



OBTENÇÃO DE ÓLEO, FARINHA E BIODIESEL ETÍLICO A PARTIR DA Prensagem a Frio de Amêndoas de Girassol

Luana Cristina Rabonato¹, Rívia Darla Alvares Amaral², Rafaela de Souza Oliveira³, Roseli Aparecida Ferrari⁴ & Marcelo Antônio Morgano⁵

RESUMO: O objetivo do trabalho foi avaliar a prensagem a frio a partir das amêndoas de girassol alto oleico (AO) para obtenção de óleo extra virgem, biodiesel etílico e farinha proteica. A caracterização química foi realizada utilizando métodos oficiais de análise. O óleo foi extraído utilizando uma prensa helicoidal contínua e obteve-se um rendimento de 40%. O biodiesel etílico foi produzido por reação de transesterificação obtendo-se alto teor de ésteres etílicos (99,2%). Com a remoção total das cascas foi possível produzir um farelo com elevado teor de proteínas (51,6% b.s.). A composição mineral dos grãos, das amêndoas e das cascas de girassol mostrou que nos grãos os elementos de maior incidência foram Fe, Cr e Ni; nas amêndoas S, P, Mg, Cu, Mn e Zn e nas cascas Ca, K, Al, Ba, Sr e Na. Todos parâmetros de qualidade avaliados para o óleo, farinha e biodiesel etílico estão de acordo com a legislação indicando alta qualidade do óleo extra virgem e estabilidade termo-oxidativa, não sendo necessário o seu refino. A prensagem a frio das amêndoas, com ausência total de cascas, permitiu obter coprodutos de alta qualidade para aplicação na indústria alimentícia (óleo extra virgem e farinha proteica) e energética sustentável (cascas e biodiesel).

PALAVRAS-CHAVE: *Helianthus annuus* L., estabilidade termo-oxidativa, composição química, minerais, transesterificação.

OBTAINING OIL, FLOUR AND ETHYLIC BIODIESEL FROM COLD PRESSING OF HIGH OLEIC SUNFLOWER KERNELS

ABSTRACT: The objective of this work was to evaluate the cold pressing from high oleic (HO) sunflower kernels to obtain extra virgin oil, ethylic biodiesel and protein flour. The chemical characterization was performed using official methods of analysis. The oil was extracted using a continuous screw press and the yield was 40%. Ethylic biodiesel was produced by transesterification reaction obtaining a high content of ethyl esters (99.2%). With the total removal of the hulls, it was possible to produce a meal with 51.6% proteins. The mineral composition of the grains, kernels and hulls showed that in the grains the elements of higher incidence were Fe, Cr and Ni; in the kernel were S, P, Mg, Cu, Mn and Zn and in the hulls were Ca, K, Al, Ba, Sr and Na. All quality parameters evaluated for oil, flour and ethylic biodiesel were in accordance with the legislation and indicated high quality and thermo-oxidative stability in extra virgin oil, with no necessity of refining. The removal of the hulls and the cold pressing of the kernels provide the production of high quality co-products for use in the food industry (extra virgin oil and protein flour) and sustainable energy (hulls and biodiesel).

KEYWORDS: *Helianthus annuus* L., oxidative stability, chemical composition, minerals, transesterification

INTRODUÇÃO

O girassol (*Helianthus annuus* L.) é cultivado principalmente por seus grãos serem ricos em óleo, sendo utilizados na alimentação animal (ração) e humana (amêndoas tostadas e óleo), e também em produtos não alimentares (emulsões, biocombustíveis, entre outros) (ANDRIANASOLO et al., 2016).

A extração do óleo de girassol pode ser feita utilizando dois processos principais: prensagem e/ou extração por solvente. O processo de prensagem a frio apresenta a vantagem de gerar menor custo para a indústria em relação a extração por solvente, pois não necessita de aquecimento ou solventes orgânicos, mas apenas da energia mecânica, que apresenta um menor consumo de eletricidade. Diferentes fabricantes de prensas reportam diferentes rendimentos de óleo. As possíveis causas dessas diferenças estão na disposição do sistema helicoidal e na construção das prensas industriais, uma vez que o desempenho das prensas projetadas para o tratamento de grãos em pequenas unidades é menor. Contudo, características da matéria-prima e parâmetros do processo também afetam o desempenho da prensagem (SAVOIRE; LANOISELLÉ; VOROBIEV, 2013).

^{1 2 3 4 e 5} Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Av. Cônego Antônio Roccato, 2880, Vila Nova, CEP 13070-178, Campinas, SP, Brasil. E-mails: luanarabonato@gmail.com; riviamaral@yahoo.com.br; rafasoliver@hotmail.com; roseliferrari@ital.sp.gov.br; morgano@ital.sp.gov.br.

