Extração de Óleo de Gérmen de Trigo com Solventes Alcoólicos

Extraction of Wheat Germ Oil with Alcohol Solvents

Marina Ansolina; Taiana Maria Debonia; Willian Richtera*; Chiu Chih Minga; Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalvesa

^aUniversidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência de Alimentos, SP. Brasil

*E-mail: richterwillian@gmail.com

Recebido: 12 de fevereiro de 2015; Aceito: 02 de setembro de 2015

Resumo

O gérmem de trigo é um subproduto da indústria de moagem de trigo. O gérmem constitui cerca de 2-3 % do grão de trigo e pode ser separado do grão de uma forma simples durante o processo de moagem. O gérmem de trigo contém cerca de 11 % de óleo. O solvente mais utilizado para extração de óleos vegetais é o n-hexano, no entanto, recentemente a indústria de óleos tem mostrado crescente interesse no uso de solventes alternativos, devido as questões ambientais e de segurança. O objetivo desse trabalho foi estudar a utilização de etanol e isopropanol na extração de óleo de gérmen de trigo, caracterizando o óleo obtido quanto ao teor de ácidos graxos livres, teor de fósforo, índice de peróxidos, estabilidade oxidativa, cor, teor de tocóis e carotenóides, além do rendimento de extração. Também comparou-se os resultados com os obtidos para o óleo extraído pelo método tradicional, com hexano. O isopropanol e etanol foram eficientes para a extração do óleo de gérmen de trigo. O maior rendimento de extração foi encontrado para o etanol. Os óleos extraídos apresentaram elevado teor de ácido linoléico, seguido de ácido oléico, ácido palmítico e linolênico, composição essa característica do óleo de gérmen de trigo. O óleo obtido a partir da extração com etanol e isopropanol apresentou concentrações inferiores de tocoferóis e carotenoides, devido ao fracionamento do óleo durante o preparo da amostra para a análise. A torta obtida após a extração, para os três solventes estudados, apresentou elevado teor de proteína, podendo ser destinada para alimentação.

Palavra-chave: Óleos Vegetais. Industria Alimentícia. Triticum.

Keywords: Plant Oils. Food Industry. Triticum.

Abstract

Wheat germ is a byproduct of wheat milling industry. The germ is about 2-3 % of the wheat grain, and can be easily separated from grain during milling process. The wheat germ contains about 11 % oil. Although the solvent more utilized for extraction of vegetable oils is n-hexane, recently the oil industry has shown a growing interest in the use of alternative solvents, due to environmental and safety concerns. The objective of this study was to extract wheat germ oil using ethanol and isopropanol, and to characterize the oil for free fatty acids levels, phosphorus, peroxide value, oxidative stability, color, tocols and carotenoids levels, and extraction yield. The results were compared with those obtained in the traditional oil extraction with hexane. Isopropanol and ethanol were effective for the oil extraction from wheat germ. The highest extraction yield was found for ethanol. The extracted oil, for tree solvents utilized, showed a high content of linoleic acid, followed by oleic acid, which is characteristic of wheat germ oil. The oil obtained from extraction with ethanol and isopropanol showed lower tocopherols and β -carotene levels, due to the oil fractionation during sample preparation. The cake obtained after extraction showed high protein levels for all solvents studied, thus it can be destined for food.

1 Introdução

O gérmen de trigo é um subproduto da indústria de moagem de trigo e constitui cerca de 2-3% do grão de trigo e pode ser separado do grão de forma simples durante o processo de moagem¹. O gérmen de trigo contém cerca de 11% de óleo². A composição média do óleo pode ser afetada pela variedade, condições de crescimento, condições de moagem do gérmen e armazenamento, além do método utilizado no tratamento e também o processamento do óleo³. Este óleo é rico em ácidos graxos poliinsaturados, com predominância de ácido linoléico, sendo a maior fonte de tocoferóis e esteróis vegetais⁴.⁵. O óleo de gérmen de trigo é usado em produtos como alimentos, agentes de controle biológico de insetos, produtos farmacêuticos e formulações cosméticas⁶.

O óleo de gérmen de trigo pode ser utilizado de diversas formas, tais como antioxidante, fertilizante e aditivo natural em alimentos e cosméticos? O óleo de gérmen de trigo está associado à redução dos níveis de colesterol no plasma e no figado, melhoria das condições física, além de retardar o envelhecimento. Esses efeitos são atribuídos à elevada concentração de compostos bioativos presentes no óleo, como α -tocoferol². Dessa forma, por ser um subproduto, o óleo de gérmen de trigo é uma fonte econômica de vitamina E, o que torna interessante a extração da maior quantidade possível destes compostos, juntamente com óleo, para comercialização? O método e o solvente utilizado na extração do óleo vegetal são fatores determinantes para a qualidade e teor final de compostos minoritários no óleo. Devido ao

