UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

FLÁVIA DA SILVA BARBOSA

Avaliação do efeito da umidade da massa expandida, temperatura e adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol no processo de extração de óleo de soja

Pirassununga
2022

FLÁVIA DA SILVA BARBOSA

Avaliação do efeito da umidade da massa expandida, temperatura e adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol no processo de extração de óleo de soja

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

Pirassununga

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B238a

Barbosa, Flavia da Silva
Avaliação do efeito da umidade da massa expandida, temperatura e adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol no processo de extração de óleo / Flavia da Silva Barbosa ; orientador Christianne Elisabete da Costa Rodrigues. -- Pirassununga, 2022.
116 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Óleo de soja. 2. Extração alcoólica. 3. Biodiesel etílico. 4. Parâmetro de solubilidade de Hansen. 5. Contribuição de grupos. I. Rodrigues, Christianne Elisabete da Costa, orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

“Imagination is everything. It is the preview of life’s coming attractions”

- Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A fonte de criação que me forneceu e fornece sempre as ferramentas necessárias para que os meus objetivos sejam alcançados com êxito.

Ao meu pai, que desde cedo me incentivou aos estudos e me apoiou em todas as minhas decisões.

À minha família pela compreensão e respeito aos meus momentos dedicados ao estudo.

À minha orientadora Christianne Elisabete da Costa Rodrigues pelo encaminhamento, confiança e paciência durante a fase difícil pela qual passei. Além disso, tivemos que nos adaptar ao novo estilo de vida devido à pandemia da Covid-19, que fez com que modificássemos parte projeto, tendo em vista que alguns experimentos não puderam ser realizados.

À pós-doutoranda e colega de trabalho, que posso certamente chamar de amiga, Maria Carolina Capellini por todo auxílio prestado, sem qualquer tipo de hesitação.

À técnica responsável pelo laboratório, Keila Aracava, por toda ajuda inicial, além de ter se disponibilizado para realização de alguns procedimentos em que eu não pude estar presente.

A todos do Laboratório de Engenharia de Separações que me receberam de braços abertos, sempre dispostos a me ajudar. Em especial, Ingrid Denardi e Rafaela Privatti.

Ao Prof. Rodrigo Corrêa Basso, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG) pelo valioso auxílio em várias etapas deste trabalho de pesquisa.

À FAPESP pelo financiamento deste trabalho de pesquisa através do Projeto temático (2014/21252-0).

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil, Código de Financiamento 001) pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

BARBOSA, F. S. **Avaliação do efeito da umidade da massa expandida, temperatura e adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol no processo de extração de óleo de soja**. 2022. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2022.

A hexana, uma mistura de isômeros do n-hexano, é o solvente industrialmente utilizado no processo de extração do óleo de soja (OS). Devido este solvente apresentar elevada capacidade poluidora e alta toxicidade sua substituição vem sendo estudada ao longo das últimas décadas, sendo o etanol um substituto potencial. O etanol absoluto (Et0), embora apresente como principais vantagens a certificação como solvente reconhecido como seguro (GRAS, *generally recognized as safe*) e a renovabilidade, apresenta menor capacidade de extração de óleos vegetais quando comparado ao hexano, já que para o mesmo rendimento é necessária uma razão solvente:sólido 280% maior. Alguns estudos indicam que a adição de ésteres etílicos de óleo de soja (EE) como cossolvente do Et0 no processo de extração do óleo de soja favorece a solubilidade mútua entre óleo e solvente misto. No conceito de biorrefinaria o Brasil estaria em posição favorável devido à disponibilidade de soja, etanol e, consequentemente, ésteres etílicos de óleo de soja. Sendo assim, esta dissertação de mestrado teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica da adição de ésteres etílicos de óleo de soja ao etanol absoluto a fim de aumentar o rendimento da extração de óleo da massa expandida de soja (soybean collets, SC). Foram utilizados os parâmetros físicos de densidade e viscosidade dinâmica, além do Parâmetro de Solubilidade de Hansen (PSH) para escolha do teor de cossolvente a ser adicionado ao Et0. Os experimentos de extração de óleo de SC com 3 e 6% de umidade (SC3 e SC6) foram realizados em coluna de leito fixo sob temperaturas de 60 e 70 ± 1 ºC, na razão solvente:sólido 1,5:1, utilizando-se o Et0 como solvente sem e com a adição de 5% em massa de EE. O maior rendimento de extração de óleo foi obtido para a condição de maior temperatura, com menor teor de água na soja e utilizando-se somente o etanol absoluto como solvente, SC3/Et0/70. O efeito positivo da adição do EE ao Et0 foi evidenciado para a soja contendo maior umidade (SC6). Com isso, a maior variação de rendimento após a adição de EE ao Et0 foi de 33% para a condição SC6/60, seguido da condição SC6/70, para a qual houve um aumento de 14% da extração de óleo da matriz oleaginosa. Sendo assim, o uso de EE como cossolvente do etanol absoluto para obtenção de óleo de soja mostrou-se promissor nos processos que necessitem de temperaturas mais baixas e sem prévia secagem da matriz oleaginosa.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Biodiesel etílico. Parâmetros de solubilidade de Hansen. Densidade. Viscosidade. Contribuição de grupos.

