

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO-SE ENZIMAS NO  
PRÉ-TRATAMENTO DAS SEMENTES.**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Jane Menegaldo Turatti, aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de fevereiro de 2000.

Campinas, 10 de fevereiro de 2000.

Profa. Dra. Gláucia Maria Pastore  
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de **Doutor em Ciências de Alimentos.**

**Jane Menegaldo Turatti – Engenheira de Alimentos**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Maria Pastore**

**Campinas, Janeiro de 2000**



do 0004338

UNIDADE	BE		
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP		
	T84e		
V.	Ex.		
TCMSO BC/	40666		
PROC.	278100		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	\$99,00		
DATA	23/03/00		
N.º CPD			

CM-00135091-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

T84e Turatti, Jane Menegaldo  
Extração de óleos vegetais utilizando-se enzimas no pré-  
Tratamento das sementes / Jane Menegaldo Turatti. –  
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Gláucia Maria Pastore  
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Sementes oleaginosas. 2. Extração. 3. Óleos 4. Enzimas.  
5. Girassol. I. Pastore, Gláucia Maria. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de  
Alimentos. III. Título.

**BANCA EXAMINADORA**



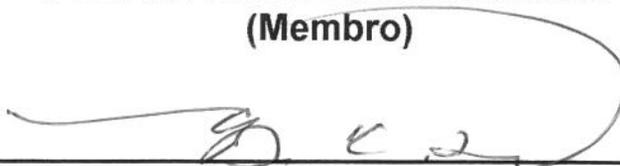
---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Maria Pastore  
(Orientadora)**



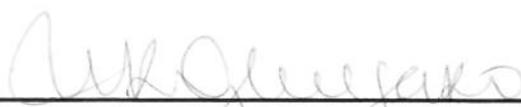
---

**Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano  
(Membro)**



---

**Prof. Dr. Young Kun Park  
(Membro)**

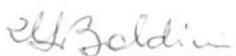


---

**Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Ungaro  
(Membro)**

---

**Dr<sup>a</sup>. Ivânia Athié  
(Membro)**



---

**Dr<sup>a</sup>. Vera Lucia Baldini  
(Membro)**

---

**Dr. Marco Túlio Coelho Silva  
(Membro)**

**Campinas, Janeiro de 2000**

*A Rosa Mística,*

*"Feliz o homem que achou o saber e  
o homem que adquire a inteligência:  
Mais vale ganhá-la do que a prata e  
adquiri-la do que possuir o ouro..."*  
*Provérbios 3, 13-14*

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora e querida amiga Gláucia Pastore, que, com sabedoria, experiência e amizade, conseguiu transformar seus preciosos minutos livres para mim, em verdadeiras aulas de objetividade, clareza e coragem, conseguindo impulsionar-me para a concretização desse trabalho, em meio a tantos obstáculos e momentos de desânimo que surgiram.

A todas as pessoas do Centro de Química de Alimentos do Itai, que colaboraram na execução das análises laboratoriais dessa tese, bem como nos testes de planta piloto, principalmente, José Álvaro, Elisabete Spina, Ana Maria Miguel, Marta Gomes, Sr. Basílio Marion e Aparecido D. Borges. Meu agradecimento especial também ao técnico Gilson Nogueira, cuja pacienciosa e profissional orientação na parte de informática foi imprescindível para a elaboração escrita desse trabalho.

Ao Instituto Agrônomo de Campinas e Cati, que forneceram as matérias primas necessárias a esse trabalho.

A todos os professores da FEA-UNICAMP, responsáveis pelas disciplinas que cursei neste programa de pós-graduação, pela dedicação, e eficiência na transmissão de seus conhecimentos, muitos dos quais formando a base teórica do trabalho de tese ora apresentado.

A todos os professores da banca de defesa de tese, que tiveram a paciência e a dedicação de lerem esse trabalho e que tanto o enriqueceram com seus valiosos comentários.

Aos funcionários da Biblioteca e do setor de pós-graduação da FEA pela constante atenção e eficiência dispensadas e à bibliotecária do ITAL, Odete Dalben, pela revisão das referências bibliográficas.

A todos que contribuíram e me incentivaram na realização desse trabalho.

A Deus por ter me dado todas as condições favoráveis para chegar até esse ponto, guiando-me no caminho da verdade e sabedoria.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE QUADROS.....</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>6</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
3.1 Funções dos Óleos e Gorduras na Alimentação e Fisiologia Humana.....	7
3.2 Ácidos graxos e sua correlação com a saúde humana.....	8
3.3 Ácidos graxos essenciais e suas funções.....	10
3.4 Ácidos graxos saturados e insaturados.....	15
3.5 O Colesterol.....	18
3.6 Importância das Vitaminas Lipossolúveis em Óleos Vegetais.....	21
3.7 Estabilidade das vitaminas no processamento de alimentos.....	24
3.8 A Importância da Cultura do Girassol.....	25
3.8.1 O girassol no Brasil.....	26
3.8.2 O girassol em São Paulo.....	31
3.8.3 Composição do girassol e de seus produtos.....	34
3.9 A importância da castanha-do-pará.....	41
3.9.1 Considerações gerais.....	41
3.9.2 Valor Nutritivo do grão e do óleo de castanha-do-pará.....	42
3.10 Extração de óleos em pequena escala.....	44

3.11	Uso de Enzimas na Indústria de Alimentos.....	47
3.11.1	Uso de enzimas para a extração de óleos vegetais.....	48
3.11.2	A importância do pré-tratamento dos grãos.....	49
3.12	Parede celular e ação de enzimas específicas.....	50
3.13	Propriedades Funcionais das Proteínas.....	53
3.14	Características de oxidação de óleos vegetais.....	56
<b>4.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>60</b>
4.1	Materiais.....	60
4.1.1	Características da enzima Celluclast 1,5L.....	60
4.1.2	Características da enzima Pectinex Ultra SP – L.....	61
4.2	Métodos.....	61
4.2.1	Composição centesimal.....	61
4.2.2	Tratamento dos grãos e extração aquosa do óleo.....	62
4.2.3	Testes de extração para controle.....	62
4.2.4	Avaliação das Tortas.....	64
4.2.5	Avaliação dos Óleos.....	65
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>66</b>
5.1	Caracterização das matérias-primas.....	66
5.3	Avaliação das tortas obtidas.....	69
5.4	Avaliação dos óleos obtidos.....	71
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Produção de girassol no Brasil.....	28
Quadro 2 – Origem dos sub-produtos de girassol importados pelo Brasil em 1998.	29
Quadro 3 – Composição dos grãos secos de girassol .....	34
Quadro 4 – Composição média do farelo em alguns grãos vegetais .....	36
Quadro 5 – Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais .....	36
Quadro 6 - Composição centesimal da castanha-do-pará (ELIAS & BRESSANI, 1961) .....	43
Quadro 7 – Dados obtidos nos laboratórios do ITAL para as características do óleo de castanha-do-pará obtido pela extração por prensagem contínua. ....	44
Quadro 8 – Composição média das paredes celulares de vegetais e cereais.....	52
Quadro 9 – Composição centesimal das matérias-primas utilizadas no teste de extração de óleo.....	66
Quadro 10 – Rendimentos de extração de óleo utilizando-se método aquoso enzimático com concentração de enzima de 1%, tempo de atuação de 1h da enzima, e convencional por prensagem contínua, precedida do mesmo pré- tratamento enzimático e sem esse pré-tratamento enzimático. ....	67
Quadro 11 – Composição centesimal expressa em base seca das tortas de girassol e castanha-do-pará obtidas nos testes de extração de óleo com enzimas seguido de centrifugação e por extração em prensa contínua, com prévio tratamento enzimático, comparados com a prensagem simples. Em todos os casos a concentração de enzimas utilizada foi de 1%. ....	69
Quadro 12 – Propriedades funcionais das tortas obtidas por prensagem simples e por prensagem precedida por tratamento enzimático com as enzimas celuclast: pectinex (1:1) e tempo de 1 hora. ....	70
Quadro 13 – Característica de identidade e qualidade dos óleos de girassol e castanha-do-pará obtidos pelos 2 métodos de extração. ....	71
Quadro 14 – Teores de tocoferóis, vitamina E e Valores de Estabilidade Rancimat nas diferentes amostras de óleos brutos de girassol e castanha-do-pará .....	74
Quadro 15 - Comparação das amostras de óleo de girassol e castanha-do-pará duas a duas obtidas pelo mesmo tratamento .....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química de ácidos graxos saturados e insaturados.....	9
Figura 2- Importação de subprodutos de girassol, pelo Brasil em 1997 .....	29
Figura 3 - Quantidade de óleo de girassol comercializado no Brasil, 1993-1997 .....	31
Figura 4-Campo de Produção de Sementes de Girassol Catissol-01, em Manduri, pela CATI.....	33
Figura 5 - Componentes do grão de girassol e sua composição química .....	37
Figura 6 - Fluxograma do processamento de girassol para extração de óleo a nível industrial.....	38
Figura 7-Esquema da parede celular de vegetais de acordo com BAGGER,1995 .....	51
Figura 8. Degradação enzimática da Pectina, de acordo com CONN & STUMPF (1975).....	53
Figura 9.Curva característica de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.....	58
Figura 10. Variação dos teores de alfa tocoferol nas amostras de óleo extraídas. ....	78
Figura 11.Variação dos teores de beta tocoferol nas amostras de óleo extraídas. ....	78
Figura 12.Variação dos teores de gama tocoferol nas amostras de óleo extraídas. ....	78
Figura 13. Variação dos teores de tocoferol total nas diferentes amostras de óleo extraídas.....	79
Figura 14. Variação dos teores de Vitamina E nas amostras de óleo extraídas. ....	79
Figura 15. Vitamina E total em função dos períodos de indução (h) nas diferentes amostras de óleo extraídas para girassol.....	80
Figura 16. Vitamina E total em função dos períodos de indução (h) nas diferentes amostras de óleo extraídas para castanha-do-pará. ....	81

## RESUMO

Grãos de girassol e castanha-do-pará foram caracterizados quimicamente quanto à sua composição centesimal, e a seguir foram submetidos a testes de extração de óleo, utilizando-se enzimas no pré-tratamento das sementes, visando facilitar a saída do óleo das células sem os efeitos drásticos de um forte aquecimento.

Enzimas celulolíticas e pectinolíticas comerciais foram utilizadas nesses ensaios utilizando-se também uma mini-prensa nacional, tipo contínua, da firma Ecirtec, com capacidade de prensagem de 40kg de material por hora. As enzimas foram testadas tanto individualmente quanto numa mistura de proporções iguais das mesmas visando-se as possíveis vantagens desse efeito combinado.

Foram comparados os rendimentos de extração de óleo com e sem o uso de enzimas no pré-tratamento das sementes, bem como foram caracterizados os óleos obtidos através do teor de tocoferóis, índices de identidade e de qualidade. Foi também medido o período de indução desses óleos, através do teste de estabilidade oxidativa Rancimat, os quais foram correlacionados com o teor de tocoferóis presente, visto que os mesmos são considerados antioxidantes naturais. No caso das tortas foram realizadas análises químicas de caracterização e determinadas algumas propriedades funcionais.

Os resultados mostram a viabilidade do uso de enzimas no pré-tratamento das sementes, visto que, além de se obter um maior rendimento

no processo de extração de óleos, obteve-se óleos e tortas com melhores características de qualidade.

As enzimas apresentaram uma melhor performance quando aplicadas de forma misturada na proporção 1:1 (enzima celulolítica: pectinolítica).

O óleo de castanha, em quase todos os testes, mostrou-se mais instável e mais suscetível à oxidação que o óleo de girassol, o que foi constatado também pelos seus mais baixos teores de tocoferóis presentes.

O óleo de girassol mostrou-se bastante viável para a extração em pequena escala, com propriedades físicas e químicas adequadas para consumo direto como óleo bruto, sendo mais indicado para saladas e outros usos que não envolvam aquecimento.

## SUMMARY

Sunflower seed and brazil nut seed were chemically characterized by the centesimal composition of the seed, and them were submitted to several oil extractions tests, using enzymes in the pretreatment phase, in order to stablish quality parameters of these oils extracted without previous pre heating conditions.

Comercial celulolitic and pectinolitic enzymes were utilized for the pretreatment of the above seeds, and their oils were extracted in a mini press, from brazilian manufacturer, Ecirtec, with nominal throughput of 40 kg /h.

The effects of enzymes were tested individually and combined prior to the oil extraction.

The oil yields were compared, with and without the enzyme pretreatment and the oils and cakes were chemically analysed. The oils were submitted to many identification quality analysis and, also tocoferol contents and fatty acid composition. The stability index was evaluated by the determination of the induction period using the Rancimat equipment. This results were correlated with the tocopherol content, since they are considered to be natural antioxidants. The cakes were submitted to chemical analysis and also the functional properties were determined.

The results show the viability of the enzyme pretreatment of the seeds prior to the mechanical extraction, because the oil yields were higher and the

quality of the oil and the cake was better than those obtained by normal mechanical extraction without any enzyme pretreatment applied.

The best results were achieved when the enzyme pretreatments were applied on the 1:1 proportion (pectinase: cellulase)

The brazil nut oil , in the majority of the tests, was more unstable and susceptible to oxidation, than sunflower oil. This fact was compatible with the lower tocoferol contents detected in all of the samples of the brazil nut oil.

The sunflower oil was the most suitable for cold extraction , with a light colour , pleasant flavour and taste, being indicated as salad oil.

## 1. INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal terrestre ou animal marinho que consistem predominantemente de ésteres de glicerol com ácidos graxos chamados triglicerídeos. Mudanças reversíveis causadas por alterações de temperatura levam ao conceito de que gorduras são sólidas e óleos são líquidos, embora nos dias atuais a diferença entre óleos e gorduras seja considerada apenas acadêmica (FORMO et al, 1979). No Brasil, a definição legal de óleos e gorduras é a 22/77 do CNNPA. A diferença entre óleos e gorduras é o ponto de fusão de 20°C.

Estruturalmente, um triglicerídeo é um produto de reação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos resultando em três moléculas de água e uma molécula de triglicerídeo. Quando os três ácidos graxos são idênticos, o produto é um triglicerídeo simples, e, quando são diferentes, tem-se um triglicerídeo mixto.

Mono e diglicerídeos contêm respectivamente um e dois ácidos graxos combinados e tem dois e um grupo hidroxilas livres. Eles não ocorrem naturalmente em proporções apreciáveis, exceto em óleos e gorduras que tenham sido submetidos à hidrólise parcial.

Mono e diglicerídeos preparados por esterificação direta do glicerol são misturas de mono e diglicerídeos e representam uma importante classe de emulsificantes de alimentos, sendo utilizados em várias preparações alimentícias (HOFFMANN, 1989).

Os óleos e gorduras têm uma diversificação de usos muito grande nos diversos setores industriais, a saber: matérias-primas básicas para elaboração de produtos óleoquímicos domésticos como detergentes líquidos, sabões, sabonetes, shampoos, amaciantes e polidores; preparações farmacêuticas, medicamentos e cosméticos; em aplicações técnicas como ceras e lubrificantes industriais, polímeros, vulcanização da borracha, resinas, plásticos; como especialidades químicas numa larga gama de produtos e processos industriais; na alimentação na forma de óleos e gorduras de cozinha, azeites de mesa, margarinas, cremes vegetais, manteiga, maionese, gorduras para frituras industriais, conservas (peixes), participam como ingredientes na formulação de centenas de produtos alimentícios industrializados(FORMO et al,1979) .

O objetivo mais comum de todos os processos de extração é obter produtos com um máximo rendimento de extração, tendo-se um óleo da mais alta qualidade e uma torta com o maior potencial nutricional possível (ANJOU,1972; BEACH,1983).

Os processos industriais normais utilizados na produção de óleo, consistem de prensagem do tipo contínua ou hidráulica e/ou extração por solventes. No caso da prensagem hidráulica,considerado um processo descontínuo, utiliza-se um equipamento cilíndrico, formado por anéis ou barras, onde o material é comprimido por um pistão, e o óleo sai pelos orifícios desses anéis ou barras. No caso da prensagem contínua, o material é comprimido continuamente por uma rosca de eixo cônico e o óleo sai pelos espaços entre os anéis ou barras.

No caso da extração por solvente, processo largamente aplicado industrialmente, o material moído é desintegrado e misturado com solvente, geralmente o hexano. A mistura de óleo e solvente é separada do resíduo e o solvente é evaporado e recuperado. Nesse caso, quase não há resíduo de óleo deixado no farelo, enquanto que os processos de prensagem deixam um teor maior de óleo no resíduo protéico dos grãos, também chamado de torta. (ERICKSON,1995)

Esses processos, enquanto justificáveis em seus resultados, têm, por outro lado, certos inconvenientes: equipamentos muito caros para instalar e manter; um alto nível de perigo devido às grandes quantidades de solvente empregados e indesejáveis efeitos colaterais na qualidade dos produtos acabados, principalmente devido às altas temperaturas alcançadas em algumas etapas.

Os processos mais comumente utilizados no processamento de oleaginosas envolvem a pré-prensagem dos grãos cozidos e laminados, seguida por extração por solvente. O requerimento de energia para esse processo geralmente é alto (WARD, 1984), e a qualidade do óleo obtido por extração por solvente é mais baixa que aquela do óleo obtido por prensagem (DIOSADY et al, 1983 ; USUKI et al, 1984). A qualidade das tortas é normalmente reduzida pelas altas temperaturas aplicadas na fase de dessolventização, com exceção do farelo de soja, que necessita de tratamento térmico nessa fase para inativação de fatores anti-nutricionais.

A indústria de alimentos no mundo e em especial nos países em desenvolvimento tem um considerável potencial poluidor. As medidas iniciais visando reduzir os impactos ambientais se limitavam ao tratamento

dos rejeitos antes de despejá-los no ambiente, mas, recentemente, um conceito mais moderno, inserido no contexto de qualidade total dos processos de produção, vem assimilando a idéia de minimização de rejeitos como meta prioritária. Os novos processos em desenvolvimento e unidades industriais modernas devem considerar portanto todas as possibilidades de minimização da geração dos resíduos.

O uso de processos biotecnológicos é adequado a países como o Brasil que não fazem parte do grupo dos industrializados, porém apresentam uma grande extensão territorial e uma grande variedade e disponibilidade de biomassa.

A idéia de um processamento onde as paredes celulares fossem atacadas enzimaticamente nas sementes oleaginosas seria conveniente para eliminar parte desses problemas, e o óleo poderia então ser separado mecânicamente (ex: centrifugação) ou por prensagem do material tratado enzimaticamente. O tratamento enzimático em meio aquoso tem se mostrado eficiente na degradação das paredes dos tecidos vegetais ajudando na quebra da emulsão, pois facilita a formação de grandes gotas de óleo, propiciando simultaneamente um maior rendimento na recuperação do óleo e um aumento na estabilidade do produto final.

A extração enzimática aquosa do óleo de abacate, desenvolvida no CTAA-EMBRAPA (FREITAS *et al*, 1992) mostrou a viabilidade técnica e econômica do emprego da tecnologia enzimática nos processos de extração de óleos vegetais.

Em 1994 o mercado de aplicações de enzimas industriais foi estimado em US\$ 1500 milhões e cerca de 60% deste mercado estava direcionado para aplicações na indústria de alimentos (BON, 1995).

O uso de enzimas como auxiliar na extração de óleo de oliva é empregado atualmente em grande escala, pois propicia um aumento no rendimento do processo de prensagem, melhora a recuperação do óleo nas etapas de separação, reduzindo as perdas de óleo no efluente.

As vantagens associadas ao uso de enzimas são: reação específica, condições suaves de operação, redução de rejeitos tóxicos e alta efetividade.

## 2. OBJETIVO

2.1. Testar pré-tratamentos em sementes oleaginosas como girassol e castanha-do-pará, antes da extração do óleo, através do uso de enzimas pectinolíticas e celulolíticas comerciais.

2.2. Avaliar os rendimentos de extração de óleo de girassol e de castanha-do-pará submetidos ao pré-tratamento enzimático, comparando-os com os rendimentos obtidos pelo processo tradicional de prensagem contínua, em pequena escala.

2.3. Avaliar a qualidade dos óleos brutos obtidos de girassol e de castanha-do-pará, através da determinação das características de identidade e de qualidade, bem como teores de tocoferóis e períodos de indução dos óleos, utilizando-se o aparelho Rancimat e avaliação das propriedades químicas e funcionais das tortas, tais como: solubilidade, absorção de água, espumabilidade, etc.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Funções dos Óleos e Gorduras na Alimentação e Fisiologia Humana

De acordo com MORETTO & FETT (1998), e DEVINE & WILLIAMS (1961), as principais funções dos óleos e gorduras na alimentação humana são:

Fornecer a matéria-prima (ácidos graxos) para a produção de energia, através da  $\beta$ -oxidação a nível celular, necessária à realização de todos os processos de biossíntese pelo organismo humano, pois um grama de gordura fornece de 9,1 a 9,3 Kcal, sendo que carboidratos e proteínas fornecem cerca de 4Kcal/g. Fornecer ao organismo compostos orgânicos como os ácidos graxos essenciais (linoléico e araquidônico), vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), hormônios (esteróis), dentre outros.