baixo teor de óleo no gérmen de trigo, o método mais indicado para extração do óleo utiliza solvente, sendo que a extração por prensa mecânica proporciona baixos rendimentos⁹. Os solventes variam consideravelmente em suas propriedades químicas e físicas, as quais afetam o desempenho da extração. O solvente mais utilizado para extração de óleos vegetais é o n-hexano, devido a sua baixa temperatura de ebulição (63-69 °C), alta estabilidade e alta capacidade de dissolução do óleo ^{10,11}. No entanto, o n-hexano é um grande contribuinte da poluição ambiental e seu uso nas plantas de extração pode afetar o sistema central nervoso do trabalhador⁸⁻¹². Desse modo, devido as preocupações ambientais e de segurança, a indústria de óleos vegetais tem mostrado interesse crescente em solventes alternativos¹⁰.

Vários tipos de solventes têm sido propostos para substituir hexano como extratante de óleos vegetais: água, tricloroetileno (com ou sem enzimas), cetonas, hidrocarbonetos halogenados, D-limoneno, aldeídos (furfural), álcoois de cadeia curta, e dióxido de carbono supercrítico, entre outros^{10,11}. Dentre estes, os alcoóis de cadeia curta, especialmente o etanol e isopropanol, ganharam atenção como solventes potenciais para extração de óleos¹⁰⁻¹⁴. Os usos destes solventes foram estudados para extração de óleo de soja, milho, farelo de arroz e algodão^{8,9,12,13,15}.

Solventes alcoólicos são menos tóxicos que o n-hexano e mais seguros devido ao maior ponto de inflamação, possuem facilidade de adaptação às instalações do processo industrial já existente e permitem a extração de óleo a partir de farelos com elevado teor de umidade^{9,12,14}. No entanto, estes solventes alcoólicos apresentam os inconvenientes de limites de solubilidade com o óleo, que variam de acordo com a temperatura e quantidade de água presente na mistura álcool-óleo e necessitam de mais energia para vaporizar em comparação com extrações tradicionalmente realizadas com n-hexano^{10,14}. Embora possuam maior calor de vaporização, apenas uma pequena porção destes solventes requer vaporização, permitindo a recuperação da maior parte do solvente por refrigeração, seguido de separação de fases, proporcionando uma diminuição do gasto de energia^{9,12}.

Em geral, a extração com estes solventes alcoólicos fornece óleos mais puros, com teores mais elevados de óleo neutro e que requerem menos refino. Além disso, também se obtêm um farelo de melhor qualidade, pois compostos e substâncias indesejáveis também são removidas^{12,14}. Alguns trabalhos anteriores relatam estudos realizados utilizando novos métodos e solventes para extração de óleo de gérmen de trigo ou de componentes antioxidantes desta matéria-prima. Shao *et al.*¹⁶ e Ge *et al.*,⁷ estudaram o uso da extração supercrítica. Krings *et al.*¹⁷ e Krings e Berger¹ estudaram a atividade antioxidante em amostras extraídas de gérmen de trigo com etanol. Dunford e Zhang² estudaram o uso de álcoois e outros solventes pressurizados para extração do óleo de gérmen de trigo, avaliando o rendimento e composição em ácidos graxos essenciais. No entanto, não há um relato

aprofundado sobre a influência da extração com solventes alcoólicos na qualidade e presença de compostos minoritários no óleo.

Este trabalho objetiva estudar a utilização de etanol e isopropanol na extração de óleo de gérmem de trigo, caracterizando o óleo obtido quanto a requisitos de qualidade e compostos minoritários, além do rendimento. Também comparou-se os resultados com os obtidos para o óleo extraído pelo método tradicional, com hexano.

2 Material e Métodos

O material utilizado para a realização do trabalho foi gérmen de trigo (*Triticum aestivum L.*), adquirido em comércio local de Campinas-SP, disponibilizados em 20 embalagens de 500 g de mesmo lote e mesmos padrões de armazenamento. Foram utilizados os solventes hexano P.A., álcool isopropanol e álcool etílico anidro (99,8%) P.A., da marca Ecibra (Santo Amaro, BRA).

2.1 Obtenção do óleo de gérmen de trigo

A obtenção do óleo de gérmen de trigo foi procedida a quente utilizando método AOCS Ac 3-44¹⁸ com adaptações em equipamento Soxhlet em escala de planta piloto. As quantidades de amostra/solvente utilizadas foi de 230g/L para as 3 extrações com os diferentes solventes (Hexano, Álcool isopropanol e Álcool etílico).