No processo de prensagem, o uso de pré-tratamentos mecânicos contribuem para melhorar o seu desempenho, entre eles, o descasque dos grãos (SAVOIRE; LANOISELLÉ; VOROBIEV, 2013). O descasque completo dos grãos de girassol antes da extração do óleo é essencial, pois tem a vantagem de reduzir o teor de fibras no farelo elevando significativamente o teor de proteínas, o que melhora seu uso para a alimentação animal e humana e, também, diminui drasticamente o teor de ceras e pigmentos no óleo bruto. Além disso, com o aumento dos custos de energia e as preocupações ambientais, as indústrias estão procurando substituir os combustíveis fósseis, utilizados como fonte de energia, pelo uso das cascas, através da sua queima, para a produção de vapor em caldeiras de biomassa (DAUGUET et al., 2016).

A qualidade do óleo depende principalmente da composição em ácidos graxos. Comparado à variedade convencional (maior teor de ácido linoleico), o girassol AO (> 75% de ômega 9) oferece maior estabilidade termo-oxidativa, qualidade nutricional e vida útil (ALBERIO et al., 2016). Além do óleo de girassol AO conferir maior estabilidade termo-oxidativa para o consumo humano, este óleo também pode oferecer essa vantagem para a produção de biocombustíveis. O uso de fontes totalmente renováveis para a produção de biocombustíveis, como o biodiesel, vem sendo incentivadas cada vez mais por organizações ambientais. Não apenas pelo uso do óleo vegetal, mas também pelo uso de etanol na reação de transesterificação, ao invés de metanol, que é extremamente vantajoso por ser mais miscível no óleo, ter menor toxicidade, produzir ésteres etílicos mais estáveis a oxidação e maior número de cetano (SÁNCHEZ et al., 2015; KONISHI et al., 2014). Nos óleos vegetais, a presença de metais, como o Cu e o Fe, pode acelerar a oxidação. Para o biodiesel, a presença de P e S no óleo pode diminuir o rendimento da reação e interferir na atuação de conversores catalíticos automotivos, e a presença de Cu causa corrosão em peças metálicas (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Como o óleo bruto de girassol contém alto teor de tocoferóis, principalmente α -tocoferol que apresenta a maior atividade *in vivo*, a degradação do óleo é minimizada ao extremo e a estabilidade a longo prazo é superior (GOTOR; RHAZI, 2016).

A prensagem contínua a frio é um ótimo processo de extração de óleo, pois não necessita de altas temperaturas e solventes tóxicos e, portanto, não altera a qualidade do óleo. No entanto, a qualidade do óleo e da farinha também depende da remoção total das cascas dos grãos de girassol antes da prensagem. A prensagem a frio utilizando as amêndoas de girassol AO (ausência total de cascas) não é realizada atualmente na indústria. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a prensagem a frio a partir das amêndoas de girassol AO utilizando uma prensa helicoidal contínua para obtenção de óleo extra virgem, de farinha proteica e de biodiesel etílico por reação de transesterificação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Os grãos de girassol AO (*Helianthus annuus* L.) utilizados nesse estudo foram cultivados em latossolo vermelho distrófico típico, no município de Campo Novo dos Parecis, Mato Grosso, Brasil. Após a colheita, os grãos foram limpos, classificados por tamanho (entre 6 e 10 mm) e descascados em descascador por impacto da marca Scott Tech. O teor de umidade dos grãos era de 7,9% (b.s.) e a frequência utilizada no equipamento foi 54,3 Hz (34,1 m.s⁻¹).

2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEO

Após completa remoção das cascas, 5 kg de amêndoas foram submetidas a prensagem a frio utilizando uma prensa helicoidal contínua modelo ERT 50 da marca Scott Tech de capacidade de produção de 20 kg.h⁻¹ e velocidade rotacional de entrada de 48 rpm e de saída de 1710 rpm. Para auxiliar a remoção do óleo e evitar as desnaturações proteicas, as amêndoas foram pré-tratadas com temperatura branda de 50 °C por 1 h em estufa ventilada. No momento da prensagem a umidade era de 3,0% (b.s.). Para reduzir ação enzimática na torta, esta foi coletada sob banho de gelo. Em seguida, a torta foi armazenada em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração (5 °C). O óleo coletado foi filtrado em sistema a vácuo, armazenado em frasco de vidro âmbar e mantido sob refrigeração (5 °C) até o momento das análises.

2.3 BIODIESEL ETÍLICO

O biodiesel etílico foi produzido a partir do óleo residual da torta obtida após a prensagem das amêndoas. A extração do óleo foi realizada através da imersão da torta (teor de umidade < 2%) em etanol anidro 99,5% da marca Synth sob agitação e aquecimento a 60 °C por 3 h. Ao término, o conteúdo foi filtrado com auxílio de vácuo. Repetiu-se esse procedimento para a remoção do óleo restante. A farinha foi seca em estufa ventilada a 45 °C para a retirada do etanol residual e, posteriormente, armazenada em saco plástico e mantida sob refrigeração (5 °C). O etanol anidro foi recuperado em sistema evaporador rotativo e o óleo obtido seguiu para a reação de transesterificação.