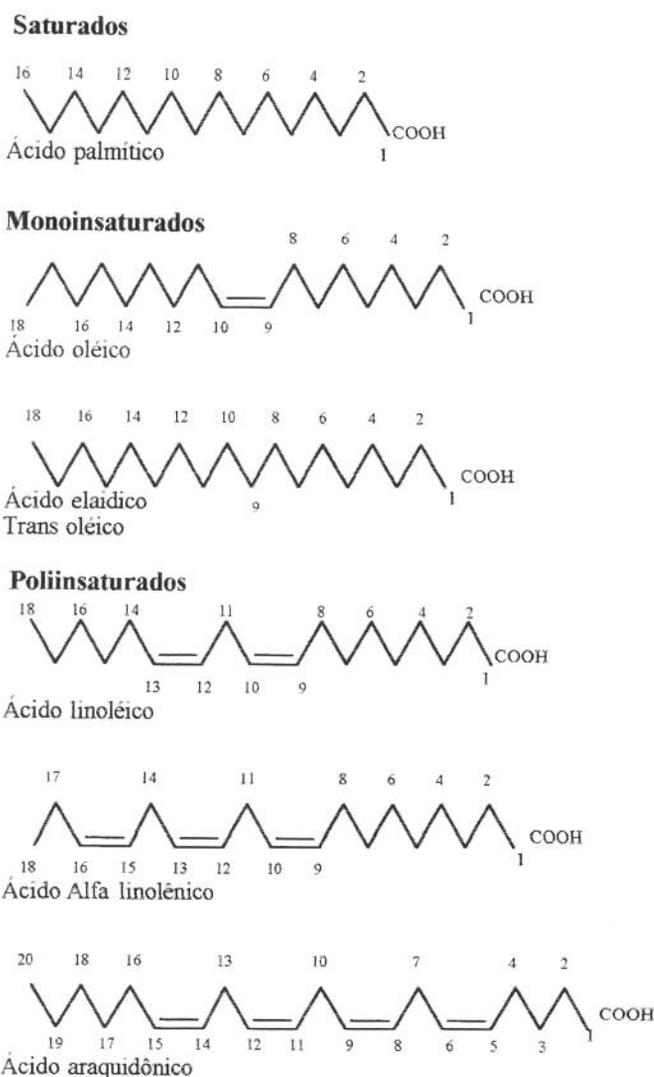
De acordo com GURR (1995), MORETTO & FETT (1998), FORMO *et al* (1979) e HOFFMAN (1979), os lipídeos desempenham importantes funções na fisiologia humana, dentre as quais destacam-se: participam da constituição de membranas celulares e organelas subcelulares; participam da constituição de diversos tecidos, principalmente, o adiposo e o nervoso; agem como isolante térmico mantendo a temperatura corporal; promovem a proteção dos órgãos e da pele contra radiações cósmicas (tecido adiposo); promovem o amortecimento de choques físicos contra os órgãos (tecido adiposo) e são precursores na síntese de compostos como hormônios e lipoproteínas.

### **3.2 Ácidos graxos e sua correlação com a saúde humana**

Ácidos graxos são compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, dando propriedades ácidas. Ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbono entre 2 e 30 são conhecidos, mas os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono (C12-C22).

Quando cada átomo de carbono da cadeia, com exceção dos dois terminais, é ligado a dois átomos de hidrogênio, os ácidos são ditos saturados, uma vez que toda a capacidade de ligação dos átomos de carbono se encontra saturada com hidrogênio.

Quando cada um dos dois carbonos adjacentes está ligado a somente um átomo de hidrogênio, ocorre uma dupla ligação etilênica entre o par de carbonos e o ácido é dito insaturado. Se a cadeia contém apenas uma dupla ligação, será um ácido graxo monoinsaturado (MUFA), e se a cadeia contiver mais de uma dupla ligação, será um ácido graxo poliinsaturado (PUFA) (BRITISH NUTRITION FOUNDATION, 1992) conforme mostra a Figura 1.



**Figura 1. Estrutura química de ácidos graxos saturados e insaturados**

De acordo com MANDARINO (1995) e MORETTO & FETT (1998), as fontes de ácidos graxos na dieta humana são: gorduras com altos teores de ácidos graxos saturados como manteiga, gorduras láuricas (coco, babaçu, palmiste e copra), banha de porco e sebo bovino; óleos com altos teores de ácidos graxos saturados como polpa de palma (dendê), algodão; óleos com altos teores de ácidos graxos monoinsaturados, principalmente oléico como oliva, canola, amendoim, arroz; óleos com altos teores de ácidos graxos

poliinsaturados, principalmente linoléico como girassol, milho, soja, açafrão, etc.

O valor alimentício, isto é, energético de todos os ácidos graxos é praticamente igual. Existem, entretanto, diferenças entre eles quanto ao efeito fisiológico. Alguns dos ácidos graxos insaturados, os chamados ácidos graxos essenciais, produzem efeito especial no organismo vivo.

### **3.3 Ácidos graxos essenciais e suas funções**

Chamamos de ácidos graxos essenciais aqueles que, contrariamente a todos os outros, não podem ser produzidos pelo homem em seu organismo através do metabolismo próprio. Em vista destes ácidos graxos não produzidos pelo organismo, serem essenciais à vida, os mesmos devem ser administrados pelos alimentos.

O ácido graxo essencial mais conhecido e portanto o mais importante é o ácido linoléico, largamente presente no óleo de girassol, pertencente ao grupo dos ácidos graxos ômega 6, assim chamados por apresentarem a primeira dupla ligação da cadeia, no sexto átomo de carbono, contando-se a partir do lado oposto ao do carbono carboxílico, que é transformado pelo organismo humano no ácido araquidônico. Desta transformação do ácido linoléico, resultam, além do ácido araquidônico, pequenas quantidades de outros ácidos graxos poliinsaturados semelhantes ao primeiro. (GURR, 1995).

As funções fisiológicas dos ácidos graxos essenciais envolvem sua combinação com os fosfolípidos para serem parte integrante da estrutura celular, e acima de tudo, da estrutura das partículas subcelulares, como das mitocôndrias e dos microsomas pois, através das mitocôndrias, ocorre a

respiração celular que traz às células vivas a energia necessária.

Uma vez que os ácidos graxos da dieta são absorvidos no intestino e rearranjados em triacilgliceróis, eles se defrontam com o problema biológico de que, como lipídeos, e não são sendo miscíveis em água, para poderem ser transportados num meio predominantemente aquoso como é o sangue. Esse problema é superado pela estabilização das partículas de lipídeos, por camadas de fosfolipídeos e proteínas. Essas partículas resultantes são as lipoproteínas (BRITISH NUTRITION FOUNDATION, 1992) .

O transporte dos triglicerídeos, dos fosfolipídios e do colesterol é feito pelas lipoproteínas, sendo as mesmas representadas da seguinte forma:

VLDL (densidade muito baixa)

LDL (densidade baixa)

HDL (densidade alta)

As lipoproteínas do tipo VLDL - transportam o colesterol do fígado para os tecidos. A função delas é predominantemente transportar triacilgliceróis de origem endógena sintetizados principalmente no fígado. As VLDL consistem principalmente de triacilgliceróis, ésteres de glicerol e tendo, na superfície, colesterol, fosfolipídeos e proteínas.

O papel das LDL é transportar colesterol aos tecidos, onde ele pode ser requerido para a estrutura da membrana ou conversão em vários metabólitos, como os hormônios esteróides. As LDL são as principais transportadoras do colesterol do plasma no homem, embora não o seja em todos os mamíferos, de acordo com BRITISH NUTRITION FOUNDATION, 1992.

As do tipo HDL transportam o colesterol dos tecidos para o fígado, processo normalmente chamado de transporte reverso do colesterol, têm uma função protetora contra a aterogênese e seus efeitos patogênicos para a vida (MANDARINO, 1995).

Na falta dos ácidos graxos essenciais, modifica-se a estrutura das mitocôndrias, o que dificulta o recebimento de energia pelas células. A participação dos ácidos graxos essenciais na construção da estrutura celular e particularmente na composição das mitocôndrias é condicionada à formação especial de suas moléculas, principalmente no que diz respeito ao número e localização de suas ligações. Por esta razão, todos os ácidos graxos essenciais possuem uma configuração especial e caracterizante nos seus átomos de carbono. (MORETTO & FETT, 1998)

Um fator dietético que tem sido correlacionado com o aumento do HDL são os ácidos graxos ômega 3, derivados do ácido linolênico, encontrados em alguns óleos vegetais e óleos de peixe (BANG et al , 1971; ALMENDINGEN et al, 1995).

Os ácidos graxos ômega 3 apresentam sua primeira dupla ligação entre o terceiro e o quarto átomo de carbono, enquanto os ácidos graxos omega 6 tem sua primeira dupla ligação entre o sexto e o sétimo átomo de carbono, contando-se a partir do carbono do lado oposto do carbono carboxílico.

Os requisitos para a eficiência do ácido graxo tipo ômega 6 como ácido graxo essencial são:

A primeira dupla ligação deve estar no sexto átomo de carbono,

quando a contagem inicia-se pelo lado oposto ao radical carboxílico; devem possuir pelo menos duas duplas ligações, que, entre si, devem ter a posição de divinil metano ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ) e sua configuração deve ser de cis.

Dois dos mais importantes ácidos graxos ômega 3 de cadeia longa, naturalmente presentes em produtos de origem marinha são o EPA e o DHA, que têm 20 e 22 átomos de carbono respectivamente. Suficientes resultados de pesquisas têm evidenciado seus efeitos benéficos e alguns países, inclusive, têm já estabelecido um R.D.A. (Recommended Daily Allowances) para esses ácidos graxos específicos, tipo PUFAs, de aproximadamente 1-2 g/dia (GARCIA, 1998). Por outro lado, os ômega 3 possuem também efeitos hipotensores atribuídos às prostaglandinas sintetizadas a partir desses ácidos.

Além desses, os ômega 6, derivados do ácido linoléico, exercem importante papel fisiológico: participam das estruturas de membranas celulares, influenciando a viscosidade sanguínea, permeabilidade dos vasos, ação anti-agregadora, pressão arterial, reação anti-inflamatória e funções plaquetárias (NORUM, 1992).

Tanto os ácidos graxos tipo ômega 3 quanto os ômega 6 apresentam efeitos hipocolesterolêmicos e reduzem os níveis de LDL. A ação dos mesmos se dá por modificação na composição das membranas celulares e das lipoproteínas, além de induzir o aumento da excreção biliar e fecal do colesterol, reduzindo a síntese do VLDL no fígado. (BRITISH NUTRITION FOUNDATION, 1992). Além desses efeitos são os precursores de um conjunto de substâncias com atividade fisiológicas e farmacológicas

denominadas eicosanóides, que abrangem as tromboxanas, prostaglandinas, prostaciclina e leucotrienos.

As tromboxanas são sintetizadas em plaquetas com atividade de vaso-constricção e agregação plaquetária, aumentam a coagulação e a pressão sanguínea. São precursoras dos trombos.

Dentre as prostaglandinas, as mais importantes nas doenças cardiovasculares são as prostaciclina, produzidas nas paredes dos vasos sanguíneos. Possuem um efeito de anti-agregação plaquetária e reduzem a pressão sanguínea.

Os leucotrienos tem atividade na constricção da musculatura bronquial (KNAPP, 1989; NORUM, 1992; POLLONIO, 1997). Equilíbrio entre a produção de prostaglandinas e tromboxanas inibe o aparecimento de doenças cardiovasculares (ANGELIS & CTENAS, 1994).

Em adultos, os ácidos graxos ômega 3 tem sido considerados bastante úteis na redução do risco de várias doenças, incluindo-se hipertensão, doenças cardiovasculares e arteriosclerose. O consumo de peixe uma vez por semana, reduz o risco de morte súbita e uma associação inversa já foi encontrada entre o consumo de peixe e morte por problemas cardíacos. O consumo de óleo de peixe também ajuda a proteger contra vários tipos de câncer. A maioria da população ocidental não consome níveis adequados de ácidos graxos ômega 3 de cadeia longa, através de fontes naturais. Nos E.U.A. por exemplo, a média de proporção entre ômega 6 e ômega 3 é de 20-30:1 enquanto que a proporção adequada é de 6:1 (GARCIA,1998).

A baixa incidência de doenças do coração e a redução de agregação

plaquetária e da coagulação, observadas em esquimós da Groelândia, foram atribuídas a elevada ingestão de óleo de peixe, rico em ácido eicosapentaenóico (EPA) de acordo com KNAPP, 1989. No organismo esse ácido produz prostaciclina, que também inibe agregação plaquetária e aumenta o HDL (SPILLER et al, 1992).

Além do EPA, destacam-se o ácido araquidônico e o docosahexaenóico (DHA), como precursores dos eicosanóides.

### **3.4 Ácidos graxos saturados e insaturados**

Como o óleo de girassol é bastante rico em ácidos graxos insaturados, alguns aspectos desse assunto são tratados nesse item.

As dietas ricas em gorduras contendo altos teores de ácidos graxos saturados contribuem para o aumento das doenças do coração e vias circulatórias, através da elevação do nível de colesterol no sangue. A ingestão de gorduras contendo ácidos saturados faz com que eles permaneçam em níveis elevados no plasma por mais tempo, quando comparados com a ingestão dos poliinsaturados. Por outro lado, o consumo dos mono e poliinsaturados causa diminuição nos níveis de triglicerídeos circulantes (NORUM, 1992).

A elevação dos níveis de LDL, por efeito genético ou dietético, resulta na incidência de doenças cardiovasculares e suas sequelas, ao lado do aumento dos níveis séricos de colesterol.

Desse modo a prevenção de doenças como a arteriosclerose, está diretamente relacionada com um aumento nos níveis de HDL e diminuição

dos níveis de LDL e VLDL no plasma.

A arteroesclerose ,ou seja, a deposição de placas de colesterol nas paredes internas de artérias e veias tem como consequências: acidentes cardiovasculares (enfarto), doenças coronarianas e trombooses.

As dietas ricas em óleos vegetais (girassol) com altos teores de ácidos graxos insaturados, principalmente, linoléico, reduzem os níveis de colesterol sérico (sangue) através do aumento na concentração de HDL e redução de VLDL e LDL. Como consequência, há redução da aterogênese (formação e deposição das placas de colesterol no interior dos vasos sanguíneos) e de seus efeitos maléficos sobre o sistema cardiovascular.

Os ácidos graxos poliinsaturados (linoléico e araquidônico) "essenciais", ou seja, não sintetizados pelo organismo humano devem ser fornecidos pela dieta. Os óleos vegetais, principalmente o óleo de girassol são fonte de ácido linoléico (altos teores percentuais). Seguido do girassol tem-se os óleos de canola, milho e soja.

O ácido araquidônico - "verdadeiramente essencial" ao organismo humano é sintetizado a partir do ácido linoléico. O ácido araquidônico agregado aos fosfatídios (lecitinas, cefalinas, etc.) é componente integrante da estrutura celular e de partículas subcelulares como mitocôndrias e microsomas, sendo que nas mitocôndrias ocorre a respiração celular para produção e transporte da energia vital sob a forma de ATP. O ácido araquidônico também participa na formação da bainha de mielina das terminações nervosas e, de sua recomposição nos casos de esclerose múltipla.

A necessidade diária mínima de ácido linoléico, proveniente da dieta, para o homem normal, é de 2,5 - 2,8g, sendo que a deficiência de ácidos graxos essenciais causa: condições anormais da pele (dermatite, ressecamento, escamações), redução na regeneração de tecidos, aumento da susceptibilidade à infecções, redução na síntese de ácidos poliênicos e, conseqüentemente, das prostaglandinas, aumento nos níveis de colesterol sanguíneo, dentre outros efeitos adversos.

### 3.5 O Colesterol

O colesterol é um lipídeo não saponificável, encontrado nas células vivas, produzido em quantidades necessárias pelo corpo e é nele estocado, estando especialmente concentrado no fígado, rins e cérebro. Ele é necessário para a estrutura das paredes celulares, deve estar disponível no corpo para a síntese de vitamina D, é essencial para a produção de sucos digestivos e também é básico como precursor de vários hormônios. As funções fisiológicas do colesterol são: precursor da síntese de ácidos biliares (cólico, taurocólico, glicocólico); precursor da síntese de vitamina D; precursor da síntese de hormônios: estrona, testosterona, estradiol, aldosterona, cortisol, progesterona.

Muito do colesterol encontrado no sangue e nos tecidos é de origem endógena, produzido pelo próprio corpo, mas, dietas com excesso de calorias, muita gordura saturada e altas doses de colesterol, podem aumentar o nível total de colesterol no sangue (MANDARINO, 1995).

O colesterol proveniente da alimentação, nem sempre contribui para aumentar os níveis de colesterol totais, pois o organismo tende a contrabalançar esse excesso, reduzindo a síntese endógena de colesterol, sendo que as variações nas quantidades de colesterol recebidas pelo homem através de seus alimentos exerce uma ação imediata sobre os níveis de produção pela biossíntese.

As fontes existentes de colesterol são do tipo:

- 1) exógeno - proveniente da dieta, sendo os alimentos mais ricos em colesterol, os seguintes: ovos, gordura animal, leite e derivados, carnes

gordas, miúdos.

2) endógeno - sintetizado no organismo a partir de 3 moléculas de acetil coenzima A..

Sabe-se que o nível de colesterol existente no organismo e o do colesterol produzido pela biossíntese são interligados por um mecanismo de retroligação de uma maneira tal que qualquer aumento do primeiro reduz automaticamente as quantidades produzidas pelo segundo e vice-versa.

Pela alimentação, o homem recebe 500-8000 miligramas de colesterol por dia, sendo que o múltiplo desta quantidade é produzido através da biossíntese no organismo humano. Nas dietas com alto teor de carboidratos o organismo procura manter o nível normal de açúcar do sangue, transformando esse último em triglicerídeos, e muitos pesquisadores tem prevenido contra o uso de dietas ricas em carboidratos e de baixo teor de gordura, porque um forte aumento na ingestão de carboidratos pode causar elevação nos níveis de triglicerídeos no sangue e causar artereosclerose.

Os organismos humano e animal dispõem de mecanismo de controle sobre o nível dos lipídeos no sangue, mas, logicamente, esse controle atua somente dentro de certos limites. Ultrapassados estes, sobe o nível de lipídeos, dando origem, aos estados conhecidos como hipercolesterolemia ou hipertrigliceridemia. A causa destes estados pode ser patológica, mas, muitas vezes, é de origem alimentar (FARFAN,1996).

Sabe-se que a composição em ácidos graxos dos óleos e gorduras alimentícias por nós consumidos exerce uma influência decisiva sobre os

resultados do lipograma do nosso sangue. Os ácidos graxos saturados com 14 ou 16 átomos de carbono em suas cadeias, isto é, o ácido mirístico e palmítico são os que mais agem no sentido de elevação do nível de colesterol. É interessante notar que o ácido esteárico, também saturado, com seus 18 átomos de carbono quase não exerce influência nesse sentido. (KNAPP, 1989)

Contrariando a ação dos ácidos graxos saturados, o consumo de óleos com alto conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados reduz e conserva em níveis normais o conteúdo de colesterol do sangue, sendo importante salientar que, sob o ponto de vista de ação redutora do nível de colesterol, é indiferente o fato de pertencerem os ácidos graxos insaturados aos ácidos graxos chamados “essenciais” ou não. Evidências do efeito específico dos ácidos graxos poliinsaturados tipo ômega 3 surgiram de um estudo epidemiológico que mostrava que esquimós moradores na Groelândia, consumindo dieta rica em peixes marinhos (média de 400g/dia) tinham uma incidência de isquemia cardíaca muito inferior à de seus congêneres radicados na Dinamarca, que consumiam quantidades ínfimas de produtos marinhos (DIERBERGER, 1981; JORGENSEN & DIERBERGER, 1983)

O alto nível de colesterol sérico (> 220 mg %) associado com obesidade, fumo, álcool, hipertensão arterial, falta de exercícios físicos, stress e fatores genéticos pode causar a arteroesclerose que é a deposição de placas de ésteres do colesterol na parede interna de veias e artérias, causando acidentes cardiovasculares (enfarto) e trombozes. (MORETTO & FETT, 1998).

### **3.6 Importância das Vitaminas Lipossolúveis em Óleos Vegetais**

As vitaminas são substâncias orgânicas, quimicamente definidas, cuja presença na dieta, em quantidades mínimas, é indispensável para garantir o perfeito desenvolvimento e funcionamento do organismo animal. O organismo humano mostra-se incapaz de sintetizar essas vitaminas e as necessita nos alimentos em quantidades suficientes.

As perturbações no organismo humano, ocasionadas pelas deficiências desses nutrientes, são tão antigas quanto o homem. Apesar da melhoria das condições nutricionais ocorridas nas últimas décadas, as carências vitamínicas ainda são encontradas até mesmo entre as crianças de países nos quais, paradoxalmente, reina o excesso de consumo de alimentos. Essas carências são produto, essencialmente, de cinco situações: Populações migrantes ou marginais muito sujeitas à desnutrição; peso exageradamente baixo ao nascer; dietas artificiais; defeitos na absorção intestinal; terapêuticas com atividade antivitaminica conhecida ou não.

