínimas de 50% de proteína (Johnson, 2008). Em lentilhas de diferentes variedades, Wang et al. (2009) obtiveram um aumento significativo do teor de proteínas após o descasque.

Dentre os descascadores disponíveis, os mais utilizados são os de moinhos de rolos ondulados, de barras ou os de impacto. Os moinhos de impacto são formados por uma lâmina rotativa que provoca o choque dos grãos em uma placa de impacto estática. Essa etapa é referida como decorticação, que tem por objetivo romper a casca do grão separando a amêndoa e gerando o mínimo possível de finos e perdas de óleo na fração da casca. Estas perdas podem ser minimizadas através da otimização das variáveis do processo (Johnson, 2008; Clef and Kemper, 2015; Figueiredo et al., 2015). Os finos são considerados um material residual constituído de pequenos pedaços de amêndoas quebradas misturados com partículas de cascas, difícil de serem separados. Tranchino, Costantino e Sodini (1983) e Figueiredo et al. (2015) definiram como 'finos' um material residual com dimensões menores que 2 mm, enquanto Subramanian et al. (1990), menores que 1,41 mm.

A capacidade de descasque é aumentada selecionando o tamanho do grão com auxílio de peneiras antes do descasque e usando moinhos com ajustes específicos para cada tamanho do grão. Para a separação das cascas das amêndoas, o uso de peneiras, sopradores (ou aspiradores) e mesas de gravidade

são úteis porque as cascas são maiores e mais leves do que as amêndoas (Johnson, 2008; Clef and Kemper, 2015). Para uma maior capacidade de descasque, os grãos que foram parcialmente descascados ou que não foram descascados podem retornar para uma segunda etapa de descasque, conforme salientado por Clef and Kemper (2015).

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado, muitos fatores influenciam na capacidade de descasque dos grãos de girassol, porém há poucos estudos em relação ao descasque de grãos de girassol alto oleico, pois estes apresentam características diferentes dos híbridos de girassol convencional, instigando assim, uma maior busca por melhor caracterização.

Para se obter uma condição ótima de capacidade de descasque em um determinado equipamento é importante que sejam otimizadas suas condições de operação, pois cada tipo de equipamento utilizado e os diferentes híbridos de girassol tem grande influência no processo. Desta forma, visando obtenção de óleo e farinha de girassol alto oleico de alta qualidade, o objetivo deste estudo foi determinar a combinação ótima do teor de umidade dos grãos de girassol e da frequência do rotor do descascador (variáveis do processo), utilizando um delineamento composto central rotacional, para a obtenção da máxima capacidade de descasque dos grãos, mínima geração de finos e porcentagem de grãos não descascados com maior rendimento de amêndoas e cascas.

2. Material e métodos

2.1. Preparação da amostra

Os grãos de girassol alto oleico (*Helianthus annuus* L.) foram cultivados em latossolo vermelho distrófico típico na região Centro-Oeste do Brasil em Campo Novo dos Parecis, Mato Grosso, e fornecidos pela empresa Parecis SA em dezembro de 2015. A amostra contendo um mix de grãos de girassol alto oleico foi transportada em temperatura ambiente até o Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), situado em Campinas, São Paulo. Foi realizada a limpeza manual dos grãos para remoção de materiais estranhos. Em seguida, para a uniformidade do descasque e remoção de grãos imaturos e quebrados, os grãos foram classificados

por tamanho no Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e no Laboratório de Sementes da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, em equipamento Pinhalense e Produtest (Brasil), respectivamente, utilizando peneiras oblongas longas de 6; 7,5 e 9 mm de abertura. Os grãos de dimensões < 6 mm foram descartados e aqueles que estiveram entre 6 e 10 mm de dimensão foram, posteriormente, homogeneizados e armazenados em câmara fria (-10°C) até o momento do descasque.

Para análise das amostras, estas foram homogeneizadas utilizando um processador Moulinex, Super Junior “S” (França) e peneiradas utilizando peneiras de 20 mesh. O teor de umidade foi determinado por método gravimétrico em estufa ventilada a 130°C por 3h conforme método Ai 2-75 da AOCS, o teor de lipídios foi determinado por extração da matéria graxa com éter de petróleo de acordo com o método Ai 3-75 da AOCS (Firestone, 2014) e o teor de proteínas foi determinado pelo método Kjeldahl conforme método 979.09 da AOAC (2012).

2.2. Descasque manual

Os grãos foram submetidos ao processo de descasque manual para determinação da proporção de cascas e amêndoas totais. Foram descascados manualmente 25 g da amostra, em 2 réplicas, e o percentual de casca obtido foi definido como valor de referência de descasque total, correspondente a 100%, quando comparado ao teor de cascas obtido mecanicamente. Dessa maneira, o teor de cascas de referência ($H_{\text{referência}}$) e o teor de amêndoas ($K_{\text{referência}}$) foram calculados pelas Equações (1) e (2), respectivamente, e expressos como porcentagem em base seca (% b.s.).

$$H_{\text{referência}} = \frac{\text{total de cascas extraídas manualmente (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (1)$$

$$K_{\text{referência}} = \frac{\text{total de amêndoas extraídas manualmente (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (2)$$

2.3. Delineamento experimental

Foi utilizado o delineamento composto central rotacional com duas variáveis independentes, três repetições no ponto central e quatro ensaios nas condições axiais, totalizando onze ensaios. Foram avaliados como variáveis do processo o teor de umidade (M) e a frequência do rotor do descascador (S). As faixas estudadas foram de 5,4% a 10,4% b.s. para M e de 45,9 a 74,1 Hz para S. Para alcançar os valores de umidade inferiores à umidade inicial (7,9% b.s.), os grãos foram secos em estufa ventilada a 50°C até alcançar o peso desejado e constante, e para os valores superiores, os grãos foram umidificados com peso conhecido de água, armazenados em saco plástico fechado e refrigerados (5°C) até alcançar o peso constante. As respostas avaliadas foram a capacidade de descasque (DC), o rendimento de cascas (H) e de amêndoas (K) e o teor de finos (F) e de grãos (G), expressas como porcentagem em base seca (% b.s.), e calculadas conforme as Equações (3), (4), (5), (6) e (7), respectivamente.

$$DC = \frac{H}{H_{referencia}} \times 100 \quad (3)$$

$$H = \frac{\text{cascas extraídas mecanicamente (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (4)$$

$$K = \frac{\text{amêndoas extraídas mecanicamente (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (5)$$

$$F = \frac{\text{teor de finos (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (6)$$

$$G = \frac{\text{grãos não descascados (g)}}{\text{peso inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (7)$$

Foi caracterizado como ‘finos’ o resíduo do processo (amêndoas e cascas quebradas) com dimensões menores que 2 mm, obtido através de uma peneira quadrada com granulometria de 2 mm. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio foi 50 g e o fluxo de entrada foi controlado manualmente. O descasque dos grãos foi realizado em descascador por impacto Scott Tech (Vinhedo, São Paulo, Brasil) (Figura 1).

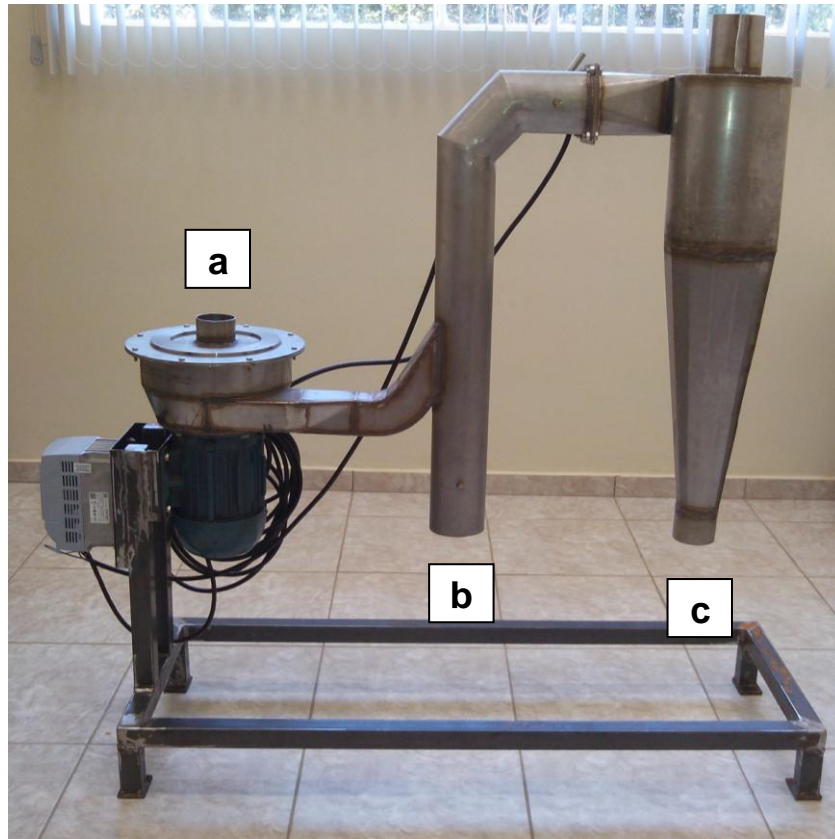


Figura 1. Equipamento descascador de grãos de girassol, onde: **(a)** é entrada dos grãos, **(b)** saída das amêndoas e **(c)** saída das cascas.

A regressão e as análises estatísticas ($p\text{-valor} < 0,05$), incluindo as análises de variância (ANOVA), falta de ajuste, coeficiente de determinação (R^2 e R^2 ajustado) e os gráficos de superfície de resposta, foram realizadas utilizando o software Essential Regression (ER) and Essential Experimental Design (EED), version 2.216 (R. P. Yeater, D. D. Steppan & J. Werner, USA). O F_{critico} da regressão foi calculado multiplicando-se o F tabelado por 10 para garantir que a regressão foi significativa, mostrando que o erro experimental não está mascarando os efeitos das variáveis sobre as respostas (Neto et al., 2010).

3. Resultados e discussão

3.1. Percentual de casca

A quantidade de casca encontrada a partir do descasque manual ($H_{\text{reference}}$) foi de 25% e a quantidade de amêndoas ($K_{\text{reference}}$) foi de 75% na amostra de girassol

alto oleico avaliada. Embora os grãos de girassol sejam caracterizadas por um percentual de cascas entre 25% e 30% em geral (Clef and Kemper, 2015), muitos fatores influenciam na variabilidade desses valores. A influência das condições climáticas, do tamanho do grão e das características dos diversos cultivares que tem sido criados para atender a composição desejada das sementes pelos produtores, como teor de óleo e proteínas, interferem diretamente na quantidade de casca e na qualidade dos grãos. Dessa forma, vários estudos tem demonstrado que esses valores sofrem variações conforme os diferentes híbridos de girassol. Nel et al. (2000) observaram uma variação no percentual de casca entre 22% e 30% de cinco cultivares diferentes de girassol. Figueiredo et al. (2011) encontraram um teor de casca de 21%, 34% e 42% em três híbridos distintos de girassol convencional. Figueiredo et al. (2015), reportaram valores de percentual de casca de outros híbridos de girassol de 17%, 19% e de 31%, sendo os dois primeiros híbridos convencionais e o último alto oleico. Dauguet et al. (2015) encontraram teores de casca em híbridos de girassol alto oleico de 10%, 14%, 20% e 23%.

É possível conseguir um aumento do teor de óleo na amêndoa diminuindo a quantidade de casca do grão de girassol, porém quanto menor o conteúdo de casca mais quebradiço se tornam os grãos, o que não é interessante para o processo de descasque devido a quebra das amêndoas (Grompone, 2005). O percentual de casca encontrado na amostra estudada foi adequado para o processo de descasque mecânico.

O grau de dificuldade de remoção das cascas é outro fator que precisa ser levado em consideração. Diversos cultivares e tipos de girassol (*confectionary ou oilseed*) apresentam maior ou menor aderência das cascas nas amêndoas, onde maior aderência dificulta o processo de descasque diminuindo a eficiência do descascador (Grompone, 2005).

3.2. Análises estatísticas e qualidade do modelo

Os resultados obtidos da análise de regressão do modelo quadrático do delineamento composto central rotacional para DC, K, H, G e F estão apresentados na Tabela 1. As análises estatísticas mostraram que a regressão do modelo quadrático ($p < 0,0001$) para prever as repostas avaliadas está bem ajustada (p -

valor<0,05). Isso pode ser observado através do teste de ANOVA que apresentou valores de $F_{\text{regressão}}$ acima do $F_{\text{crítico}}$ e valores de $F_{\text{falta de ajuste}}$ abaixo do $F_{\text{crítico}}$ para cada resposta, conforme pode-se observar na Tabela 1. A qualidade do ajuste do modelo também pode ser observada através dos coeficientes de determinação (R^2 e R^2 ajustado) e pelo teste de falta de ajuste. Os coeficientes de determinação obtidos para cada resposta apresentaram valores acima de 0,970 para R^2 e acima de 0,950 para R^2 ajustado e bem próximos entre si. O modelo não apresentou falta de ajuste, uma vez que cada p -valor obtido não foi significativo ($p > 0,05$). As variáveis estudadas e o efeito de interação entre elas foram significativas e os coeficientes da regressão apresentaram valores significativos ($p < 0,05$) para todas as respostas avaliadas. Portanto, não é rejeitada a hipótese de que o modelo é adequado.

