

ESTUDO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GÉRMEN DE MILHO UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE

S. L. B. NAVARRO ¹, C. E. C. RODRIGUES ¹

¹ Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Laboratório de Engenharia de Separações
E-mail para contato: slblandon@usp.br

RESUMO – O presente estudo tem como objetivo determinar a viabilidade da substituição do hexano por etanol na extração de óleos vegetais. A matéria prima, gérmen de milho em *pellets*, foi submetida a experimentos de extração sólido-líquido na condição de equilíbrio, utilizando etanol em grau absoluto ou azeotrópico, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. Os resultados mostraram que o índice de retenção de solução aumentou significativamente com o grau de hidratação do solvente, mas não foi influenciado pela temperatura. A temperatura também não influenciou o teor de água na fase extrato, sendo esta variável dependente do grau de hidratação do solvente. Ainda foi possível observar que o rendimento de extração do óleo é influenciado fortemente pelo grau de hidratação do solvente e pela temperatura de processo, obtendo-se o maior rendimento na temperatura de 80 °C com etanol absoluto. Através dos resultados obtidos pode-se inferir que a utilização de etanol na extração de óleo de milho é tecnicamente viável.

1. INTRODUÇÃO

O grão de milho está constituído pela casca, pericarpo, endosperma, gérmen e ponta, sendo que o gérmen representa uma fração entre 10 e 12% do peso seco do grão (Watson, 1991). O gérmen de milho apresenta o mais alto teor de lipídios comparado com o endosperma o que faz com que este seja utilizado como principal matéria-prima na produção comercial do óleo (Watson, 1991). Johnston *et al.* (2005) determinaram que no gérmen os teores estão na faixa de 18–41% de lipídios, 13–21% de proteínas e 6–21% de amido, sendo que variações na composição podem ocorrer devido a influência de fatores genéticos, condições climáticas e fertilização (Watson, 1991).

Devido aos diferentes valores no teor de lipídios, a extração do óleo do gérmen de milho pode ser realizada por prensagem ou com o uso de solventes. Dunford (2005) descreve o processo começando com a prensagem em um *expeller* para reduzir o teor de lipídios de 50 a 15%, aproximadamente. Deste modo, a torta parcialmente desengordurada é submetida à extração utilizando hexano como solvente. Johnson e Lusas (1983) asseguram que o hexano é escolhido pelos processadores devido a sua efetividade na dissolução de óleo e alto rendimento. Entretanto, os mesmos autores afirmam que o uso do hexano apresenta alguns inconvenientes como o aumento de preço pela escassez do petróleo, o que traz como consequência maiores custos de produção do óleo. Além disso, atualmente, há preocupações relacionadas à inflamabilidade do

hexano, o que representa um perigo para a indústria em relação à segurança ocupacional. Igualmente, a exposição, inalação, ingestão ou contato do hexano com a pele ou olhos pode gerar danos à saúde devido a sua toxicidade (Anderson, 2005). Neste contexto, Chang (1987) estudou os efeitos neurotóxicos do n-hexano (componente predominante do hexano) no sistema nervoso central e determinou que os efeitos incluem problemas no cérebro, tronco cerebral e medula espinhal. Por tais motivos, pesquisas têm se concentrado na busca de solventes alternativos que apresentem desempenho aceitável e que, também, proporcionem maior segurança para o processo e para o alimento (Anderson, 2005). Deste modo, o etanol tem sido proposto como solvente alternativo apresentando vantagens sobre o hexano como o menor grau de inflamabilidade, possibilidade de obtenção via fermentação de matérias primas diversas (Chien *et al.*, 1990; Moreau, 2005), além de ser reconhecido como seguro pela FDA (Food and Drug Administration) podendo ser usado na produção de alimentos (U.S. GPO, 2005).