No que se refere a nutrição, o que ocorre no primeiro ano da vida de uma pessoa pode ter consequências, às vezes, extremamente graves, até os seus últimos dias. Uma das razões é que a divisão de células extraordinariamente rápida, que acontece em todo período da gestação prossegue após o nascimento e perdura durante toda a vida, exigindo alimentação adequada.

Algumas vitaminas são lipossolúveis e outras são hidrossolúveis. São mencionadas aqui somente as vitaminas lipossolúveis mais importantes,

que ocorrem em diferentes partes de vegetais ou mesmo em organismos animais, de acordo com HOFFMANN ,1989.

**Vitamina A ou Retinol:** A principal fonte de vitamina A são os óleos de fígado de peixes, ovos, fígados, manteiga, queijo e leite. Elas podem ser totalmente sintetizadas industrialmente e a sua falta em seres humanos pode causar cegueira noturna e algumas deficiências de crescimento. Margarinas são geralmente enriquecidas com preparações sintéticas dessa vitamina, na forma de éster de ácido acético ou palmítico, que fazem aumentar a lipossolubilidade.

**Vitamina D ou Calciferol:** A principal fonte de vitamina D são os óleos de fígado de peixe (principalmente bacalhau), e está presente também em menores quantidades em ovos, fígado e produtos lácteos. Podem ser totalmente sintetizadas, sendo que as formas mais importantes são a D2 e a D3, que regulam a absorção de fosfato no organismo animal. Sua deficiência causa doença nos ossos, como raquitismo em crianças e osteoporose em adultos. Margarinas normalmente são enriquecidas com preparações sintéticas dessas vitaminas.

**Vitamina E ou alfa Tocoferol:** A Vitamina E (alfa tocoferol) tem importante papel como antioxidante natural e ocorre naturalmente em óleos vegetais e tem importante papel geral no suporte a saúde, impedindo a formação de radicais livres no organismo. Ela pode ser totalmente sintetizada e é utilizada principalmente com finalidades antioxidantes.

**Vitamina K:** A vitamina k desempenha importante papel na coagulação do sangue. Se essa vitamina não estiver presente no sangue,

uma pessoa ferida poderia sangrar até a morte. Espinafre, tomates e outros vegetais verdes e alguns óleos vegetais contêm vitamina K.

O método convencional de determinação quantitativa de alfa tocoferol, o mais importante representante dos compostos de vitamina E, ou de outros isômeros do tocoferol, baseia-se na extração a partir da amostra, purificação do extrato, separação dos diferentes tocoferóis e, finalmente, na quantificação por espectrofotometria, colorimetria ou titulações físico-químicas. Isto requer uma laboriosa purificação do extrato da amostra para eliminar substâncias interferentes.

São a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), métodos que combinam alto nível de separação e medida direta dos tocoferóis individualmente, além disso, a CLAE torna desnecessária a lenta e trabalhosa purificação do extrato bruto. Essa técnica de CLAE pode ser usada em determinações rotineiras do teor de vitamina E na forma de alfa tocoferol em ingredientes para rações, em misturas finais de reações, em pré-misturas e concentrados de vitaminas. O princípio do método consiste na saponificação da amostra para eliminar os lípidos, liberar os tocoferóis naturais das células, hidrolisar ésteres de tocoferóis a tocoferóis livres; extração da matéria insaponificável com éter etílico e evaporação deste; dissolução em éter de petróleo e injeção no CLAE com coluna de óxido de silício e detecção das frações dos tocoferóis por fluorescência. (CARVALHO, 1998)

A falta de vitamina E ou de qualquer outra vitamina é denominada hipovitaminose. No caso da vitamina E, sua falta mais comum ocorre entre

os prematuros, mas resulta, igualmente, de defeitos de absorção ou de má digestão de gorduras. Pode provocar anemias.

### **3.7 Estabilidade das vitaminas no processamento de alimentos**

Durante o processamento de alimentos vários agentes podem causar a diminuição dos níveis vitamínicos. Dentre estes agentes pode-se destacar a ação de ácidos e bases fortes, a ação do calor, da luz, do oxigênio, e de outros agentes oxidantes. Algumas vitaminas são bastante termolábeis e portanto sujeitas às degradações durante os processamentos térmicos. O ácido ascórbico, o ácido fólico e a tiamina são as vitaminas mais degradáveis pela ação do calor, enquanto a vitamina B<sub>12</sub> e niacina são as que apresentam maior estabilidade térmica.

Outra causa de degradação das vitaminas é a alteração do pH do meio. A acidez elevada poderá diminuir os níveis das vitaminas A, K, ácido fólico e ácido pantotênico. A ação dos álcalis é em geral mais deletérica, alterando sensivelmente os níveis vitamínicos, principalmente as vitaminas D, K, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C e ácido pantotênico. O ácido fólico, a tiamina e o ácido ascórbico são instáveis em pH neutro.

Todavia, as principais causas de degradação das vitaminas são os agentes oxidantes, pois o contato com o oxigênio, luz e peróxidos provoca uma diminuição drástica nos níveis desses nutrientes. Várias vitaminas são sensíveis à ação do oxigênio do ar e a peróxidos, como as vitaminas A, D, E, C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e ácido fólico e a ação oxidante da luz sobre as vitaminas A, D, E, K, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, C e ácido fólico é muito conhecida. (AOYAMA et al, 1983)

O conteúdo de esteróis em óleo de girassol é de 0,275 a 0,436%, sendo que os componentes principais são beta sitosterol (58,6%), estigmasterol (8,8%), delta 7 estigmasterol (10,6%) e campesterol (9,2%) (VELDSTRA,1989).

### **3.8 A Importância da Cultura do Girassol**

Os relatos existentes sobre girassol indicam que seu cultivo tem cerca de 5000 anos, tendo sido iniciado, por índios do oeste norte-americano, com plantas de haste e capítulo únicos, resultantes de mutação natural do tipo selvagem, semelhantes àquelas utilizadas hoje.

A partir da América do Norte, sua introdução na Europa parece ter ocorrido através da Espanha, no início do século XVI, logo após o descobrimento da América, difundindo-se em seguida pela França e Itália . Três séculos depois, atingiu a Rússia que, apesar de ter iniciado o cultivo apenas para fins ornamentais, apresentou, em 1998, uma área plantada de 4,1 milhões de hectares, a maior do mundo.

O cultivo comercial em seu local de origem, e na América do Sul, começou apenas no século XIX, a partir de cultivares melhorados trazidos da Europa, sendo que a Argentina veio a se destacar como o maior produtor mundial de grãos (6,7 milhões de toneladas), a segunda maior em área plantada (3,75 milhões de hectares) e como detentora de alta produtividade média (1700 quilogramas por hectare). Entre outros países produtores, destacam-se, atualmente, a Índia, com 2,2 milhões de hectares de área plantada e produtividade média de 0,68 toneladas/ha, a Ucrânia, com 2,1 milhões de hectares e produtividade média de 1,14 toneladas/ha

(VELDSTRA,1989). Essa produtividade, entretanto, bem como o rendimento médio mundial, que é de 1,25 toneladas/ha, estão longe do potencial da cultura que, no caso de utilização de tecnologia apurada e com irrigação, pode passar dos 4000 quilogramas por hectare. (CAMPOS LEITE, 1997).

### **3.8.1 O girassol no Brasil**

A cultura do girassol, que ficou esquecida nos últimos dez anos, está sendo retomada no Brasil, especialmente na região central, que responde pela maior parte da produção do grão destinado a produção de óleo. No Brasil, sua introdução foi devida aos primeiros imigrantes europeus estarem acostumados a utilizar suas amêndoas torradas como alimento e ao seu uso como planta ornamental, evoluindo para produção de seus grãos visando alimentação de pássaros, em menor escala, para extração de óleo.

No ano de 1997, o País colheu pouco mais de 22 mil toneladas em 18 mil hectares, o que apresentou produtividade média de 1,22 tonelada por hectare, movimentando perto de R\$ 4,5 milhões. (GAZETA MERCANTIL, 7 Jan. 1998). No ano de 1998, a área chegou aos 38 mil hectares.

Como é esperado um incremento de produtividade, que deve passar para 1,3 toneladas por hectare, a produção deverá atingir 49,4 mil toneladas na atual safra (1999), que representarão receita de cerca de R\$ 10 milhões.

O volume de grãos que o Brasil importava da Argentina no início da década, situava-se entre 10 e 12 mil toneladas anuais,sendo que atualmente a importação anual desse produto argentino chega a 50 mil toneladas, o que representa desembolso de US\$ 30 milhões.

Para suprir a demanda, a área de plantio deveria ser elevada para 100 mil hectares, o que representaria investimento de U\$ 13 milhões e os demais custos seriam pagos com a receita obtida com o farelo de girassol( ANGELINI et al,1999). Estes fatores sinalizam para a retomada da cultura em escala crescente, porque representa uma alternativa de renda para a propriedade e tem mercado e preços assegurados.

A tendência é de aumento da demanda mundial devido à qualidade do produto, sendo que a partir de 2000, a rede McDonald's só estará utilizando em suas lojas, o óleo de girassol, de acordo com o contrato firmado com a Mycogen em 1996.

A partir do início da década de 90, com o aumento da conscientização da população de classe média sobre a importância do uso de alimentos mais saudáveis, aliada ao aumento do poder de compra da população mais pobre, o óleo de girassol, que tem maior teor de gorduras polinsaturadas sendo, portanto, mais adequado para evitar doenças cardiovasculares causadas por deposição de gorduras, teve um acréscimo no consumo de 1022% em apenas cinco anos, entre 1993 e 1997, passando de 4 mil para cerca de 40900 toneladas.

Na Argentina, o óleo de girassol é muito utilizado em frituras. Nesse caso, o óleo é decerado, para evitar qualquer tipo de precipitação ou turvamento. Outros usos podem ser como temperos, combinados com vinagres especiais, para saladas ou mesmo para fabricação de maioneses.

Existe também o óleo de girassol de variedades de alto teor de ácido oléico, contendo até 85% de ácido oléico, cuja estabilidade é bastante

superior ao óleo de girassol de composição padrão e bastante adequado para o uso em frituras (JORGE, 1997).

Entretanto, devido aos preços pagos pela indústria brasileira continuarem desestimulantes para o agricultor, essa crescente demanda de grãos foi atendida, basicamente, com produto importado, principalmente da Argentina (Quadro 1 e Quadro 2), atingindo-se, em 1997, uma área plantada com girassol de apenas 15.657 hectares e uma produção de 21.054 toneladas de grãos, das quais apenas 33% se destinaram à produção de óleo.

Isso sugere uma oferta de cerca de 1,82 milhões de quilogramas de óleo, considerando o rendimento médio de 261,63 kg de óleo por tonelada de grãos, o que atende apenas 4,5% do consumo nacional citado.

Quadro 1 – Produção de girassol no Brasil

<b>ANO</b>	<b>ÁREA PLANTADA (ha)</b>	<b>PRODUÇÃO DE GRÃOS (toneladas)</b>	<b>PRODUÇÃO MÉDIA (kg/ha)</b>
1960	363	300	826
1965	4840	5500	1163
1969	15246	18000	1181
1976	520	572	1100
1980	14682	26428	1800
1981	58000	16690	288
1982	39500	30600	775
1983	19390	2720	140
1989	20000	24000	1200
1992	5000	6000	1200
1996	15000	18000	1200
1998	22500	27000	1200

Fonte: I.E.A.

Quadro 2 – Origem dos sub-produtos de girassol importados pelo Brasil em 1998.

EXPORTADOR	PRODUTO IMPORTADO (ton)		
	GRÃOS PARA MOAGEM	ÓLEO	
		BRUTO	REFINADO
Argentina	6.786.518	17.445.202	34.275.938
Canadá	20.412	-	-
Chile		-	33.080
Espanha	450	-	-
EUA	48	569	249
França	3	15	242
Países Baixos	-	-	120
Paraguai	-	2.852.000	222.444
Reino Unido	-	-	300
Uruguai	-	-	68.304

Fonte: IEA

Felizmente, cerca de 37% da importação foi representada por óleo bruto, cabendo à indústria nacional o refino e a distribuição do produto final, o que manteve a atividade e dificultou a competição de marcas estrangeiras, gerando, por consequência, demanda potencial pela produção doméstica de grãos para moagem e extração de óleo, conforme Figura 2.

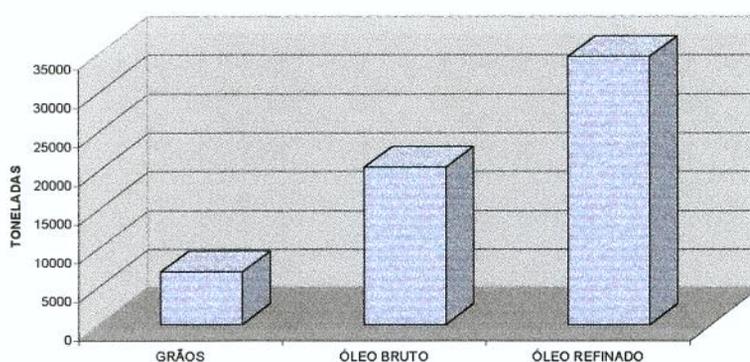


Figura 2- Importação de subprodutos de girassol, pelo Brasil em 1997 (VELDSTRA, J., 1998).

Com a divulgação da cultura como opção em segundo cultivo, no outono, para a região centro-oeste, e o aumento dos preços dos produtos importados em função das mudanças cambiais ocorridas no início de 1999, espera-se que a área plantada atinja 77 mil hectares em 1999, o que poderá promover uma produção de 115, 5 mil toneladas de grãos, se for conseguido atingir um rendimento médio estimado de 1500 kg/ha. Caso a porcentagem de destinação da produção verificada em 1997 se mantenha, isso representaria um volume de óleo de cerca de 10.000 toneladas, o que não chega a 25% do consumo do referido ano.

Verifica-se, portanto, que para o atendimento da demanda potencial, basta que seja resolvida a equação dos preços da matéria prima, ou seja: que os preços pagos ao agricultor permitam lucros e, ao mesmo tempo, tornem o óleo bruto nacional competitivo com o importado. Essa resolução pode estar próxima, pois tende a ocorrer encarecimento das importações de óleo bruto e aumento dos custos de seu transporte para o nosso País, conforme já concluído por pelo menos dois autores (CAMARA, 1997; CASTIGLIONI et al, 1997)

Uma vantagem adicional para as nossas condições reside na possibilidade de, facilmente e com pequeno investimento, a estrutura industrial existente para extração e refino de óleo de soja e algodão poder ser adaptada para a produção de óleo de girassol.

O girassol é uma cultura que se adapta bem em clima mais seco, como o Cerrado. No ano de 1998, os produtores do Mato Grosso plantaram uma área de 6 mil hectares e colheram 10 mil toneladas de grãos.

A crescente demanda do óleo de girassol no mercado interno pode garantir aos agricultores uma considerável fonte de renda. (BALLA et al, 1997; CAMARA, 1997)

O aumento da cultura do girassol esbarra no pouco conhecimento dos agricultores em relação às vantagens do girassol e nas dificuldades de comercialização (BUZZETTI, 1999). Em 1998, o País consumiu em torno de 55 mil toneladas de óleo de girassol, 25% a mais que o volume de 1997, conforme mostra a Figura 3.

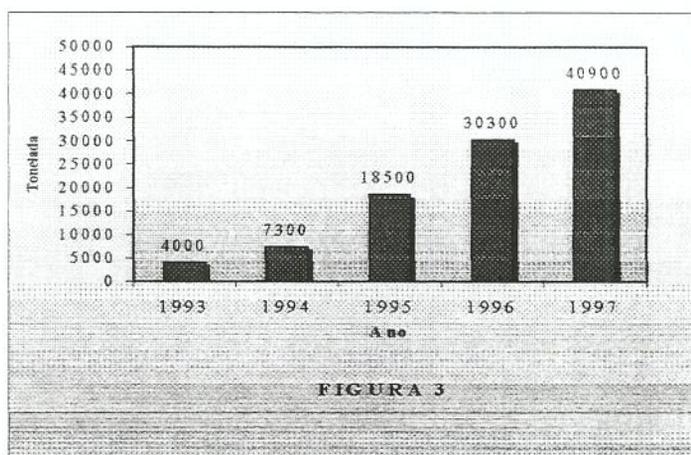


Figura 3 - Quantidade de óleo de girassol comercializado no Brasil, 1993-1997 (Fonte: IEA)

### 3.8.2 O Girassol em São Paulo

No Estado de São Paulo, o cultivo comercial do girassol teve início na década de 60, estimulado pela empresa agro-industrial Aguapeí Ltda. e pelos órgãos de pesquisa e extensão rural da Secretaria da Agricultura e Abastecimento, crescendo a área plantada até 1966 quando, devido ao ataque severo do fungo *Puccinia helianthii*, causador da ferrugem, houve

drástica redução de produtividade, inviabilizando a continuidade do plantio em larga escala.

Logo após essa ocorrência, as empresas SANBRA e Anderson-Clayton ainda tentaram estimular o plantio de novas variedades, menos susceptíveis ao ataque da ferrugem mas, devido às mesmas apresentarem menor capacidade de produção, em comparação com as anteriores, e baixo teor de óleo, aliado aos preços pouco atrativos pagos pelos grãos e à falta de informações técnicas mais precisas sobre as técnicas de cultivo (necessidade de correção do solo, nutrição das plantas, espaçamento e densidade de semeadura), não houve o interesse esperado, apenas uma pequena recuperação. (UNGARO, 1998; UNGARO & CARELLI, 1997)

Apesar desses insucessos, os trabalhos de pesquisa com a cultura foram mantidos no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), destacando-se a criação do cultivar IAC-*Anhandy*, os trabalhos sobre correção de solo, nutrição da planta e fisiologia das sementes, o que resultou na geração de tecnologias para o cultivo da espécie em larga escala.(ANGELINI et al,1999)

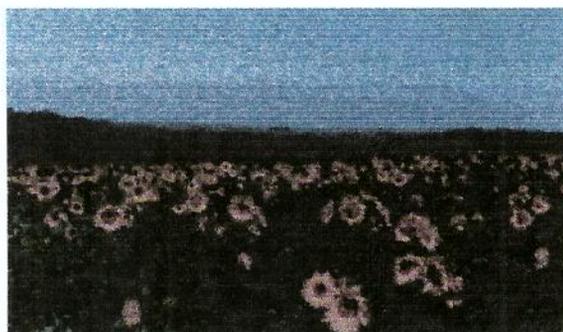
A par disso, atualmente novos híbridos e variedades vêm sendo disponibilizados tanto pelo Governo do Estado quanto pela iniciativa privada, permitindo elevados rendimentos de grãos e teor de óleo em torno de 40%, superior ao conseguido na Argentina (HERBIOESTE, 1998).

Em função das perspectivas atuais de expansão da cultura, e sabendo que a qualidade dos grãos é determinada pelo teor de ácido linoléico – variável com a tecnologia da produção, a Secretaria de Agricultura e Abastecimento, em trabalho conjunto da Coordenadoria de

Assistência Técnica Integrada (CATI), IAC e ITAL, desde 1998, vem procurando divulgar a cultura do girassol no Estado, bem como a tecnologia adequada de produção, objetivando estimular sua utilização como cultura de outono, em sucessão com o milho ou com a soja, ou ainda em áreas ociosas de renovação de canaviais.

Para isso, vem aumentando a área de produção de sementes de variedades próprias, mais rústicas e menos exigentes, que foram vendidas aos agricultores paulistas, em 1999, ao preço de trinta reais por embalagem com capacidade para 20 quilogramas(R\$1, 50 por quilograma), valor este sensivelmente inferior aos praticados para os cultivares híbridos ofertados no mercado. (FREITAS et al, 1998)

Têm, ainda, instalado ensaios regionais de competição dos cultivares comerciais, conforme mostra a Figura 4, de forma a colher e divulgar informações para os agricultores, tanto no que se refere à produção de grãos quanto de silagem, além de estar divulgando tecnologia, desenvolvida pelo ITAL, para a extração artesanal de óleo bruto com equipamento portátil (mini-prensas) de forma a possibilitar a colocação do produto pelo próprio agricultor, no mercado local. (BERNDT et al, 1996; HENRIQUE & ANDRADE, 1997)



**Figura 4-Campo de Produção de Sementes de Girassol Catissol-01, em Manduri, pela CATI.**

No Estado de São Paulo, apenas a Cargill instalada em Rancharia (70 km de Presidente Prudente) e a Bicovel de Bariri compram a matéria prima. A perspectiva de preço do grão para o ano de 1999 é de US\$160,00 a US\$170,00 por tonelada, colocada na empresa.