ABSTRACT

BARBOSA, F. S. **Evaluation of the effect of soybean collets moisture, temperature and the addition of ethyl esters as ethanol cosolvent in the soybean oil extraction process**. 2022. 116 f. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2022.

A mixture of n-hexane isomers is the solvent industrially used in soybean oil extraction. Due to its high polluting potential and toxicity, its replacement has been studied over the last decades, in which ethanol appears as a potential substitute. Although absolute ethanol (Et0) presents several advantages such as recognition as safe (GRAS, generally recognized as safe) and renewability, it shows lower extraction capability of vegetable oils when compared to hexane, since for the identical yield of extraction, a solvent:solid mass ratio 280% higher of ethanol is necessary. Some researches indicate that the addition of soybean oil ethyl esters (EE) as a cosolvent of ethanol in soybean oil extraction increases the solubility between the oil and mixed solvent. In the biorefinery concept, Brazil would be in a favorable position due to the availability of soybean, ethanol, and, hence, soybean oil ethylic esters. Therefore, this master's dissertation aimed to evaluate the technical feasibility of adding soybean oil ethyl esters to absolute ethanol to increase oil extraction yield from soybean collets (SC). Physical parameters of density and dynamic viscosity and Hansen Solubility Parameters (HSP) were used to determine the level of cosolvent to be added to Et0. The oil extraction procedures from SC containing 3 and 6% of moisture (SC3 and SC6) were accomplished in a fixed-bed column under temperatures of 60 and 70 ºC, solvent:solid mass ratio 1.5:1 with Et0 as solvent without and with the addition of 5% in mass of EE. The highest oil extraction yield was obtained for the highest temperature, with the lowest level of moisture in the soybean, using absolute ethanol as solvent, SC3/Et0/70. The positive effect of the addition of EE to Et0 was pronounced for soybean containing high moisture content (SC6). Thus, the highest yield variation after the addition of EE to Et0 was 33% for the condition SC6/60, followed by the SC6/70 condition, which showed an increase of 14% in oil extraction from the oilseed matrix. Therefore, the addition of EE as a cosolvent of absolute ethanol to obtain soybean oil has shown to be promising in processes that require lower temperatures and without prior drying of the oleaginous matrix.

Keywords: Vegetable oils. Ethylic biodiesel. Hansen Solubility Parameters. Density. Viscosity. Group contribution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formato da soja para o processo de extração de óleo: (a) quebrada, (b) peletizada, (c) laminada e (d) extrudada 17

Figura 2 – Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado 19

Figura 3 – Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool de cadeia curta: (a) reação principal; (b) reações consecutivas. R's representam grupos alquil 32

Figura 4 – Matérias-primas consumidas no Brasil para produção de biodiesel metílico 34

Figura 5 – Esfera de Solubilidade de Hansen para solventes puros ou misto e soluto 39

Figura 6 – Etapas do processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja: (a) transesterificação (b-c) decantação (d-e) lavagens e (e) filtração 47

Figura 7 – Esquema de coluna de vidro encamisada (a) acoplada à duas bombas peristálticas (b), banho termostático (c) e termômetro digital (d) 53

Figura 8 – Massa expandida de soja *mesh* 10 60

Figura 9 – Distância soluto-solvente (Ra) entre os ésteres etílicos e OS em função do número de carbonos saturados (a) e número de insaturações C16 (●), C18 (●) e C20 (●) (b) 68

Figura 10 – Raio de Hansen (Ra) para misturas de etanol absoluto e biodiesel etílico de soja em diferentes proporções 70

Figura 11 – Dados experimentais de densidades de misturas de etanol absoluto e ésteres etílicos como função da fração mássica de EE na mistura 72

Figura 12 – Dados experimentais de viscosidades dinâmicas de misturas de etanol e ésteres etílicos como função da fração mássica de EE na mistura 73