Estudos têm sido desenvolvidos utilizando etanol na extração de óleo de milho (Rao e Arnold, 1956; Chien *et al.*, 1988, 1990; Kwiatkowski e Cheryan, 2002). Os resultados destes trabalhos coincidem em que o etanol pode ser utilizado como solvente de extração de óleo a partir do grão de milho, sendo que o rendimento médio de óleo extraído aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Por outro lado, Cheryan *et al.* (2012) avaliaram a extração de óleo de gérmen de milho com etanol absoluto e afirmaram que altos teores de umidade da matéria-prima reduzem significativamente o rendimento da extração. Além disso, os autores sugerem que o processo é influenciado pelo aumento da temperatura e a razão solvente:sólido.

Com base no exposto, no presente estudo objetivou-se avaliar o uso de etanol, grau absoluto e grau azeotrópico, como solventes alternativos ao hexano no processo de extração de óleo de gérmen milho. A viabilidade técnica da mudança proposta foi avaliada através da determinação da influência das variáveis de processo, grau de hidratação do solvente e temperatura, sobre o teor de água presente na fase extrato, índice de retenção de solução aderida às fibras e rendimento do processo de obtenção de óleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A matéria prima, gérmen de milho em *pellets* utilizada nas extrações foi gentilmente doada pela Caramuru Alimentos S.A. (Itumbiara, Goiás). Da medição de 60 *pellets*, foi possível determinar um diâmetro médio de $(0,61 \pm 0,02)$ cm e comprimento de $(0,81 \pm 0,28)$ cm.

Os solventes utilizados no processo foram etanol absoluto (Merck, 99,8%) e grau azeotrópico. O etanol azeotrópico foi preparado adicionando-se água deionizada (Millipore, modelo Direct 3Q, França) ao etanol absoluto. O teor de água dos solventes foi determinado através de titulação Karl Fisher, método Ca 2e-84 (AOCS, 2009) obtendo-se um teor de médio de $(0,25 \pm 0,04)$ % em massa para o etanol absoluto e $(5,70 \pm 0,15)$ % em massa para o etanol azeotrópico.

2.2 Métodos analíticos

O gérmen de milho em *pellets* foi caracterizado em termos de teor de umidade através do método Ba 2a-38 (AOCS, 2009), em estufa de convecção forçada, a 130 °C por 3 horas. Também

foram quantificadas as cinzas, pelo método Ba 5a-49 (AOCS, 2009), fibra detergente neutro e fibra detergente ácido pelos métodos 2002.04 e 973.18, (AOAC, 2005), teor de lipídios por Soxhlet, método Am 2-93 (AOCS, 2009) e o teor de proteínas por meio do método Ba 4e-93 (AOCS, 2009) utilizando-se o determinador de nitrogênio Leco (modelo FP-528). A quantidade de proteína foi calculada multiplicando-se o teor de nitrogênio pelo fator 6,25.

2.3 Métodos experimentais

As extrações de óleo foram realizadas em um estágio, no extrator de aço inoxidável disponível no Laboratório de Engenharia de Separações (LES, ZEA-FZEA-USP), o qual consta de um manômetro, válvula de escape, rotor e controladores de temperatura e de velocidade de agitação, além de ser fechado hermeticamente durante a extração, para evitar as perdas de solvente por evaporação.

A matéria-prima, gérmen de milho em *pellets* foi colocada no extrator nas mesmas condições que foi recebida, sem passar por nenhum processo adicional. Foi empregada uma razão g de solvente : g de *pellets* de milho de 3:1, conforme sugerido por Oliveira *et al.* (2012) sob temperaturas de extração de 50, 60, 70 e 80°C e tempo de extração de 60 minutos.

Uma vez concluídas as extrações, foram realizadas análises das fases extrato e refinado para as triplicatas de cada tratamento. Na fase extrato determinou-se o teor de água por titulação Karl Fisher e a porcentagem total de sólidos solúveis por secagem em estufa de convecção forçada, a 60 °C por 24 horas. Na fase refinado foi analisado o teor de lipídios, pelo método Am 5-04 (AOCS, 2009) no extrator Ankom XT10, utilizando-se o hexano como solvente. Também foi quantificado o teor de proteínas pelo método Ba 4e-93 (AOCS, 2009) utilizando-se o determinador de nitrogênio Leco (modelo FP-528). Além disso, foi determinado o índice de retenção, definido como a quantidade de solução que fica aderida ao material insolúvel após o processo de extração (Takeuchi *et al.*, 2009).