A reação de transesterificação foi realizada utilizando 250 g de óleo com 1% de etilato de sódio da marca Basf como catalisador, dissolvido em 117 g de etanol anidro sob agitação a 60 °C por 2 h. A proporção molar óleo:etanol foi de 1:9.

Após o final da reação, em um funil de separação, foi adicionado o conteúdo da reação e 50 g de glicerina P.A. da marca Synth para auxiliar na separação das fases. A fase superior, contendo os ésteres etílicos, seguiu para o sistema evaporador rotativo para recuperação do etanol residual. Posteriormente, os ésteres etílicos foram purificados por sistema de destilação. O sistema operou sob vácuo com pressão de 2 mbar e temperatura de

condensação de 5 °C. O biodiesel foi armazenado em frasco de vidro âmbar.

O biodiesel etílico foi quantificado por cromatografia de exclusão por permeação em gel (GPC). Foram pesados 30,0±0,3 mg do biodiesel etílico em balão volumétrico de 10 mL e solubilizado em tetrahidrofurano (THF) grau HPLC da marca Merck. A solução foi filtrada em membrana PTFE 0,45 µm e armazenada em freezer. Os padrões utilizados foram monoestearina (18:0) 33,3% (m/m), diestearina (18:0) 33,3% (m/m), triestearina (18:0) 33,3% (m/m) da marca Sigma-Aldrich e uma amostra pura de ésteres etílicos (biodiesel etílico). O sistema cromatográfico usado foi constituído por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) modelo ProStar 210 acoplado a um detector de índice de refração (RID) modelo ProStar 350, ambos da marca Varian; colunas em série Jordi Gel DVB de 100 Å (300 x 7,8 mm) e Jordi Gel DVB de 500 Å (300 x 10 mm); fase móvel de THF previamente filtrada em membrana PTFE 0,45 µm; volume de amostra injetado foi de 20 µL; fluxo de 0,5 mL.min⁻¹ e temperatura do forno foi de 35 °C.

2.4 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises foram realizadas com pelo menos duas repetições analíticas conforme os métodos da *Association of Official Analytical Chemists - AOAC* (LATIMER JR., 2012): teor de proteínas (método Kjeldahl, fator de 5,75, em duplicata); teor de cinzas (em triplicata) e teor de fibras (em duplicata); e conforme os métodos oficiais da *American Oil Chemists Society - AOCS* (FIRESTONE, 2014): teor de umidade dos grãos, amêndoas, torta e farinha (método gravimétrico, em triplicata); teor de umidade do óleo bruto e do biodiesel (método titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer, em triplicata); teor de lipídios (em triplicata); índice de acidez e ácidos graxos livres (em duplicata); índice de peróxido (em duplicata); teor de insaturações (em duplicata); densidade relativa a 20 °C (em duplicata); índice de refração a 20 °C (em duplicata); estabilidade oxidativa a 110 °C (método Rancimat, em duplicata); matéria insaponificável (em duplicata); índice de saponificação (em duplicata); cor do óleo (em triplicata) utilizando o equipamento Lovibond e uma cubeta de vidro de 5 ¼"; composição em ácidos graxos (em unicata), que foram quantificados em cromatógrafo a gás modelo 7890A equipado com detector de ionização em chama da marca Agilent Technologies; e teor de tocoferóis (α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol e tocoferol total), que foram quantificados em cromatógrafo líquido modelo LC-20AT com detector de fluorescência modelo RF-10AXL, ambos da marca Shimadzu.

A viscosidade cinemática do biodiesel a 40 °C foi determinada em unicata através de um capilar de vidro calibrado (viscosímetro), conforme método da *American Society for Testing and Materials - ASTM D445-03* (2000).

Os elementos inorgânicos avaliados foram: Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Cr, S, Sn, Sr, Fe, P, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Ag, Na, Ti, V e Zn. No óleo, os elementos foram determinados

conforme descrito no método ASTM D5185-13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013) e consistiu na dissolução do óleo em querosene de aviação seguida da quantificação em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo 5100 da marca Agilent Technologies. Para os grãos, cascas, amêndoas e biodiesel foi usado o método 999.11 da AOAC (LATIMER JR., 2012) sendo os elementos minerais determinados após digestão ácida das amostras em um sistema fechado assistido por micro-ondas e quantificados usando o ICP OES.

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística da composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha foi realizada por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$) para verificar se existe diferença significativa entre as médias, com um nível de significância de 95% ($p < 0,05$) usando o programa XLSTAT versão 2012.6.03 (Addinsoft, Paris, França).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PRENSAGEM A FRIO

Os produtos obtidos do processo da prensagem contínua a frio a partir das amêndoas resultaram em 22% de óleo e 69% de torta. Considerando o teor total de óleo nas amêndoas, o rendimento de óleo extraído foi de 40% e os 60% de óleo restantes permaneceu na torta.