Em 1998, a empresa Cargill adquiriu cerca de 4000 toneladas de pequenos produtores do Estado. A unidade esmaga o grão e envia o óleo bruto para a Cargill de Mairinque, que faz o refino. (ANGELINI et al,1999)

### 3.8.3 Composição do girassol e de seus produtos

O Quadro 3, que contém informações sobre a composição aproximada dos grãos secos do girassol, mostra os altos teores de proteína, cálcio e fósforo nos grãos, justificando a conveniência do uso de seus derivados protéicos, ou sua proteína texturizada, como suplemento alimentar, para fabricação de leite vegetal, de sabor bem mais agradável que o da soja, ou da ingestão de suas amêndoas, recomendada pelos seguidores de dieta natural para prevenir senilidade (EMBRAPA, 1997).

Quadro 3 – Composição dos grãos secos de girassol

COMPONENTE	TEOR MÉDIO(%)	MINERAIS	
		MINERAL	TEOR MÉDIO (mg/100g)
Água	4, 8	Cálcio	120
Proteínas	24	Fósforo	837
Óleo	47, 3	Ferro	7, 1
Carboidratos	19, 9	Sódio	30
Cinzas	4	Potássio	920

Fonte: CASTIGLIONI, 1997

A semente de girassol possui um comprimento de 10 a 15 mm. Num corte transversal se apresentam: a porção periférica que é o pericárpio ou casca, imediatamente abaixo se situa uma película de cor branca denominada testa. O embrião, na parte central está composto por dois cotilédones aderidos às partes externas. A composição da farinha dependerá do conteúdo de casca que a mesma possua.

O farelo de girassol, como mostra o Quadro 4, é comparável àqueles obtidos de outras espécies oleaginosas, sendo rico em vitaminas (A e B), proteína facilmente digerível, cálcio e fósforo. (BENEVIDES, 1995)

O seu óleo apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados (Quadro 5), principalmente quando a cultura se desenvolve sob temperaturas ao redor de 20°C. Dentre os ácidos graxos presentes, o principal é o ácido linoléico, presente em cerca de até 70%, considerado essencial pois, por não ser sintetizado pelo organismo humano, precisa ser conseguido de fontes externas.

Outra característica importante é o fato de não possuir ácido linolênico. Este ácido se oxida facilmente quando utilizado para frituras, se não for submetido a processo de hidrogenação parcial, para sua conversão em linoléico e oléico. Esta conversão, entretanto, aumenta os custos de produção e pode criar isômeros trans, que são considerados potencialmente cancerígenos.

Quadro 4 – Composição média do farelo em alguns grãos vegetais

ESPÉCIE VEGETAL	Proteínas	Fibra Bruta	Carboidratos	Cinzas	Lipídios
Algodão	46,0	12,5	34,9	6,8	2,3
Amendoim	51,8	14,3	27,7	4,9	1,3
Girassol	50,3	11,6	26,7	8,3	3,1
Soja	52,4	5,9	33,8	6,6	1,3

Fonte: IAC

Quadro 5 – Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais

VEGETAL	TEOR(%)	TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS(%)			
		Saturados(S)	Monoinsaturados(M)	Polinsaturados(P)	Relação P/S
Algodão	18 – 20	26,8	14,4	56,6	2,1
Amendoim	45 – 50	21,3	17,1	34	1,6
Canola	40 – 45	6,3	62,8	29,6	4,65
Gergelim	50 – 55	15,1	42	42,6	2,82
Girassol	40 – 45	11,6	23,1	65,3	5,63
Oliva	25 – 30	18	66	16	0,88
Soja	18 – 20	15,2	24,8	60	3,95

Fonte: TURATTI, 1996,1998.

A composição aproximada dos elementos que compõe o grão de girassol é mostrada a seguir, na Figura 5. A semente é rica em óleo e é muito provável se encontrar grandes variações em sua composição, dependendo dos cultivares e híbridos. Essas variações se relacionam mais a nível de teores de óleo e de proteína. A casca é composta de pentosanas, ligninas, materiais celulósicos, em proporções aproximadamente iguais. Também na Figura 5 é mostrada a composição da farinha obtida a partir de um descascamento completo, o que, na prática, geralmente não é efetuado.

SEMENTES

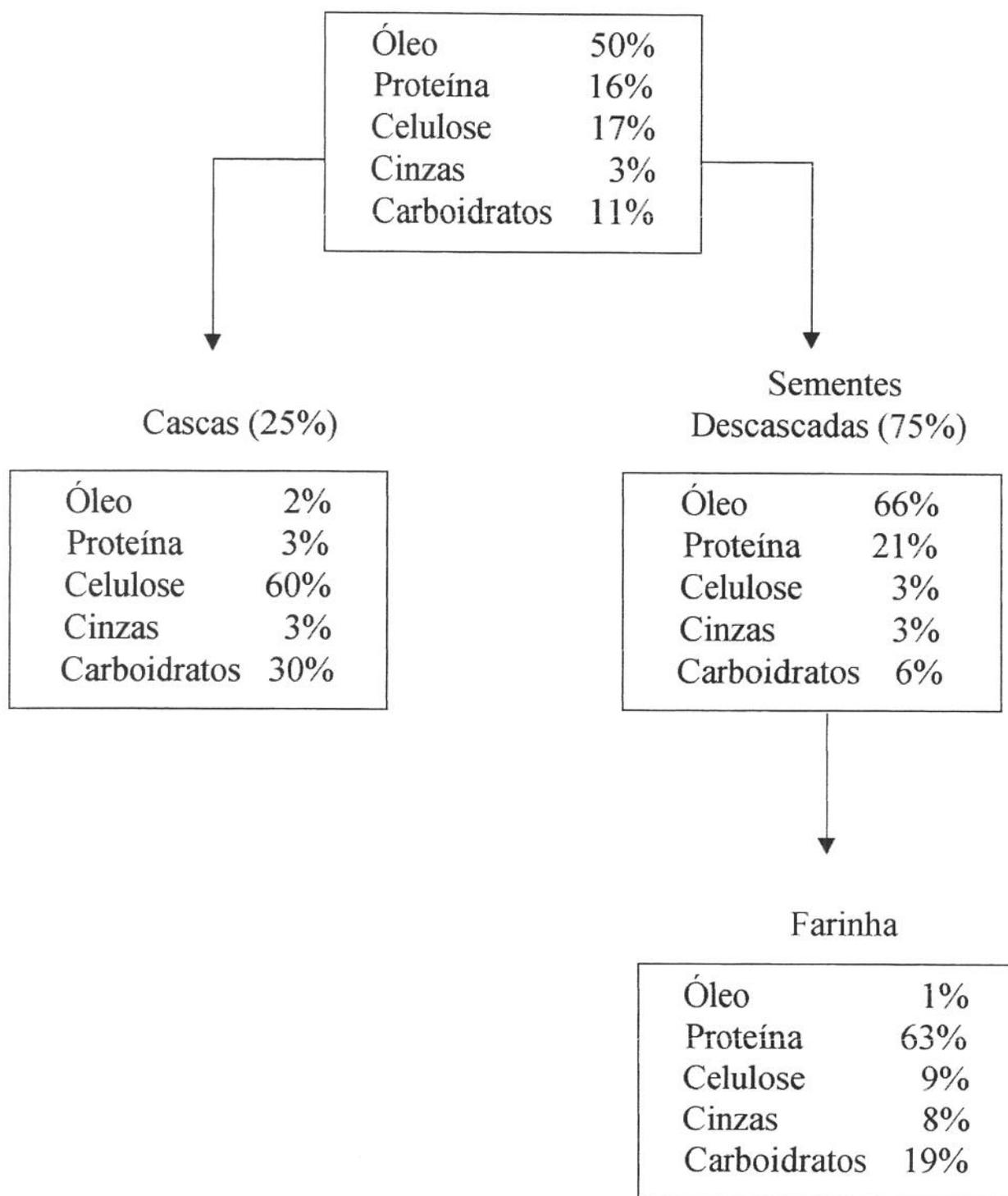


Figura 5 - Componentes do grão de girassol e sua composição química (VELDSTRA, J., 1998)

O esquema mostrado na Figura 6 constitui o processo que normalmente se leva a cabo no processamento do girassol.

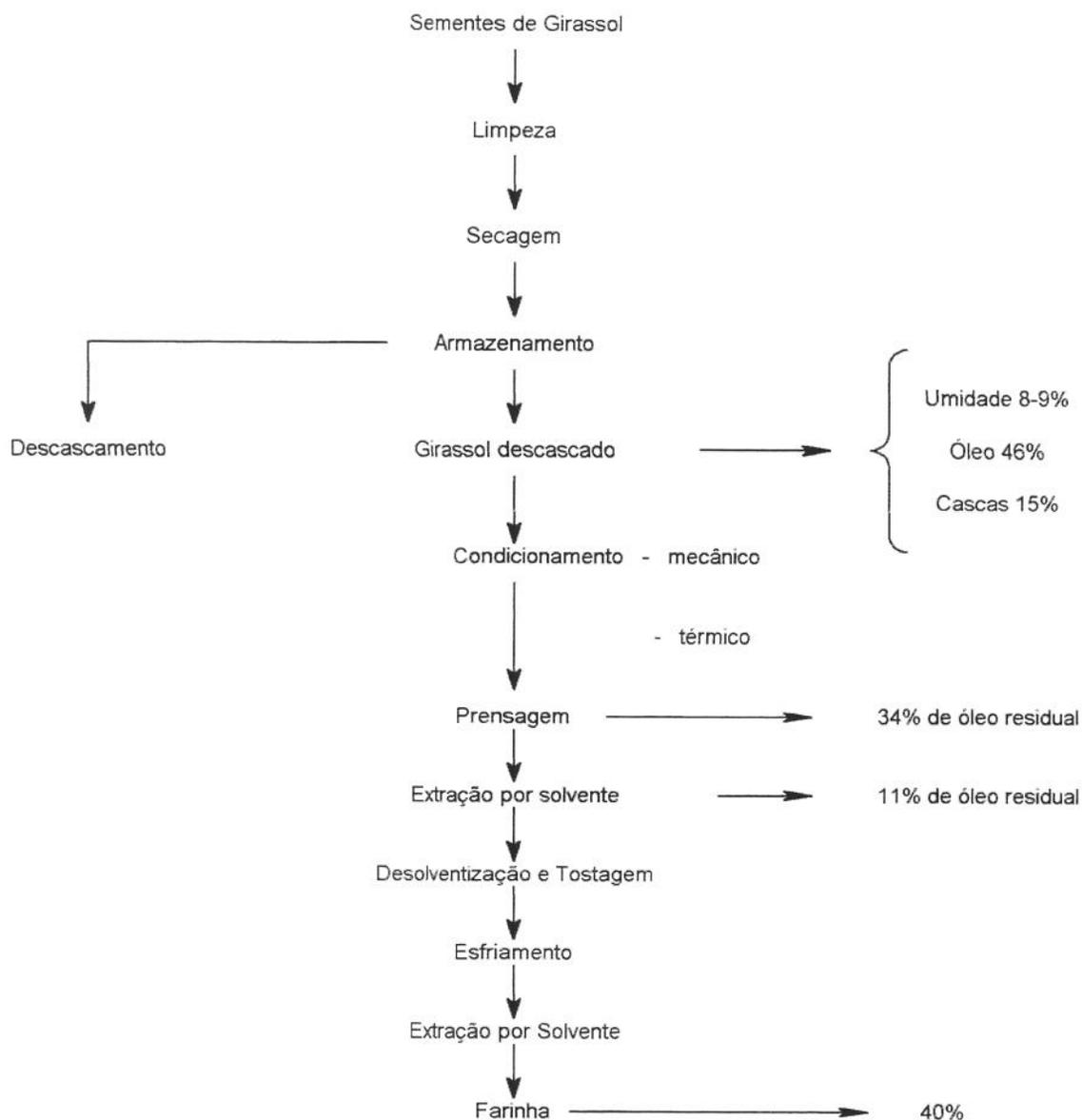


Figura 6 - Fluxograma do processamento de girassol para extração de óleo a nível industrial (VELDSTRA, 1998).

O produto sofre limpeza, secagem e armazenamento. Durante a limpeza é possível separar impurezas, tais como, pedras, torrões de terra,

resíduos de metais, cascas soltas, etc. As sementes devem ser secas até que o teor de umidade se situe entre 8-9%. Se aumentar o teor de umidade, cresce a taxa de respiração, sendo seguida de uma transformação exotérmica das substâncias orgânicas presentes na semente, podendo aparecer fenômenos espontâneos de auto combustão. A semente pode ser descascada antes da prensagem e da extração do óleo. As vantagens do descascamento são: menor conteúdo de ceras no óleo, maior conteúdo de proteína na farinha, chegando a valores de 28-40%. Aumenta-se também a capacidade dos equipamentos utilizados no processo. As cascas podem ser utilizadas como combustíveis. A necessidade ou não de se descascar, bem como o grau de descascamento dependem de considerações econômicas.

Os fatores primordiais a serem considerados nessa análise econômica são: o preço do óleo e da farinha, a perda de sementes e de óleo nas cascas. Em escala industrial, dos 25% de cascas que o grão contém aproximadamente, cerca de 13 a 15 % de cascas são eliminadas, e cerca de 10% se encontram aderidas às sementes.

As sementes são a seguir submetidas às etapas de laminação e de cozimento. O objetivo da laminação é o de abrir as células por ruptura e aumentar a superfície. O objetivo do cozimento é baixar o teor de umidade até cerca de 3-4, 5%, melhorar a plasticidade, reduzir a viscosidade do óleo, e romper as células oleosas. As sementes são aquecidas de forma indireta ,até 100°C.

A extração do óleo é feita em duas etapas. A primeira é a etapa de extração mecânica, utilizando-se prensas contínuas ou “expellers”, as quais produzem uma torta com teor de óleo oscilando entre 15 e 20%.A segunda

etapa consiste em submeter a torta a uma extração utilizando-se solvente (normalmente hexano), o qual depois deverá ser, posteriormente eliminado, tanto do óleo quanto da farinha. O óleo obtido na prensagem contém impurezas, resultantes de resíduos dos grãos, que devem ser separadas por filtragem ou centrifugação. Essas impurezas são agregadas à torta extraída.

O óleo da prensagem é de melhor qualidade, com relação aos aspectos de cor e de transparência, do que aquele obtido por extração por solvente. Normalmente é natural que os dois se misturem para a armazenagem.

A nível industrial, o óleo é refinado antes do consumo, passando pelas seguintes etapas básicas: degomagem, neutralização cáustica, branqueamento, desodorização e remoção da cera.

No caso do refino físico, as etapas seriam: degomagem opcional, branqueamento e desodorização. Os ácidos graxos livres são eliminados durante a desodorização. A vantagem do refino físico, é o de minimizar perdas, visto que não há produção de sabões e nem arraste de óleo neutro na lavagem .

O óleo bruto de girassol, é composto essencialmente de triglicérides, acompanhados de quantidades mínimas de fosfolípidos, tocoferóis, esteróis e ceras, ácidos graxos livres, e mono e diglicerídeos. Caracteriza-se por sua alta concentração em ácido linoléico. O nível de ácidos saturados é em geral menor que 15% (TURATTI,1996).

### 3. 9 A importância da castanha-do-pará

#### 3. 9. 1 Considerações gerais

A castanha-do-pará cuja árvore é denominada *Bertholletia excelsa*, contém alto teor de óleo e de proteína. A produção brasileira anual de castanha-do-pará é de cerca de 15 mil toneladas de castanha.

O Pará, maior produtor e exportador brasileiro do produto, exportou US\$ 16,9 milhões, entre janeiro e setembro de 1997, e nesse mesmo período do ano de 1998, alcançou apenas US\$ 12,7 milhões, segundo as estatísticas do Ministério da Indústria e Comércio.

A exportação vem portanto, apresentando queda vertiginosa nos últimos anos, devido ao recuo da produção nacional e as oscilações dos preços no mercado internacional. ( GAZETA MERCANTIL ,10/12/98). Em 1969, eram produzidos, só no Estado do Pará, cerca de 20 mil toneladas de castanha (NERY, 1969).

A castanha-do-pará, longa e tradicionalmente consumida "in natura" no mercado internacional, vem agora verticalizando o seu mercado internacional, com produtos mais diversificados, como o mingau de castanha, que já é servido na merenda escolar de quase 100 municípios dos Estados do Pará, Amazonas, Acre, Amapá e Rondônia. As castanhas que se quebram não são comercializadas "in natura", sendo assim, as cooperativas da região norte do País, pensando numa utilização para estas, começaram a extrair o óleo por prensagem em mini-prensas.

Existe no Pará uma importante empresa, a Renmero Indústria e Comércio, que produz mensalmente 1,5 mil toneladas de mingau em pó pré-cozido e outras 600 toneladas de produtos diversificados, dentre eles, o óleo de castanha, para mercado interno e exportação. Assim, países como a França, o Japão e a Suíça estão sendo abastecidos com esses produtos desde janeiro de 99.

### **3. 9. 2 Valor Nutritivo do grão e do óleo de castanha-do-pará**

A composição química da castanha-do-pará descascada foi determinada por ELIAS & BRESSANI, (1961), e os resultados confirmaram que essa semente contém quantidades significativas de óleo e de proteína (16,30% de proteína e 68,3% de óleo), conforme mostra o Quadro 6.

Em três experimentos de crescimento com ratos, o óleo da castanha-do-pará apresentou um valor nutritivo comparável com o da manteiga e de outros óleos de mesa, tais como óleo de oliva, óleo de algodão e óleo de milho, de acordo com ELIAS & BRESSANI ,( 1961).

O uso de níveis de óleo de castanha até 20% na dieta não reduziu o crescimento ou o consumo de alimentos dos ratos e a digestibilidade do óleo de castanha foi de 98% não sendo afetada pelo tratamento térmico. Os dados indicam, portanto que o óleo de castanha-do-pará é comparável a outros óleos animais e vegetais aplicáveis ao consumo humano.

Quadro 6. Composição centesimal da castanha-do-pará (ELIAS &amp; BRESSANI, 1961)

Componente	(%)
Umidade	2,0
Proteína	16,30
Matéria Graxa	68,30
Fibra	16,30
Cinza	3,61

Com relação à composição em % dos esteróis do óleo, os dados indicam 0,7 – 1,1 para colesterol; 1,7 – 2,0 para campesterol; 8,6 – 9,5 para stigmasterol e 84,4 – 86,0 para sitosterol.

A castanha-do-pará tem reconhecido valor nutricional devido à sua composição em lipídios e proteínas de alto valor biológico, elevado teor vitamínico, altos teores de vitamina B<sub>1</sub> e quantidades apreciáveis de sais minerais (MENEZES, 1967).

O óleo é líquido à temperatura ambiente, de cor amarelo-claro, com sabor e aroma agradáveis, característicos de castanha-do-pará (DURÃO, 1950). A amêndoa de castanha-do-pará contém boa quantidade de óleo de alto valor alimentar apresentando 13,8% de palmítico; 8,7% de esteárico; 31,4% de oléico e 45,2% de linoléico (TATEO, 1971). O óleo de castanha apresenta também pequena quantidade de mirístico e palmitoléico. (ELIAS, 1961). Outros valores para as características de óleo de castanha-do-pará obtidas em testes de prensagem contínua nas plantas piloto do ITAL, são mostrados no Quadro 7.

Quadro 7 – Dados obtidos nos laboratórios do ITAL para as características do óleo de castanha-do-pará obtido pela extração por prensagem contínua.

Índice de lodo (Wijs) .....	99,6
Matéria insaponificável .....	0,54
Cor (Lovibond) .....	3 amarelo 0,47 vermelho
<b>Composição em ácidos graxos (%)</b>	
Láurico .....	0,04
Mirístico .....	0,05
Palmítico .....	11,34
Palmitoléico .....	0,31
C17:0 .....	0,07
Estearico .....	9,28
Oléico .....	33,13
Linoléico .....	45,33
Linolênico .....	0,09
Behenico .....	0,26
Erúcico .....	0,10
Sat .....	20,78
Monoinsat .....	33,54
Poliinsat .....	45,45

### 3.10 Extração de óleos em pequena escala

Há uma gama de equipamentos para extração de óleo em pequena escala comercialmente disponíveis, do tipo prensas hidráulicas e contínuas (expellers). A prensa hidráulica gera uma pressão maior que a prensa contínua e é geralmente preferida para processar frutos ricos em óleo, como é o caso do dendê e a oliva, porém envolve muito trabalho manual no processo de carregar e descarregar a cavidade interior da prensa, onde são

colocadas as matérias-primas a serem prensadas. Para a extração de óleo de oleaginosas contendo mais de 30% de óleo, a prensa contínua é preferida, pois não há interrupção no processamento e requer menos trabalho manual.

Na década de 70, quando os preços de produtos a base de derivados de petróleo estavam muito altos, o então Ministério da Indústria e Comércio(MIC) financiou alguns projetos em instituições de pesquisa, para a verificação da possibilidade de extração de óleo de diferentes oleaginosas , a fim de que o óleo fosse, a princípio, utilizado para fins combustíveis. Muitos processos foram testados, incluindo-se processo aquoso, extração por prensagem hidráulica e extração por prensagem contínua, num projeto conjunto entre ITAL e MIC.

Na avaliação econômica dos processos, foi indicada a extração por prensagem contínua como o processo mais eficiente e menos dispendioso. Fatores como investimento de capital, custo de operação e valor do óleo bruto foram levados em consideração nessa análise.