Tabela 1. Coeficientes de regressão e ANOVA do Delineamento Composto Central Rotacional.

Capacidade de descasque (DC)	
<i>p</i> -valor	Regressão = <0,0001 Falta de ajuste = 0,245
$F_{\text{regressão}}$	$F_r = 113,3$ $F_{\text{critico}} = 45,3 (F_{0,05,4,6} \times 10)$
$F_{\text{falta de ajuste}}$	$F_1 = 3,3$ $F_{\text{critico}} = 19,3 (F_{0,05,4,2})$
Coeficientes de determinação	$R^2 = 0,987$ $R^2 \text{ ajustado} = 0,978$
Modelo da equação	DC (% b.s.) = $b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4X_1^2$
Coeficientes de regressão	b_0 b_1 b_2 b_3 b_4
	57,38 11,29 -10,56 4,89 -3,80
Amêndoas (K)	
<i>p</i> -valor	Regressão = 0,0001 Falta de ajuste = 0,238
$F_{\text{regressão}}$	$F_r = 58,7$ $F_{\text{critico}} = 50,5 (F_{0,05,5,5} \times 10)$
$F_{\text{falta de ajuste}}$	$F_1 = 3,4$ $F_{\text{critico}} = 19,2 (F_{0,05,3,2})$
Coeficientes de determinação	$R^2 = 0,983$ $R^2 \text{ ajustado} = 0,966$
Modelo da equação	K (% b.s.) = $b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2$
Coeficientes de regressão	b_0 b_1 b_2 b_3 b_4 b_5
	43,52 9,01 -7,19 4,73 -3,56 -2,38
Cascas (H)	
<i>p</i> -valor	Regressão = <0,0001 Falta de ajuste = 0,177
$F_{\text{regressão}}$	$F_r = 105,1$ $F_{\text{critico}} = 45,3 (F_{0,05,4,6} \times 10)$
$F_{\text{falta de ajuste}}$	$F_1 = 4,9$ $F_{\text{critico}} = 19,3 (F_{0,05,4,2})$
Coeficientes de determinação	$R^2 = 0,986$ $R^2 \text{ ajustado} = 0,977$
Modelo da equação	H (% b.s.) = $b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1X_2 + b_4X_1^2$
Coeficientes de regressão	b_0 b_1 b_2 b_3 b_4
	13,85 2,75 -2,54 1,21 -0,95
Grãos (G)	
<i>p</i> -valor	Regressão = <0,0001 Falta de ajuste = 0,584
$F_{\text{regressão}}$	$F_r = 235,7$ $F_{\text{critico}} = 45,3 (F_{0,05,4,6} \times 10)$
$F_{\text{falta de ajuste}}$	$F_1 = 0,9$ $F_{\text{critico}} = 19,3 (F_{0,05,4,2})$
Coeficientes de determinação	$R^2 = 0,994$ $R^2 \text{ ajustado} = 0,989$
Modelo da equação	G (% b.s.) = $b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_1^2 + b_4X_1X_2$
Coeficientes de regressão	b_0 b_1 b_2 b_3 b_4
	38,97 -15,09 14,97 3,66 -2,55
Finos (F)	
<i>p</i> -valor	Regressão = <0,0001 Falta de ajuste = 0,339
$F_{\text{regressão}}$	$F_r = 59,1$ $F_{\text{critico}} = 45,3 (F_{0,05,4,6} \times 10)$
$F_{\text{falta de ajuste}}$	$F_f = 2,2$ $F_{\text{critico}} = 19,3 (F_{0,05,4,2})$
Coeficientes de determinação	$R^2 = 0,975$ $R^2 \text{ ajustado} = 0,959$
Modelo da equação	F (% b.s.) = $b_0 + b_1X_2 + b_2X_1 + b_3X_1X_2 + b_4X_2^2$
Coeficientes de regressão	b_0 b_1 b_2 b_3 b_4
	4,08 -5,20 3,61 -3,21 2,34

F_r e F_1 = teste ANOVA.

3.3. Capacidade de descasque, teor de finos e a porcentagem de grãos, amêndoas e casca

Os resultados das respostas de cada ensaio são apresentados na Tabela 2. Conforme pode-se observar, o ensaio 7, caracterizado por frequência intermediária do rotor ($S = 60$ Hz) e teor de umidade baixo ($M = 5,4\%$ b.s.), apresentou a maior DC, bem como os maiores rendimentos de K e H e um menor teor de G, cujos valores foram (b.s.): 71,7%, 50,2%, 17,4% e 16,2%, respectivamente. Contudo, o teor de F ao final do descasque foi muito elevado (16,5% b.s.) o que não é interessante para o processo industrial, pois além da perda de amêndoas não recuperáveis devido a quebra durante o impacto no rotor do descascador formando fragmentos difíceis de serem separados das cascas, também ocorre a perda de óleo, o que semelhantemente foi observado por Figueiredo et al. (2015).

Tabela 2. Valores reais e codificados das variáveis S (frequência) e M (umidade) e as respostas obtidas do delineamento composto central rotacional.

Ensaio	Código		Valor Real		Respostas				
	X_1	X_2	S (Hz)	M (% b.s.)	DC (% b.s.)	K (% b.s.)	H (% b.s.)	G (% b.s.)	F (% b.s.)
1	-1	-1	50,0	6,1	56,4	40,7	13,6	41,6	3,7
2	1	-1	70,0	6,1	69,2	47,1	16,6	16,6	19,0
3	-1	1	50,0	9,7	27,5	18,9	6,6	74,0	0,5
4	1	1	70,0	9,7	59,9	44,3	14,5	38,7	2,9
5	-1,4	0	45,9	7,9	34,2	22,0	8,1	67,5	0,8
6	1,4	0	74,1	7,9	66,0	50,5	15,9	24,9	8,7
7	0	-1,4	60,0	5,4	71,7	50,2	17,4	16,2	16,5
8	0	1,4	60,0	10,4	39,0	27,0	9,4	62,4	0,8
9	0	0	60,0	7,9	58,5	42,8	14,1	38,5	4,6
10	0	0	60,0	7,9	60,5	45,0	14,6	36,8	3,4
11	0	0	60,0	7,9	57,9	42,8	14,0	40,9	2,7

DC (capacidade de descasque), K (amêndoas), H (cascas), G (grãos não descascados) e F (finos).

Adicionalmente, a influência das variáveis independentes sobre cada resposta pode ser visualizada nos gráficos de superfície de resposta apresentados na Figura 2. É notável observar que com o aumento da frequência do rotor do descascador e a diminuição do teor de umidade dos grãos há um aumento da DC e do rendimento de K e H. Para o teor de G, o comportamento da frequência e umidade foi o mesmo observado para DC, K e H, porém a resposta é a diminuição

do teor de G, o que é esperado devido a remoção das cascas, devendo restar o mínimo possível de grãos não descascados no processo. Para o teor de F, pode-se observar que para se obter um teor mínimo, o comportamento das variáveis é contrário as das respostas anteriores, uma vez que a frequência do rotor deve ser baixa e o teor de umidade deve ser maior, preferencialmente estar em uma faixa intermediária (aproximadamente entre 7% e 9% b.s.).

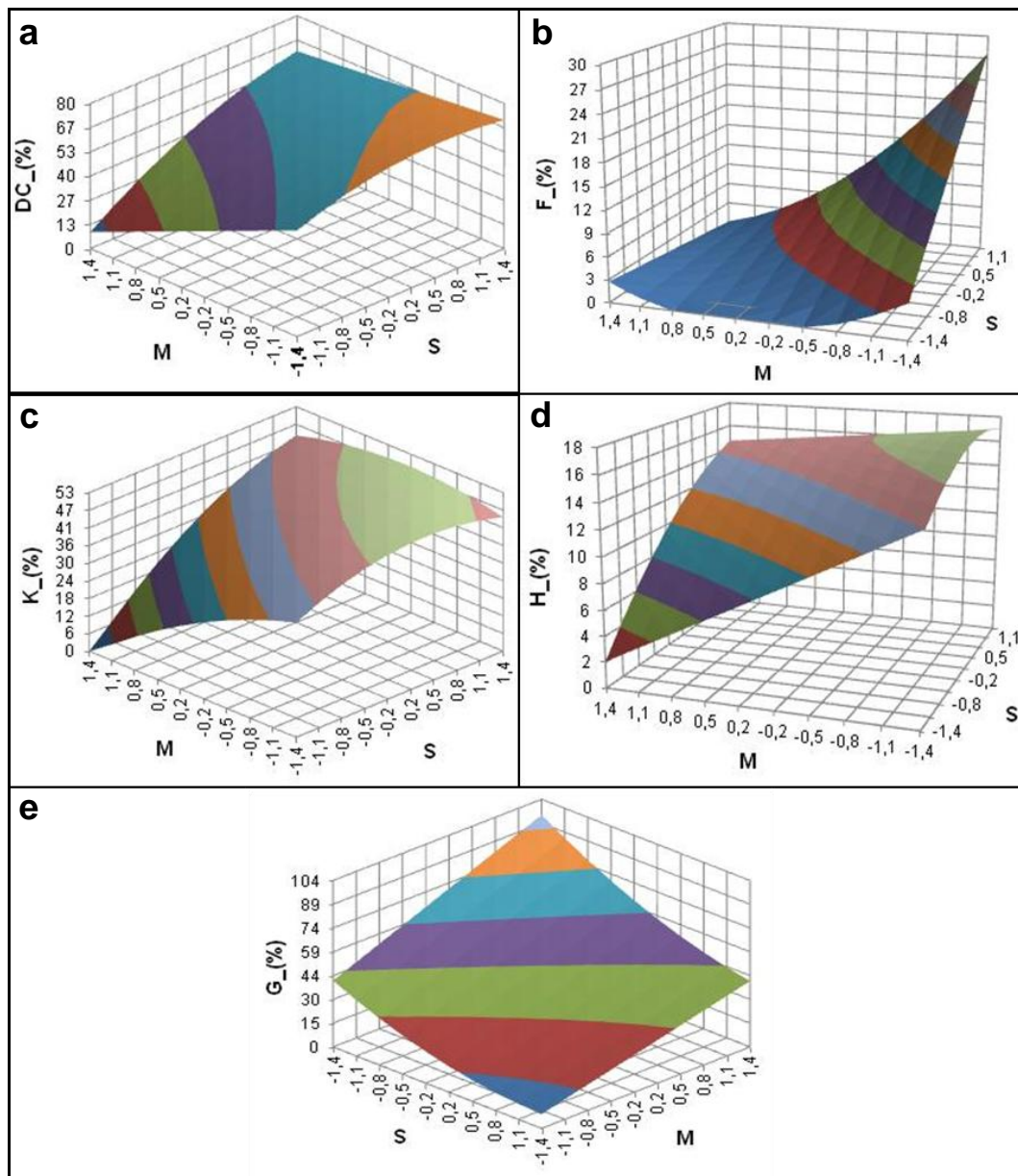


Figura 2. Gráficos de superfície de resposta das variáveis independentes frequência (S) e umidade (M) obtidos do modelo quadrático do delineamento composto central rotacional para: **a)** capacidade de descasque, **(b)** finos, **(c)** amêndoas, **(d)** cascas e **(e)** grãos não descascados.

3.4. Otimização do descasque e o rendimento de óleo e de proteína

Para alcançar uma condição ótima do processo, é preciso obter uma alta DC e um baixo teor de F. Dessa forma, fez-se necessário uma combinação adequada do valor das variáveis para se obter uma interação eficiente entre as respostas. Portanto, primeiramente foi fixado o teor de umidade na umidade inicial dos grãos (7,9% b.s.) devido a facilidade do processo e que também estava dentro da faixa intermediária para se obter um menor teor de finos. Posteriormente, foi fixado um teor mínimo de F, que evitou quebras das amêndoas e perda de óleo, testando-se os valores de 2% e 5% (b.s.) de finos ao final do processo. Dessa maneira, de acordo com o modelo de regressão predito, o valor da frequência para se obter uma resposta do teor de F de 2% e de 5% (b.s.) foi de 54,3 Hz (34,1 m/s) e de 62,7 Hz (39,4 m/s), respectivamente. Para esta condição, o experimento foi realizado em 3 réplicas para confirmar os valores preditos. As respostas preditas da DC e do teor de G para se obter o teor de F de 2% e de 5% (b.s.) foram de 49,6% e 60,1% (b.s.) e de 48,9% e 35,3% (b.s.), respectivamente. Devido ao alto teor de G ao final desta etapa de descasque, os grãos que não foram descascados, ou parcialmente descascados, retornaram ao descascador para serem reprocessados.