A otimização tecnológica da prensagem a frio, tanto dos grãos como das amêndoas de girassol, tem sido estudada por vários autores. Cada estudo tem apresentado diferentes valores de rendimento de óleo, partindo-se de diferentes características das amostras (variedade, temperatura de pré-tratamento e teor de umidade) e diferentes configurações da prensa (tipo de prensa, velocidade de rotação e pressão aplicada nos grãos). Os estudos de Lazouk et al. (2015) e Aguirre, Velasco e Ruiz-Méndez (2014) demonstraram que a prensagem a frio a partir dos grãos de girassol resultou em um rendimento de óleo extraído de 83 e 38%, respectivamente. Lazaro, Benjamin e Robert (2014), obtiveram, com a prensagem a frio das amêndoas de girassol, um rendimento de óleo de até 35%.

Alguns fatores podem exercer maior influência no rendimento de óleo nas prensas. O trabalho de Adesina e Bankole (2013) não mostrou diferença significativa no tamanho das partículas da matéria vegetal na prensagem, porém o tempo da prensagem e a pressão aplicada influenciaram proporcionalmente no rendimento de óleo. Ezeh, Gordon e Niranjana (2016) não encontraram mudança no rendimento de óleo variando a pressão, mas a umidade, o tamanho das partículas e o pré-tratamento enzimático mostraram influência sobre o rendimento de óleo. Contudo, apesar das avaliações realizadas em torno dos parâmetros do processo e das características do material vegetal sobre o desempenho do sistema de prensagem, Savoie, Lanoisellé e Vorobiev (2013) concluíram que é relativamente difícil avaliar

independentemente cada variável devido a interdependência existente entre elas e, portanto, estudos de prensagem a frio envolvendo o tipo de material vegetal, principalmente com ausência de cascas (amêndoas), e de prensa são necessários para obter um melhor rendimento de óleo e padronização do processo.

3.2 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS GRÃOS, AMÊNDOAS, TORTA E FARINHA

Os resultados da composição centesimal dos grãos, amêndoas, torta e farinha estão apresentados na Tabela 1. A torta e a farinha foram obtidas a partir da prensagem a frio das amêndoas com total ausência de cascas. Removendo as cascas, as amêndoas apresentaram maior teor de óleo, proteínas e cinzas e menor teor de fibras e umidade comparado aos grãos.

O desengorduramento da torta aumentou significativamente ($p < 0,05$) o teor de proteínas na farinha, cujo resultado está próximo do encontrado na literatura. Dauguet et al. (2016) encontraram de 33,1 a 43,7% de proteínas no farelo obtido a partir das amêndoas. Rosa et al. (2009) compararam a composição centesimal de um farelo de girassol obtido com casca e de um farelo obtido a partir das amêndoas e obtiveram 28 e 36% de proteínas nos farelos, respectivamente. Portanto, removendo-se completamente as cascas antes do processo, obtém-se uma farinha clara altamente proteica podendo ser utilizada como ingrediente alimentício em diversos tipos de produtos, como por exemplo, para pessoas com restrições alimentares, como os vegetarianos; para a saúde do homem e do idoso, pois um produto proteico confere força, energia e reposição muscular; e também para controle de peso, já que proteínas conferem saciedade. Além da qualidade nutricional, a ausência das cascas proporciona uma quantidade maior de material mássico rico em óleo no processo com maior rendimento de extração.

3.3 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS NOS GRÃOS, AMÊNDOAS, CASCAS E ÓLEO

Os resultados obtidos da composição de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas e cascas estão apresentados na Figura 1. Como pode-se observar, dos elementos estudados, os que apresentaram teores mais altos, acima de 900 mg.kg^{-1} , nos grãos, amêndoas e cascas foram Ca, S, P, Mg e K e os que estiveram em menores concentrações, de até 12 mg.kg^{-1} , foram Ba, Cr, Sr, Ni e Na. Nos grãos, os elementos que predominaram em maiores concentrações foram o Fe ($76,4 \pm 1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($5,4 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Ni ($2,4 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), nas amêndoas foram o S ($2369 \pm 37 \text{ mg.kg}^{-1}$), P ($6853 \pm 147 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mg ($3937 \pm 88 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($19,7 \pm 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$),

Mn ($26,2 \pm 0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Zn ($70,3 \pm 1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) e nas cascas foram o Ca ($2631 \pm 93 \text{ mg.kg}^{-1}$), K ($8067 \pm 210 \text{ mg.kg}^{-1}$), Al ($33,4 \pm 2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ba ($4,0 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sr ($11,7 \pm 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Na ($7,9 \pm 0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$). Chaves et al. (2010) encontraram valores semelhantes para Ca, P, Mg, K, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Ba, Sr, Ni e Na em grãos de girassol convencional, assim como Moreda-Piñeiro et al. (2016) encontraram para Ca, P, Mg, K, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Sr, Ni e Na em amêndoas. Contudo, Demirel, Göz e Onay (2013) encontraram nas cascas teores muito menores de Ca, Mg, K, Cu, Fe, Zn, Cr, Ni e Na dos valores obtidos neste estudo.