Uma prensa contínua consiste de um eixo de metal tipo rosca sem fim dentro de um compartimento cilíndrico de parede perfurada. Esse eixo tem um desenho tal que as cavidades que transportam a semente são gradativamente mais rasas da extremidade da alimentação em direção à saída do material, de maneira que à medida que avançam para dentro da cavidade cilíndrica, elas sofrem uma pressão cada vez maior, fazendo com que o óleo seja extraído. A pressão é controlada apertando-se o eixo por meio de um controle de rosca manual e a prensa pode ser movida por um

motor elétrico de 3kw ou por motor a diesel , podendo processar entre 40 a 60 kg de semente por hora.

A prensa japonesa marca HANDEE tem estado em produção por 40 anos e pode processar continuamente cerca de 30 a 60kg de material por hora. Ela pode processar uma gama de sementes oleaginosas como amendoim, copra, babaçu, girassol, gergelim, castanha-do-pará, colza, etc.

A prensa alemã KOMET, de eixo duplo também é utilizada, pois possui um motor impulsionando dois eixos, embora sua capacidade de prensagem seja menor.

Uma prensa mais moderna, também de pequeno porte, a mini-40, foi desenvolvida por uma companhia inglesa, a DESMET ROSEDOWS, e têm, no geral, a mesma capacidade de processamento da HANDEE, entre 30-60kg de material por hora, mas é mais potente para processar materiais duros como a copra e o palmiste. A mini-40 foi desenvolvida especificamente para processamento de oleaginosas de forma a se ter mão de obra simplificada, menores custos, menores gastos de energias, equipamentos de pequeno porte, de forma que possam ser considerados portáteis.

A nível nacional, foi desenvolvida a mini prensa ECIRTEC, num trabalho conjunto entre o ITAL e uma firma de engenharia da cidade de Bauru (SP). A prensa, denominada ECIRTEC MPE- 40, consiste de um cilindro horizontal formado por 12 anéis apoiados em 3 barras horizontais e está disponível a um preço de cerca de 3 vezes menor do que a prensa inglesa. Espaçadores de diferentes espessuras e posicionados entre os

anéis permitem a extração e drenagem do óleo para um recipiente coletor. O material a ser extraído é empurrado dentro do cilindro por uma rosca. O diâmetro do eixo da rosca aumenta do início para o final. Desse modo o material a ser extraído é comprimido contra a parede dos anéis que formam o cilindro. O eixo transporta os grãos através do cilindro até uma saída cônica final, por onde sai a torta, que é o resíduo, o qual emerge através de um espaço entre o eixo e esse anel cônico. Esse espaço pode ser menos ou mais aberto através do aperto ou desaperto de rosca do eixo, respectivamente. Caso a rosca seja desapertada, o espaço fica maior, tem-se um aumento na vazão, uma torta mais grossa, porém uma eficiência de extração menor. Apertando-se a rosca, obtém-se um efeito contrário.

O eixo gira a 70 rpm,impulsionado por um motor trifásico de 3 HP . A grande vantagem dessa prensa em relação às existentes, é que ela pode ser comercializada a um preço de cerca de US\$ 3500.

Testes com essa prensa já foram realizados com sucesso,com várias sementes,inclusive com cacau numa fazenda experimental do Estado de São Paulo (BROADBENT & TURATTI, 1997).

### **3.11 Uso de Enzimas na Indústria de Alimentos**

A enzimologia industrial é um importante ramo da biotecnologia. Processos enzimáticos permitem a transformação de matérias primas em produtos acabados. As enzimas oferecem caminhos alternativos para se conseguir produtos previamente obtidos a partir de processos químicos convencionais.

As enzimas foram usadas na Grécia antiga para a produção de queijo. Referências prévias foram encontradas em poemas épicos, desde 800 A. C. e processos fermentativos para panificação, produção de álcool, etc, tem sido conhecidos desde tempos pré-históricos (OLSEN, 1995).

### **3.11.1 Uso de enzimas para a extração de óleos vegetais**

A utilização de enzimas em tecnologia de alimentos é de importância para o aprimoramento das propriedades funcionais das proteínas vegetais e tem sido aplicada como uma alternativa metodológica para a extração de óleos vegetais. (DOMINGUES, 1994b; BOCEVSKA et al, 1993; TANO-DEBRAH, 1994).

A extração enzimática de óleos vegetais, que vem sendo analisada desde 1988 (GRAILLE et al, 1988), principalmente para aumentar o rendimento de obtenção de óleo de oliva, fornece resultados promissores quando aplicada simultaneamente com processos puramente mecânicos (CHRISTENSEN, 1991).

FULLBROOK (1983), mostrou que a hidrólise enzimática de sementes de soja, para obtenção de óleo, é um processo que consome pouca energia, reduz a aplicação de solventes orgânicos e fornece um óleo de melhor qualidade, associado a uma proteína da torta de qualidade superior mais segura para o consumo humano.

SMITH *et al* (1993) analisaram o processo de hidrólise enzimática no pré-tratamento de sementes de soja para viabilizar a obtenção do óleo por prensagem da torta. Neste trabalho, os parâmetros do processo foram otimizados pelo método de regressão múltipla para expressar

matematicamente o rendimento do processo. Cerca de 63,5% do óleo presente na matéria-prima foi extraído por esse processo.

Trabalhos realizados por DOMINGUEZ *et al* (1994a) e SITOHY *et al* (1993), mostram resultados do uso de enzimas para melhorar a eficiência da extração do óleo de girassol. Os resultados demonstram que houve um aumento de 30% na eficiência de extração.

Recentemente numerosos trabalhos de utilização de enzimas no processamento de oleaginosas vem sendo publicados. A partir das observações feitas sobre a acumulação do óleo nos espaços intracelulares em células vegetais, os pesquisadores tem estudado as substâncias capazes de afetar a estrutura das células com objetivo de melhorar a extração de óleo, mas a aplicação de um tratamento enzimático requer uma estratégia específica para cada caso. (SOSULSKI & SOSULKI, 1992; BAGGER & OLSEN, 1995; DA SILVA *et al*,1997)

### **3.11.2 A importância do pré-tratamento dos grãos**

O pré-tratamento da semente pode ser definido como um grupo de operações termo-mecânicas que propiciam condições à semente para a separação líquido-sólido. Diferentes matérias-primas requerem uma variedade diferente de pré-tratamentos para a prensagem mecânica e, para um máximo de rendimento em óleo, os grãos devem ser cuidadosamente preparados.

As etapas de preparação podem incluir limpeza de semente, descascamento, moagem, condicionamento da umidade e cozimento.

Infelizmente, há ainda um grande número de efeitos no pré-tratamento de oleaginosas que não foram ainda esclarecidos.

### **3. 12 Parede celular e ação de enzimas específicas**

As paredes celulares não são uniformes. Sua composição, forma e tamanho dependem da função da célula dentro da planta. Elas são estruturas complexas, constituídas de multicomponentes formando um emaranhado de polissacarídeos unidos por ligações intermoleculares. Apesar da estrutura química dos componentes individuais da parede já ter sido bem caracterizada, a proporção relativa de cada um deles parece ser pouco conhecida. Numa descrição bem simples, pode-se dizer que a parede celular contém quatro componentes principais: celulose, polissacarídeos não celulósicos, proteínas e polifenóis (CONN & STUMPF, 1975). A chave da atividade enzimática necessária para abrir as paredes celulares de forma a liberar o óleo para uma fase oleosa, baseia-se na degradação de vários polissacarídeos complexos encontrados nas paredes celulares de materiais das plantas.

CARPITA & GILBEAUT (1993) descreveram um modelo primário de parede celular, composto de celulose e hemicelulose generalizado para plantas que florescem. As fibras estão imersas numa matriz de polissacarídeos pécticos, ácido poligalacturônico e alguns desses grupos são ligados ainda a proteínas estruturais (KEEGSTRA et al, 1973).

De forma geral, de acordo com vários autores (ROSARIO & GAMBUIA, 1980; SAITTAGAROON et al, 1983; THEANDER & AMAN, 1977; NEUKON, 1976; OLSEN, 1988 e DUSTERHÖFT et al, 1993), a parede celular tem uma composição em polissacarídeos, composta

principalmente de pectinas, variando de 6 a 39%, de acordo com o material, hemiceluloses, variando de 20 – 60% e celulose, variando de 12 a 42%, distribuídos fisicamente conforme mostra o diagrama da Figura 7.

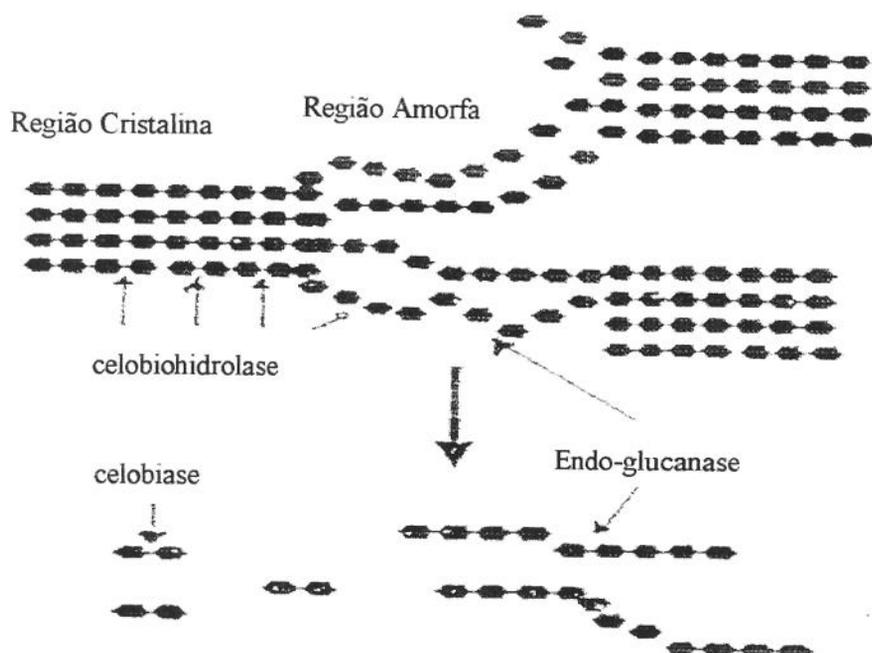


Figura 7-Esquema da parede celular de vegetais de acordo com BAGGER,1995

O Quadro 8 mostra a composição das paredes celulares de vegetais e cereais. O polissacarídeo estrutural mais abundante é a celulose, um homo polissacarídeo linear constituído de unidades de D-glucopiranosídeo ligadas em beta-1,4. A celulose é encontrada nas paredes celulares de plantas, onde tem um papel preponderante na estrutura do organismo.

Quadro 8 – Composição média das paredes celulares de vegetais e cereais

Polímero	Composição (% de peso seco)	
	Cereais	Vegetais
Celulose	30	30
Pectina	5	35
Arabinoxilana	30	5
Glicanas com ligações mistas	30	ND
Xiloglicanas	4	25
Extensina	0,5	5

Não possuindo um esqueleto ósseo, no interior do qual os órgãos e os tecidos especializados se organizem, as plantas superiores contam com suas paredes celulares para suportar o próprio peso.

Ao contrário do amido, as ligações beta 1,4 da celulose são altamente resistentes à hidrólise ácida; ácidos minerais fortes são necessários para produzir D-glucose; a hidrólise parcial fornece o dissacarídeo redutor, celobiose. As ligações beta 1,4, da celulose não são hidrolisadas pelas glicosidases encontradas nos tratos digestivos de homens ou outros animais superiores; entretanto, os caracóis secretam uma celulase, que hidrolisa o polímero. Também as bactérias existentes no trato intestinal dos bovinos e outros ruminantes podem hidrolisar a celulose e metabolizar a D-glucose resultante (CONN & STUMPF, 1975).

Outros exemplos de polissacarídeos estruturais são conhecidos em plantas. As plantas contêm pectinas e hemiceluloses. Essas últimas não são derivadas da celulose, mas homopolímeros de D-xilose ligadas em beta 1,4.

As pectinas contêm arabinose, galactose e ácido galacturônico. O ácido pectico é um homopolímero do éster metílico do ácido D-galacturônico. A pectina presente nos vegetais é degradada de acordo com o diagrama da Figura 8.

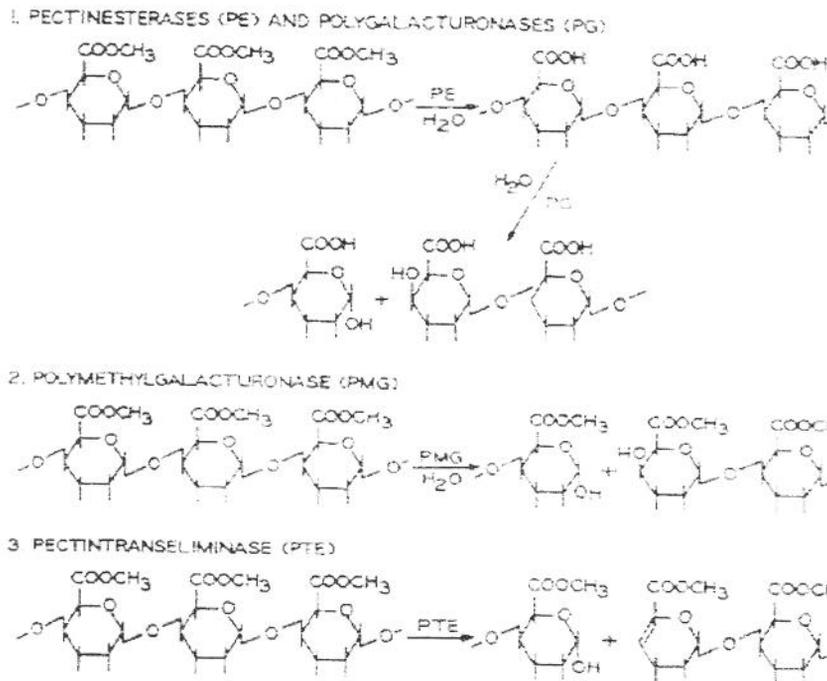


Figura 8. Degradação enzimática da Pectina, de acordo com CONN & STUMPF (1975)

### 3.13. Propriedades Funcionais das Proteínas

A qualidade de um alimento é definida pela sua composição, suas propriedades nutricionais e suas propriedades funcionais. A composição é caracterizada pelas quantidades ou proporções de seus vários componentes; as propriedades nutricionais pela sua riqueza em nutrientes essenciais, pela biodisponibilidade de tais nutrientes e pela ausência de substâncias tóxicas e/ou antinutricionais.

Alimentos são importantes biosistemas complexos nos quais muitas interações podem acontecer e avanços recentes em ciências de alimentos tem colocado lado a lado, em importância, as propriedades nutricionais e funcionais das proteínas. Os componentes no biosistema de alimentos que interagem com as proteínas incluem água, lipídeos, carboidratos, minerais, vitaminas, pigmentos e outros. (CANTE & FRAZEN, 1979)

As propriedades funcionais tem sido definidas como qualquer propriedade de um alimento, ou componente de um alimento, que influencie a sua aceitação e utilização. A somatória das propriedades funcionais de um alimento ou ingrediente alimentício é referida como funcionalidade. As propriedades funcionais das proteínas dependem de suas propriedades físicas e químicas e são muito importantes para o preparo de determinados tipos de alimentos como para sua aceitação pelo consumidor. Essas propriedades expressam o comportamento das proteínas em um sistema alimentício sob as condições de tratamento e/ou conservação desse alimento. (SGARBIERI, 1996).

As propriedades funcionais dos alimentos não dependem somente das proteínas, mas também de outros componentes que entrem em sua composição. Daí a dificuldade em se medir a contribuição exata das proteínas de um alimento em relação a determinadas propriedades funcionais. No processamento de alimentos, frequentemente é necessário misturar óleos e gorduras comestíveis com vários materiais hidrofílicos num sistema de emulsão.

Normalmente a medida de uma propriedade funcional em uma proteína purificada ou isolado protéico não representa a mesma contribuição

desta proteína para a propriedade funcional em questão, quando medida no próprio alimento. Os métodos para a medida das várias propriedades funcionais são ainda bastante empíricos, não existindo uma padronização dos procedimentos, o que dificulta muito a comparação de dados obtidos pelos inúmeros pesquisadores que se dedicam ao estudo dessas propriedades. A avaliação das propriedades funcionais das proteínas é um problema bastante complexo

( SGARBIERI,1996)

As propriedades funcionais das proteínas podem ser modificadas por agentes físicos, químicos e biológicos, nos processos de obtenção ou isolamento de proteínas. O tipo de extração empregado, a temperatura, o pH, a força iônica e as condições de secagem e estocagem da proteína isolada, são todos fatores que podem afetar suas propriedades funcionais. Outro fator importante a considerar são as interações que possam existir entre os diversos componentes do sistema que poderá ser classificado da seguinte forma:

- sistema simples, onde a avaliação da proteína é feita fora do sistema natural ou alimento (ex: isolado protéico), em condições arbitrariamente escolhidas.
- sistema natural: a avaliação da proteína é feita como um componente do sistema natural em que normalmente está presente. (ex:carne)
- sistema complexo: neste caso pode-se pensar na combinação de proteínas extraídas de um alimento (isolado protéico de soja) que são introduzidos em

outro sistema protéico natural (carne) para a produção de um outro alimento (salsicha).

- sistema modelo: as proporções e as concentrações dos vários constituintes do sistema não imitam necessariamente as encontradas nos vários alimentos.

O tratamento das variáveis independentes do sistema (pH, temperatura, atividade de água, etc) também poderá ser modificado, de maneira a não guardar muita relação com o que ocorre de fato no tratamento dos alimentos.

Deve ficar claro que as propriedades funcionais de uma proteína dependerão do sistema em que elas forem avaliadas e que os resultados obtidos poderão estar sendo afetados pelo meio e pelas interações com os componentes do sistema. Na seleção de metodologia para estudo de funcionalidade das proteínas é importante considerar as vantagens e as limitações dos vários sistemas, levando-se em consideração fatores como tempo, equipamento e instrumentos disponíveis, tamanho da amostra, número de provas a serem realizadas, grau de resolução ou diferenças detectáveis ao se comparar dois produtos similares.

### **3.14 Características de oxidação de óleos vegetais**

A pureza e a qualidade de óleos e gorduras, obtidos de diferentes fontes vegetais e animais, são fatores determinantes na comercialização desses produtos, tanto a nível industrial como a nível de consumidor.

Todos os óleos e gorduras possuem uma resistência característica à reação de oxidação, que depende do grau de insaturação, antioxidantes naturais ou sintéticos presentes, pró-oxidantes e utilização anterior.

Geralmente, a oxidação ocorre lentamente até que essa resistência seja superada, passando a ocorrer de forma acelerada a partir daí; o tempo decorrido até a rápida aceleração da reação é uma medida da resistência dos óleos e gorduras à oxidação e é conhecido como “período de indução”. Uma maneira de se determinar o período de indução de óleos e gorduras se faz pela passagem de um fluxo de ar purificado através dos mesmos e o uso de altas temperaturas e normalmente se usa o aparelho Rancimat para essa análise.

O ar efluente das amostras é recolhido num frasco contendo água deionizada, cuja condutividade elétrica é constantemente monitorada. Esta condutividade aumenta conforme sobe a concentração de ácidos orgânicos liberados pela amostra por causa de sua oxidação e o ácido fórmico é o ácido predominantemente formado. O “índice de estabilidade de óleos” é definido como o ponto de máxima mudança da taxa de oxidação. Esse ponto final pode ser determinado por vários métodos. O mais utilizado envolve o traço manual de duas tangentes à curva obtida pela oxidação. (Figura 9) .

Este método permite flexibilidade quanto às temperaturas usadas, mas o valor utilizado sempre deve ser especificado. Para a maioria dos óleos e gorduras, a temperatura de 110° C foi escolhida como a mais apropriada para o teste. Esse método é aplicável a todos os óleos e gorduras, inclusive óleos brutos e aqueles com tendência para espumar (neste caso, a adição de uma gota de silicone antiespumante é

recomendável) e pode substituir o método AOM ( Active Oxygen Method) para estabilidade de óleos.

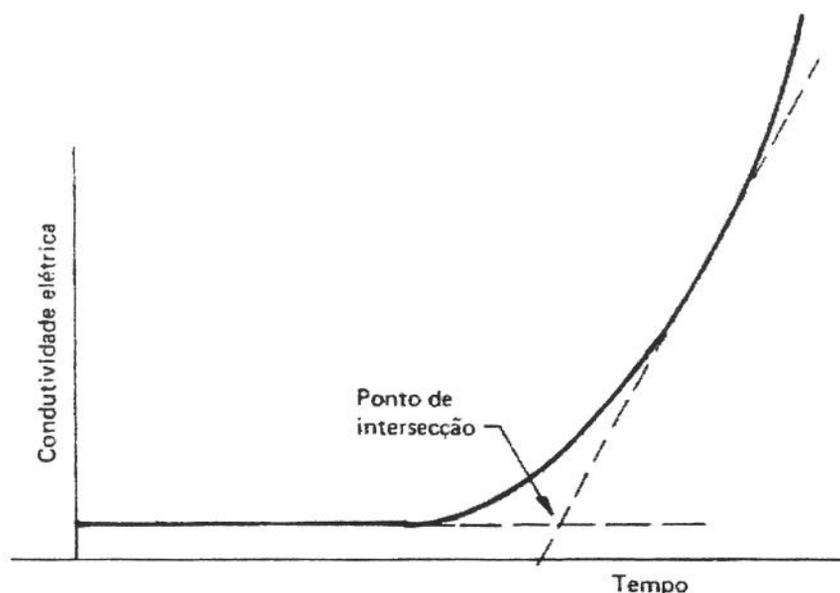


Figura 9. Curva característica de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.