O rendimento da extração de óleo foi calculado com base na análise do teor de lipídios na fase sólida, antes e depois do processo de extração.

As médias dos resultados dos experimentos de extração foram comparadas por análise de variância utilizando o teste de Duncan ao nível de significância de 5%, no programa SAS® (Statistical Analysis System, Versão 9.2, SAS Institute Inc., USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gérmen de milho em *pellets* apresentou a seguinte composição em % mássica: proteínas ($11,38 \pm 0,13$), lipídios ($12,61 \pm 0,05$), fibra detergente ácido ($7,67 \pm 0,47$), fibra detergente neutro ($27,65 \pm 0,21$) e cinzas ($3,28 \pm 0,05$) % em base seca, e um teor de umidade de ($11,26 \pm 0,09$) %. O teor de proteínas é próximo ao reportado por Johnston *et al.* (2005), no entanto, o teor de lipídios é cerca de 5 % menor à faixa determinada pelos mesmos autores. Johnston *et al.* (2005) estudaram a influência das tecnologias de separação do gérmen sobre a composição deste e encontraram diferenças nos teores de lipídios, proteínas, amido e cinzas. Os autores atribuem esta diferença a frações de endosperma e fibra que podem ficar junto com o gérmen durante o processo

de separação. Além disso, a genética, fatores ambientais e práticas agrônomicas podem, também, influenciar a composição do grão (Mason e d'Cross-Mason, 2002).

Em relação à avaliação do processo de extração, na Figura 1 são apresentados os valores de índice de retenção (IR) em função da temperatura de extração.

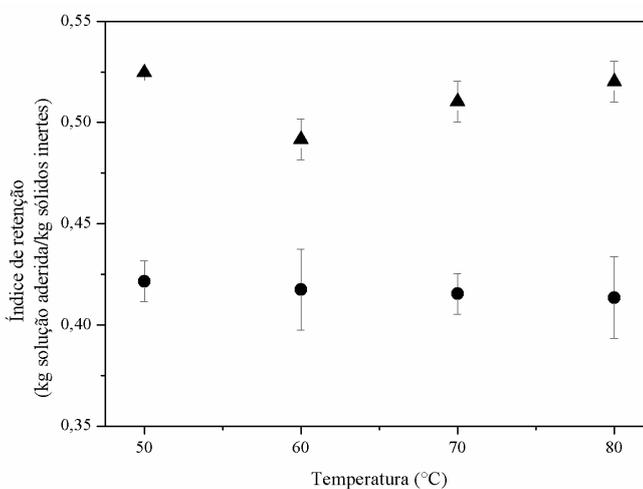


Figura 1 – Índice de retenção em função da temperatura de processo: (●) etanol absoluto; (▲) etanol azeotrópico.

Pode-se observar na Figura 1 que maiores valores de IR são obtidos nas extrações de óleo de germen de milho quando o etanol azeotrópico é utilizado como solvente. Por outro lado, pode ser observado, ainda, que o IR não é influenciado pela temperatura, uma vez que não existe diferença significativa com o aumento da temperatura segundo o teste de Duncan ($p > 0,05$).

Estes resultados coincidem com os reportados por Rodrigues e Oliveira (2010) e Capellini (2013) para a extração de óleo de *pellets* de farelo de arroz utilizando etanol com diferentes níveis de água. Nestes trabalhos não foi observada influência da temperatura sobre o índice de retenção. Rodrigues e Oliveira (2010) ainda sugerem que o índice de retenção depende somente do teor umidade do solvente e que os valores de retenção aumentam ao aumentar os níveis de hidratação.