A Figura 3 mostra a comparação dos resultados obtidos para F, G, H, K, DC e DC predito a partir do valor predito de F de 2% e de 5% (b.s.) para a primeira etapa de descasque e também os valores obtidos para DC, F, G, H e K do reprocesso dos grãos não descascados. No primeiro processo de descasque, os resultados reais obtidos para a DC, para ambos os teores preditos de F, mostraram-se bem próximos e maiores em relação aos valores da DC predito, $56,2 \pm 5,4\%$ b.s. (para F de 2% b.s.) e $63,4 \pm 2,4\%$ b.s. (para F de 5% b.s.). O mesmo comportamento foi observado para os valores reais de F obtidos que também foram bem próximos e menores do que os valores de F preditos, $1,5 \pm 0,1\%$ b.s. (F predito de 2% b.s.) e $3,4 \pm 0,3\%$ b.s. (F predito de 5% b.s.). Os rendimentos de G, H e K foram semelhantes aos valores preditos, sendo (b.s.): G predito = 48,9% e 35,3%, H predito = 11,9% e 14,5% e K predito = 37,1% e 45,6% para 2% e 5% (b.s.) de F, respectivamente. Diante desses resultados obtidos, a aceitabilidade do modelo construído foi considerada.

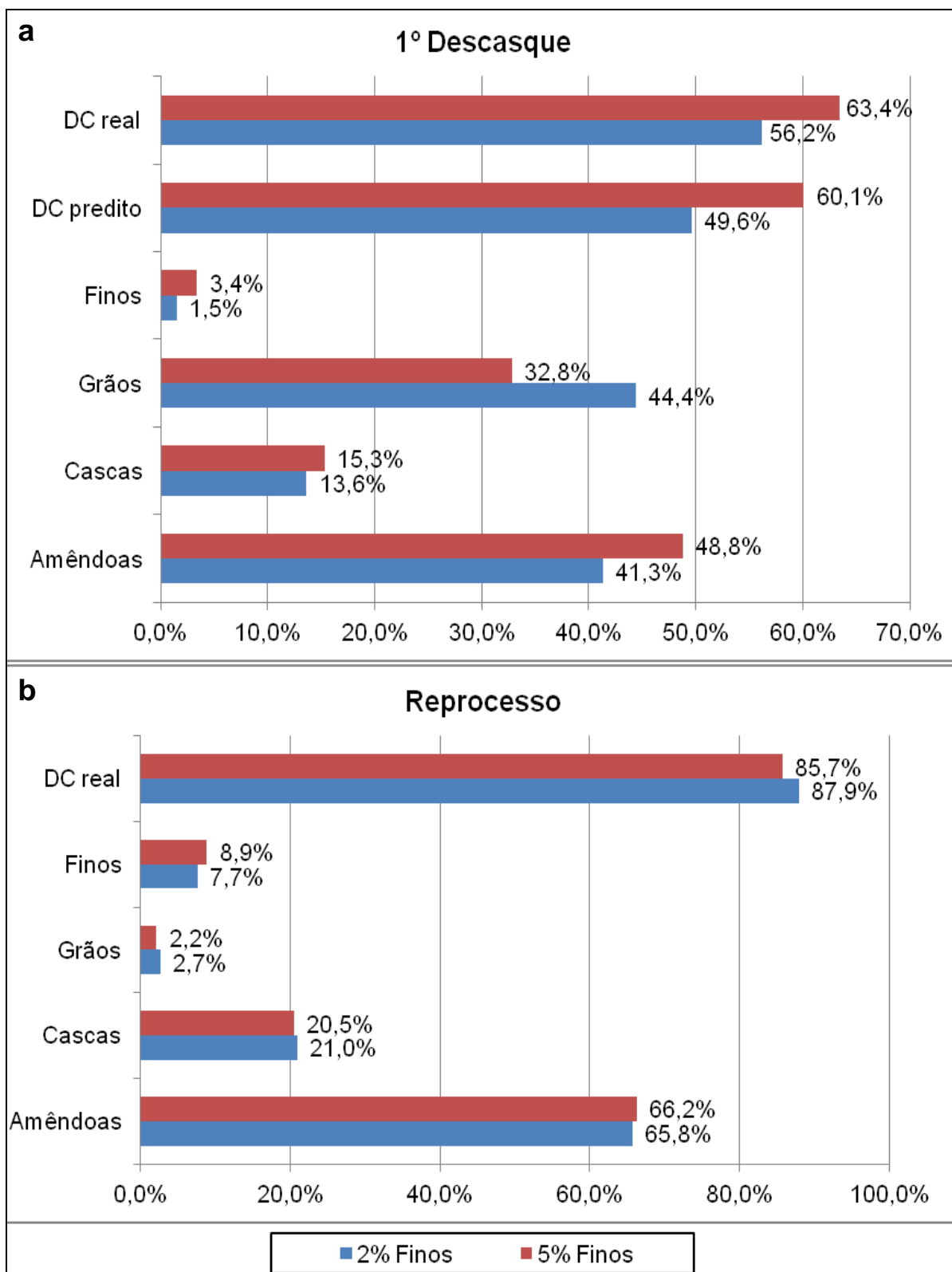


Figura 3. Comparação dos resultados obtidos para um teor de F predito de 2% e de 5% (b.s.) da primeira etapa de descasque **(a)** e do reprocesso dos grãos não descascados **(b)**.

Adicionalmente, avaliando os resultados do reprocesso dos grãos que não foram descascados na primeira etapa, os valores obtidos da DC, F, G, H e K foram considerados satisfatórios devido a proporcionalidade do aumento da resposta da DC e, conseqüentemente, do aumento dos rendimentos de H e K e da diminuição do teor de G, sem aumentar drasticamente o teor de F. Comparando cada resposta de DC, K, H, G e F entre as duas condições de F predito (2% e 5% b.s.) no reprocesso, os valores foram muito semelhantes e, considerando os resultados do primeiro processo de descasque, a condição de 2% b.s. de F predito demonstrou menor teor de finos e maior valor de capacidade de descasque em relação a condição de 5% b.s. de F predito. Na Figura 4 pode-se visualizar a quantidade de finos gerados na primeira etapa de descasque, confirmando o menor teor no F predito de 2% b.s. Neste caso, a condição considerada ótima do modelo foi atribuída ao teor de umidade de grãos de 7,9% b.s. e a frequência do rotor do descascador de 54,3 Hz. Nessa combinação, e com o reprocesso dos grãos, as respostas obtidas foram (b.s.): 87,9±3,2% de DC, 7,7±1,1% de F, 65,8±1,6% de K, 21,0±0,8% de H e 2,7±1,1% de G.



Figura 4. Comparação das quantidades obtidas de finos (F), amêndoas (K), grãos não descascados (G) e cascas (H) na primeira etapa de descasque para F predito de 5% b.s. **(a)** e F predito de 2% b.s. **(b)**.

Em relação ao teor de óleo e proteínas, houve uma diferença significativa entre os grãos inteiros e as amêndoas. Enquanto nos grãos inteiros o teor de óleo e

proteínas foi 48% e 18% (b.s.), respectivamente, nas amêndoas foi 58% e 21% (b.s.), respectivamente, ou seja, o descasque total dos grãos proporcionou um aumento de 21% de óleo e 17% de proteínas nas amêndoas.

3.5. *Influência na capacidade de descasque e dados da literatura*

Apesar de existirem muitos fatores que influenciam na capacidade de descasque como as condições climáticas, velocidade (ou frequência) e tipo do descascador, tamanho, forma, umidade e tipo de grãos (*confectionary* ou *oilseed*), cultivares de girassol e teor de casca (Nel et al., 2000; Grompone, 2005; Sharma et al., 2009; Lazaro et al., 2014; Figueiredo et al., 2015), outro fator observado em testes realizados foi a velocidade do fluxo de entrada dos grãos no descascador. Quanto mais rápida a entrada dos grãos no rotor, maior o volume de grãos dentro dele e menor o espaço disponível para causar o impacto e gerar a remoção das cascas. Sendo assim, quanto mais lento era o fluxo de entrada dos grãos maior era capacidade de descasque do equipamento. Subramanian et al. (1990), Gupta and Das (1999) e Gamea (2013), também observaram a influência da taxa de alimentação durante o descasque. Subramanian et al. (1990) e Gamea (2013) indicaram que a capacidade de descasque diminuiu com o aumento da taxa de alimentação. Gupta and Das (1999) concluíram que este efeito foi menos significativo do que a velocidade do rotor e a umidade dos grãos. Todavia, de todos esses fatores, o parâmetro considerado mais importante no processo de descasque é o teor de umidade dos grãos (Grompone, 2005; Figueiredo et al., 2011).

Vários autores estudaram a capacidade de descasque de grãos de girassol de diferentes tipos e cultivares avaliando como principais parâmetros a umidade e a velocidade em um único processo de descasque. Para girassol alto oleico, Figueiredo et al. (2015) encontraram resultado máximo de capacidade de descasque de 49,5% b.s. sem exceder o critério de 2% de finos (com 8,3% b.s. de umidade e 39,1 m/s de velocidade). Para girassol convencional foram encontrados os seguintes valores: 93% (com 4% b.s. de umidade e 54,5 m/s de velocidade) (Gupta and Das, 1999); entre 45,4% e 93,0% (Nel et al., 2000); 90,4% (grãos de casca listrada) e 40,7% (grãos de casca preta) (ambos com aproximadamente 6% b.s. de umidade, 2% de finos e 3300 rpm de frequência) e 82,2% (grãos “*confectionary*” com

aproximadamente 7% b.s. de umidade, 0,5% de finos e 3300 rpm de frequência) (Figueiredo et al., 2011); entre 95% e 100% (com 10-12% de umidade e 3,5 m/s de velocidade) (Gamea, 2013); 74,2% b.s. (grãos “confectionary” com 12,3% b.s. de umidade e 32,5 m/s de velocidade) (Figueiredo et al., 2014) e 39,4% b.s. (casca preta com 9,2% b.s. de umidade e 40,5 m/s de velocidade) e 24,7% b.s. (casca listrada com 8,2% b.s. de umidade e 37,9 m/s de velocidade) (Figueiredo et al., 2015). Apesar da grande variabilidade encontrada entre os diferentes cultivares e condições, para se obter um valor ótimo de capacidade de descasque, todos os estudos concluíram que diminuindo a umidade dos grãos aumenta a capacidade de descasque, porém aumenta também o teor de finos.

Como pode-se notar, não há muitos estudos sobre a capacidade de descasque de girassol alto oleico. Figueiredo et al. (2015) observaram uma característica interessante que diferenciou o híbrido de girassol alto oleico (HSHO) dos híbridos de girassol convencional (SPS 3120 e CF 201). Os autores constataram que o híbrido alto oleico, que apresentou maior capacidade de descasque, possuiu maior teor de casca e menor teor de óleo. Essa verificação foi proporcional aos híbridos convencionais, onde o CF 201 apresentou menor capacidade de descasque, menor teor de casca e maior teor de óleo. A relação entre o teor de casca e a capacidade de descasque é perceptível, e também foi observada em outros estudos (Denis et al., 1994; Nel et al., 2000; Figueiredo et al., 2011). Como o girassol alto oleico tem sido muito estudado por possuir um óleo mais estável termicamente, além do interesse agrônomico e alimentício de aumentar o teor de óleo e proteínas nos cultivares, o descasque completo dos grãos torna-se uma aplicação vantajosa para a indústria de óleos vegetais, pois além de agregar valor a farinha de girassol possibilitando o uso como ingrediente alimentício, o rendimento de óleo nas amêndoas é aumentado e a qualidade é superior (sem necessidade de refino).

4. Conclusão

O delineamento composto central rotacional aplicado para otimização do descasque dos grãos de girassol alto oleico mostrou-se adequado ($p\text{-valor}<0,05$). As análises estatísticas da regressão do modelo quadrático ANOVA, falta de ajuste e

coeficientes de determinação (R^2 e R^2 ajustado) indicaram a qualidade preditiva do modelo e a ausência de falta de ajuste.