2.2 Determinações físico-químicas no óleo

As determinações físico-químicas foram realizadas em triplicata, conforme metodologias padronizadas pela *Association of Oil Chemists Society* (AOCS)¹⁸:

- ✓ Fósforo Total pelo método AOCS-Ca-12-55;
- ✓ Teor de ácidos graxos livre (g de ácido linoléico/100g) pelo método AOCS-Ca-5^a-40;
- √ Teor de clorofila (cubeta 10mm) em Lovibond, Tintometer Model E pelo método AOCS-Cc-13b-45;
- ✓ Estabilidade oxidativa pelo método AOCS-Cd-12b-92.

2.3 Composição em ácidos graxos no óleo

A composição em ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa, após esterificação utilizando metodologia descrita por Hartman e Lago¹⁹. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás Agilent GC System, 6850 Series (Santa Clara, EUA), detector FID, dotado de coluna capilar Agilent DB-23 (50% cianopropil - metilpolisiloxano; comprimento 60 m, diâmetro interno 0,25 mm e espessura do filme 0,2 µm). A temperatura do injetor foi fixada em 250 °C e a temperatura do detector em 280 °C. A temperatura do forno foi inicialmente fixada em 110 °C durante 5 min, em seguida, programada para aumentar para 215 °C a uma taxa de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 24 min. As amostras foram injetadas automaticamente (volume de amostra de 1,0 μL), utilizando-se o hélio como gás de arraste e razão split 1:50. A composição qualitativa foi determinada

por comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos com os respectivos padrões de ácidos graxos da Sigma (FAME Mix C8- C24, CRM 18918 Supelco). A análise quantitativa foi obtida pela normalização da área e expressa como porcentagem em massa de acordo com o método Ce 1f-96 da AOCS¹⁸. Foram feitas duplicatas das amostras e os resultados apresentados representam os valores médios e o desvio padrão.

2.4 Índice de Iodo e de Saponificação Calculado no óleo

O índice de iodo foi calculado utilizando o método Cd 1c-85 da AOCS¹⁸ e o índice de saponificação foi calculado utilizando o método Cd 31-94 da AOCS¹⁸, ambos com base na composição em ácidos graxos do óleo.

2.5 Composição em triacilgliceróis

A composição em triacilgliceróis foi determinada segundo o método AOCS Ce 5b-8918 em cromatógrafo gasoso capilar "CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM". Foi utilizada uma coluna capilar DB-17HT AGILENT CATALOG: 122-1811 (50%-Phenil-metilpolisiloxane), com 15 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15 µm de filme. As condições foram: injeção split, razão de 1:30; temperatura da coluna: 250° C, programada até 350° C numa razão de 5 °C por minuto; gás de arraste: hélio, numa vazão de 1,0 mL por minuto; temperatura do injetor: 360 °C; temperatura do detector: 375 °C; volume injetado:1,0 µL; concentração da amostra 100 mg/ 5 mL em tetrahidrofurano (THF). A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada pela comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho et al.20. Foram feitas duplicatas das amostras e os resultados apresentados representam os valores médios e o desvio padrão.

2.6 Teor de Tocoferol no óleo

Os tocoferóis foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) - Método AOCS, 5 Ce 8-89¹⁸. Equipamento e condições da análise: bomba isocrática Perkin Elmer 200; detector fluorescência LC 240 Perkin Elmer, excitação 290 nm, emissão 330 nm; fluxo de 1,0 mL/min coluna analítica (Merck) 250 x 4 mm Li Chrosorb Si 60* 5 µm, acoplada à coluna de guarda compatível; fase móvel: hexano/isopropanol 99:1 (solventes grau HPLC filtrados e degaseificados por 10 min em banho ultrassom). A quantificação foi realizada através de curva de padronização externa dos quatro tocoferóis (alfa, beta, gama e deltatocoferol) e de padrões diários de referência.

2.7 Carotenóides total no óleo

Os carotenóides totais foram determinados segundo Siew *et al.*²¹. Diluiu-se a amostra em balão volumétrico com solvente hexano, com leitura foi realizada diretamente em equipamento espectrofotômetro UV-VIS Lambda 20 – Perkin Elmer.

2.8 Determinações físico-químicas na torta

As determinações para a torta obtida ao final da extração foram realizadas conforme metodologia padronizada pela Association of Official Analytical Chemistis (AOAC)²² e American Association of Cereal Chemists (AACC)²³:

- Proteína bruta, método AACC-46-13²²;
- Teor de cinzas método 08-01 da AACC²³;
- Teor de umidade conforme método 44-15^a da AACC²³. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

2.9 Análise estatística dos dados

Os valores da caracterização do óleo de gérmen de trigo extraído por diversos solventes foram avaliados através do teste de Duncan, utilizado para determinar as diferenças significativas das médias, a um nível de probabilidade de 5% (p<0.05).

3 Resultados e Discussão

O Quadro 1 apresenta o rendimento obtido na extração do óleo de gérmen de trigo bruto com hexano, isopropanol e etanol

Quadro 1: Rendimento de óleo extraído com hexano, isopropanol e etanol

Extração	Rendimento (%)	
Hexano	$9,78 \pm 0,89$	
Isopropanol	13,54 ± 0,98	
Etanol	18,07 ±0,47	

Fonte: Dados da pesquisa.