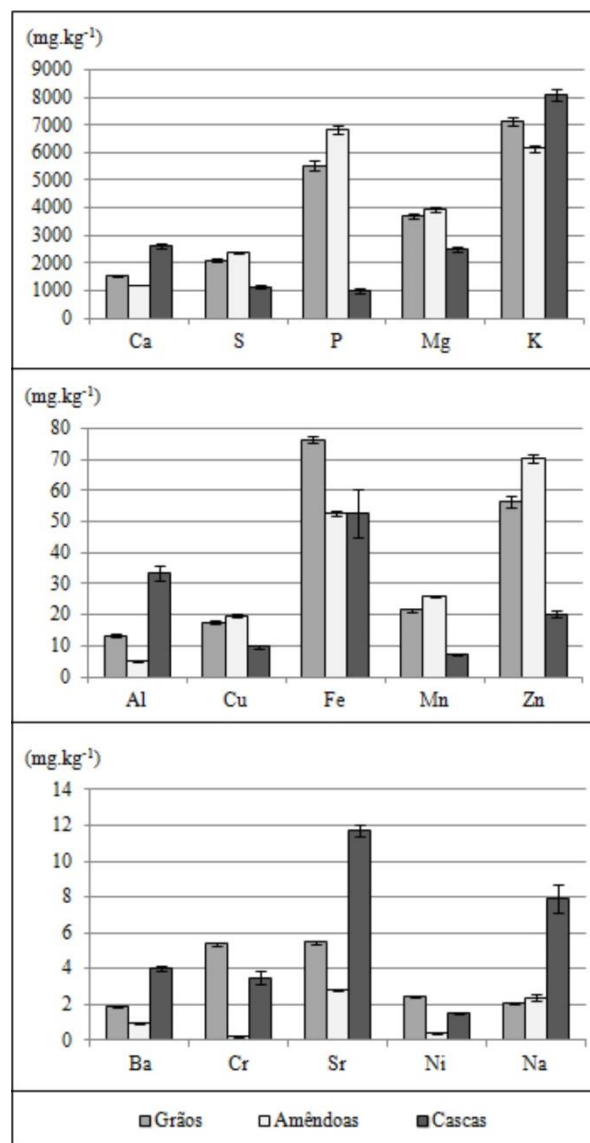


Figura 1 - Composição de elementos inorgânicos nos grãos, amêndoas e cascas de girassol AO (média e estimativa de desvio padrão).

Tabela 1 - Teor De Umidade, Cinzas, Lipídios, Proteínas E Fibras Totais Nos Grãos, Amêndoas, Torta E Farinha De Girassol Ao (Média E Estimativa De Desvio Padrão, Expressos Em Base Seca).

	Grãos	Amêndoas	Torta	Farinha
Umidade (%)	7,38 ± 0,12 ^b	5,46 ± 0,03 ^d	6,12 ± 0,18 ^c	10,50 ± 0,12 ^a
Cinzas (%)	3,47 ± 0,01 ^d	3,72 ± 0,04 ^c	4,87 ± 0,05 ^b	8,34 ± 0,01 ^a
Lipídios (%)	48,24 ± 0,09 ^c	57,99 ± 0,24 ^a	54,55 ± 0,65 ^b	0,61 ± 0,00 ^d
Proteínas (%)	18,23 ± 0,27 ^d	21,25 ± 0,15 ^c	23,71 ± 0,46 ^b	51,59 ± 0,43 ^a
Fibras totais (%)	23,84 ± 0,08 ^a	9,58 ± 0,01 ^d	16,87 ± 0,24 ^c	18,17 ± 0,26 ^b

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

* Limite de quantificação (LOQ).

Como podemos observar, os grãos oleaginosos são importantes fontes de ingredientes funcionais, como os minerais, que desempenham funções essenciais ao organismo e são utilizados, conforme destacam Vialta e Rego (2014), principalmente na nutrição alimentar para atuarem no sistema imunológico (Cu, Fe, Mn, Zn); na saúde óssea (Ca) e cardiovascular (Mg, K); para nutrir os idosos (Ca, Mg) e gestantes (Ca, Fe, Zn); como fonte energética (Ca, P, K, Na); no desempenho cognitivo (Ca, Fe, Mg, Zn); na suplementação esportiva e reposição de massa muscular (Cr); na beleza e saúde da pele (Cu, Zn); entre outros e, além disso, as amêndoas de girassol são naturalmente saudáveis, de baixo índice glicêmico e podem ser utilizadas em produtos para controle de peso. As cascas, além de serem destinadas para a produção de energia sustentável, também podem ser avaliadas em aplicação como adubos para plantas complementando a necessidade de micronutrientes exigidos por elas com menor uso de fertilizantes químicos.