Através dos gráficos de superfície de resposta foi possível visualizar que a capacidade de descasque e o teor de amêndoas, cascas e finos aumentaram conforme diminuiu o teor de umidade e aumentou a frequência do rotor, enquanto o teor de grãos não descascados diminuiu. A condição ótima do processo foi obtida principalmente através da combinação entre a umidade e a frequência sobre a capacidade de descasque e o teor de finos. Uma vez que não é interessante para o processo industrial produzir um teor de finos elevado, os resultados obtidos foram melhores não excedendo o teor de 2% b.s. de finos do que aqueles obtidos com 5% b.s. Além disso, o reprocesso dos grãos que não foram descascados na primeira etapa é extremamente importante para a obtenção do máximo da capacidade de descasque. Dessa forma, a condição ótima obtida foi utilizando frequência do rotor de 54,3 Hz (34,1 m/s) e teor de umidade dos grãos de 7,9% b.s. aplicando o reprocesso dos grãos (não ultrapassando 2% b.s. de finos na primeira etapa). Nessa combinação, as respostas alcançadas foram (b.s.): $87,9 \pm 3,2\%$ de capacidade de descasque, $7,7 \pm 1,1\%$ de finos, $65,8 \pm 1,6\%$ de amêndoas, $21,0 \pm 0,8\%$ de cascas e $2,7 \pm 1,1\%$ de grãos não descascados. O teor de cascas e de amêndoas de referência (totais) na amostra foi de 25% e 75% (b.s.), respectivamente. Os grãos inteiros apresentaram teor de óleo e proteínas de 48% e 18% (b.s.), respectivamente, e após o descasque total o teor de óleo e de proteínas nas amêndoas foi de 58% e 21% (b.s.), respectivamente, ou seja, houve um aumento de 21% no teor de óleo e 17% no teor de proteínas nas amêndoas.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro (projeto: 402022/2014-9 e bolsa concedida: 133902/2015-3), ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e a Rosa H. Aguiar da FEAGRI - UNICAMP pelo laboratório e equipamentos disponibilizados, e também a Raquel F. Milani, Nathália do A. Gastardo, Rodrigo de O. Moraes, Aline C. Rabonato e Mariana C. da S. Rabonato pela assistência técnica prestada.

Referências

- Clef, E. L., & Kemper, T. (2015). Sunflower seed preparation and oil extraction. In E. M. Force, N. T. Dunford, & J. J. Salas (Eds.), *Sunflower: Chemistry, production, processing, and utilization* (pp. 187-226). Illinois: AOCS Press.
- Dauguet, S., Fine, F., Guillemain, C., Carré, P., Merrien, A., Krouti, M., & Champolivier, L. (2015). Impact of pedoclimatic and agricultural conditions on sunflower seeds characteristics in relation to the dehulling process. *Oilseeds & fats Crops and Lipids*, 22(4), 1-5.
- Denis, L., Dominguez, J., & Vear, F. (1994). Inheritance of 'hullability' in sunflowers (*Helianthus annuus* L.). *Plant Breeding*, 113, 27-35.
- FAO. (2010). *Sunflower crude and refined oils*. Rome: FAO Investment Centre Division, (Agribusiness handbook).
- Figueiredo, A. K. de, Bäumlér, E., Riccobene, I.C., & Nolasco, S.M. (2011). Moisture-dependent engineering properties of sunflower seeds with different structural characteristics. *Journal of Food Engineering*, 102, 58–65.
- Figueiredo, A. K. de, Rodríguez, L. M., Riccobene, I. C., & Nolasco, S. M. (2014). Analysis of the performance of a dehulling system for confectionary sunflower seeds. *Food and Nutrition Sciences*, 5, 541-548.
- Figueiredo, A. K. de, Rodríguez, L. M., Fernández, M., Riccobene, I. C., & Nolasco, S. M. (2015). Loss of lipid material during the dehulling of oilseeds with different structural characteristics. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 7934-7943.
- Firestone, D. (2014). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society* (6th ed). Illinois: AOCS Press.
- Gamea, G. R. (2013). Physical properties of sunflower seeds components related to kernel pneumatic separation. *International Journal of Engineering & Technology*, 13(1), 103-114.
- Grompone, M. A. (2005). Sunflower oil. In F. Shahidi (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products* (pp.655-730). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Gupta, R. K., & Das, S. K. (1999). Performance of centrifugal dehulling system for sunflower seeds. *Journal of Food Engineering*, 42, 191-198.

- Johnson, L. A. (2008). Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. In C. C. Akoh, & D. B. Min (Eds.), *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology* (pp. 205-244). Boca Raton: CRC Press.
- Latimer Jr., G. W. (Ed.). (2012). *Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International* (19th ed). Gaithersburg, Maryland: AOAC Press.
- Lazaro, E., Benjamin, Y., & Robert, M. (2014). The effects of dehulling on physicochemical properties of seed oil and cake quality of sunflower. *Tanzania Journal of Agricultural Sciences*, 13(1), 41-47.
- Nel, A. A., Loubser, H. L., & Hammes, P.S. (2000). The effect of environment and cultivar on sunflower seed. I. Yield, hullability and physical seed characteristics. *South African Journal of Plant and Soil*, 17(3), 133-137.
- Neto, B. de B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E. (2010). *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria* (4th ed., chapter 5, pp. 215-263). Porto Alegre: Bookman.
- Sharma, R., Sogi, D. S., & Saxena, D. C. (2009). Dehulling performance and textural characteristics of unshelled and shelled sunflower (*Helianthus annuus* L.) seeds. *Journal of Food Engineering*, 92, 1–7.
- Subramanian, R., Shamanthaka, M. C., & Venkateshmurthy, K. (1990). Impact dehulling of sunflower seeds: effect of operating conditions and seed characteristics. *Journal of Food Engineering*, 12, 83-94.
- Tranchino, L., Costantino, R., & Sodini, G. (1983). Food grade oilseed protein processing: Sunflower and rapeseed. *Qualitas Plantarum Plant Foods for Human Nutrition*, 32, 305-334.
- USDA. (2016). Oilseeds: World markets and trade. <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf/> Accessed 24.09.2016.
- Wang, N., Hatcher, D. W., Toews, R., & Gawalko, E. J. (2009). Influence of cooking and dehulling on nutritional composition of several varieties of lentils (*Lens culinaris*). *LWT - Food Science and Technology*, 42, 842-848.
- Zhang, W., Xu, S., Wang, Z., Yang, R., & Lu, R. (2009). Demucilaging and dehulling flaxseed with a wet process. *LWT - Food Science and Technology*, 42, 1193-1198.

CAPÍTULO 3

**PRENSAGEM A FRIO DAS AMÊNDOAS DE GIRASSOL ALTO OLEICO:
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO, FARINHA E BIODIESEL ETÍLICO.**

Luana Cristina Rabonato, Rivia Darla Alvares Amaral, Rafaela de Souza Oliveira,
Roseli Aparecida Ferrari, Marcelo Antonio Morgano

O artigo será submetido à revista *Journal of the Science of Food and Agriculture*

Resumo

O objetivo do trabalho foi a obtenção de óleo bruto, farinha e biodiesel etílico de girassol alto oleico de maior qualidade e valor agregado, a partir da otimização do processo de extração do óleo, através de prensagem a frio das amêndoas, com remoção total das cascas, utilizando uma prensa helicoidal contínua. O rendimento de óleo obtido foi de 40%. Com a remoção total das cascas, o teor de proteínas e lipídios aumentou em 17% e 21% nas amêndoas, respectivamente, produzindo farelo altamente proteico com 51,6% de proteínas. Os grãos, amêndoas e cascas foram ricos em Ca, S, P, Mg e K, sendo que nos grãos os elementos de maior incidência foram Fe, Cr e Ni; nas amêndoas foram S, P, Mg, Cu, Mn e Zn e nas cascas foram Ca, K, Al, Ba, Sr e Na. O óleo bruto e o biodiesel apresentaram baixas concentrações de metais com teores abaixo dos níveis máximos estabelecidos pela legislação. As análises químicas indicaram alta qualidade do óleo bruto e estabilidade oxidativa, não sendo necessário o refino. O biodiesel etílico foi obtido com teor de 99,2% de ésteres etílicos. A remoção das cascas antes da prensagem proporcionou a obtenção de coprodutos de alta qualidade para aplicação em alimentos e produção de biodiesel.

Palavras-chave:

Helianthus annuus L., elementos inorgânicos, ácidos graxos, estabilidade oxidativa, extração de óleo.

1. Introdução

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é cultivado principalmente por seus grãos serem ricos em óleo e utilizados na alimentação animal (farelos para ração) e humana (amêndoas tostadas e óleo para saladas e frituras) e também para produtos não alimentares como biocombustíveis (Andrianasolo et al., 2016).

A extração do óleo de girassol pode ser feita utilizando dois processos principais: prensagem e/ou extração com solvente. Os processos de cozimento, descasque dos grãos e redução de tamanho são pré-tratamentos térmicos e mecânicos que contribuem para melhorar o desempenho da prensagem (Savoire; Lanoisellé; Vorobiev, 2013).

O descasque completo dos grãos de girassol antes da extração do óleo é uma etapa essencial, pois tem a vantagem de reduzir o teor de fibras no farelo elevando significativamente o teor de proteínas, o que melhora seu uso para a alimentação animal e humana e, também, diminui drasticamente o teor de ceras e pigmentos no óleo bruto. Com o aumento dos custos de energia e as preocupações ambientais, as indústrias estão procurando substituir os combustíveis fósseis, utilizados como fonte de energia, pelo uso das cascas, através da sua queima, para a produção de vapor em caldeiras de biomassa de alto desempenho (Dauguet et al., 2016).

Assim como o teor de lipídios, proteínas e fibras são importantes para o valor nutricional dos alimentos, a composição mineral apresenta um papel fundamental para a caracterização dos produtos. Elementos inorgânicos como o Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn e Mn são essenciais para o crescimento humano, outros como Cr (VI) e Ni podem ser carcinogênicos e ocasionar alergias, respectivamente (Pehlivan et al., 2008; Guardia; Garrigues, 2015). Nos óleos vegetais, a presença de metais, como o Cu e o Fe, pode acelerar a oxidação. Para o biodiesel, a presença de P e S no óleo bruto pode diminuir o rendimento da reação e interferirem na operação de conversores catalíticos automotivos e a presença de Cu causa corrosão em peças metálicas (Lôbo; Ferreira; Cruz, 2009).

O processo de prensagem gera menor custo para a indústria em relação a extração por solvente, pois não requer energia vinda de aquecimento ou solventes

orgânicos, mas apenas a energia mecânica é necessária (Savoire; Lanoisellé; Vorobiev, 2013).

Diferentes fabricantes das prensas (expellers, expanders ou sistemas twin-screw) reportam diferentes rendimentos de óleo. As possíveis causas dessas diferenças estão na disposição do sistema helicoidal e na construção das prensas industriais, uma vez que o desempenho das prensas projetadas para o tratamento de grãos em pequenas unidades é menor. Contudo, características da matéria-prima e parâmetros do processo também afetam o desempenho das prensas. Dessa forma, as prensas necessitam ser contruídas para cada espécie de grão oleaginoso (girassol, canola, linhaça, etc.) (Savoire; Lanoisellé; Vorobiev, 2013).

A qualidade do óleo depende principalmente da composição em ácidos graxos, que é o fator determinante a que se destina o óleo. A variedade de girassol alto oleico deve conter acima de 75% de ácido graxo oleico (Codex Alimentarius, 2015). Comparado à variedade convencional (maior teor de ácido linoleico), o girassol alto oleico (ômega 9) oferece maior estabilidade oxidativa, qualidade nutricional e vida útil estendida (Alberio et al., 2016). Dessa forma, o óleo contendo alto teor de ácido graxo linoleico (ômega 6) não deve ser utilizado para frituras, como vem sendo comercializado (Smith; King; Min, 2007; Ramadan, 2013).

Para avaliar a qualidade do óleo e a estabilidade por longo período e também sob altas temperaturas, alguns parâmetros como o teor de ácidos graxos livres e índice de acidez, o grau de saturações e insaturações, o teor de metais pró-oxidantes, o índice de peróxidos, o teor de água entre outros são utilizados. Com esses parâmetros, pode-se observar as reações químicas que podem estar acontecendo no óleo, devido a temperatura e a presença de ar, como hidrólises, polimerização, oxidação e isomerização (Sadoudi; Ammouche; Ali Ahmed, 2014). Como o óleo bruto de girassol contém alto teor de tocoferóis, principalmente α -tocoferol que apresenta a maior atividade *in vivo*, a degradação do óleo é minimizada ao extremo e a estabilidade a longo prazo é superior (Gotor; Rhazi, 2016)

Devido a estabilidade oxidativa do girassol alto oleico, essa variedade tem demonstrado potencial significativo para a produção de biodiesel, uma vez que este biocombustível oferece benefícios ambientais, econômicos e de segurança nacional (Zheljazkov et al., 2011). Conforme destacado por Vavpot, Williams e Williams

(2014), o grande interesse por “processamento verde” e “química verde” vem despertando cada vez mais o uso de processos seguros, econômicos e com o mínimo ou nenhum impacto sobre o meio ambiente. Portanto, o uso de fontes totalmente renováveis vem sendo incentivadas cada vez mais pelo governo. No caso da produção do biodiesel, o uso de etanol na reação de transesterificação é extremamente vantajoso por ser mais miscível no óleo, ter menor toxicidade que o metanol e produzir ésteres etílicos mais estáveis a oxidação (Sánchez et al., 2015).