Como se pode observar no Quadro 1, a extração realizada com hexano, que é comumente empregada industrialmente, proporcionou um rendimento de aproximadamente 10 % de óleo. Este valor está próximo ao teor total de óleo encontrado no gérmen de trigo que segundo Dunford e Zhang²⁴ é de aproximadamente 11%. A extração com isopropanol e etanol apresentou rendimentos maiores ao obtido com hexano. Este fato demonstra que estes solventes alcoólicos proporcionaram a extração de outros compostos presentes no farelo do gérmen de trigo. Oliveira *et al.*8 relata que, devido a maior polaridade dos solventes alcoólicos, ocorre maior extração de açúcares, fosfatídeos, pigmentos e ceras em comparação com a extração com hexano.

Dunford e Zhang² observaram que a quantidade de amostra extraída com etanol pressurizado foi duas vezes maior que a amostra extraída com hexano, equivalente ao encontrado neste trabalho.

Estes dados (Quadro 1) foram obtidos a partir da evaporação do solvente. No entanto, devido à alta energia de vaporização necessária para separar o solvente alcoólico do óleo, geralmente a remoção do solvente é realizada por separação de fases através da diminuição da temperatura^{9,12}.

Deste modo, para fins de caracterização do óleo, pretendeuse realizar a separação do solvente por fracionamento de fases, obtendo-se somente a fase oleosa, que posteriormente foi destinada a evaporação do solvente residual. Durante a realização dos experimentos, esta foi uma etapa de maior dificuldade, uma vez que a micela, composta por álcool e óleo, estava muito diluída, sendo necessário uma préconcentração da amostra. Após este procedimento, realizouse o resfriamento e foi observado o aparecimento de três fases e não de somente duas, como era esperado. Além da fase alcoólica e oleosa, observou-se a presença de uma fase sólida.

No caso da extração com isopropanol, uma vez que não foi realizada esta pré-concentração da amostra, houve somente o fracionamento da fase sólida e líquida, sendo o solvente eliminado por evaporação.

Dunford e Zhang² também observaram que os extratos obtidos com os solventes mais polares (etanol, isopropanol e acetona) pressurizados apresentavam turbidez. Foi

observada que uma quantidade significativa de material precipitou da mistura do extrato com solvente logo após a extração e após armazenagem. Os autores relacionaram a maior afinidade destes solventes por solutos relativamente polares, ou seja, fosfolipídios, ceras e algumas proteínas. Para facilitar a separação das fases sólida e líquida, as amostras foram armazenadas a 4 °C durante 8 h. A fração líquida foi recuperada por decantação.

O Quadro 2 mostra a composição em ácidos graxos, o índice de iodo e o índice de saponificação do óleo de gérmen de trigo extraído com hexano, isopropanol e etanol nas condições acima citadas. A composição em ácidos graxos do óleo, o índice de iodo e o índice de saponificação do gérmen de trigo encontrada neste trabalho foi semelhante aos dados reportados por Eisenmenger e Dunford²⁴, onde observa-se a predominância do ácido graxo essencial, ácido linoléico, seguido do ácido palmítico, oleico e linolênico. Observou-se somente uma pequena diferença com a literatura para o ácido eicosaenóico.

Quadro 2: Composição em ácidos graxos (g/100g), índice de iodo (g I_2 /100g) e índice de saponificação (mg KOH/g) do óleo de gérmen de trigo extraído com hexano, isopropanol e etanol

		Composição (g/100g)			
Ácido Graxo		Óleo extraído com hexano	Óleo extraído com isopropanol	Óleo extraído com etanol	
Láurico	C12:0	0,05±0,00	0,16±0,00	0,07±0,00	
Mirístico	C14:0	0,12±0,00	0,18±0,00	0,16±0,00	
Pentadecanóico	C15:0	0,07±0,00	0,07±0,00	0,05±0,00	
Palmítico	C16:0	18,93±0,60	19,31±0,50	18,86±0,60	
Palmitoléico	C16:1	0,22±0,01	0,22±0,01	0,21±0,01	
Margárico	C17:0	0,04±0,00	0,05±0,00	0,04±0,00	
Margaroléico	C17:1	0,04±0,00	0,05±0,00	0,04±0,00	
Esteárico	C18:0	0,63±0,01	1,05±0,01	0,76±0,01	
Oléico	C18:1	14,17±0,30	14,73±0,30	14,82±0,20	
Linoléico	C18:2	56,66±0,70	55,32±0,55	55,93±0,60	
Linolênico	C18:3	7,15±0,05	6,82±0,04	7,04±0,05	
Araquídico	C20:0	0,13±0,00	0,20±0,00	0,13±0,00	
Eicosenóico	C20:1	1,28±0,01	1,33±0,01	1,35±0,01	
Behênico	C22:0	0,09±0,00	0,11±0,00	0,08±0,00	
Erúcico	C22:1	0,19±0,01	0,17±0,01	0,23±0,01	
Lignocérico	C24:0	0,08±0,00	0,08±0,00	0,07±0,00	
Nervônico	C24:1	0,16±0,00	0,14±0,01	0,15±0,00	
Saturado		20,14	21,21	20,22	
Insaturado		79,86	78,79	79,78	
I.I		132	130	131	
I.S		194	194	194	

I. I.: índice de iodo; I. S.: índice de saponificação

Fonte: Dados da pesquisa.