Rittner (1992) e Wisniak *et al.* (1987) publicaram dados de IR para sistemas de extração de óleo de soja e de jojoba, respectivamente. Os autores observaram que os valores de retenção de líquido para o etanol absoluto e isopropanol, respectivamente, são sempre superiores aos valores obtidos para o hexano. Desta forma, pode-se sugerir que há uma forte atração entre o álcool (solvente polar) e a superfície do material sólido submetido ao processo de extração (Rittner, 1992). Uma vez que a polaridade do solvente aumenta com o aumento do nível de hidratação, pode-se inferir que as forças atrativas entre o solvente e o sólido aumentam, elevando o nível de solução aderida às fibras, como sugerido por Rodrigues (2011).

Wisniak *et al.* (1987) sugerem, ainda, que o IR é dependente das propriedades físicas (densidade e viscosidade) da solução aderida. Zhang *et al.* (2002) observaram que o IR tende a aumentar quando os teores de óleo residual na fase refinado diminuem, ou seja, com o aumento do teor de óleo na fase extrato.

De maneira geral, é importante mencionar que o índice de retenção é uma variável que permite uma correta avaliação da viabilidade da mudança de solvente. Rodrigues e Oliveira (2010) afirmam que o valor do IR impacta de forma decisiva no número de estágios necessários para realizar a extração, volume do extrator e, também, na etapa de recuperação do solvente aderido ao farelo desengordurado (etapa de dessolventização). Portanto, é possível inferir que ao utilizar o etanol azeotrópico como solvente de extração será necessária a utilização de um maior número de estágios teóricos para esgotar completamente a matriz oleaginosa, devido a este solvente hidratado apresentar maiores valores de índice de retenção.

Na Figura 2 são apresentados os teores de água presentes na fase extrato em função da temperatura de extração. É possível observar uma migração da umidade do gérmen para a fase extrato para ambos os solventes, entretanto, o etanol absoluto apresenta uma maior capacidade de extração da água contida na estrutura sólida quando comparado ao etanol azeotrópico. De acordo com Rodrigues (2011), pode-se sugerir um equilíbrio entre a umidade contida no sólido e o teor de água no solvente utilizado.

Com base nos resultados apresentados na Figura 2 também é possível afirmar que a quantidade de água transferida para a fase extrato não depende da temperatura ($p < 0,05$). Estes resultados estão, de maneira geral, de acordo com resultados reportados por Rodrigues e Oliveira (2010) e Capellini (2013). Os autores avaliaram a transferência de água de *pellets* de farelo de arroz para a fase extrato e inferiram que não há dependência entre a temperatura e a quantidade de água transferida para o extrato durante o processo de extração.

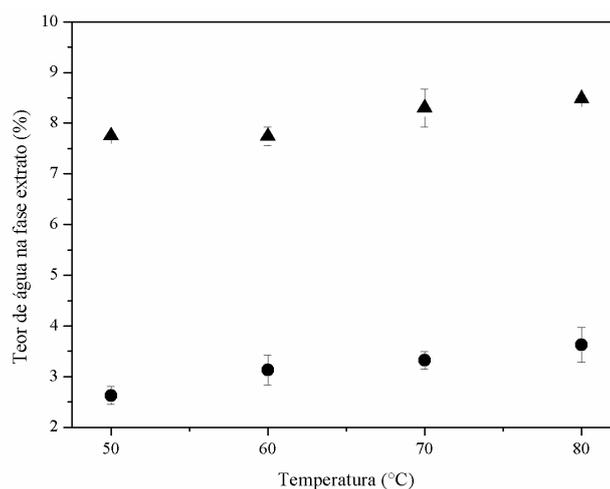


Figura 2 – Teor de água na fase extrato em função da temperatura de processo: (●) etanol absoluto; (▲) etanol azeotrópico.

Em trabalho publicado por Cheryan *et al.* (2012) na extração de óleo de gérmen de milho utilizando etanol absoluto a 50 °C, os autores observaram que a fase extrato apresentou teor de umidade de cerca de 2 %, usando uma razão g de solvente/g de *pellets* de milho 4:1. Este resultado está de acordo com o observado na Figura 2, para uma razão 3:1, sob as mesmas condições de tempo e temperatura.