A prensagem contínua a frio a partir das amêndoas de girassol é um ótimo processo de extração de óleo, pois não necessita de altas temperaturas e solventes tóxicos e, portanto, não altera a qualidade do óleo. No entanto, a qualidade do óleo também depende da remoção total das cascas antes da prensagem e das características organolépticas. Dessa forma, os objetivos deste estudo foram: i) obter óleo bruto de girassol alto oleico e farinha de maior qualidade e valor agregado; e ii) obter biodiesel por reação de transesterificação com etanol, a partir da otimização do processo de extração do óleo por prensagem a frio das amêndoas de girassol alto oleico, com remoção total das cascas, utilizando uma prensa helicoidal contínua.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação da amostra

O mix de grãos de girassol alto oleico (*Helianthus annuus* L.) cultivados em latossolo vermelho distrófico típico foram fornecidos ao Itai em dezembro de 2015 através da empresa Parecis SA, localizada em Campo Novo dos Parecis, Mato Grosso, Brasil. Os grãos foram limpos, classificados por tamanho (entre 6 e 10 mm) e descascados em descascador por impacto Scott Tech (Vinhedo, São Paulo, Brasil) com teor de umidade de 7,9% (b.s.) e frequência de 54,3 Hz.

2.2. Extração de óleo

Após completa remoção das cascas, 5 kg de amêndoas foram submetidas a prensagem a frio utilizando uma prensa helicoidal contínua Scott Tech (Vinhedo, São Paulo, Brasil), apresentada na Figura 1, com frequência de entrada de 48 rpm e

de saída de 1710 rpm. Para auxiliar a remoção do óleo e evitar as desnaturações proteicas, as amêndoas foram pré-tratadas com temperatura branda de 50°C por 1 hora em estufa ventilada. No momento da prensagem a umidade era de 3,0% (b.s.). Para evitar ação enzimática na torta, esta foi coletada em recipiente plástico sob banho de gelo. Em seguida, a torta foi armazenada em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração (5°C). O óleo coletado foi filtrado em sistema de vácuo, armazenado em frasco de vidro âmbar e mantido sob refrigeração (5°C) até o momento das análises.



Figura 1. Prensa helicoidal contínua.

2.3. Obtenção de biodiesel etílico

O biodiesel etílico foi produzido a partir do óleo residual da torta obtida após a prensagem das amêndoas. A extração do óleo foi realizada através da imersão de 500 g de torta (com umidade <2%) em etanol anidro (99,5% de pureza, Synth, Diadema, São Paulo) em um balão de fundo chato sob agitação e aquecimento a 60°C por 3h. Após leve resfriamento, o conteúdo do balão foi filtrado em um kitassato utilizando sistema de vácuo. A torta filtrada retornou ao balão de fundo chato sendo imersa novamente em etanol anidro sob agitação e aquecimento a 60°C por 3h para a remoção do restante de óleo. O conteúdo do balão foi filtrado no mesmo kitassato sob vácuo. A farinha foi seca em estufa ventilada com temperatura branda para a retirada do etanol residual e posteriormente armazenada em saco

plástico e mantida sob refrigeração (5°C). O etanol anidro foi recuperado em sistema evaporador rotativo e o óleo extraído seguiu para a reação de transesterificação.

A reação de transesterificação foi realizada segundo Ferrari, Oliveira e Scabio (2005) utilizando 250 g de óleo com 1% de etilato de sódio (BASF, Ludwigshafen, Alemanha) como catalizador dissolvido em 117 g de etanol anidro sob agitação em recipiente de vidro tampado e com controle de temperatura a 60°C por 2 h. Devido a reação de transesterificação com etanol ser reversível, sendo necessários 3 mols de etanol para cada 1 mol de triacilglicerídeo, a quantidade de etanol deve estar em excesso para deslocar a reação para a formação dos ésteres. Dessa forma, a proporção molar óleo:etanol foi de 1:9, e a massa de etanol necessária foi calculada a partir da massa molar média do óleo (885,86 g/mol), calculada conforme a Equação 1, e a massa molar de etanol (46,068 g/mol).

$$MM_{\text{óleo}} = \left(\frac{\sum(\%_{ag} \times MM_{ag})}{\sum(\%_{ag})} \times 3 \right) + [MM_{gl} - (3 \times MM_{\text{água}})] \quad (1)$$

Onde:

$MM_{\text{óleo}}$: massa molar média do óleo vegetal (g/mol);

$\%_{ag}$: teor de cada ácido graxo que constitui o óleo;

MM_{ag} : massa molar de cada ácido graxo;

MM_{gl} : massa molar da glicerina;

$MM_{\text{água}}$: massa molar da água (3 moléculas de água são perdidas na formação dos triacilgliceróis).

Após o final da reação, em um funil de separação, foi adicionado o conteúdo da reação e 50 g de glicerina p.a. (Synth, Diadema, São Paulo) para auxiliar na separação das fases por decantação. A fase superior contendo os ésteres etílicos seguiu para o sistema evaporador rotativo para recuperação do etanol residual. Posteriormente, os ésteres etílicos foram purificados por sistema de destilação até atingir a temperatura máxima de 320°C. O sistema esteve sob vácuo com pressão de 2 mbar e a temperatura de condensação foi de 5°C. O biodiesel foi armazenado em frasco de vidro sob proteção da luz.

Foram pesados 30,0±0,3 mg do biodiesel em balão volumétrico de 10 mL e solubilizado em tetrahidrofurano grau HPLC (THF) (Merck, Darmstadt, Alemanha)

completando-se o volume do balão até o menisco. A solução foi filtrada em membrana PTFE 0,45 µm para um frasco de vidro e armazenado em freezer. Os padrões utilizados foram monoestearina (18:0) 33,3%, diestearina (18:0) 33,3%, triestearina (18:0) 33,3% e mix de ésteres metílicos de ácidos graxos (37 Component) (Sigma-Aldrich, Missouri, Estados Unidos). Realizou-se a identificação da composição da amostra pela comparação dos tempos de retenção dos picos dos padrões.

O biodiesel etílico foi quantificado por cromatografia de exclusão por permeação em gel (CGP) usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), modelo ProStar 210 (Varian, Mulgrave Victoria, Austrália) acoplado a um detector de índice de refração (RID), modelo ProStar 350 (Varian, Mulgrave Victoria, Austrália). Foram utilizadas colunas em série (Jordi Gel DVB 100Å 300 x 7,8 mm) e (Jordi Gel DVB 500Å 300 x 10 mm). Foi utilizado como fase móvel o THF previamente filtrado em membrana PTFE 0,45 µm. O volume de amostra injetado na válvula de injeção foi de 20 µL, o fluxo foi de 0,5 mL/min e a temperatura do forno foi de 35°C. O teor de ésteres etílicos foi calculado através da subtração do valor obtido do pico cromatográfico no tempo de retenção (TR) próximo a 30 min do valor obtido de ácidos graxos, uma vez que esses dois compostos eluíam no mesmo TR.

2.4. Análises químicas

As análises a seguir foram executadas conforme metodologia oficial da AOAC (Latimer Jr., 2012). O teor de proteínas foi determinado em duplicata pelo método Kjeldahl, onde o teor de proteína foi calculado multiplicando-se o teor de nitrogênio total pelo fator 5,75. O teor de cinzas foi determinado em triplicata por diferença de massa em relação ao peso inicial, após as amostras serem incineradas em mufla. O teor de fibras foi determinado em duplicata por método enzimático-gravimétrico para precipitar a fibra alimentar total (FAT), sendo o valor de FAT corrigido pelo valor do branco analítico e pelos teores de proteínas e cinzas dos resíduos.

As análises a seguir foram executadas conforme metodologia oficial AOCS (Firestone, 2014). O teor de umidade dos grãos, amêndoas, torta e farinha foi determinado em triplicata por método gravimétrico através da eliminação da água

em estufa. O teor de lipídios foi determinado em triplicata por extração da matéria graxa com éter de petróleo em extrator de Butt. A composição em ácidos graxos foi determinada em unicata através dos ésteres metílicos dos ácidos graxos e quantificados em cromatógrafo a gás modelo 7890A equipado com detector de ionização em chama (Agilent Technologies, Santa Clara, Estados Unidos), utilizando coluna capilar modelo CP-Sil 88, 100 m x 0,25 mm x 0,20 µm (Agilent Technologies, Estados Unidos) com programação da temperatura do forno: 130°C/2 min – aquecimento de 140°C a 230°C (2°C/min), permanecendo a 230°C por 20 minutos, utilizando injetor split com razão 1:75, temperatura de 260°C, fluxo a 0,6 mL/min e volume de injeção de 1 µL, a temperatura do detector foi 260°C e os gases utilizados foram: ar sintético (300 mL/min), hidrogênio (30 mL/min) e nitrogênio (make up, 30 mL/min). O índice de acidez e ácidos graxos livres foram determinados em duplicata por titulometria com solução de hidróxido de sódio e indicador fenolftaleína. O índice de peróxido foi determinado em duplicata por titulometria com solução de tiosulfato de sódio e iodeto de potássio. O teor de umidade do óleo bruto e do biodiesel foi determinado em triplicata por titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer. O teor de insaturações, medido através do índice de iodo, foi determinado em duplicata por titulometria com solução de tiosulfato de sódio e iodeto de potássio. A densidade relativa a 20°C foi determinada em duplicata através de um picnômetro. O índice de refração a 20°C foi determinado em duplicata através de um refratômetro. A estabilidade oxidativa a 110°C foi determinada em duplicata pelo método Rancimat. A matéria insaponificável, após extração com éter de petróleo e etanol, foi determinada em duplicata por titulometria com solução de hidróxido de sódio e fenolftaleína. O índice de saponificação, após extração do óleo e saponificação com solução alcoólica de hidróxido de potássio, foi determinado em duplicata por titulometria com solução de ácido clorídrico e fenolftaleína. A cor do óleo foi determinada em triplicata através do equipamento Lovibond utilizando uma cubeta de vidro de 5 ¼". O teor de tocoferóis (α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol e tocoferol total) foi determinado através da diluição do óleo em n-hexano e quantificação em cromatógrafo líquido modelo LC-20AT (Shimadzu, Kyoto, Japão) com detector de fluorescência modelo RF-10AXL (Shimadzu, Kyoto, Japão), utilizando coluna LiChrospher Si 60, 125 mm x 4 mm x 5 µm (Merck, Darmstadt, Alemanha), a temperatura do forno foi 25°C, a fase móvel foi uma solução de n-

hexano, acetado de etila e ácido acético (97,6:1,8:0,6 v/v/v), o volume de injeção foi de 50 μ L e o fluxo de 1,5 mL.

A viscosidade cinemática do biodiesel a 40°C foi determinada em unicata pela medição do tempo que o volume de biodiesel fluiu sob a gravidade através de um capilar de vidro calibrado (viscosímetro), conforme metodologia ASTM D445-03 (2000).

Os elementos inorgânicos avaliados foram: alumínio (Al), bário (Ba), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobre (Cu), crômio (Cr), enxofre (S), estanho (Sn), estrôncio (Sr), ferro (Fe), fósforo (P), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibidênio (Mo), níquel (Ni), potássio (K), prata (Ag), sódio (Na), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn). No óleo, os elementos foram determinados através da dissolução do óleo em querosene de aviação e quantificados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo 5100 (Agilent Technologies, Estados Unidos), de acordo com a metodologia ASTM D5185-13 (USA, 2013). Nos grãos, cascas, amêndoas e biodiesel, os elementos minerais foram determinados após digestão ácida das amostras usando um sistema fechado assistido por micro-ondas e quantificados por ICP OES, conforme AOAC (Latimer Jr., 2012).

2.6. *Análise estatística*

A análise estatística da composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha foi realizada através dos cálculos de ANOVA one-way e Tukey ($p < 0,05$) utilizando o software XLSTAT (Addinsoft, Paris, França).

3. Resultados e discussão

3.1. *Extração de óleo*

Os produtos obtidos do processo da prensagem contínua a frio a partir das amêndoas resultaram em 22% de óleo, 69% de torta e 9% de perda. Considerando o teor total de óleo nas amêndoas, o rendimento de óleo obtido foi de 40%, o restante (60%) permaneceu na torta. Um dos fatores que influenciou na quantidade

de óleo obtida na torta foi a falta de atrito entre as amêndoas e a prensa dificultando a extração do óleo da célula.

A extração do óleo por prensagem a frio, seja contínua ou não, ou até mesmo por outros métodos mecânicos, vem sendo aplicada para diversos tipos de oleaginosas (contendo, normalmente, acima de 30% de teor de óleo), como por exemplo, palma, coco, amendoim, canola, linho, camelina e girassol. De acordo com Johnson (2008), a escolha do processo de extração vai depender do teor de óleo do material, da quantidade de óleo residual exigido na torta, do teor da desnaturação proteica permitida, da quantidade de capital de investimento disponível e leis ambientais locais a respeito das emissões de compostos orgânicos voláteis. O óleo de girassol é extraído a partir dos grãos inteiros ou parcialmente descascados (Andrianasolo et al., 2016).