Os óleos extraídos com os diferentes solventes não apresentaram grandes variações nas suas composições quanto ao teor de ácidos graxos. Dunford e Zhang² constataram que

a extração com solventes alcoólicos pressurizados também não possuiu efeito significativo sobre a composição em ácidos graxos do óleo. Oliveira *et al.*²⁵ também não observou

modificação significativa na composição do óleo de farelo de arroz extraído com etanol e hexano. A Figura 1 mostra

o cromatograma da composição de ácidos graxos o óleo de gérmen de trigo.

FID1 A. (F-\CROMAT-2\12JUN015.D)

pA

400
200
100 -

Figura 1: Perfil cromatográfico da composição de ácido graxo do óleo de gérmen de trigo

Fonte: Dados da pesquisa.

O Quadro 3 mostra a composição em triacilgliceróis do óleo de gérmen de trigo extraído com hexano, isopropanol e etanol. No óleo de gérmen de trigo obtido através da extração por diversos tipos de solventes, foram encontradas 13 espécies de triacilgliceróis. Os triacilgliceróis predominantes foram o

PLL (27,5 a 28,1%), LLL (16,6 a 17,3%) e PLO (12 a 12,4%). Como é possível observar, os valores entre os tratamentos não foram alterados. Estes resultados foram esperados, uma vez que o óleo não sofreu nenhuma modificação, como a que ocorre em processos de interesterificação.

Quadro 3: Composição em triacilgliceróis (TAG) (%) individuais e quanto ao número de carbono (CN) do óleo de gérmen de trigo extraído com hexano, isopropanol e etanol

		Óleo de gérmen de trigo			
CN	TAG (%)	Óleo extraído com hexano	Óleo extraído com isopropanol	Óleo extraído com etanol	
48	PPP	0,94±0,01	0,96±0,01	0,85±0,01	
	PPO	2,50±0,01	2,64±0,01	2,45±0,01	
50	PLP	10,00±0,05	10,00±0,05	9,19±0,05	
	PLnP	1,49±0,01	2,09±0,01	1,61±0,01	
	POO	3,27±0,01	2,95±0,01	2,91±0,01	
52	PLO	12,36±0,50	12,02±0,50	12,28±0,60	
	PLL	28,15±0,70	27,49±0,60	27,55±0,60	
	PLLn	4,05±0,10	4,30±0,10	5,06±0,10	
	000	0,96±0,00	0,95±0,00	1,05±0,00	
	OOL	4,11±0,10	3,98±0,10	4,26±0,10	
54	OLL	11,67±0,50	11,83±0,55	12,07±0,60	
	LLL	16,87±0,60	17,27±0,55	16,60±0,50	
	LLLn	2,79±0,01	2,88±0,01	2,72±0,01	
	NI	0,84±0,01	0,64±0,01	1,40±0,01	

P = Ácido Palmítico; O = Ácido Oléico; L = Ácido Linoléico; Ln = Ácido Linolênico; NI= não identificado.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 2 apresenta o perfil cromatográfico da composição em triacilgliceróis do óleo de gérmen de trigo. A caracterização

físico-química dos óleos de gérmen de trigo extraídos com hexano, isopropanol e etanol é mostrada no Quadro 4.

FID1 A. (FNCROMAT~1\19JUN004.D)

pA

22

20

18

16

14

12

10

25

27.5

30

32.5

35

37.5

40

42.5

45

47.5 min

Figura 2: Perfil cromatográfico da composição em triacilgliceróis do óleo de gérmen de trigo

Fonte: Dados da pesquisa.