Figura 13 – Desvios relativos entre as densidades experimentais e calculadas modelo preditivo GC-VOL (Elbro et al., 1991) em função da fração de ésteres etílicos no solvente misto 74

Figura 14 – (a) Energia de ativação do solvente puro ou misto em função da fração de biodiesel no etanol; (b) Destaque para a região de 1 a 9% de EE no etanol 76

Figura 15 – Coluna de vidro encamisada utilizada no procedimento experimental ... 77

Figura 16 – Variações de rendimento de extração em função da variação dos parâmetros de processo (a) secagem da soja, de 6 para 3%, (b) efeito do aumento da temperatura, de 60 para 70 °C e (c) Adição de 5% de EE ao etanol 85

Figura 17 – Análise de componentes principais 87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Produção de matéria-prima para produção de etanol pela ANP por região na safra 2020/2021 23

Quadro 2 – Produção de etanol pela ANP por região na safra 2020/2021 24

Quadro 3 – Compilação de trabalhos com utilização do etanol, com ou sem hidratação, como solvente na extração do óleo de soja 27

Quadro 4 – Produção de biodiesel metílico pela ANP por região na safra 2020/2021 33

Quadro 5 – Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em 2020 35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal da soja (valores expressos como média ± desvio) 60

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja (valores expressos como média ± desvio) e parâmetros de solubilidade de Hansen para cada respectivo TAG simétrico 63

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos (biodiesel) de óleo de soja 64

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos dos ésteres etílicos de óleo de soja (valores expressos como média ± desvio), PSHs para os ésteres puros, ésteres etílicos de óleo de soja e solventes mistos e raio de Hansen considerando óleo de soja como soluto (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012) 66

Tabela 5 – PSHs para o biodiesel etílico (EE), etanol (Et0), solventes mistos e raio de Hansen considerando óleo de soja como soluto 69

Tabela 6 – Experimentos de extração de óleo de soja, com e sem adição de ésteres etílicos de óleo de soja ao etanol 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CFR – *Code of Federal Regulation*

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

EE – Ésteres etílicos

EPA – *Environmental Protection Agency*

Et0 – Etanol Absoluto

FDA – *Food and Drug Administration*

GEE – Gases de Efeito Estufa

GRAS – *Generally Recognized as Safe*

IRef – Índice de Refração

OS – Óleo de Soja

PCA – *Principal Components Analysis* (Análise de Componente Principal)

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PSH – Parâmetro de Solubilidade de Hansen

RI – *Retention Index* (Índice de retenção)

SC – *Soybean Collets* (Massa expandida de soja)

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar

USDA – *United States Department of Agriculture* (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1 SOJA: COMPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO 16

2.2 ETANOL: DADOS ECONÔMICOS E POTENCIAL COMO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS 22

2.3 ÉSTERES METÍLICOS/ETÍLICOS DE ÓLEOS VEGETAIS (BIODIESEL) 31

2.4 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN (PSH) . 35

2.4.1 Metodologia de contribuição de grupos para determinação de PSHs *39*

2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) 40

3 OBJETIVOS 41

4 MATERIAL E MÉTODOS 42

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS 43

4.2 METODOLOGIA 44

4.2.1 Caracterização da matéria-prima *44*

4.2.2 Secagem da massa expandida de soja *45*

4.2.3 Produção dos ésteres etílicos de óleo de soja (biodiesel etílico) *46*

4.2.4 Descrição matemática das propriedades físicas por métodos preditivos *48*

4.2.5 Determinação do raio de solubilidade de Hansen *50*

4.2.6 Experimentos de extração de óleo de soja *53*

4.2.7 Análises de composição da fase extrato *55*

4.2.8 Análises de composição da fase rafinado *56*

4.2.9 Avaliação da qualidade dos dados experimentais de extração *57*

4.2.10 Análise estatística *58*

4.2.11 Análise estatística baseada nos componentes Principais (PCA, Principal Component Analysis) *58*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 60

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 60

5.1.1 Composição centesimal da soja *60*

5.1.2 Composição em ácidos graxos e parâmetros de solubilidade de Hansen para o óleo de soja *61*

5.1.3 Caracterização dos ésteres etílicos de óleo de soja *62*

5.2 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA 77

5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) 86

6 CONCLUSÕES 89

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 91

REFERÊNCIAS **92**

APÊNDICES **100**

APÊNDICE A - CURVA DE SECAGEM DA MASSA EXPANDIDA DE SOJA **101**

APÊNDICE B - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ÓLEO EM MISTURAS COM BIODIESEL ETÍLICO POR REFRATOMETRIA **102**