Os valores obtidos para a composição de elementos inorgânicos no óleo extra virgem de girassol estão apresentados na Tabela 2. Os níveis encontrados estão de acordo com os níveis máximos estabelecidos pelo Codex Alimentarius (2015) para Cu e Fe em óleo vegetal, tanto virgem (0,4 e 5,0 mg.kg⁻¹, respectivamente) quanto refinado (0,1 e 1,5 mg.kg⁻¹, respectivamente). Lamas, Crapiste e Constenla (2014) encontraram concentrações mais altas para alguns elementos em óleo de girassol extraído com solvente, sendo eles: 95 mg.kg⁻¹ para Ca; 475 mg.kg⁻¹ para P; 105 mg.kg⁻¹ para Mg; 3,4 mg.kg⁻¹ para Cu e 8,4 mg.kg⁻¹ para Fe. Observando os dados da literatura com os valores obtidos neste estudo, pode-se notar que o óleo extra virgem de girassol AO obtido da prensagem a frio contém menor teor de elementos inorgânicos e ausência de metais pró-oxidantes.

Tabela 2 - Composição de elementos inorgânicos do óleo bruto de girassol AO (média e estimativa de desvio padrão).

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

3.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO EXTRA VIRGEM

Os resultados da composição em ácidos graxos no óleo extra virgem de girassol estão apresentados na Tabela 3. Como pode-se observar, os valores obtidos estão em conformidade com os níveis recomendados pelo Codex Alimentarius (2015).

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos do óleo bruto de girassol AO.

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

* Codex STAN 210 (2015).

Os resultados da composição química do óleo extra virgem de girassol AO estão apresentados na Tabela 4. Os valores encontrados para os parâmetros avaliados estão em conformidade com o Codex Alimentarius (2015), exceto a densidade relativa e o índice de saponificação, porém estes últimos mostraram valores muito próximos aos níveis recomendados pela legislação. A cor avaliada foi um amarelo bem intenso, fator característico do óleo bruto de girassol. A partir dos resultados obtidos podemos inferir que o óleo extra virgem de girassol AO prensado a frio apresenta alta qualidade nutricional e estabilidade para o consumidor comparado ao óleo refinado, pois a composição química não é alterada principalmente em relação ao perfil de ácidos fenólicos, tocoferóis e estabilidade oxidativa, dos quais estudos mostram que o óleo obtido por prensagem a frio é mais estável que o óleo refinado (MCDOWELL; ELLIOTT; KOIDIS, 2017).

Tabela 4 - Composição química do óleo bruto de girassol AO (média e estimativa de desvio padrão).

Parâmetro	Resultado	Nível recomendado*
Índice de acidez em ácido oleico (mg KOH.g ⁻¹)	0,51 ± 0,00	≤ 4,0
Ácidos graxos livres em ácido oleico (g.100 g ⁻¹)	0,26 ± 0,00	-
Índice de peróxido (meq.kg ⁻¹)	0,31 ± 0,00	≤ 15
Índice de iodo (g I.100 g ⁻¹)	81 ± 1	78-90
Densidade relativa (20°C)	0,884 ± 0,000	0,909-0,915
Índice de refração (20°C)	1,469 ± 0,000	1,467-1,471
Estabilidade oxidativa (h.110°C ⁻¹)	22,5 ± 0,3	-
Matéria insaponificável (g.kg ⁻¹)	6,5 ± 0,4	≤ 15
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	195 ± 1	182-194
Umidade (%)	0,06 ± 0,00	-
Cor (cubeta de vidro de 5 ¼")	20 amarelo e 1 vermelho	-
α-tocoferol (mg.kg ⁻¹)	876 ± 35	400-1090
β-tocoferol (mg.kg ⁻¹)	27 ± 1	10-35
γ-tocoferol (mg.kg ⁻¹)	8,9 ± 0,2	3-30
Tocoferol total (mg.kg ⁻¹)	912 ± 36	450-1120

* Codex STAN 210 (2015).

3.5 BIODIESEL ETÍLICO

Os resultados dos parâmetros avaliados do biodiesel estão apresentados na Tabela 5. A completa reação de transesterificação dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos foi observada através da análise cromatográfica que mostrou a ausência de moléculas de tri-, di- e monoacilglicerídeos e de glicerol, obtendo um alto teor de ésteres etílicos. Os parâmetros analisados estão em conformidade com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (BRASIL, 2014), legislação brasileira que define os critérios recomendados para biodiesel.