Quadro 4: Caracterização do óleo de gérmen de trigo extraído com hexano, isopropanol e etanol

Análise		Óleo extraído com hexano	Óleo extraído com isopropanol	Óleo extraído com etanol
Teor de Ácidos Graxos Livres (g de ácido linoléico/100g)		$7,88 \pm 0,09^{a}$	$9,61 \pm 0,08^{b}$	$1,76 \pm 0,17^{\circ}$
Teor de Fósforo (mg/Kg)		$151,84 \pm 69,79^{a}$	$202,95 \pm 1,73^{a}$	$11,67 \pm 2,50^{b}$
Teor de Tocoferóis (mg/Kg)	Alfa	$284,62 \pm 2,69^{a}$	245,81 ± 1,01 ^b	157,55 ± 1,13°
	Beta	$78,36 \pm 1,02^{a}$	$68,22 \pm 0,27^{b}$	$37,48 \pm 0,41^{c}$
	Gama	$9,77 \pm 0,38^{a}$	$8,54 \pm 0,10^{b}$	$4,08 \pm 0,16^{\circ}$
	Total	$372,75 \pm 4,04^{a}$	$322,57 \pm 0,67^{b}$	199,12 ± 1,52°
Cor Lovibond	Vermelho	$7,40 \pm 0,00^{a}$	$9,20 \pm 0,00^{b}$	$4,07 \pm 0,06^{\circ}$
	Amarelo	$70,00 \pm 0,00^{a}$	$70,00 \pm 0,00^{a}$	$70,00 \pm 0,00^{a}$
	Neutro	$0,00\pm0,00^{a}$	$0,00\pm0,00^{a}$	$1,07 \pm 0,06^{b}$
Clorofila Lovibond (mg/Kg)		$0,11 \pm 0,00^{a}$	0.14 ± 0.01^{b}	$0.38 \pm 0.00^{\circ}$
B-caroteno (mg/Kg)		$102,47 \pm 2,05^{a}$	$105,25 \pm 0,55^{a}$	$45,86 \pm 2,07^{b}$

^{*} Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Fonte: Dados da pesquisa.

Observou-se que o óleo extraído com etanol apresentou menor teor de ácidos graxos livres, teor de fósforo representando o teor de fosfolipídios, e pigmentos, demonstrando um óleo de cor mais branda que o óleo extraído com hexano. Todos estes dados apresentaram diferença estatisticamente significativa pelo Teste de Duncan (p0,05) em relação aos outros óleos extraídos com hexano e isopropanol.

Johnson e Lusas¹⁰ relataram que estes compostos tendem a concentrar-se na fase alcoólica e após a separação de fases deixam a fase oleosa relativamente pura. Oliveira *et al.*⁸ também reporta que é possível combinar a extração e a etapa de desacidificação quando etanol é utilizado como solvente. Gandhi *et al.*¹² também observou uma redução no teor de fósforo e ácidos graxos livres no óleo de soja após a extração com etanol. Considera-se vantajosa a obtenção de óleos com teores menores destes compostos, pois estes são indesejáveis para qualidade do óleo, requerendo maior refino

para sua eliminação.

No entanto, também foi observada a diminuição de compostos minoritários como os tocoferóis e carotenóides. Uma maior redução foi observada para o gama tocoferol, devido à dificuldade em quantificar compostos em concentrações muito pequenas, onde pequenas flutuações nos valores causam grandes variações. O etanol é um solvente mais polar que o *n*-hexano e por isso tende a extrair compostos mais polares. Apesar dos tocoferóis possuírem certa polaridade, eles apresentam preferência pela fase oleosa, sendo que a presença de água nos sistemas retém ainda mais os tocoferóis na fase oleosa²⁷, cujo comportamento também é verificado para os carotenóides²⁸. Contudo, mesmo estes compostos tendo preferência pela fração oleosa, parte pode migrar para a fase alcoólica durante o fracionamento. Krings et al.17 avaliaram o potencial antioxidante de extratos de gérmen de trigo torrado e relataram que etanol foi o melhor solvente de extração, e por isso os principais componentes

antioxidantes devem possuir características mais polares. Ainda assim, os teores de tocoferóis e carotenóides se mantiveram elevados. Oliveira *et al.*²⁶ caracterizaram o óleo de farelo de arroz após a extração com etanol e concluíram que é possível obter um óleo rico em tocoferol quando este solvente é utilizado.

O óleo extraído com isopropanol apresentou diferença estatisticamente significativa para teor de ácidos graxos livres e cor, com maio concentração de acidez e pigmentos. O teor de fósforo não apresentou diferença estatística em comparação com o óleo extraído com hexano. Neste caso, acredita-se que a obtenção de um óleo menos purificado, requerendo maior refino, pode ser decorrente da falta de fracionamento da amostra. Deste modo, com a maior extração de compostos polares proporcionada por este solvente e sendo a separação do isopropanol realizada somente por evaporação, estes compostos indesejáveis também se mantiveram no óleo. Contudo, menores teores de tocoferóis foram observados em relação ao óleo extraído com hexano. Estes compostos podem ter sido removidos com a separação da fração sólida.

Gandhi *et al.*¹² e Baker e Sullivan¹⁴ estudaram a extração de óleo de soja com isopropanol e obtiveram um óleo com menor teores de fosfolipídios e ácidos graxos livres. Harris *et al.*²⁹ avaliaram o óleo de algodão extraído com isopropanol

e também obtiveram teores de fosfolipídios menores. Hu *et al.*³⁰ relataram que o isopropanol possui maior capacidade de extrair tocoferóis em comparação ao hexano. O teor de carotenóides não diferiu entre o óleo extraído com isopropanol e hexano.