As recomendações gerais para a execução do método são:

A água utilizada para lavar a vidraria envolvida neste método deve estar livre de contaminação metálica, pois metais são pró-oxidantes e aceleram o processo oxidativo; o controle impróprio de temperatura é a fonte mais comum de erros. A temperatura do teste deve ser checada e não variar mais que  $0,1^{\circ}\text{C}$ ; a temperatura da água deionizada que recolhe os voláteis de reação não deve exceder  $25^{\circ}\text{C}$ , o que minimiza a perda de ácido fórmico (especialmente no caso de análises que excedem 24 – 48 horas).

Para análises mais longas (200 – 400 horas), a temperatura da água deve ser mantida entre 4 a 10° C para evitar perda de ácido fórmico e água. Se houver perda de água, esta pode ser reposta.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para os testes deste trabalho, foram utilizados grãos de girassol Catissol-01 e de castanha-do-pará proveniente de exportadora da região do Pará para os testes deste trabalho.

Amostras de enzimas celulolíticas “Celluclast” e pectinolíticas “Pectinex” da empresa Novo Nordisk foram utilizadas no pré-tratamento das sementes.

#### 4.1.1 Características da enzima Celluclast 1.5L

Celluclast 1.5L é um preparado líquido de celulose produzido por fermentação submersa de cepas selecionadas do fungo *Trichoderma reeseri*. A enzima catalisa a degradação de celulose em glicose, celobiose e polímeros com alto teor de glicose, sendo que o produto cumpre as especificações recomendadas pela FAO/OMS, JECFA, relativas a enzimas para uso alimentício. A enzima é oferecida em embalagem padrão de tambores de 250kg e de 30kg. As quantidades de produtos de reação formados, dependem das condições de reação. Celluclast tem um pronunciado efeito redutor da viscosidade em substratos solúveis de celulose.

Características: A atividade da Celluclast 1.5L é de 1500 NCU/g. O produto é um líquido marrom com uma densidade aproximada de 1,2g/ml. Uma Unidade Novo de Celulase (NCU) é a quantidade de enzimas que, sob condições padrões, degrada carboximetilcelulose (CMC) em carboidratos

redutores com uma capacidade redutora correspondente a 1  $\mu\text{mol}$  de glucose por minuto.

#### **4.1.2 Características da enzima Pectinex Ultra SP – L**

Pectinex Ultra SP – L é um preparado enzimático pectolítico, produzido a partir de uma cepa selecionada do grupo *Aspergillus niger*. Contém atividade pectolítica e uma gama de atividade hemicelulolítica. O produto não é inflamável e cumpre as especificações recomendadas pela FAO/OMS, JECFA, relativas a enzimas para uso alimentar e se apresenta em garrafas de 1litro, de 25 litros e tambores de 200 litros.

Características: Pectinex Ultra SP – L é um líquido pardo com um ligeiro odor típico de produtos fermentados e com um pH aproximado de 4,5. A atividade padrão se determina medindo a redução da viscosidade de uma solução de ácido péctico a um pH de 3, 5 e uma temperatura de 20° C. Uma turbidez eventual no preparado enzimático líquido não tem influência alguma na atividade e nas características de manuseio do produto.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Composição Centesimal**

As matérias-primas foram caracterizadas quanto a sua composição centesimal pelas metodologias oficiais da A.O.C.S.(FIRESTONE,1990) e A.A.C.C.(1990),sendo essa última utilizada para a determinação de proteínas. (respectivamente American Oil Chemist's Society e American Association of Cereal Chemist's).

#### **4.2.2 Tratamento dos grãos e extração aquosa do óleo**

Após a caracterização da composição centesimal, as amostras de girassol e castanha-do-pará foram moídas e colocadas em solução aquosa na proporção 2:1 (água:semente). Nessa fase os ensaios foram realizados a nível de laboratório, trabalhando-se com porções de 400g de grãos. O pH foi ajustado a uma faixa de 4,5 - 5,0 com tampão fosfato e temperatura mantida a 50°C. A seguir foi adicionada a enzima Celluclast, a Pectinex e a mistura das duas na proporção 1:1, em testes separados, na proporção de 1% em relação à solução de grãos. Com o objetivo de se obter um bom contato entre enzimas e substrato, a mistura foi colocada sob agitação num shaker a 200 rpm por uma hora. Cada enzima foi testada separadamente, seguida de filtração e centrifugação bem como proporções iguais das enzimas, também na proporção de 1% sobre a solução de grãos também seguida de filtração e centrifugação, pelo tempo de 1 hora, 1,5 e 2 horas. Cada experimento foi realizado 3 vezes sendo utilizada a média dos resultados. A centrifugação foi realizada a 10000 rpm por 20 minutos para quantificação do óleo obtido.

#### **4.2.3 Testes de extração para controle**

Paralelamente para comparação, foram conduzidos, em planta piloto, testes de extração de óleo dos grãos mencionados, utilizando-se uma mini prensa de 40kg/h de capacidade, marca Ecirtec, tipo contínua, operando na planta piloto de óleos do ITAL. Após o pré-tratamento enzimático também na proporção 2:1 (solução de enzimas:grãos (mistura de "Celluclast" e "Pectinex" em proporções iguais, e também das enzimas separadas na proporção de 1%) por 1; 1,5 e 2,0 horas, porém seguidos de secagem em

estufa a 100 graus Celsius por 2 horas, antes da prensagem, além de testes sem o uso de enzimas, utilizando-se apenas secagem convencional.

As seguintes amostras foram obtidas:

Amostra 1 - óleo de girassol extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 2 - óleo de girassol extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 3 - óleo de girassol extraído a frio com mistura de Celluclast+Pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 4 - óleo de girassol extraído a frio , sem nenhum pré-tratamento

Amostra 5 - óleo de girassol extraído a frio , com Pectinex + Celluclast (1:1) no pré-tratamento por 2h

Amostra 6 - óleo de girassol extraído por prensagem a frio com Pectinex+ celuclast (1:1) no pré-tratamento, por 1:30h

Amostra 7 - óleo de castanha-do-pará extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 8 - óleo de castanha-do-pará extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 9 - óleo de castanha-do-pará extraído a frio com mistura de Celluclast+Pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 10 - óleo de castanha-do-pará extraído a frio, sem nenhum pré-tratamento.

Amostra 11 - óleo de castanha-do-pará extraído a frio, com Pectinex + Celluclast (1:1) no pré-tratamento por 2h

Amostra 12 - óleo de castanha-do-pará extraído por prensagem a frio com Pectinex+ Celluclast no pré-tratamento, por 1:30h

#### 4.2.4 Avaliação das Tortas

As tortas obtidas nos testes de extração de óleo sem o uso de enzimas e nos testes com pre-tratamento enzimático que deram o maior rendimento de extração obtidos foram caracterizadas quimicamente quanto à sua composição centesimal, isto é, valores dos teores de proteína, matéria graxa, cinzas, fibras e carboidratos pelas metodologias oficiais da A.O.C.S.(FIRESTONE,1990) e A.A.C.C. (1990); sendo esse último aplicada à determinação do teor de proteínas.

Nas tortas foram avaliadas também algumas propriedades funcionais tais como: solubilidade, absorção de água e de óleo, formação e estabilidade de espuma, etc.

A absorção de água foi determinada pelo método de SOSULSKI (1962) e foi expressa como a quantidade de água absorvida por 100g de material.

A capacidade de absorção de óleo das tortas foi medida de acordo com o método de SOSULSKI *et al* (1976) e foi expressa como a quantidade de óleo (mililitros) absorvida por 100g de torta.

A formação de espuma foi medida pelo seguinte método: 100ml de água destilada foram adicionados a 3g de torta desengordurada e a mistura foi homogeneizada a 3000rpm por 5 minutos a 25°C e transferida para uma proveta graduada. O volume da espuma a 30 segundos foi calculado e o aumento de volume foi expresso como a capacidade percentual de formação de espuma.

A estabilidade da espuma foi determinada pela medida do decréscimo em volume da espuma em função do tempo por um período de 30 minutos.

A solubilidade foi determinada utilizando-se o método de Índice de Dispersibilidade de Proteína da A.O.C.S. (FIRESTONE, 1990)

#### **4.2.5 Avaliação dos Óleos**

Os óleos obtidos foram analisados quanto às suas características de identidade e de qualidade a saber: teor de ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de iodo e composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa. Para a cromatografia de ácidos graxos foram utilizadas as seguintes condições:

Esterificação dos óleos pelo método de HARTMAN & LAGO (1973) e determinação da composição em ácidos graxos pelo método da AOCS (FIRESTONE, 1990), com utilização do cromatógrafo Gasoso Pye Unicam 4550, com detector de ionização de chama com coluna capilar WCOT silica fundida CP. SIL 88 (50m x 0,25mm de diâmetro.)

Condições de trabalho: Temperatura da coluna: 180°C; Temperatura do Injetor: 270°C; Temperatura do Detector: 300°C; Gás de arraste: hidrogênio (2,5ml/min); Gás do detector: ar sintético (300-350ml/min) e hidrogênio (30-35ml/min); Gás do Make-up: nitrogênio (30-35ml/min); Splitter - 75ml/min.

As amostras geradas nestes testes foram também submetidas a análise de tocoferóis totais pelo método AOAC, 1993 e estabilidade oxidativa Rancimat, sendo esta última medida pelo método Rancimat da AOCS 12b – 92 (FIRESTONE, 1990).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5. 1. Caracterização das matérias-primas

O **Quadro 9** mostra os resultados da caracterização dos grãos de girassol e de castanha-do-pará utilizados quanto a sua composição centesimal. Observa-se que foram utilizados para esses testes materiais com médio e alto nível de teor de óleo, ou seja, girassol e castanha-do-pará respectivamente.

Quadro 9 – Composição centesimal das matérias-primas utilizadas no teste de extração de óleo.

Semente	Umidade (%)	Proteína (Nx6, 25) (%)	Matéria-Graxa (%)	Cinzas (%)	Fibras (%)	Carboidratos (%) (por diferença)
Girassol	6, 1	18, 3	44, 5	7, 2	16, 7	7,2
Castanha-do-Pará	8, 6	7, 5	63, 0	4, 9	5, 1	10,9

Os resultados encontrados para girassol estão compatíveis com aqueles obtidos no Instituto Agrônomo de Campinas (ÚNGARO, 1998), e também com aqueles descritos por FORMO (1992) e HOFFMAN, (1989) Os resultados para castanha-do-pará estão também de acordo com aqueles citados por HOFFMAN, 1989.

## 5. 2. Avaliação dos processos

O **Quadro 10** mostra os resultados do rendimento de óleo obtido nos testes utilizando-se enzimas, por processo aquoso, em laboratório, e por prensagem precedida de tratamento enzimático e prensagem normal, utilizando-se a mini prensa ECIRTEC de capacidade média de processamento de 40 kg por hora, sem prévio tratamento.

Quadro 10 – Rendimentos de extração de óleo utilizando-se método aquoso enzimático com concentração de enzima de 1%, tempo de atuação de 1h da enzima, e convencional por prensagem contínua, precedida do mesmo pré-tratamento enzimático e sem esse pré-tratamento enzimático.

Semente	Método Aquoso Enzimático (com centrifugação)			Mét. Enzimático (c/ prensagem)	Prensagem Conven- cional
	Pectinex (%)	Celucast (%)	Pectinex + celucast (1:1) (%)	Pectinex + Celucast (1:1)	
Girassol	15	15	17	30	28
Castanha -do-pará	21	18	23	60	45

Pelos dados do Quadro 10, observa-se que os rendimentos de extração das duas matérias primas testadas (girassol e castanha-do-pará) foram maiores, quando se usou o pré-tratamento enzimático antes da prensagem, do que quando simplesmente se fez a prensagem sem qualquer pré-tratamento. Em todos os casos, observa-se também que os rendimentos obtidos para castanha-do-pará foram sempre mais altos do que aqueles obtidos para girassol, o que se explica pelo fato da castanha possuir um

maior teor de óleo inicial nos grãos do que o girassol e portanto apresentarem maior facilidade de liberação desse óleo mediante pressão.

Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados por DOMINGUEZ el all (1994a) e SITOY (1993), no caso de girassol, sendo que no caso da castanha-do-pará não foi encontrada literatura referente à extração de óleo por método enzimático para comparação.

### 5. 3. Avaliação das tortas obtidas

O **Quadro 11** mostra a composição das tortas obtidas pelos dois métodos de extração de óleo. Resultados expressos em base seca.

Quadro 11 – Composição centesimal expressa em base seca das tortas de girassol e castanha-do-pará obtidas nos testes de extração de óleo com enzimas seguido de centrifugação e por extração em prensa contínua, com prévio tratamento enzimático, comparados com a prensagem simples. Em todos os casos a concentração de enzimas utilizada foi de 1%.

Mét. Extração	Proteína		Matéria- Graxa		Fibra		Cinza		Carboidratos (por diferença)	
	giras- sol	casta- nha	giras- sol	casta- nha	giras- sol	casta- nha	giras- sol	casta- nha	giras- sol	casta- nha
Celluclast	23,0	21,0	23,0	43,0	21,0	7,4	8,1	6,3	24,9	22,5
Pectinex	21,0	23,0	25,0	47,0	20,0	7,1	8,2	6,1	25,8	16,8
Enz. (1:1)	33,0	24,0	19,0	23,0	24,0	9,4	9,4	8,7	19,5	34,9
Enz. (1:1) +Prensagem	34,0	16,0	16,0	20,0	26,0	9,0	9,7	8,1	15,6	38,0
Só prensagem	28,0	16,0	18,0	22,0	23,0	9,7	9,7	8,1	16,5	38,7

Pelos resultados do Quadro 11, observa-se que os métodos enzimáticos a nível de laboratório, pelo método aquoso nas condições aplicadas foram, menos eficientes para a extração de óleo que o método enzimático seguido de prensagem, visto que os teores de matéria graxa das tortas foram maiores. O rendimento foi calculado observando-se a quantidade de óleo extraído em relação ao peso original dos grãos. A prensagem simples também foi menos eficiente que a prensagem precedida do tratamento enzimático. Isso pode ser observado pelos valores de óleos

residuais nas tortas dos materiais submetidos aos diferente tratamentos antes da extração do óleo.

As tortas provenientes dos métodos que apresentaram maiores rendimentos de extração, ou seja, os métodos de prensagem, foram submetidas à avaliação de suas propriedades funcionais, cujos resultados são mostrados no Quadro 12.

Quadro 12 – Propriedades funcionais das tortas obtidas por prensagem simples e por prensagem precedida por tratamento enzimático com as enzimas celuclast: pectinex (1:1) e tempo de 1 hora.

Determinações	Prensagem Simples		Prensagem precedida por tratamento enzimático	
	girassol	castanha-do-pará	girassol	castanha-do-pará
Solubilidade (%)	78	70	88	76
Absorção de água(ml/100g)	26	22	53	31
Absorção de óleo(ml/100g)	18	15	31	19
Estabilidade da espuma(minutos)	2,5	1,5	3,3	2,9

Observa-se pelo Quadro 12 que todas as propriedades funcionais das tortas, cujas sementes foram submetidas ao pré-tratamento enzimático antes da extração, apresentaram melhores valores de propriedades funcionais. No caso das amostras submetidas a um mesmo pre-tratamento, observa-se que as tortas de girassol sempre apresentaram melhores valores de propriedades funcionais do que as tortas de castanha-do-pará.

#### 5. 4. Avaliação dos óleos obtidos

Com relação às características de identidade e qualidade dos óleo obtidos tem-se os seguintes valores expressos no Quadro 13.

Quadro 13 – Característica de identidade e qualidade dos óleos de girassol e castanha-do-pará obtidos pelos 2 métodos de extração.

Determinações	Método Enzimático (+ centrifugação)						Método Enzimático (+ prensagem)		Prensagem Simples	
	Celluclast		Pectinex		Pectnex + Celluclast (1:1) (1 hora)		girassol	castanha	girassol	castanha
	girassol	castanha	girassol	castanha	girassol	castanha				
Índice de peróxido (meq/100g)	1,1	3,5	0,9	3,8	1,0	3,7	1,3	4,6	1,6	4,1
Ác. Graxos livres (% ác. oléico)	0,7	2,7	1,0	2,9	0,9	2,8	1,2	2,6	1,3	2,7
Índ. de iodo (centig. I/1000g de am.	128	99	129	101	122	128	129	101	128	100
Composição em ácidos graxos (%)										
Palmitico	9	14,3	10	15,4	9	15,6	10	13,8	10	13,7
Estearico	7	6,7	6	6,2	7	6,2	7	6,7	8	6,5
Oléico	29	48,3	30	48	29	48	29	47,1	28	47,0
Linoléico	53	29,8	52	29,8	53	28	53	31,7	52	31,2
Linolênico	2	-	2	-			1	-	1	-

Observa-se que, para os mesmos tratamentos com enzimas, as amostras de óleo de castanha sempre se mostraram mais suscetíveis a oxidação, o que foi demonstrado pelos constantes mais elevados valores de índice de peróxidos e de ácidos graxos livres. Observa-se também que em geral o valor de índice de peróxidos para os óleos provenientes de prensagem são maiores, devido provavelmente ao aquecimento gerado pelo atrito dos grãos ao passarem pela prensa.

Observa-se que os tratamentos enzimáticos não afetaram a composição em ácidos graxos dos óleos de castanha e de girassol, o que foi também confirmado pelos constantes elevados valores de ácido linoléico para os óleos de girassol e os constantes elevados valores de oleico para os óleos de castanha-do-pará. As características de identidade dos dois óleos são coerentes com os dados apresentados por FORMO, 1979.

Com o objetivo de demonstrar os efeitos de tempo e concentração das enzimas nos níveis de estabilidade dos óleos, foram detalhados alguns testes mais completos, combinando-se diversas variações nos tratamentos, e, conforme mostra a legenda dos Quadros 14 e 15, e das Figuras 10 a 14, foi também determinado o período de indução nessas mesmas amostras, utilizando-se o aparelho Rancimat, conforme previamente descrito, tentando-se obter o efeito causado na estabilidade oxidativa dessas amostras, conforme discriminadas abaixo:

Amostra 1 - óleo de girassol extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 2 - óleo de girassol extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 3 - óleo de girassol extraído a frio com mistura de celuclast+pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 4 - óleo de girassol extraído a frio, por prensagem sem nenhum pré-tratamento

Amostra 5 - óleo de girassol extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h

Amostra 6 - óleo de girassol extraído por prensagem a frio com Pectinex+ Celluclast (1:1) no pré-tratamento, por 1:30h

Amostra 7 - óleo de castanha do para extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 8 - óleo de castanha do para extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento por 1 h

Amostra 9 - óleo de castanha do para extraído a frio com mistura de Celluclast+Pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h

Amostra 10 - óleo de castanha do para extraído a frio, por prensagem, sem nenhum pré-tratamento.

Amostra 11- óleo de castanha do para extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h

Amostra 12 -óleo de castanha do para extraído por prensagem a frio com pectinex+ celuclast no pré-tratamento, por 1:30h

Os teores de tocoferóis, de vitamina E e os valores encontrados para o período de indução dos óleos submetidos ao teste de Rancimat, expressos em horas, são mostrados no Quadro 14.

Os valores desses índices para as amostras de girassol e de castanha-do-pará submetidas aos mesmos pré-tratamentos são mostrados dois a dois no Quadro 15.