A ANP não define um valor recomendado para o índice de iodo, porém uma vez que o número de insaturações interfere na densidade, viscosidade e estabilidade oxidativa do biodiesel, o valor de índice de iodo obtido mostrou-se satisfatório.

Apesar do girassol ser uma oleaginosa de grande potencial produtivo e qualidade nutricional, há um interesse pela produção de biodiesel a partir da variedade alto oleica devido ao pouco conteúdo de duplas insaturações podendo conferir ao biodiesel maior qualidade e menor oxidação, além dos importantes benefícios ambientais (fonte renovável, baixa toxicidade) e físico-químicos (maior número de cetano, maior miscibilidade) que o uso do etanol oferece para a obtenção desse biocombustível em relação ao metanol. O estudo de Murta Valle, Leonardo e Dweck (2014) demonstrou que o biodiesel etílico apresentou maior estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel metílico produzidos do óleo de soja que possui alto nível de duplas insaturações. Dessa forma, o óleo AO de girassol pode melhorar ainda mais a estabilidade do biodiesel e a rota etílica pode tornar o Brasil líder mundial em energia limpa, já que a produção de etanol é expressiva em todo Brasil.

4 CONCLUSÕES

O óleo extra virgem de girassol AO apresentou ausência de metais pró-oxidantes e baixas concentrações de

compostos químicos que favoreçam sua oxidação a longo prazo, além de alta concentração de tocoferóis e estabilidade termo-oxidativa, do qual não há a necessidade de processos químicos como o refino, não alterando assim sua composição química, sendo indicado para consumo, processos de frituras e produção de biodiesel.

A remoção total das cascas proporciona um aumento do teor de proteínas e de lipídios nas amêndoas, obtendo uma farinha altamente proteica, sendo indicada a um potencial uso como ingrediente alimentício para diversos tipos de produtos.

O biodiesel etílico obtido apresentou alto teor de ésteres etílicos podendo oferecer maior estabilidade oxidativa e estender a vida útil dos motores automobilísticos a partir do óleo de girassol AO, e também existe um grande potencial para ser produzido via transesterificação direta *in situ*.

A prensagem a frio de amêndoas de girassol AO, apesar de não ser aplicada atualmente nas indústrias, mas apenas a partir dos grãos, gera coprodutos com maior qualidade ao consumidor e oferece vantagens para a indústria, como possibilidade de gerar sua própria bioenergia, adubos e a não geração de resíduos tóxicos provenientes de solventes.

5 AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo auxílio financeiro (projeto: 402022/2014-9 e bolsa concedida: 133902/2015-3); a Natália C. Scalon, Natalia Vallim, Ercília A. Henriques, Júlia de M. Rocha, Raquel F. Milani pela assistência técnica prestada; e à empresa Parecis S.A. pelo fornecimento das amostras de girassol.

Tabela 5 - Parâmetros do biodiesel.

Parâmetro	Resultado	Nível recomendado*
Teor de éster etílico (%)	99,2	≥ 96,5
Glicerol total (%)	nd	≤ 0,25
Monoglicerol (%)	nd	≤ 0,70
Diacilglicerol (%)	nd	≤ 0,20
Triacilglicerol (%)	nd	≤ 0,20
Teor de ácidos graxos livres (%)	0,83	-
Índice de iodo (g I.100 g ⁻¹)	76,64	-
Elementos inorgânicos (mg.kg ⁻¹):		
Ca	2,75	Soma Ca+Mg: ≤ 5
Mg	0,36	
Na	3,50	Soma Na+K: ≤ 5
K	0,35	
P	≤ 0,15	≤ 10
S	5,20	≤ 10

* ANP Resolução nº 45 (BRASIL, 2014); nd = não detectado.