Em comparação ao óleo extraído com isopropanol e etanol, observou-se para o primeiro, maiores teores de compostos indesejáveis como ácidos graxos livres, fosfatídeos e pigmentos, mas também maiores teores de compostos desejáveis como tocoferóis e carotenóides. No entanto, esta diferença pode ter sido decorrente do processamento realizado e não da capacidade de extração do solvente, de modo a ser estudado posteriormente o óleo extraído com ambos solventes pelo mesmo processamento.

Apesar do etanol ser obtido por fontes renováveis, Hojilla-Evangelista *et al.*³¹ relatam as vantagens da utilização de isopropanol ao invés de etanol. Entre elas, estão os menores potenciais problemas com as agências de tributação de bebidas alcoólicas, capacidade assegurada de produção e uso em alimentos, melhor solubilidade do óleo, menor calor de vaporização e menor requerimento para secagem da torta.

O Quadro 5 mostra a caracterização da torta de gérmen de trigo, antes e após a extração com hexano, isopropanol e etanol.

Quadro 5: Caracterização do gérmen de trigo e da torta após a extração do óleo com hexano, isopropanol e etanol

	Gérmen de trigo**	Torta após extração com os solventes:			
		Hexano	Isopropanol	Etanol	
Umidade (%)	$10,32 \pm 0,07^{a}$	$10,50 \pm 0,45^{a}$	$9,77 \pm 0,07^{b}$	$10,62 \pm 0,11^a$	
Proteínas (%)	$22,79 \pm 0,15^{a}$	$33,94 \pm 1,76^{b}$	$35,52 \pm 0,50^{b,c}$	$35,97 \pm 0,72^{\circ}$	
Cinzas (%)	$4,93 \pm 0,12^{a}$	$5,60 \pm 0,00^{a}$	$5,94 \pm 0,45^{a}$	$6,19 \pm 0,44^{b}$	

^{*} Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância.

Fonte: Dados da pesquisa.

Observou-se que o teor de umidade do gérmen de trigo não se modificou com o solvente utilizado na extração do óleo. No entanto, com a retirada de compostos do farelo, a amostra deveria estar mais concentrada nos componentes restantes. Deste modo, os resultados indicam que pode ter ocorrido uma migração de água do farelo de gérmen de trigo para a porção extraída com os solventes. Lusas et al.31, Gandhi et al.12 e Baker e Sullivan14 relatam que pode ocorrer a migração de água do farelo para a porção extraída devido a polaridade dos solventes alcoólicos. Os maiores teores de proteínas e cinzas para a torta após a extração do óleo devem estar relacionados à concentração da amostra. Vale ressaltar que o gérmen de trigo é fonte de aminoácidos essenciais e, devido ao alto teor de proteínas na torta, seu uso pode ser destinado a suplementação na alimentação humana.

4 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que isopropanol e etanol foram eficientes para a extração do óleo de gérmen de trigo. Os rendimentos de extração foram superiores para o etanol e isopropanol, comparando com o hexano, devido à extração de quantidades maiores de compostos como fosfatídeos, açúcares, ceras, entre outros. O óleo obtido a partir da extração com etanol apresentou concentrações inferiores de tocoferóis e carotenóides, devido ao fracionamento do óleo durante o preparo da amostra para a análise. Já o óleo obtido a partir da extração com isopropanol apresentou concentrações intermediárias destes compostos, ressaltando que, para o óleo extraído com isopropanol, não se realizou o fracionamento do óleo antes das análises. Quanto à composição em ácidos graxos, os óleos obtidos a partir dos três solventes estudados não diferiram em suas composições

^{**} Determinações realizadas em base úmida.

e o mesmo ocorreu com a composição triacilglicerolica. A torta obtida após a extração, para os três solventes estudados, apresentou elevado teor de proteína, podendo ser destinada para alimentação.