Os resultados de rendimento de extração de óleo em função da temperatura são apresentados na Figura 3. Nesta figura é possível observar que os níveis de extração de óleo de gérmen de milho

foram fortemente influenciados pelo teor de água do solvente e pela temperatura de processo. Assim, pode-se inferir que o rendimento de extração é favorecido pela diminuição do teor de água no solvente alcoólico, obtendo-se os maiores rendimentos com o etanol absoluto. De fato, altos teores de água no etanol levam a uma redução da capacidade do solvente em solubilizar o óleo. Johnson e Lusas (1983) afirmam que em concentrações baixas de álcool e alto teor de água, o solvente torna-se mais polar apresentando, deste modo, solubilidade reduzida com o óleo vegetal. Rao e Arnold (1956) determinaram a solubilidade do óleo de milho em várias concentrações de etanol (91,5; 95,4; 98,0 e 99,9%) em diferentes temperaturas. Os autores observaram menores valores de temperatura crítica quando etanol com menor grau de hidratação foi utilizado.

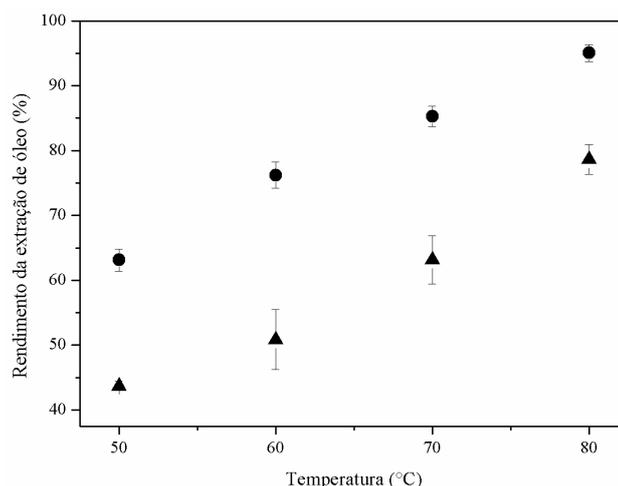


Figura 3 — Rendimento da extração de óleo em relação ao total de óleo presente no gérmen de milho, em função da temperatura: (●) etanol absoluto; (▲) etanol azeotrópico.

Em relação à temperatura, pode-se observar na Figura 3 que o rendimento aumentou com o aumento desta variável de processo. Chien *et al.* (1990) e Capellini (2013) afirmam que é possível obter maiores rendimentos de extração à medida que aumenta a temperatura devido à influência desta variável sobre a solubilidade do óleo.

Na Figura 3 também é possível observar que com etanol absoluto, temperatura de 50 °C e razão mássica solvente:*pellets* de milho de 3:1 foi obtido um rendimento de, aproximadamente, 65 % de extração de óleo. Cheryan *et al.* (2012), sob condição similar de temperatura e hidratação do solvente, mas com teores de umidade do gérmen de milho de 0,5 e 5,5 % e razão solvente:sólido de 4:1 encontraram rendimentos de 85 e 80 %, respectivamente. Os autores observaram uma diminuição do rendimento com o aumento do teor de umidade da matéria-prima. No presente trabalho foi utilizada matéria-prima com teor de umidade de $(11,26 \pm 0,09)$ %, fato que pode justificar o menor valor de rendimento obtido.

6. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho mostram que o índice de retenção de solução é influenciado pelo nível de hidratação do solvente e é independente da temperatura de extração. Observa-se, ainda, que o teor de umidade do solvente e a temperatura influenciam o rendimento da extração. Desta forma, a utilização de etanol absoluto e temperatura de 80 °C levam a rendimentos de extração de, aproximadamente, 95% em um estágio. A utilização de etanol

azeotrópico como solvente alternativo também pode ser considerada uma vez que foram obtidos rendimentos superiores a 60%.

No entanto, no caso da utilização do solvente mais hidratado, deve-se considerar a necessidade de um equipamento de maior volume, com um maior número de estágios teóricos, devido aos maiores valores de índice de retenção apresentados por este solvente.