6 REFERÊNCIAS

- ADESINA, B. S.; BANKOLE, Y. O. Effects of particle size, applied pressure and pressing time on the yield of oil expressed from almond seed. **Nigerian Food Journal**, Lagos, Nigerian, v. 31, n. 2, p. 98-105, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0189-7241\(15\)30082-5](https://doi.org/10.1016/S0189-7241(15)30082-5)
- AGUIRRE, M. R.; VELASCO, J.; RUIZ-MÉNDEZ, M. V. Characterization of sunflower oils obtained separately by pressing and subsequent solvent extraction from a new line of seeds rich in phytosterols and conventional seeds. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, Les Ulis, v. 21, n. 6, p. 1-5, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1051/ocl/2014033>
- ALBERIO, C.; IZQUIERDO, N.G.; GALELLA, T.; ZUIL, S.; REID, R.; ZAMBELLI, A.; AGUIRREZÁBAL, L. A. N. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, Montpellier, v. 73, p. 25-33, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eja.2015.10.003>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445 – 03**: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken: ASTM International, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5185 – 13**: Standard test method for multielement determination of used and unused lubricating oils and base oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- ANDRIANASOLO, F. N.; DEBAEKE, P.; CHAMPOLIVIER, L.; MAURY, P. Analysis and modelling of the factors controlling seed oil concentration in sunflower: a review. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, Les Ulis, v. 23, n. 2, p. 1-12, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1051/ocl/2016004>
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2014. p. 68-70. Disponível em: <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=68&data=26/08/2014>. Acesso em: 27 jan. 2017.
- CHAVES, E. S.; SANTOS, E. J.; ARAUJO, R. G. O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, New York, v. 96, n. 1, p. 71-76, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.021>
- CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Stan 210**: Standard for named vegetable oils. Rome: Codex Alimentarius, 2015. 13 p. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/list-of-standards/en/>. Acesso em: 27 jan. 2017.
- DAUGUET, S.; LABALETTE, F.; FINE, F.; CARRÉ, P.; MERRIEN, A.; PALLEAU, J-P. Genetic impact on protein content and hullability of sunflower seeds, and on the quality of sunflower meal. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, Les Ulis, v. 23, n. 2, p. 1-11, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1051/ocl/2016003>
- DEMIREL, B.; GÖL, N. P.; ONAY, T. T. Evaluation of heavy metal content in digestate from batch anaerobic co-digestion of sunflower hulls and poultry manure. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Japan, v. 15, n. 2, p. 242-246, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0107-4>
- EZEH, O.; GORDON, M. H.; NIRANJAN, K. Enhancing the recovery of tiger nut (*Cyperus esculentus*) oil by mechanical pressing: moisture content, particle size, high pressure and enzymatic pre-treatment effects.

Food Chemistry, Amsterdam, v. 194, p. 354-361, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.151>

FIRESTONE, D. (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society**. 6 ed. Illinois: AOCS Press, 2014.

GOTOR, A. A.; RHAZI, L. Effects of refining process on sunflower oil minor components: A review. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, Les Ulis, v. 23, n. 2, p. 1-10, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1051/ocl/2016007>

KONISHI, F.; SOARES, P. M.; GALVÃO, R. A.; SILVA, M. S.; ROCHA, A. M. Uma década da tecnologia bicomustível: análise do segmento automobilístico e a sua correlação com o setor sucroalcooleiro. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 29, n. 4, p. 272-276, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.17224/EnergAgric.2014v29n4p272-276>

LAMAS, D. L.; CRAPISTE, G. H.; CONSTENLA, D. T. Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 58, n. 1, p. 71-76, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.024>

LATIMER JR., G. W. (Ed.). **Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists International**. 19. ed. Gaithersburg: AOAC Press, 2012.

LAZARO, E.; BENJAMIN, Y.; ROBERT, M. The effects of dehulling on physicochemical properties of seed oil and cake quality of sunflower. **Tanzania Journal of Agricultural Sciences**, Morogoro, v. 13, n. 1, p. 41-47, 2014. DOI: <https://www.ajol.info/index.php/tjags/article/view/130238/119807>

LAZOUK, M-A.; SAVOIRE, R.; KADDOUR, A.; CASTELLO, J.; LANOISELLÉ, J-L.; VAN-HECKE E.; THOMASSET, B. Oilseeds sorption isotherms, mechanical properties and pressing: global view of water impact. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 153, p. 73-80, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.12.008>

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

MCDOWELL, D.; ELLIOTT, C. T.; KOIDIS, A. Review Article: Characterization and comparison of UK, Irish, and French cold pressed rapeseed oils with refined rapeseed oils and extra virgin olive oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 119, n. 8, p. 1-12, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201600327>

MOREDA-PIÑEIRO, J.; HERBELLO-HERMELO, P.; DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ, R.; BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PIÑEIRO, A. Bioavailability assessment of essential and toxic metals in edible nuts and seeds. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 205, p. 146-154, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.006>

MURTA VALLE, M. L.; LEONARDO, R. S.; DWECK, J. Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 116, n. 1, p. 113-118, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3706-6>

ROSA, P. M.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C.; BIZZO, H. R.; ZANOTTO, D. L.; OLIVEIRA, M. F.; CASTIGLIONI, V. B. R. Chemical composition of brazilian sunflower varieties. **Helia**, Novi Sad, v. 32, n. 50, p. 145-156, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.2298/HEL0950145R>

SÁNCHEZ, B. S.; BENITEZ, B.; QUERINI, C. A.; MENDOW, G. Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 131, p. 29-35, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.043>

SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J-L.; VOROBIEV, E. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, Dordrecht, v. 6, n. 1, p. 1-16, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0947-x>

VIALTA, A.; REGO, R. A. (Ed.). **Brasil ingredients trends 2020**. Campinas: ITAL, 2014. 389 p. Disponível em: <http://www.brasilingredientstrends.com.br/files/assets/basic-html/page-1.html#>>. Acesso em: 02 out. 2017.