Quadro 14 – Teores de tocoferóis, vitamina E e Valores de Estabilidade Rancimat nas diferentes amostras de óleos brutos de girassol e castanha-do-pará

Determinações	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Alfa-tocoferol (mg/100g)	87,12 (6,10)*	97,07 (2,78)*	87,31 (4,20)*	77,97 (2,66)*	87,60 (0,00)*	97,68 (0,91)*
Beta-tocoferol (mg/100g)	2,99 (0,28)*	3,36 (0,18)*	4,01 (0,03)*	3,63 (0,15)*	3,38 (0,06)*	3,38 (0,07)*
Gama-tocoferol (mg/100g)	0,25 (0,02)*	0,24 (0,00)*	6,99 (0,04)*	5,28 (0,14)*	6,34 (0,06)*	0,29 (0,08)*
Delta-tocoferol (mg/100g)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tocoferol total (mg/100g)	90,36	100,67	98,31	86,88	97,32	101,35
Vitamina E (UI/100g)	97	108	98	88	98	109
<b>Estabilidade Rancimat (h)</b>	1,10	6,87	11,7	4,77	2,70	2,95

Determinações	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10**	Amostra 11	Amostra 12
Alfa-tocoferol (mg/100g)	79,56 (10,67)*	57,39 (3,85)*	57,61 (0,10)*	53,11 (0,11)*	51,61 (1,81)*	51,61 (1,81)*
Beta-tocoferol (mg/100g)	0,56 (0,01)*	0,56 (0,00)*	0,69 (0,00)*	0,99 (0,02)*	0,89 (0,01)*	0,89 (0,01)*
Gama-tocoferol (mg/100g)	2,05 (0,04)*	1,98 (0,08)*	1,85 (0,00)*	11,31 (0,06)*	10,70 (0,19)*	10,70 (0,19)*
Delta-tocoferol (mg/100g)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tocoferol total (mg/100g)	82,17	59,93	60,15	65,41	63,20	63,20
Vitamina E (UI/100g)	88	64	64	60	60	59
<b>Estabilidade Rancimat (h)</b>	14,5	8,70	8,63	5,78	13,0	4,05

\* Média e estimativa de desvio padrão de duas repetições analíticas. \*\* Amostra estraviada. N. D. = Não detectado (Limite de detecção = 0,01mg/100g)

1 - óleo de girassol extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 2 - óleo de girassol extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 3 - óleo de girassol extraído a frio com mistura de celuclast+pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h; 4 - óleo de girassol extraído a frio, por prensagem sem nenhum pré-tratamento; 5 - óleo de girassol extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h; 6 - óleo de girassol extraído por prensagem a frio com Pectinex+ Celluclast (1:1) no pré-tratamento, por 1:30h; 7 - óleo de castanha do para extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 8 - óleo de castanha do para extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento por 1 h; 9 - óleo de castanha do para extraído a frio com mistura de Celluclast+Pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h; 10 - óleo de castanha do para extraído a frio, por prensagem, sem nenhum pré-tratamento; 11 - óleo de castanha do para extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h; 12 - óleo de castanha do para extraído por prensagem a frio com pectinex+ celuclast no pré-tratamento, por 1:30h.

Observa-se no Quadro 14, que as amostras de 1 a 6 apresentaram altos valores de teores de tocoferóis totais, indicando que o óleo de girassol está naturalmente mais protegido contra os efeitos da oxidação, do que o óleo de castanha-do-pará, cujos resultados apresentam teores de tocoferóis totais bem menores do que o girassol. Isso pode explicar também porque o óleo de castanha é mais suscetível à oxidação, em certos casos, conforme já descrito em vários trabalhos. Observou-se também que as amostras 1, 2 e 6 apresentaram valores de gama tocoferol bem mais baixos que as demais amostras. Analisando-se os valores dos diferentes tipos de tocoferóis encontrados, verifica-se que o óleo de girassol quase sempre apresenta valores mais elevados desses compostos do que o óleo de castanha, o que confirma a mais baixa estabilidade oxidativa do óleo de castanha-do-pará.

Quadro 15 – Comparação das amostras de óleo de girassol e castanha-do-pará duas a duas obtidas pelo mesmo tratamento

Determinações	Amostra 1	Amostra 7	Amostra 2	Amostra 8	Amostra 3	Amostra 9
Alfa-tocoferol (mg/100g)	87,12 (6,10)*	79,56 (10,67)*	97,07 (2,78)*	57,39 (3,85)*	87,31 (4,20)*	57,61 (0,10)*
Beta-tocoferol (mg/100g)	2,99 (0,28)*	0,56 (0,01)*	3,36 (0,18)*	0,56 (0,00)*	4,01 (0,03)*	0,69 (0,00)*
Gama-tocoferol (mg/100g)	0,25 (0,02)*	2,05 (0,04)*	0,24 (0,00)*	1,98 (0,08)*	6,99 (0,04)*	1,85 (0,00)*
Delta-tocoferol (mg/100g)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tocoferol total (mg/100g)	90,36	82,17	100,67	59,93	98,31	60,15
Vitamina E (UI/100g)	97	88	108	64	98	64

Determinações	Amostra 4	Amostra 10**	Amostra 5	Amostra 11	Amostra 6	Amostra 12
Alfa-tocoferol (mg/100g)	77,97 (2,66)*		87,60 (0,00)*	53,11 (0,11)*	97,68 (0,91)*	51,61 (1,81)*
Beta-tocoferol (mg/100g)	3,63 (0,15)*		3,38 (0,06)*	0,99 (0,02)*	3,38 (0,07)*	0,89 (0,01)*
Gama-tocoferol (mg/100g)	5,28 (0,14)*		6,34 (0,06)*	11,31 (0,06)*	0,29 (0,08)*	10,70 (0,19)*
Delta-tocoferol (mg/100g)	N.D.		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tocoferol total (mg/100g)	86,88		97,32	65,41	101,35	63,20
Vitamina E (UI/100g)	88		98	60	109	59

\* Média e estimativa de desvio padrão de duas repetições analíticas. \*\* Amostra estraviada. N. D. = Não detectado (Limite de detecção = 0, 01mg/100g)

1 - óleo de girassol extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 2 - óleo de girassol extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 3 - óleo de girassol extraído a frio com mistura de celuclast+pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h; 4 - óleo de girassol extraído a frio, por prensagem sem nenhum pré-tratamento; 5 - óleo de girassol extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h; 6 - óleo de girassol extraído por prensagem a frio com Pectinex+ Celluclast (1:1) no pré-tratamento, por 1:30h; 7 - óleo de castanha do para extraído a frio com Pectinex (1%) no pré-tratamento, por 1 h; 8 - óleo de castanha do para extraído a frio com Celluclast (1%) no pré-tratamento por 1 h; 9 - óleo de castanha do para extraído a frio com mistura de Celluclast+Pectinex (1:1) no pré-tratamento, por 1 h; 10 - óleo de castanha do para extraído a frio, por prensagem, sem nenhum pré-tratamento.; 11 - óleo de castanha do para extraído a frio, com Pectinex + Celluclast no pré-tratamento por 2h; 12 - óleo de castanha do para extraído por prensagem a frio com pectinex+ celuclast no pré-tratamento, por 1:30h.

Pelos dados do Quadro 15, observa-se que, aplicando-se os mesmos tratamentos de extração nas duas matérias primas, muitas vezes obtém-se uma resposta diferente, devido a natureza dos óleos obtidos. Assim, o tratamento com Celluclast (amostras 2 e 8) antes da extração, gerou maiores valores de tocoferol total no óleo de girassol, mas teve um efeito contrário no óleo de castanha, comparando-se com o tratamento feito com Pectinex no pré-tratamento ( amostras 1 e 7).

As Figuras de 10 a 15 mostram a distribuição dos componentes dos tocoferóis nas diferentes amostras tratadas. Observa-se mais uma vez que o óleo de castanha apresentou sempre os mais baixos valores das frações de tocoferóis analisadas.

Surpreendentemente, no caso do gama tocoferol, as amostras 11 e 12 apresentaram valores bastante altos destacando-se assim dos baixos valores encontrados para as demais.(Figura 12)

Observa-se pelas figuras 10, 11 e 12, que, para o caso do alfa tocoferol, não há grandes diferenças de teores nas amostras de óleo de girassol e castanha-do-pará, mas no caso de beta tocoferol, já se nota uma grande superioridade de teores do óleo de girassol em relação ao óleo de castanha, o mesmo acontecendo com os teores de gama tocoferol, ressaltando-se que as amostras de castanha numero 11 e 12 apresentaram um excepcional alto teor de gama tocoferol, fato ate agora inexplicado e digno de nota.

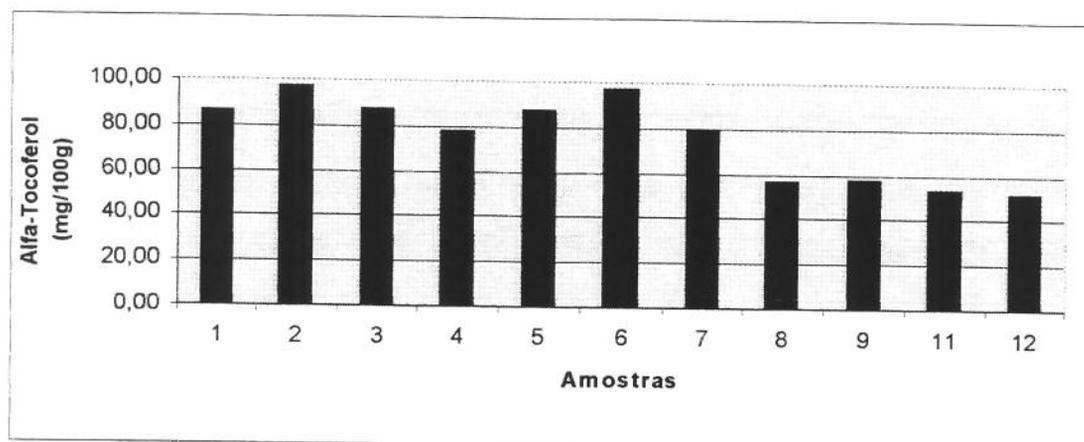


Figura 10. Variação dos teores de alfa tocoferol nas amostras de óleo extraídas.

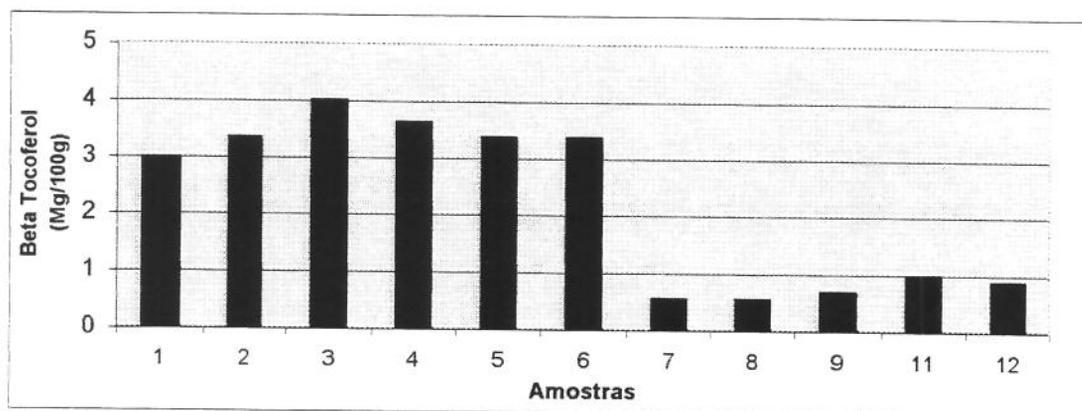


Figura 11. Variação dos teores de beta tocoferol nas amostras de óleo extraídas.

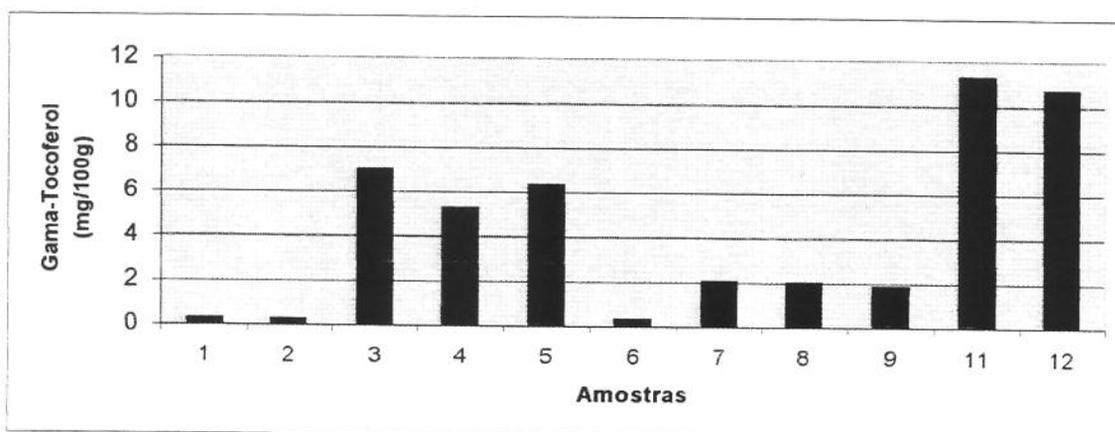


Figura 12. Variação dos teores de gama tocoferol nas amostras de óleo extraídas.

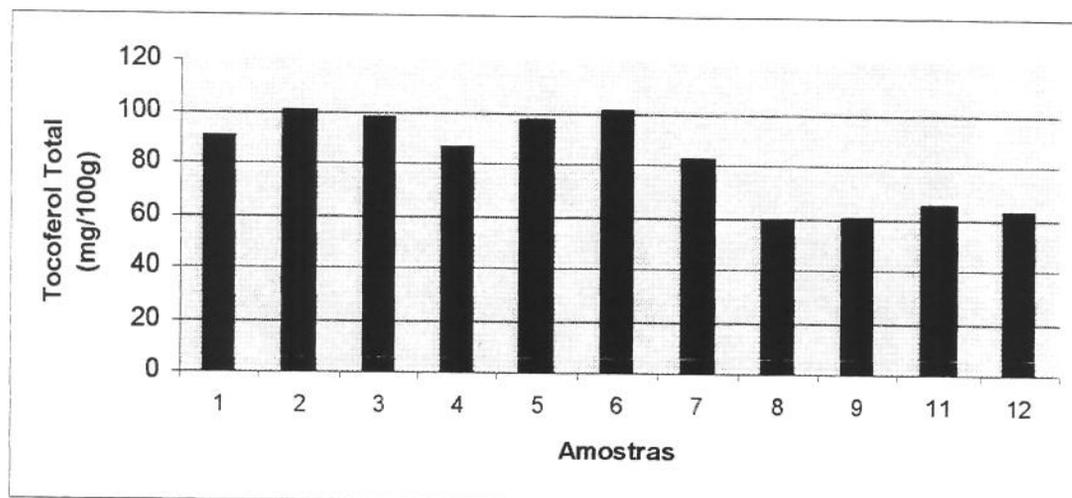


Figura 13. Variação dos teores de tocoferol total nas diferentes amostras de óleo extraídas.

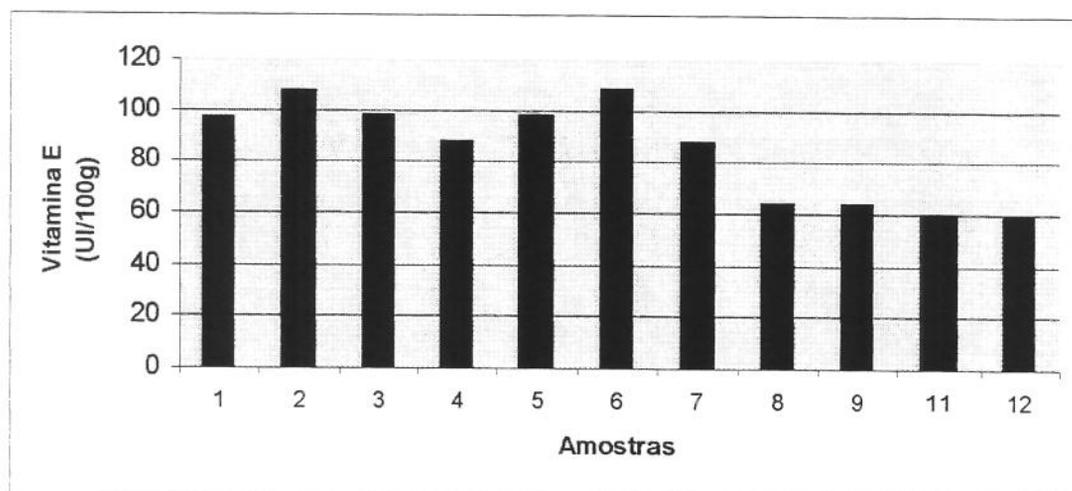


Figura 14. Variação dos teores de Vitamina E nas amostras de óleo extraídas.

Observa-se pelas Figuras 13 e 14, que, de forma geral, as amostras de óleo de girassol apresentam maiores valores de vitamina E, em todos os tratamentos, do que as amostras de óleos de castanha-do pará.

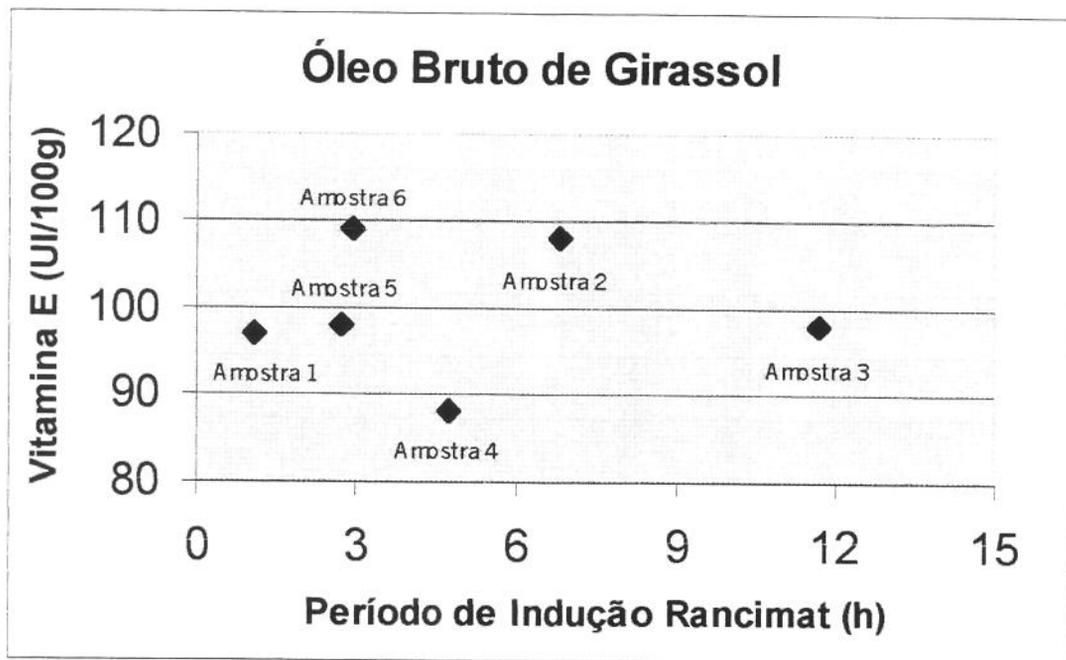


Figura 15. Vitamina E total em função dos períodos de indução (h) nas diferentes amostras de óleo extraídas para girassol.

Na Figura 15 nota-se que, de forma geral, nem sempre os maiores valores encontrados para o período de indução correspondem aos maiores valores de tocoferóis totais, o que indica que, em termos de proteção contra à oxidação, deve haver outros compostos responsáveis pela atividade antioxidante, além dos tocoferóis. O mesmo fato foi constatado para as amostras de castanha-do-pará, como foi o caso da amostra 11 (Figura 16).

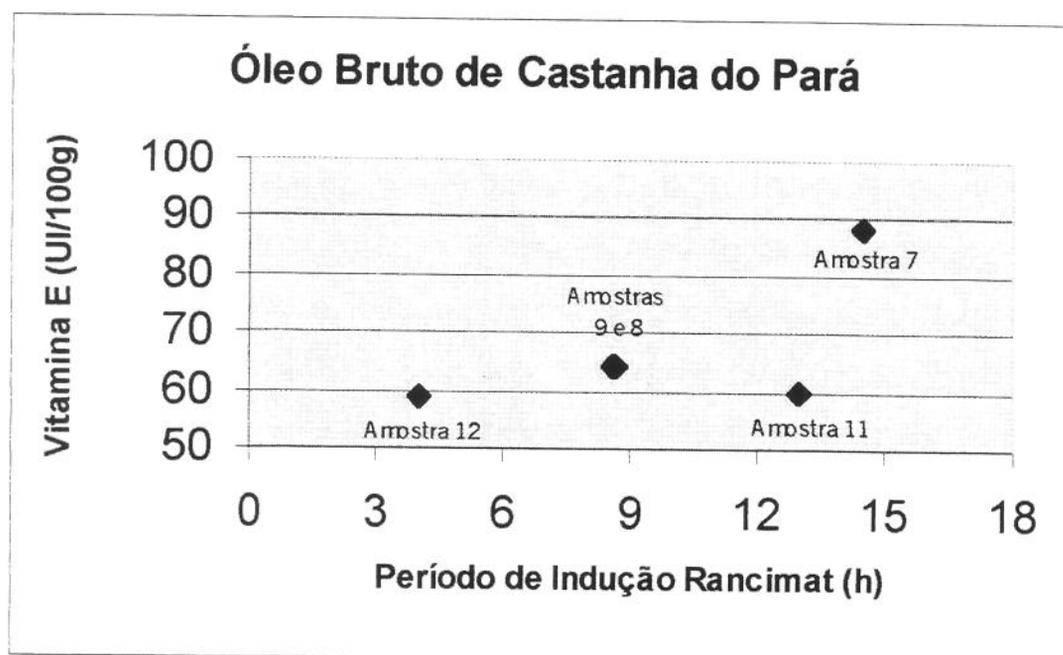


Figura 16. Vitamina E total em função dos períodos de indução (h) nas diferentes amostras de óleo extraídas para castanha.