Referências

- Krings U, Berger RG. Antioxidant activity of some roasted foods. Food Chem 2001;72:223-9.
- Dunford NT, Zhang M. Pressurized solvent extraction of wheat germ oil. Food Res Int 2003;36:905-9.
- Barnes PJ, Taylor PW. The composition of acyl lipids and tocopherols in wheat germ oils from various sources. J Sci Food Agric 1980;31:997-1006.
- Schwartz H, Ollilainen V, Piironen V, Lampi AM. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. J Food Compos Anal 2008;21:152-61.
- Gelmez N, Kincal NS, Yener ME. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of antioxidants from roasted wheat germ based on yield, total phenolic and tocopherol contents, and antioxidant activities of the extracts. J Supercrit Fluids 2009;48:217-24.
- Grassi RF, Resende UM, Da Silva W, Rodrigues Macedo ML, Butera AP, De Tulli EO, et al. Estudo fitoquimico e avaliação alelopática de Memora peregrina - "ciganinha" bignoniaceae, uma espécie invasora de pastagens em Mato Grosso do Sul. Quim Nova 2005;28(2):199-203.
- Ge Y, Yan H, Hui B, Ni Y, Wang S, Cai T. Extraction of natural vitamin E from wheat germ by supercritical carbon dioxide. J Agric Food Chem 2002;50:685-9.
- Oliveira CM, Garavazo BR, Rodrigues CEC. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcoholrich solvents: application to extraction and deacidification of oil. J Food Eng 2012;110:418-27.
- Seth S, Agrawal YC, Ghosh PK, Jayas DS, Singh BPN. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. Biosyst Eng 2007;97:209-17.
- 10. Johnson LA, Lusas EW. Comparison of alternative solvents for oils extraction. J Am Oil Chem Soc 1983;60(2):229-42.
- Rodrigues CEC, Aracava KK, Abreu FN. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. Int J Food Sci Technol 2010;45:2407-14. doi: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2010.02417.x
- Gandhi a. P, Joshi KC, Jha K, Parihar VS, Srivastav DC, Raghunadh P, et al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil-1 soybean. Int J Food Sci Technol 2003;38:369-75.
- Sineiro J, Domínguez H, Núñez MJ, Lema JM. Ethanolic extraction of sunflower oil in a pulsing extractor. J Am Oil Chem Soc 1998;75(6):753-4.
- 14. Baker EC, Sullivan DA. Development of a pilot-plant process for the extraction of soy flakes with aqueous isopropyl alcohol. J Am Oil Chem Soc 1983;60(7):1271-7.
- 15. Moreau RA., Hicks KB. The composition of corn oil obtained by the alcohol extraction of ground corn. J Am Oil Chem Soc

- 2005;82(11):809-15.
- Shao P, Sun P, Ying Y. Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction. Food Bioprod Process 2008;86:227-31.
- Krings U, El-Saharty YS, El-Zeany BA, Pabel B, Berger RG. Antioxidant activity of extracts from roasted wheat germ. Food Chem 2000;71:91-5.
- AOCS American Oil Chemists Society; Official Methods and Recommended Pratices of the American Oil Chemists' Society, Washington, 2009.
- Hartman LL. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. Lab Pratice 22:475-476.
- Antoniosi Filho, NR, Lancas, FM. Identification of fames using ecl values and a three-dimensional kovats retention index system. J High Resolut Chromatogr 1995;18:167-70.
- Siew WL, Tang TS, Porim TA. Test methods: method of test for palm oil and palm oil products. Kuala Lumpur: Palm Oil Research Institute of Malaysia; 1995.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of Association of Official Analytical Chemists. Washington, USA: Association of Official Analytical Chemists, 1997.
- AACC. American Association of Cereal Chemists. St. Paul: Approved methods of the American Association of Cereal Chemists; 1995.
- Dunford, NT. Germ oil from different sources. *In:* Shahidi,
 F. Bailey's Industrial oil and Fat Products. Hoboken, USA:
 Wiley; 2005. doi: 10.1002/047167849X.
- Eisenmenger M, Dunford NT. Bioactive Components of commercial and supercritical carbon dioxide processed wheat germ oil. J Am Oil Chem Soc 2008;85:55-61.
- 26. Oliveira R, Oliveira V, Aracava KK, Rodrigues CEDC. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol A response surface approach. Food Bioprod Proc Inst Chem Eng 2012;90(1):22-31. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2011.01.004
- 27. Rodrigues CEC, Pessôa Filho PA, Meirelles AJA. Phase equilibrium for the system rice bran oil+fatty acids+ethanol+water+γ-oryzanol+tocols. Fluid Phase Equilib 2004;216(2):271-83. doi: 10.1016/j.fluid.2003.11.008
- 28. Gonçalves CB, Pessôa Filho PA, Meirelles AJA. Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction. J Food Eng 2007;81(1):21-6. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.003
- 29. Harris WD, Bishop FF, Lyman CM, Helpert R. Isopropanol as a solvent for extraction of cottonseed oil. J Am Oil Chem Soc 1947;24(11):370-5. doi: 10.1007/BF02643518.
- Hu W, Wells JH, Shin T-S, Godber JS. Comparison of isopropanol and hexane for extraction of vitamin E and oryzanols from stabilized rice bran. J Am Oil Chem Soc 1996;73(20):1653-6. doi: 10.1007/BF02517967
- 31. Hojillaevangelista MP, Johnson LA, Myers DJ. Sequential extraction processing of flaked whole corn alternative corn fractionation technology for ethanol-production. Cereal Chemistr 1992;69(6):643-7.