Para demonstrar a necessidade da otimização tecnológica da prensagem a frio de amêndoas de girassol, a Tabela 1 apresenta uma comparação de dados encontrados na literatura a respeito do rendimento de óleo obtido. Cada autor definiu diferentes características das amostras (temperatura de pré-tratamento e umidade) e diferentes configurações da prensa (tipo de prensa, velocidade de rotação e pressão). Como pode-se observar, diferentes valores de rendimento de óleo foram obtidos variando de 22% a 83%, sendo que o rendimento de óleo obtido a partir das amêndoas variou entre 22% e 35% e a partir dos grãos entre 38% e 83%. Os fatores que podem exercer maior influência no rendimento de óleo nas prensas são a temperatura de pré-tratamento, umidade da matéria vegetal e a pressão aplicada durante a prensagem. Lazouk et al. (2015) observaram o comportamento da umidade e da atividade de água sobre o rendimento de óleo, enquanto Pighinelli et al. (2009) estudaram a influência da temperatura e da umidade. O trabalho de Adesina e Bankole (2013) não mostrou diferença significativa no tamanho das partículas da matéria vegetal na prensagem, porém o tempo de processamento e a pressão aplicada influenciaram proporcionalmente no rendimento de óleo. Akinoso, Raji e Igbeka (2009) concluíram que a tensão de compressão foi o único parâmetro, dos investigados, que exerceu influência no rendimento de óleo, descartando a influência da velocidade de rotação e da taxa de alimentação. Ezeh, Gordon e Niranjana (2016) não encontraram mudança no rendimento de óleo variando a pressão, mas a umidade, o tamanho das partículas e o pré-tratamento enzimático

mostraram influência sobre o rendimento de óleo. Outros estudos também apontaram alguns parâmetros que influenciaram no rendimento de óleo: temperatura de pré-tratamento (Rodrigues et al., 2016; Moses, 2014; Jacobsen; Backer, 1986; Pradhan et al., 2011; Moslavac et al., 2014), tempo de pré-aquecimento (Rodrigues et al., 2016; Pradhan et al., 2011), fluxo do material vegetal (Moses, 2014), umidade (Pradhan et al., 2011), consumo de energia (Chapuis et al., 2014), pressão e tempo de prensagem (Santoso; Iryanto, 2014) e velocidade de rotação (Moslavac et al., 2014). Contudo, apesar das avaliações realizadas em torno dos parâmetros do processo e das características do material sobre o desempenho do sistema de prensagem, Savoire, Lanoisellé e Vorobiev (2013) concluíram que é relativamente difícil avaliar independentemente cada variável devido a interdependência existente entre elas, entretanto esses estudos são necessários para uma melhor compreensão dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo.

Tabela 1. Dados reportados na literatura para rendimento de óleo obtido por prensagem a frio.

	Características	Rendimento de óleo
Pighinelli et al., 2009	Prensagem de grãos de girassol convencional. Variedade: IAC - Iarama. Mini prensa helicoidal contínua. Umidade: 8%. Temperatura de pré-cozimento: 60°C.	64%
Aguirre, Velasco e Ruiz-Méndez, 2014	Prensagem de grãos de girassol convencional. Variedade: HA-89. Mini prensa helicoidal contínua. Umidade: 10%. Temperatura de pré-cozimento: 70°C/60 min.	38%
Lazaro, Benjamin e Robert, 2014	Prensagem de amêndoas de girassol. Variedades: Record e Kenya Fedha. Prensa helicoidal contínua.	Record: 35% Kenya F.: 31%
Lazouk et al., 2015	Prensagem de grãos de girassol Variedade: Soltis. Prensa helicoidal contínua. Velocidade de rotação: 40 rpm. Umidade: 7,8% (b.s.). Temperatura de pré-cozimento: 70°C/10 min.	83%
Este estudo, 2017	Prensagem de amêndoas de girassol alto oleico. Prensa helicoidal contínua. Velocidade de rotação entrada: 48 rpm. Velocidade de rotação saída: 1710 rpm. Umidade: 3 % (b.s.). Temperatura de pré-cozimento: 50°C/1 h.	40%

3.2. Composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha

Os resultados da composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha estão apresentados na Tabela 2. A torta e a farinha foram obtidas a partir da prensagem a frio das amêndoas com total remoção das cascas. Removendo as cascas, as amêndoas apresentaram maior teor de óleo, proteínas e cinzas e menor teor de fibras e umidade comparado aos grãos. Os valores encontrados foram semelhantes aos resultados obtidos da composição centesimal do estudo de Tranchino, Costantino e Sodini (1983) onde, nas amêndoas foram: umidade: 5-6%; lipídios: 49-55%; proteínas: 27-30%; cinzas: 3-4% e fibra bruta: 2-3%; e nos grãos foram: umidade: 8-10%; lipídios: 39-49%; proteínas: 20-27%; cinzas: 3-4% e fibra bruta: 15-20%.

Tabela 2. Teor de umidade, cinzas, lipídios, proteínas e fibras totais nos grãos, amêndoas, torta e farinha de girassol alto oleico (média e estimativa de desvio padrão, expressos em porcentagem em base seca).

	Grãos	Amêndoas	Torta	Farinha
Umidade	7,4 ± 0,0 ^b	5,5 ± 0,0 ^d	6,4 ± 0,2 ^c	10,5 ± 0,1 ^a
Cinzas	3,5 ± 0,0 ^d	3,7 ± 0,0 ^c	5,0 ± 0,0 ^b	8,3 ± 0,0 ^a
Lipídios	48,2 ± 0,1 ^b	58,0 ± 0,2 ^a	56,6 ± 0,7 ^a	0,6 ± 0,0 ^c
Proteínas	18,2 ± 0,3 ^d	21,3 ± 0,2 ^c	24,6 ± 0,5 ^b	51,6 ± 0,4 ^a
Fibras totais	23,8 ± 0,1 ^a	9,6 ± 0,0 ^c	17,5 ± 0,3 ^b	18,2 ± 0,3 ^b

* Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

O desengorduramento da torta aumentou significativamente ($p < 0,05$) o teor de proteínas na farinha, cujo resultado está próximo do encontrado na literatura. Dauguet et al. (2016) encontraram de 33,1% a 43,7% de proteínas no farelo obtido a partir das amêndoas. Rosa et al. (2009) compararam a composição centesimal de um farelo de girassol obtido com casca e de um farelo obtido a partir das amêndoas e obtiveram 28% de proteínas no farelo com casca e 36% de proteínas no farelo sem casca, ou seja, removendo as cascas houve um aumento de 27% de proteínas. Dos produtos obtidos do farelo de girassol sem casca, a farinha de girassol obtida por Lin e Humbert (1974) apresentou 55,5% de proteínas, 0,5% de lipídios, 3,7% de fibras, 6,5% de umidade e 8,5% de cinzas.

3.3. Concentração de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas, cascas e óleo

Os resultados obtidos da composição de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas e cascas estão apresentados na Figura 2. Como pode-se observar, dos elementos estudados, os que apresentaram teores mais elevados nos grãos, amêndoas e cascas foram Ca, S, P, Mg e K em concentrações acima de 900 mg/kg e os que apresentaram menores teores foram Ba, Cr, Sr, Ni e Na em concentrações de até 12 mg/kg. Nos grãos, os elementos que predominaram em maiores concentrações foram o Fe ($76,37 \pm 1,16$ mg/kg), Cr ($5,39 \pm 0,09$ mg/kg) e Ni ($2,43 \pm 0,05$ mg/kg), nas amêndoas foram o S (2369 ± 37 mg/kg), P (6853 ± 147 mg/kg), Mg (3937 ± 88 mg/kg), Cu ($19,74 \pm 0,41$ mg/kg), Mn ($26,15 \pm 0,31$ mg/kg) e Zn ($70,27 \pm 1,52$ mg/kg) e nas cascas foram o Ca (2631 ± 93 mg/kg), K (8067 ± 210 mg/kg), Al ($33,39 \pm 2,48$ mg/kg), Ba ($4,02 \pm 0,12$ mg/kg), Sr ($11,72 \pm 0,37$ mg/kg) e Na ($7,92 \pm 0,82$ mg/kg).

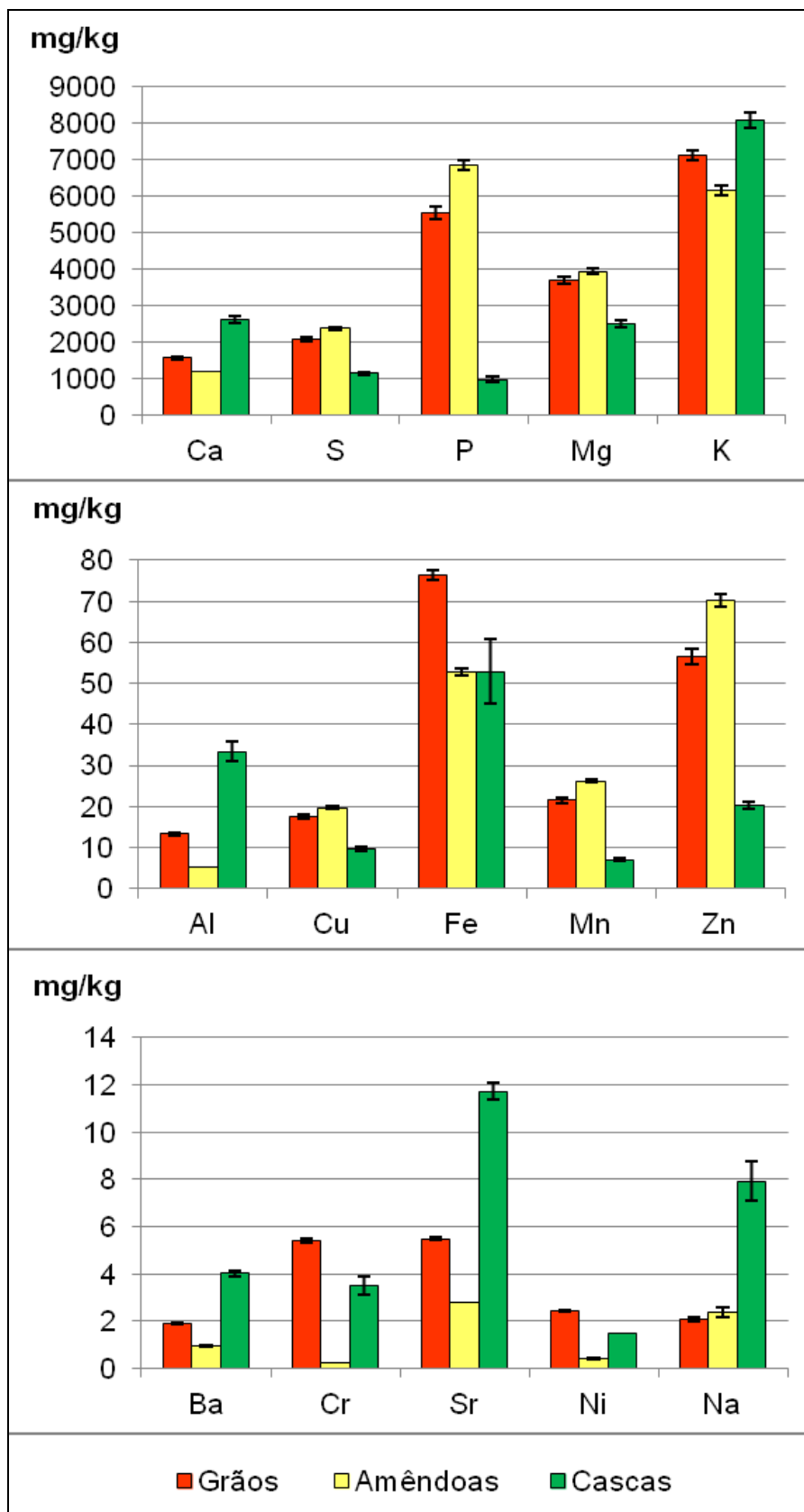


Figura 2. Composição de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas e cascas de girassol (média e estimativa de desvio padrão).

Dados da literatura reportaram valores semelhantes aos encontrados neste estudo para elementos inorgânicos em girassol convencional, apresentando grande variabilidade para alguns elementos. Para os grãos de girassol foram encontrados: 465-1740 mg/kg para Ca; 6700-12240 mg/kg para P; 1989-3500 mg/kg para Mg; 7100-8754 mg/kg para K; 3,1-31,7 mg/kg para Al; 17,1-18,1 mg/kg para Cu; 50-66 mg/kg para Fe; 7-24 mg/kg para Mn; 37-47 mg/kg para Zn; 5,9 mg/kg para Ba; 2,2 mg/kg para Cr; 3,7-4,1 mg/kg para Sr; 1,0-5,7 mg/kg para Ni e 25-1027 mg/kg para Na (Shehata; El-Khawas, 2003; Özcan, 2006; Chaves et al., 2010), para as amêndoas foram obtidos: 682-734 mg/kg para Ca; 7619-8020 mg/kg para P; 3076-4062 mg/kg para Mg; 807-8579 mg/kg para K; <0,001-27 mg/kg para Al; 3,5-22 mg/kg para Cu; 66-180 mg/kg para Fe; 18-28 mg/kg para Mn; 48-63 mg/kg para Zn; 1,5 mg/kg para Cr; 6 mg/kg para Sr; 2,6 mg/kg para Ni e 24 mg/kg para Na (Wang et al., 2014 e Moreda-Piñeiro et al., 2016) e para as cascas foram encontrados: 43 mg/kg para Ca; 33 mg/kg para Mg; 522 mg/kg para K; 0,08 mg/kg para Cu; 1,4 mg/kg para Fe; 0,09 mg/kg para Zn; 0,004 mg/kg para Cr; 0,05 mg/kg para Ni e 7 mg/kg para Na (Demirel; Göl; Onay, 2013).