## 6. CONCLUSÕES

A aplicação de enzimas no pré-tratamento de sementes de girassol e de castanha-do-pará, mostrou ser um procedimento viável para melhorar o rendimento de extração de óleos.

A princípio, pelos maiores teores de tocoferóis encontrados, o óleo de girassol mostrou-se bem mais resistente à oxidação do que o óleo de castanha, embora nem todas as amostras com baixos valores de tocoferóis tivessem apresentado baixos valores de período de indução no teste Rancimat, o que indica que pode haver outros componente e fatores responsáveis pela atividade antioxidante, principalmente no óleo de castanha-do-pará.

As propriedades funcionais das tortas obtidas no processo de extração dos óleos de girassol e de castanha-do-pará a partir de sementes tratadas com enzimas, mostraram características de qualidade superiores do que aquelas obtidas sem qualquer pré-tratamento.

O tratamento enzimático não afetou as características de identidade dos óleos de girassol e de castanha-do-pará.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMENDINGEN, K.; JORDAL, O.; KIERULF, P.; SANDSTAD, B.; EDERSEN, J. I. Effects of partially hydrogenated fish oil, partially hydrogenated soybean oil, and butter on serum lipoproteins in men. **Lipid Research**, v.36, n.6, p.1370-84, 1995.
- AMERICAN ASSOCIATION OF CEREALS CHEMISTS. **Approved Methods**. 8<sup>th</sup>.ed. St. Paul: AACC, 1990. v.II (Método 46-12).
- ANJOU, K. Manufacture of rapeseed oil and meal. In: APPELQVIST, L. A. ; OHLSON, R., (eds). **Rapeseed, cultivation, composition, processing and utilization**. Amsterdam: Elsevier Publish., 1972. p.198-217.
- ANGELINI, A.C.; ÚNGARO, M.R.G.; TURATTI, J.M. Girassol: uma opção de segundo cultivo? **Óleos & Grãos**, v.8, n.50, p.36-41, sep./out.1999.
- ANGELIS, R. C.; CTENAS, M. L. B. Cuidados nutricionais cardiovasculares. **Boletim Sadra de Cuidados Nutricionais Cardiovasculares**, 1994, 18 pag.
- AOYAMA, M. ; MARAYUMA. T.; KANEMATSU, H.; NIIYA, I; TSUKAMOTO, M.; TOKAIRIN, S.; MATSUMOTO, T. Studies on the improvement of antioxidant effect of tocopherols: I. Adition levels of tocopherol and oxidation stability of edible fats. **Journal of Japan Oil Chemical Society**, v.32, n.9, p.475-9, 1983.
- BAGGER, C. L.; OLSEN, H. S. **Aqueous enzymatic extraction of rapeseed oil, protein, starch and syrup**. Final Report. Novo Nordisk A/S, DK, 1995,36 pag.
- BALLA, A.; CASTIGLIONI, V. B. R.; SFREDO, G. J.; CAMPOS LEITE, R. M. V. B.; OLIVEIRA, M. F. Métodos e doses de aplicação de boro em girassol. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil,1997. p.37-38.
- BANG, H. O.; DYERBERG, J.; BRONDUM, NIELSEN, A. **Lancet**, v.1, p.1143-1146, 1971.
- BEACH, D.H.C. Rapeseed crushing and extraction. In: KRAMER, J.K.G.; SAUER, F.D.; PIGDEN, W.J.(Eds.). **High and low erucic acid**

- rapeseed oil: production, usage, chemistry and toxicological evaluation.** Toronto: Academic press, 1983. p.181-195.
- BENCHAT, L. R.; CHERRY, J. P.; QUINN, M. R. Physicochemical properties of peanut flour as affected by proteolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.23, p.616-620, 1975.
- BENEVIDES, Q. M.; CABRERA, J. A. L. Producción de hidrolisados de proteína a partir de harina de soya modificada com enzymas. **Revista del Instituto de Investigaciones Tecnológicas**, Colombia, v.25, p.196, 1985.
- BERNDT, A.; GONÇALVES, A. R. P.; ALMEIDA, G. S. C.; COLOSSIO, M. Silagem de girassol. **Revista dos Criadores**, pag 21-24, 1996.
- BOCEVSKA, M.; KARLOVICID, D.; TURKULOV, J.; PERICIN, D. Quality of corn germ obtained by aqueous enzymatic extraction. **Journal of AOCS**, v. 70, n.12, p.1273-1277, 1993.
- BON, ELBA. Importância do desenvolvimento de tecnologia enzimática do Brasil. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE TECNOLOGIA ENZIMÁTICA, 2, 1995, Rio de Janeiro. **Resumos**. Rio de Janeiro: s.n., 1995.
- BRITISH NUTRITION FOUNDATIONS. **Unsaturated fatty acids: nutritional and physiological significance**; the report of the British Nutrition Foundation's Task Force. London: Chapman & Hall, 1994. 211p.
- BROADBENT, J.; TURATTI, J. M.; TOCCHINI, R. P.; IADEROZA, M. Rural processing of cocoa beans in Brazil. **Tropical Science**, v.37, p.164-168, 1997.
- BUZZETTI, A. R. Cresce produção de girassol. **Óleos & Grãos**, São Bernardo do Campo, v.VIII, n.46, p. 34-38, 1999.
- CÂMARA, G. M. S.; ANDRADE, F. M. E. A. Silagem de girassol. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL,XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.5-7.
- CÂMARA, G. M. S. ; MONTEIRO, C. A. . Potencial da cultura do girassol para rotação com cana-de-açúcar. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL,XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.1-4.

- CAMPOS LEITE, R. M. V. B. de. **Doenças do girassol**. Londrina: Embrapa-CNPSo, 1997. 67 p.
- CANTE, C.J.; FRANZEN, R.W.. Proteins as emulsifiers: methods for assessing the role. **Journal of American Oil Chemists Society**, v.56, p.71-77, 1979.
- CARPITA, N. C. ; GILBEAUT, D. M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: Consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. **The Plant Journal**, v. 3, p.1-30, 1993.
- CARVALHO, P. **Análise de vitaminas em alimentos**. Campinas: ITAL, 1998. 108p. (Manual técnico).
- CASTIGLIONI, V. B. R.; ARIAS, C. A. A.; OLIVEIRA, M. F. O.; CAMPOS LEITE, R. M. V. B.; LAGO, R. C. A. Composição de ácidos graxos em girassol e suas variações em diferentes zonas agroecológicas. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL., XII, 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.31-33.
- CASTIGLIONI, V. B. R. ; BALLA, A.; CASTRO, C. de; SILVEIRA, J. M. Fases de desenvolvimento da planta de girassol. Londrina: Embrapa – CNPSo, 1997. 24 p. (Documentos 58).
- CASTIGLIONI, V. B. R.; CAMPOS LEITE, R. M. V. B.; BORBA FILHO, A. B.; ARIAS, C. A. A.; OLIVEIRA, M. F. Avaliação de genótipos de girassol para a sensibilidade à deficiência de boro. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XII, 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.34-36.
- CHRISTENSEN, F.M. Enzyme technology versus engineering technology in the food industry. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v.11, p.249-265, 1989.
- CHRISTENSEN, F. M. Extraction by aqueous enzymatic process. **International Magazine on Fats, Oils and Related Materials**, v.2, n.11, p.984-987, 1991.
- CONN, E.E.; STUMPF,P.K. **Introdução à bioquímica**. São Paulo: Edgard Blucher,1995. 451p.

- DA SILVA, R. F.; GOMES, C. M. L.; GOMES, E. Pectinases, hemicelulases e celulases: Ação, produção e aplicação no processamento de alimentos: revisão. **Boletim da SBCTA**, v.31, n.2, p.249-260, jul/dez, 1997.
- DEVINE, J.; WILLIAMS, P. N. **The chemistry and technology of edible oils and fats**. Oxford: Pergamon Press, 1961. 153p.
- DIOSADY, L.L.; SLEGGGS, P.; Kaji, T. Degumming of canola oils. In: PROGRESS REPORT, RESEARCH ON CANOLA SEED, OIL, MEAL, AND MEAL FRACTIONS, 7., 1983. Winnipeg: Canola Council of Canada, 1983. p.186-189.
- DOMINGUES, H.; NUNEZ, M. J.; LEMA, A. J. Aqueous processing of sunflower kernels with enzymatic technology. **Food Chemistry**, v.53, p.427-434, 1994a..
- DOMINGUES, H.; NUNEZ, M. J.; LEMA, J. M. Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. **Food Chemistry**, v.49, p.271-286, 1994b.
- DUDIENAS, C.; ÚNGARO, M. R. G.; MORAES, S. A.; SANTOS, R. R. Avaliação do desenvolvimento da mancha de alternária em diferentes épocas de plantio de girassol. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.27-29.
- DURÃO, J. C. O. Anotações bibliográficas e considerações sobre aspectos tecnológicos. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DE CASTANHA DO BRASIL, 1950. [s. n. t.] 12p.
- DÜSTERHÖFT, E-M.; BONTE, A. W.; VORAGEN, A. G. Solubilization of non-starch polysaccharides from oil-seed meals by polysaccharide degrading enzymes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 63, p.211-220, 1993.
- DYERBERG, J. Platelet-vessel wall interaction: influence of diet. **Phil Trans Royal Soc**, London, B294:373, 1981.

- ELIAS, L. G.; BRESSANI, R. The Nutritive value of the Brazil nut oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Champaign, v.38 p.45, 1961,841 pag.
- ERICKSON, D.R. (ed.) **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign, Illinois: AOCS, 1995. 584p.
- EXTRAÇÃO de óleo vegetal em pequena escala a nível rural no Brasil. **Boletim Informativo do ITAL**, v.4, n.2, p.3-7, 1992.
- FARFAN, J.A. Alimentos que influenciam os níveis de colesterol no organismo. In: SEMINARIO "COLESTEROL": análise, ocorrência, redução em alimentos e implicações na saúde. 1996, Campinas. **Anais...** Campinas: ITAL/Centro de Quimica de Alimentos e Nutrição, 1996. p.35-44.
- FIRESTONE, D. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 4<sup>th</sup>.ed.. Champaign: AOCS, 1990. 2v.
- FORMO, M. W.; JUNGERMANN, E.; NORRIS, F.A.; SONTAG, N. O. V. **Bailey's industrial oil and fat products**. 4<sup>th</sup>.ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1979. v.1.
- FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F.; HARTMAN, L. Extraction aqueuse enzymatique de l'hule d'avocat a partir de la pulpe frache. **Revue Francaise de Corps Gras**, v.40, n.11/12, p.365-371, 1992.
- FREITAS, S. M. de; FERREIRA, C. R. R. P. T.; TSUNECIRO, Alfredo. O mercado de óleos vegetais e o potencial da cultura do girassol no Brasil: 1993 - 96. **Informações Econômicas**, SP, v.28, n.2, p.1-11, fev. 1998.
- FULLBROOK, P. D. The use of enzymes in the Processing Oilseeds. **Journal of AOCS**, v.60, n.2, p. 476-478, 1983.
- GARCIA, D.J. Omega-3, long chain PUFA. **Food technology**, v.52, n.6, p.44-46, 1998.
- GRAILLE, J. ; PINA, M.; MONET, D. Biotechnonology of lipids: some possible applications. **Oleagineaux**, v.4, n.4, p.187-190, 1988.

- GUTIERREZ, E.M.R.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; RAUEN-MIGUEL, A.M.O. Estabilidade oxidativa do óleo bruto da castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.17, n.1, p.22-27, jan./abr.1997.
- GURR, M, I. **Role of Fats in Food and Nutrition**. 2<sup>nd</sup>.ed. London: Elsevier Sci. Publ. LTD. , 1995. 207p.
- HARTMAN,L; LAGO,R.C. **Lab Practice**, v.22, n.8, p. 475, 1973.
- HENRIQUE, W.; ANDRADE, J. B. Silagem de milho, sorgo, girassol e suas consorciações. I. Produção e composição. In: REUNIÃO DA SBZ, XXXIV., Juiz de Fora, MG., 1997. **Anais**. Juiz de Fora, MG.: SBZ, 1997.
- HERBIOESTE. **Girassóis Morgan –Mycogen Semillas**: folder. Toledo-PR., Departamento de Girassol da Herbioste Herbicidas, 1998.
- HERBIOESTE. **Girassol**: cuidados para produzir bem. Toledo, PR: Departamento de Girassol da Herbioste Herbicidas, 1998. 5p. (Folheto técnico).
- HIGH oleic sunflower patents challenged. **Inform**, v.1, p.184-6, 1990.
- HOFFMANN, G. **The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products**. Suffolk, UK: Academic Press, 1989. 384p.
- JORGE, N. Comportamento do óleo de girassol com alto teor de ácido oleico submetido a termoxidação e fritura. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.21.
- JORGE, N. **Estudo do comportamento do óleo de girassol do efeito do dimetil polisil oxiano em termoxidação e frituras**. Campinas, 1996. 150p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- JORGENSEN, K.A.; DYERBERG, J. Platelets and atherosclerosis. **Adv.Nutr.Res.**, v.5, p.57, 1983.

- KEEGSTRA, K.; TALMADGE, K. W.; BAUER, W. D.; ALBERTSHEIM, P. The Structure of Plant Cell Walls. **Plant Physiology**, v.51, p.188-196, 1973.
- KNAPP, H. Omega 3 fatty acids. **Symposium**, v.47, n.10, p.301-313, 1989.
- LANÇON, F. Le Marchê du soja: tendance et perspectives. **INFORM**, v.2, n.2, p.86-88, 1995.
- LANZANI, A.; PETRINI, M. C.; COZZOLI, D.; GALLAVRESI, CAROLA, C.; JACINI, G. On the use of enzyines for vegetable oil extraction. A preliminary report. **La Rivista Ita1iana delle Sostanze Graze**, v.3, n.7, p.226-229, 1975.
- MANDARINO, J.M.G. Aspectos importantes do óleo e derivados protéicos de girassol. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XI., Goiânia, 1995. **Resumos**. Brasília, DF.: EMBRAPA, 1995. p.11.
- MELO, M.S.O.M.; MANCINI FILHO, J. Antioxidantes naturais da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*, H.B.R.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.11, n.2, p.252-263, 1991.
- MENEZES, T. J. B. A castanha do Pará na indústria de alimentos. **Boletim do Centro Tropical de Pesquisa e Tecnologia**, Campinas, n.9, p.23-30, 1967.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela Livraria, 1998. 152p.
- MOTOKI, S.; KATSUYA, M. Trends in Japanese soy protein research. **Inform**, v.5, n.3, p.308-313, 1995.
- NERY, J. P. Castanha do Pará. **Boletim do ITAL**, Campinas, n.20, p.13-25, 1969.
- NEUKOM, H. Chemistry and Properties of the Non-Starchy Polysaccharides (NSP) of Wheat Flour. **Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie**, v.9, p.143-148, 1976.
- NORUM, K. R. Dietary fat and blood lipids. **Nutrition Reviews**, v.50, p.430-37, 1992.

- OLIVEIRA, L. J. ; OLIVEIRA, M. C. N. Alimentação e Oviposição de *Phyllophaga cuyabana* em Girassol e outros Hospedeiros. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL, XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.62-63.
- OLSEN; H. S. Aqueous enzymatic extraction of oil from seeds. In: ASEAN FOOD CONFERENCE, Bangkok, Thailand, 1988. [s.n.t.]
- OLSEN, H. S. Enzymes in Food processing. In: REHM, H.J.; REED, G. (eds.) **Biotechnology**. 2nd.ed. Bagsvaerd, Denmark: Stadler, 1995. Cap.18.
- ORICOLLI, Silvio. A cultura do girassol volta a brilhar. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 7 jan.1998, p.7.
- PECHNIK, E.; BORGES, P.; SIQUEIRA, R. Estudo sobre a castanha do Pará. **Arquivos Brasileiros de Nutrição**, Rio de Janeiro, v.7, n.1, p. 7-41, 1950.
- PFAU, M.C. Girassol: análise do mercado brasileiro e sua potencialidade. **Espuma**, v.24 n.1, p.14-20, 1994.
- PINTO, Telma. Novas versões para a castanha-do-pará. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 10 de dez. de 1998, p.20.
- PIRES, J. C. A cultura do girassol (*Helianthus annus* L. ). In: SEMINÁRIO "ALTERNATIVAS PARA SEGUNDO PLANTIO", 1998, Barretos, Paraguaçu Paulista. Paraguaçu Paulista-SP: ESAPP, 1998. 12 p.
- POLLONIO, M. R. Ácidos graxos trans em gorduras hidrogenadas: implicações nutricionais e tecnológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HIGIENISTAS DE ALIMENTOS, 1997, Olinda-PE. [s.n.t.]
- PROCESSAMENTO de sementes oleaginosas em pequena escala na zona rural. Boletim Informativo do ITAL, v.5, n.2, p. 4-5, 1993.
- REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL., XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. 77p.
- ROSARIO, R. R. del; GAMBUYA, E. S. Preliminary studies on the polysaccharide composition of coconut and makapuno cell wall. **Phil. J. Coco. Stud.** n. 1, p.16-21, 1980.

- SAITTAGAROON, S.; KAWAKISHI, S.; NAMIKI, M. Characterization of polysaccharides of copra meal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.34, n.8, p.855-860, 1983.
- SGARBIERI, V. **Proteínas em Alimentos Protéicos**. São Paulo: Livraria Varela, 1996. 517p.
- SITOHY, M. Z.; BADR, E.R.;PERIFANOVA-NEMSKA, M. KHADJISKI,T.S. Characterization of enzymatically extracted sunflower seed oil as well as the protein residues. **Grasas y Aceites**, v.44, n.6, p.345-347, 1993.
- SMITH, D. D.; AGRAVAL, Y.C.;SARKAR, B.C.;SINGH, B.P.N. Enzymatic hydrolysis pretreatment for mechanical expelling of soybeans. **Journal of the AOCS**, v.70, n.9, p.885-890, 1993.
- SOSULSKI, F. W. The centrifuge method for determining flour absorption in hard red spring wheat. **Cereal Chemistry**, v.39, p.344-350, 1962.
- SOSULSKI, F. W.; HUMBERT, F. S.; BUIL, K.; JONES, J. D. Functional properties of rapessed flours, concentrates and isolates, **Journal of Food Science**, v.41, p.1349-1352, 1976.
- SOSULSKI, F. W.; SOSULSKI, E. Effects of Dehullind and Enzyme Pretreatment on the Efficiency of Canola Oil Extraction. **Inform**, v.3 n.8, p.900, 1992.
- SPILLER, G. Effect of a diet high in monounsaturated fat from almonds onm plasma cholesterol and lipoproteins. **Journal of American College of Nutrition**, v.11, n.2, p.126-130, 1992.
- TANO-DEBRAH, K; OHTA, Y. Enzyme Assisted Aqueous Extraction of Fat from kernels of the Shea Tree, *Buutyrospermum parkii*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, n.9, p.979-983, 1994.
- TATEO, F. La composizione acidica della materia grassa estratta dai semi di "*Bertholletia excelsa*". **Industrie Alimentari**, Pinerolo, v.10, n.2, p.68-70, 1971.
- THEANDER, O.; AMAN, P. Fractionation and characterization of polysaccharides in rapeseed (*Brassica napus*) meal. **Swedish Journal Agricultural Research**, v.7, p.69, 1977.

- TURATTI, J. M. Extração de óleos vegetais em pequena escala. In: ENCONTRO DE TÉCNICOS SOBRE ENSAIOS DE GIRASSOL,2., 1998, Campinas. Campinas: CATI/DSMM, 1998. 14 p.
- TURATTI, J. M. Farelo vegetal de Soja: características e usos. **Óleos & Grãos**, v.30, p.37-47, 1996.
- UNGARO, M. R. G. Cultura do Girassol. In: ENCONTRO DE TÉCNICOS SOBRE ENSAIOS DE GIRASSOL,2., 1998, Campinas. Campinas: CATI/DSMM, 1998. 14 p.
- UNGARO, M. R. G.; CARELLI, M. L. C.; FAHL, J. I. Resposta de Parâmetros Fisiológicos de Girassol a Diferentes Doses de N. In: REUNIÃO NACIONAL DE PESQUISA DE GIRASSOL., XII., 1997, Campinas. **Resumos**. Campinas: Fundação Cargil, 1997. p.39-41.
- USUKI, R.; SUZUKI, T.; ENDO, Y.; KENEDA, T. Residual Amounts of chlorophylls and peophitins in refined vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, n.8, p.1358-1362, 1984.
- VELDSTRA, J. Aceite de Girassol. **Aceites e Grasas**, v.3, n.12, p.32-38, 1993.
- VENKTESH, A.; PRAKASHI, V. Functional properties of the total proteins of sunflower seed.Effect of phiyical and chemical treatments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** , v.41, n.1, p.18-23, 1993.
- WARD, J.A. Prepressing of oil from rapeseed and sunflower. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.61, n.8, p.1358-1362, 1984.