7. REFERÊNCIAS

ANDERSON, D.A Primer on oils processing technology. In: SHAHIDI, F. (Ed.) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. v.05. 6ta ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. Cap. 1, p.1-56.

AOAC. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. v.02. 16ta ed. Arlington, Virginia. AOAC, 2005.

AOCS. *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*. 6ta ed. Washington D.C., 2009.

CAPELLINI, M. C. Extração de óleo de farelo de arroz utilizando solventes alcoólicos: avaliação de alterações na fração proteica e na composição do óleo. 2013. Dissertação (Mestrado) - FZEA, Universidade de São Paulo, 2013.

CHANG, Y. C. Neurotoxic effects of n-hexane on the human central nervous system: evolved potential abnormalities in n-hexane polyneuropathy. *J. Neurol. Neurosur. Ps.*, v.50, p. 269–274, 1987.

CHERYAN, M.; SHANE, P.; ARANA, F. Germ oil extraction with ethanol. E.E.U.U. Patente de invenção, n. US 20,120,141,644, 6 de dezembro, 2010, 7 de junho, 2012.

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

CHIEN, J.T.; HOFF, J.E.; LEE, M.J.; LIN, H. M.; CHEN, Y.J.; CHEN L. F. Oil extraction of dried ground corn with ethanol. *Chem. Eng. J.*, v.43, p.B103-B113, 1990.

DUNFORD, N.T. Germ oils from different sources In: SHAHIDI, F. (Ed.) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. v.03. 6ta ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. Cap. 8, p. 206-215.

JOHNSON, L.; LUSAS, E. Comparison of alternative solvents for oil extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.60, n. 2, p. 229-241, 1983.

JOHNSTON, D.B.; MCALOON, A.J.; MOREAU, R.B.; HICKS, K.B.; SINGH, V. Composition and economic comparison of germ fractions from modified corn processing Technologies. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 82, n. 8, p.603-608, 2005.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.79, n.8, p.825-830, 2002.

MASON, S.C.; D'CROZ-MASON, N.E. Agronomic practices influence maize grain quality. *J. Crop Production*, v. 5, p.75-91, 2002.

MOREAU, D. Corn Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed.) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. v.02. 6ta ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005. Cap. 4, p.149-172.

OLIVEIRA, R.; OLIVEIRA, V.; ARACAVALA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol - A response surface approach. *Food Bioprod. Process.*, v.90, p.22-31, 2012.

RAO, R. K.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* v. 33, p.82-84, 1956.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. *Oléagineux*, v. 47, n.1, p. 29, 1992.

RODRIGUES, C. E. C. Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais. 2011. Tese (Livre Docência) - FZEA, Universidade de São Paulo, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. *Int. J. Food Sci. Tech.*, v.45, p.813-820, 2010.

TAKEUCHI, T.; PEREIRA, C.; BRAGA, M.; MARÓSTICA, M.; LEAL, P.; MEIRELES, A. Low-Pressure solvent extraction (solid-liquid extraction, microwave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. In: MEIRELES, M. A. (Ed.) *Extracting bioactive compounds for foods product: theory and applications*. CRC press, 2009. Cap. 4, p. 140-142.

U.S. GPO. United States. Government Printing Office. *Electronic Code of Federal Regulations*. Disponível em: <<http://www.ecfr.gov/Title 21 Food and Drugs>>. Acesso em: 22 de abril de 2014.

WATSON, S. A. Structure and composition. In: WATSON, S. A.; RAMSTAD, P. E. (Eds). *Corn: Chemistry and Technology*. St. Paul, Minnesota: American Association of Cereal Chemists, 1991. Cap. 3, p. 53-82.

WISNIAK, J.; HILLET, J., KATZ O. Holdup and extraction characteristics of jojoba meal. *J. Am. Oil Chem.*, v.64, p.1352-1354, 1987.

ZHANG, F.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Isopropyl alcohol extraction of cottonseed collets: efficiency and performance. *J. Food Lipids*, v.9, p.147-160, 2002.