Comparando os resultados obtidos dos elementos inorgânicos em girassol alto oleico desde estudo com os dados reportados da literatura (citados anteriormente) para girassol convencional, observou-se valores bem próximos para cada elemento. Contudo, os valores encontrados na literatura para elementos inorgânicos nas cascas foram muito menores dos valores obtidos neste estudo.

Os valores obtidos para a composição de elementos inorgânicos no óleo bruto de girassol estão apresentados na Tabela 3. Os níveis encontrados foram consideravelmente baixos e estão de acordo com os níveis máximos estabelecidos pelo Codex Alimentarius (2015) para Cu e Fe em óleo vegetal, tanto virgem (0,4 mg/kg e 5,0 mg/kg, respectivamente) quanto refinado (0,1 mg/kg e 1,5 mg/kg, respectivamente). Zufarov, Schmidt e Sekretár (2008) encontraram concentrações mais altas para P, Ca e Mg em óleo de girassol bruto prensado e extraído com solvente, sendo 95,7 mg/kg e 293,5 mg/kg para P, 26,0 mg/kg e 74,9 mg/kg para Ca e 18,4 mg/kg e 80,6 mg/kg para Mg, respectivamente. Lamas, Crapiste e Constenla (2014) também encontraram níveis mais elevados para alguns elementos em óleo bruto de girassol extraído com hexano, sendo eles: 95 mg/kg para Ca; 475 mg/kg para P; 105 mg/kg para Mg; 3,4 mg/kg para Cu e 8,4 mg/kg para Fe. Observando os

dados da literatura com os valores obtidos neste estudo, pode-se notar que o óleo bruto de girassol alto oleico prensado a frio contém menor teor de elementos inorgânicos e ausência de metais pró-oxidantes.

Tabela 3. Composição de elementos inorgânicos no óleo bruto de girassol (média e estimativa de desvio padrão).

Elementos	Concentração (mg/kg)
Cálcio	0,36 ± 0,01
Fósforo	0,13 ± 0,02
Magnésio	0,35 ± 0,01
Potássio	0,77 ± 0,06
Bário	< 1,3
Outros: Al, Cd, Ag, Na, Ti, V, Zn, Cu, Cr, Sn, Fe, Mn, Mo, Ni	< 0,1

3.4. Composição química do óleo

Os resultados da composição em ácidos graxos no óleo bruto de girassol estão apresentados na Tabela 4. Como pode-se observar, os valores obtidos estão em conformidade com os níveis recomendados pelo Codex Alimentarius (2015) para óleo bruto de girassol alto oleico. Os ácidos graxos oleico e o linoleico constituem mais de 90% da composição do óleo de girassol, e devido ao elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados e ao baixo teor de ácido graxo poli-insaturado, este óleo apresenta alta estabilidade a oxidação, sendo recomendado para processos envolvendo frituras. No girassol convencional, o teor de ácido linoleico pode ser reduzido no óleo à, aproximadamente 35% por processo de hidrogenação para que o óleo possa ser utilizado em frituras industriais, porém, isso introduz cerca de 25% de gordura *trans* no óleo. Por este mesmo motivo, o óleo de girassol com elevado teor de ácido linoleico não é adequado para a produção de lubrificantes (Gupta, 2014).

Tabela 4. Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol alto oleico.

Ácido Graxo		Concentração (%)	Níveis recomendados (%)*
C 16:0	Palmítico	3,41	2,6-5,0
C 16:1 (ω 7)	Palmitoleico	0,09	ND-0,1
C 18:0	Esteárico	3,20	2,9-6,2
C 18:1 (ω 9)	Oleico	85,84	75-90,7
C 18:2 (ω 6)	Linoleico	5,48	2,1-17
C 20:0	Araquídico	0,31	0,2-0,5
C 20:1 (ω 11)	Cis-11-eicosenóico	0,25	0,1-0,5
C 22:0	Behênico	1,01	0,5-1,6
C 24:0	Lignocérico	0,41	ND-0,5
Total de ácido graxo saturado		8,34	-
Total de ácido graxo monoinsaturado		86,18	-
Total de ácido graxo poli-insaturado		5,48	-

* Codex Alimentarius STAN 210 (2015); ND = não detectado.

Os resultados da composição química do óleo bruto de girassol alto oleico estão apresentados na Tabela 5. Os valores encontrados para os parâmetros avaliados estão em conformidade com o Codex Alimentarius referente a óleo vegetal bruto e virgem, exceto a densidade relativa e o índice de saponificação, porém estes últimos mostraram valores próximos aos níveis recomendados pelo Codex Alimentarius. A cor obtida foi um amarelo bem intenso, fator característico do óleo bruto de girassol. Apesar de ser um óleo bruto, os índices de acidez e peróxido também atenderam as especificações do Codex Alimentarius para óleo refinado (0,6 mg KOH/g e ≤ 10 meq/kg, respectivamente). Purdy (1986) encontrou valores próximos aos obtidos neste estudo para alguns parâmetros em óleo bruto de girassol alto oleico, sendo: 0,3 a 1,0 g/100g para ácidos graxos livres; 84,4 a 86,5 g/l/100 g para índice de iodo; 0,912 a 0,913 (25°C) para densidade relativa; 1,467 (25°C) para índice de refração; 7,8 a 9,1 g/kg para matéria insaponificável; 188,1 a 188,7 mg KOH/g para índice de saponificação; 0,08% a 0,11% para umidade e 0,784 a 0,827 mg/kg para tocoferóis (valores muito baixos). A partir dos resultados obtidos podemos inferir que o óleo bruto de girassol prensado a frio apresenta alta qualidade para a indústria e para o consumidor, podendo ser armazenado por longo período.

Tabela 5. Composição química do óleo bruto de girassol alto oleico (média e estimativa de desvio padrão).

Parâmetros	Resultados	Níveis recomendados*
Índice de acidez em ácido oleico (mg KOH/g)	0,5 ± 0,0	≤ 4,0
Ácidos graxos livres em ácido oleico (g/100g)	0,3 ± 0,0	-
Índice de peróxido (meq/kg)	0,3 ± 0,0	≤ 15
Índice de iodo (g I/100 g)	81 ± 1	78-90
Densidade relativa (20°C)	0,884 ± 0,000	0,909-0,915
Índice de refração (20°C)	1,469 ± 0,000	1,467-1,471
Estabilidade oxidativa (h/110°C)	22,5 ± 0,3	-
Matéria insaponificável (g/kg)	6,5 ± 0,4	≤15
Índice de saponificação (mg KOH/g)	195 ± 1	182-194
Umidade (%)	0,06 ± 0,00	-
Cor (cubeta de vidro de 5 ¼")	20 amarelo e 1 vermelho	-
α-tocoferol (mg/kg)	876 ± 35	400-1090
β-tocoferol (mg/kg)	27 ± 1	10-35
γ-tocoferol (mg/kg)	8,9 ± 0,2	3-30
Tocoferol total (mg/kg)	912 ± 36	450-1120

* Codex Alimentarius STAN 210 (2015) – óleo bruto e virgem; e ANVISA RDC nº 270 (2005).

3.5. Biodiesel

Os resultados dos parâmetros avaliados para a qualidade do biodiesel estão apresentados na Tabela 6. A completa reação de transesterificação dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos foi observada, além da mudança de coloração, através da análise cromatográfica que mostrou a ausência de moléculas de tri-, di- e monoacilglicerídeos e de glicerol, obtendo 99,2% de ésteres etílicos, como pode-se observar na Figura 3. O índice de acidez e a estabilidade oxidativa ficaram fora dos valores recomendados pela ANP (2014), provavelmente pelo teor de água obtido ter estado acima do recomendado pela ANP e da ausência de antioxidantes (tocoferóis), causando hidrólise dos ésteres. O teor de água excedido do limite da ANP pode ter originado da reação de transesterificação ou da condensação de água durante a destilação. A norma brasileira (ANP) não define um valor recomendado para o índice de iodo, porém a norma europeia EN 14214 estabelece um máximo de 120 g I/100g, e uma vez que o número de insaturações interfere na densidade, viscosidade e estabilidade oxidativa do biodiesel, o valor de índice de iodo obtido

está de acordo com o recomendado (Lôbo; Ferreira; Cruz, 2009). O teor de elementos inorgânicos no biodiesel está em conformidade com a ANP, apresentando valores abaixo do máximo recomendado. Apesar do girassol ser uma oleaginosa de grande potencial produtivo e qualidade nutricional, há um interesse pela produção de biodiesel a partir da variedade alto oleica devido ao pouco conteúdo de duplas insaturações conferindo ao biodiesel maior qualidade e menor oxidação do combustível, além dos importantes benefícios que o uso do etanol traz para a obtenção desse biocombustível.

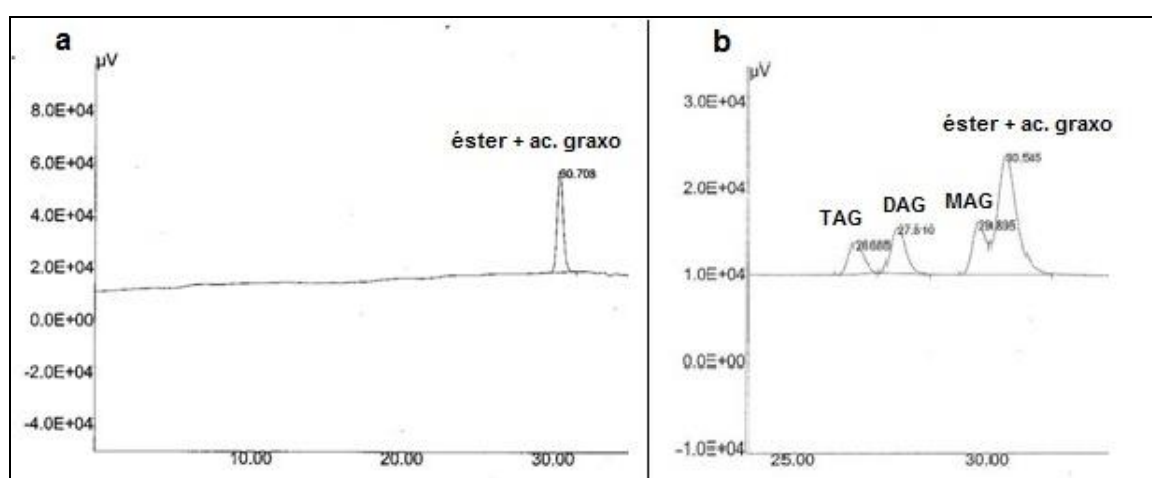


Figura 3. Cromatograma obtido por permeação em gel para a composição do biodiesel, onde: **(a)** corresponde aos ésteres etílicos e ácidos graxos da amostra e **(b)** corresponde aos padrões de monoacilglicerídeo (MAG), diacilglicerídeo (DAG), triacilglicerídeo (TAG) e éster metílico e ácido graxo oleico.

Tabela 6. Parâmetros de qualidade do biodiesel.

Parâmetros	Resultados	Níveis recomendados*
Teor de éster etílico (%)	99,2	≥ 96,5
Glicerol total (%)	ND	≤ 0,25
Monoglicerol (%)	ND	≤ 0,70
Diacilglicerol (%)	ND	≤ 0,20
Triacilglicerol (%)	ND	≤ 0,20
Teor de água (mg/kg)	900	≤ 200
Teor de ácidos graxos livres (%)	0,83	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,66	≤ 0,50
Estabilidade oxidativa (h) (110°C)	3,65	≥ 6
Viscosidade cinemática (mm ² /s ²) (40°C)	2,67	3,0 a 6,0
Índice de iodo (g I/100 g)	76,64	-
Elementos inorgânicos (mg/kg):		
Ca	2,75	Soma Ca+Mg:
Mg	0,36	≤ 5 mg/kg
Na	3,50	Soma Na+K:
K	0,35	≤ 5 mg/kg
P	≤0,15	≤ 10 mg/kg
S	5,20	≤ 10 mg/kg

* ANP Resolução nº 45 (2014).

ND = Não detectado.

4. Conclusão

A prensagem das amêndoas resultou em um rendimento de óleo de 40%. A remoção total das cascas proporcionou um aumento do teor de proteínas e de lipídios em 17% e 21% nas amêndoas, respectivamente, obtendo uma farinha altamente proteica com 51,6% (b.s.) de proteínas, 18,2% (b.s.) de fibras, 10,5% (b.s.) de umidade, 8,3% (b.s.) de cinzas e 0,6% (b.s.) de lipídios, com potencial uso como ingrediente de alimentos. Os grãos, amêndoas e cascas de girassol alto oleico foram ricos em Ca, S, P, Mg e K. Nos grãos, os elementos em maiores concentrações foram Fe, Cr e Ni, nas amêndoas foram S, P, Mg, Cu, Mn e Zn e nas cascas foram Ca, K, Al, Ba, Sr e Na. O óleo bruto de girassol alto oleico apresentou baixas concentrações de metais e ausência de metais pró-oxidantes como o Fe e Cu. Os valores encontrados de elementos inorgânicos no óleo bruto foram 0,36 mg/kg para Ca, 0,13 mg/kg para P, 0,35 mg/kg para Mg e 0,77 mg/kg para K. A baixa concentração de metais, de ácido graxo linoleico, índice de acidez, índice de

peróxido e umidade e a elevada estabilidade oxidativa, concentração de ácido graxo oleico e de tocoferóis indicaram alta qualidade do óleo e estabilidade a oxidação térmica, não havendo necessidade de aplicar etapas de refino, e, portanto, sendo recomendado para processos de frituras. O biodiesel etílico foi produzido com um teor de 99,2% de ésteres etílicos, indicando grande potencial para ser produzido via transesterificação direta *in situ*.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro (projeto: 402022/2014-9 e bolsa concedida: 133902/2015-3), e também a Natália C. Scalon, Natalia Vallim, Ercilia A. Henriques, Júlia de M. Rocha, Raquel F. Milani pela assistência técnica prestada.

Referências

- ADESINA, B. S.; BANKOLE, Y. O. Effects of particle size, applied pressure and pressing time on the yield of oil expressed from almond seed. **Nigerian Food Journal**, [s.l.], v. 31, n. 2, p. 98–105, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ANVISA. **RDC 270: Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brasília, 2005. 7 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Regulamento Técnico nº 45**. Brasília, p. 68-70, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em 24 de novembro de 2016.
- AGUIRRE, M. R.; VELASCO, J.; RUIZ-MÉNDEZ, M. V. Characterization of sunflower oils obtained separately by pressing and subsequent solvent extraction from a new line of seeds rich in phytosterols and conventional seeds. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, França, v. 21, n. 6, D605, p. 1-5. 2014.
- AKINOSO, R.; RAJI, A. O.; IGBEKA, J. C. Effects of compressive stress, feeding rate and speed of rotation on palm kernel oil yield. **Journal of Food Engineering**, Estados Unidos, v. 93, n. 4, p. 427–430, ago. 2009.
- ALBERIO, C. et al. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, França, v. 73, p. 25–33, fev. 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445 - 13: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity)**. ASTM International, West Conshohocken, p. 1-10, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5185 - 13: Standard test method for multielement determination of used and unused lubricating oils and base oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)**. ASTM International, West Conshohocken, p. 1-9, 2013.
- ANDRIANASOLO, F. N.; DEBAEKE, P.; CHAMPOLIVIER, L.; MAURY, P. Analysis and modelling of the factors controlling seed oil concentration in sunflower: A

- review. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, França, v. 23, n. 2, D206, p. 1-12, fev. 2016.
- CHAPUIS, A.; BLIN, J.; CARRÉ, P.; LECOMTE, D. Separation efficiency and energy consumption of oil expression using a screw-press: The case of *Jatropha curcas* L. seeds. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 52, p. 752–761, jan. 2014.
- CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J. dos; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 96, n. 1., p. 71–76, set. 2010.
- CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Stan 210: Standard for named vegetable oils** (adopted in 1999, revision: 2009, amendment: 2015). Itália. 13 p. 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/list-of-standards/en/>. Acessado em 24 de novembro de 2016.
- DAUGUET, S.; LABALETTE, F.; FINE, F.; CARRÉ, P.; MERRIEN, A.; PALLEAU, J.-P. Genetic impact on protein content and hullability of sunflower seeds, and on the quality of sunflower meal. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, França, v. 23, n. 2, D205, p. 1-11, fev. 2016.
- DEMIREL, B.; GÖL, N. P.; ONAY, T. T. Evaluation of heavy metal content in digestate from batch anaerobic co-digestion of sunflower hulls and poultry manure. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Japão, v. 15, n. 2., p. 242-246, abr. 2013.
- EZEH, O.; GORDON, M. H.; NIRANJAN, K. Enhancing the recovery of tiger nut (*Cyperus esculentus*) oil by mechanical pressing: moisture content, particle size, high pressure and enzymatic pre-treatment effects. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 194, p. 354–361, mar. 2016.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 19-23, fev. 2005.
- FIRESTONE, D. (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 6. ed. Illinois: AOCS Press, 2014.
- GOTOR, A. A.; RHAZI, L. Effects of refining process on sunflower oil minor components: A review. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, França, v. 23, n. 2, D207, p. 1-10, mar. 2016.

- GUARDIA, M. de la; GARRIGUES, S. (Eds). **Handbook of mineral elements in food**. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2015.
- GUPTA, M. K. Oils and oilseeds. Sunflower oil: History, applications and trends. **Lipid Technology**, [s.l.], v. 26, n. 11–12, p. 260-263, dez. 2014.
- JACOBSEN, L. A.; BACKER, L. F. Recovery of sunflower oil with a small screw expeller. **Energy in Agriculture**, [s.l.], v. 5, n. 3, p. 199-209, nov. 1986.
- JOHNSON, L. A. Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Eds.). **Food lipids: Chemistry, nutrition, and biotechnology**. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 205-243.
- LAMAS, D. L.; CRAPISTE, G. H.; CONSTENLA, D. T. Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. **LWT - Food Science and Technology**, Suíça, v. 58, n. 1, p. 71-76, set. 2014.
- LATIMER Jr., G. W. (Ed.). **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International**. 19. ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC Press, 2012.
- LAZARO, E.; BENJAMIN, Y.; ROBERT, M. The effects of dehulling on physicchemical properties of seed oil and cake quality of sunflower. **Tanzania Journal of Agricultural Sciences**, v. 13, n. 1, p. 41-47, 2014.
- LAZOUK, M-A. et al. Oilseeds sorption isotherms, mechanical properties and pressing: global view of water impact. **Journal of Food Engineering**, Estados Unidos, v. 153, p. 73–80, maio 2015.
- LIN, M. J. Y.; HUMBERT, E. S. Certain functional properties of sunflower meal products. **Journal of Food Science**, [s.l.], v. 39, n. 2, p. 368-370, mar. 1974.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- MOREDA-PIÑEIRO, J.; HERBELLO-HERMELO, P.; DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ, R.; BERMEJO-BARRERA, P.; Moreda-Piñeiro, A. Bioavailability assessment of essential and toxic metals in edible nuts and seeds. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 205, p. 146–154, ago. 2016.
- MOSES, D. R. Performance evaluation of continuous screw press for extraction soybean oil. **American Journal of Science and Technology**, Estados Unidos, v. 1, n. 5, p. 238-242, out. 2014.

- MOSLAVAC, T.; JOKIC, S.; SUBARIC, D.; ALADIC, K.; VUKOJA, J.; RCE, N. Pressing and supercritical CO₂ extraction of *Camelina sativa* oil. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 54, p. 122–129, mar. 2014.
- ÖZCAN, M. M. Determination of the mineral compositions of some selected oil-bearing seeds and kernels using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). **Grasas y Aceites**, Espanha, v. 57, n. 2, p. 211-218, 2006.
- PEHLIVAN, E.; ARSLAN, G.; GODE, F.; ALTUN, T.; ÖZCAN, M. M. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). **Grasas y Aceites**, Espanha, v. 59, n. 3, p. 239-244, 2008.
- PIGHINELLI, A. L. M.; PARK, K. J.; RAUEN, A. M.; OLIVEIRA, R. A. de. Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 1, p.63-67, fev. 2009.
- PRADHAN, R. C.; MISHRA, S.; NAIK, S. N.; BHATNAGAR, N.; VIJAY, V. K. Oil expression from *Jatropha* seeds using a screw press expeller. **Biosystems engineering**, [s.l.], v. 109, n. 2, p. 158-166, jun. 2011.
- PURDY, R. H. High oleic sunflower: Physical and chemical characteristics. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Estados Unidos, v. 63, n. 8, p. 1062-1066, ago. 1986.
- RAMANDAN, M. F. Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 43, p. 65-72, maio 2013.
- RODRIGUES, J. et al. Modeling and optimization of laboratory-scale conditioning of *Jatropha curcas* L. seeds for oil expression. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 83, p. 614–619, maio 2016.
- ROSA, P. M. et al. Chemical composition of brazilian sunflower varieties. **Helia**, [s.l.], v. 32, n. 50, p. 145-156, jul. 2009.
- SADOUDI, R.; AMMOUCHE, A.; ALI AHMED, D. Thermal oxidative alteration of sunflower oil. **International Journal of Food and Nutrition Sciences**, Índia, v. 1, n. 1, p. 002-007, fev. 2014.

- SÁNCHEZ, B. S.; BENITEZ, B.; QUERINI, C. A.; MENDOW, G. Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 131, p. 29–35, mar. 2015.
- SANTOSO, H.; IRYANTO, M. I. Effects of temperature, pressure, preheating time and pressing time on rubber seed oil extraction using hydraulic press. **Procedia Chemistry**, [s.l.], v. 9, p. 248-256, 2014.
- SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J.-L.; VOROBIEV, E. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, Estados Unidos, v. 6, n. 1, p. 1-16, jan. 2013.
- SHEHATA, M. M.; EL-KHAWAS, S. A. Effect of two biofertilizers on growth parameters, yield characters, nitrogenous components, nucleic acids content, minerals, oil content, protein profiles and DNA banding pattern of sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. Vedock) yield. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 6, n. 14, p. 1257-1268, dez. 2003.
- SMITH, S. A.; KING, R. E.; MIN, D. B. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 102, n. 4, p. 1208-1213, 2007.
- TRANCHINO, L.; COSTANTINO, R.; SODINI, G. Food grade oilseed protein processing: Sunflower and rapeseed. **Plant Foods for Human Nutrition**, Estados Unidos, v. 32, n. 3, p. 305-334, set. 1983.
- VAVPOT, V. J.; WILLIAMS, R. J.; WILLIAMS, M. A. Extrusion/Expeller® pressing as a means of processing green oils and meals. In: FARR, W. E.; PROCTOR, A. (Eds). **Green vegetable oil processing**. Illinois: AOCS Press, 2014. p. 1-17.
- WANG, Y.; MA, Q.; XU, H.; FENG, K.; TANG, Y. ICP-AES determination of mineral elements in five edible seeds after microwave assisted digestion. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 881-883, p. 827-830, jan. 2014.
- ZHELJAZKOV, V. D. et al. Oil productivity and composition of sunflower as a function of hybrid and planting date. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 537–543, mar. 2011.
- ZUFAROV, O.; SCHMIDT, S.; SEKRETÁR, S. Degumming of rapeseed and sunflower oils. **Acta Chimica Slovaca**, Bratislava, v. 1, n. 1, p. 321-328, 2008.

CONCLUSÕES

O delineamento composto central rotacional, aplicado para a otimização do descasque dos grãos de girassol alto oleico, demonstrou que a frequência do rotor do descascador é um fator dependente do teor de umidade dos grãos e para obtenção da máxima capacidade de descasque estes dois parâmetros devem ser avaliados concomitantemente.

A remoção total das cascas proporcionou um aumento significativo do teor de proteínas e lipídios nas amêndoas, bem como o aumento do teor proteico na farinha. Com a prensagem a frio das amêndoas foi possível obter um óleo bruto de alta qualidade e estabilidade termo-oxidativa podendo ser comercializado como extra virgem e destinado para frituras e, também, uma farinha sem desnaturações proteicas no seu processo de obtenção com reduzido teor de fibras. O rendimento de óleo por prensagem a frio foi inferior a 50% sendo que ainda são necessários estudos envolvendo os ajustes das prensas, incluindo o designer e a configuração destes equipamentos.

O biodiesel pode ser produzido como um processo alternativo da cadeia produtiva do girassol a partir do óleo residual da torta. A reação de transesterificação utilizando álcool etílico produziu um biodiesel com um teor de ésteres etílicos acima de 96% conforme preconizado pela legislação. O uso do etanol no processo apresenta as vantagens de menor toxicidade, produz ésteres etílicos mais estáveis, além da facilidade na sua reutilização.

Foi possível obter produtos de alto valor agregado com a realização do fracionamento da cadeia produtiva do girassol alto oleico utilizando o processo proposto. O óleo bruto obtido pode ser considerado e comercializado como extra virgem e a farinha pode ser utilizada como ingrediente alimentício. O biodiesel etílico mostrou potencial para ser inserido e comercializado na indústria automobilística, apesar da necessidade de melhorias. As cascas podem ser utilizadas para geração de energia ou aproveitamento de fibras tornando o processo mais econômico pois reduz o uso de outras fontes de energia, podendo ser considerado mais autossustentável.