APÊNDICE C – PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN PARA ÁCIDOS GRAXOS E SOLVENTES PUROS E MISTOS **103**

APÊNDICE D – GRÁFICOS DE LOGARITMOS NATURAIS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA PARA CADA SOLVENTE **104**

ANEXOS **115**

ANEXO A – REGULAMENTAÇÃO PARA USO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS NA SUBSTITUIÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU **116**

1 INTRODUÇÃO

A soja é a principal oleaginosa comercializada no Brasil e no mundo, sendo de grande importância econômica. De acordo com a USDA (2021), a produção mundial desta oleaginosa chegou a 385 milhões de toneladas métricas em maio de 2021, sendo o Brasil o principal produtor mundial, posto anteriormente ocupado pelos Estados Unidos (safra 2018/2019). O Brasil como principal produtor atingiu uma produção de 144 milhões de toneladas métricas (37% da produção mundial), seguido de Estados Unidos, com 120 milhões de toneladas métricas (31%), e Argentina com 52 milhões de toneladas métricas (13%). Já para o óleo de soja, o Brasil foi responsável pela produção de 9,2 milhões de toneladas, e para o farelo 37 milhões de toneladas, o que corresponde a 15% e 14% das produções mundiais de óleo e farelo de soja, respectivamente (USDA, 2021).

Elementos essenciais tais como proteínas, vitaminas, ácidos graxos poli-insaturados e minerais estão presentes na soja; sendo assim, o consumo deste grão e de seus derivados auxilia na prevenção de doenças cardiovasculares, osteoporose, algumas formas de câncer, como o de mama e do colo de útero e, ainda, auxilia na redução dos sintomas da menopausa em mulheres (ANDERSON; GARNER, 1997; KNIGHT; EDEN, 1996; WU et al., 1996).

A soja é uma das principais fontes de obtenção de óleo vegetal refinado e, apesar do teor de lipídeos ser de aproximadamente 20%, é a principal oleaginosa no Brasil, em função da alta produtividade, sendo a fonte principal de óleo para fins alimentícios e, também, a principal para a produção de biodiesel (ANP, 2021; HAMMOND et al., 2005; USDA, 2021).

No processamento desta oleaginosa, além do óleo de soja, o processo de extração fornece o farelo desengordurado; produto de alto valor proteico e de grande interesse econômico, já que existe uma crescente demanda no mercado em busca da substituição e complementação dos produtos de origem animal. A casca e a lecitina de soja também têm aplicação na indústria, para composição de ração animal e para utilização nas indústrias química e de alimentos, respectivamente (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

No que diz respeito ao processo de extração do óleo da matriz oleaginosa, o método convencional é realizado com a utilização de uma mistura de isômeros do n-

hexano como solvente, industrialmente conhecida como *hexana*, devido ao seu baixo custo (POTRICH et al., 2020) e sua alta eficiência no processo de extração (KEMPER, 2005; RODRIGUES; ARACAVA; ABREU, 2010). No entanto, diversos trabalhos têm reportado danos ambientais e, também, à saúde humana relacionados à utilização do hexano (CAPELLINI et al., 2017; CHENG et al., 2018; LI et al., 2014).

Dentre os possíveis substituintes do hexano no processo de extração de óleos vegetais estão os álcoois de cadeia curta, tais como o etanol, butanol e isopropanol (CAPELLINI et al., 2019; COMERLATTO et al., 2021; FERREIRA et al., 2022; POTRICH et al., 2020; SAWADA et al., 2014).

O uso do etanol no Brasil apresenta vantagens em relação aos demais possíveis substitutos do hexano, tais como: baixo custo de produção associada a alta produtividade de cana-de-açúcar que é a principal matéria-prima local (LOPES et al., 2016), baixa toxicidade e reduzido impacto ao meio ambiente (BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016).

De acordo com o relatório da UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar), a produção de cana-de-açúcar no Brasil chegou a 657 milhões de toneladas na safra 2020/2021, com destaque para a região centro-sul, que foi responsável por cerca de 605 milhões de toneladas, o equivalente a 92%. Enquanto isso, a produção de etanol, para o mesmo período, foi de aproximadamente 32,5 milhões de m^3 e, assim como para a produção de cana-de-açúcar, o centro-sul apresentou elevada participação, 93% da produção nacional (UNICA, 2021a)

No entanto, devido às suas características físico-químicas, o etanol apresenta menor capacidade de solubilização de triacilgliceróis (TAGs), quando comparado ao solvente utilizado convencionalmente, a mistura de isômeros de n-hexano. Johnson e Lusas (1983) reportaram que a temperatura e o teor de água no solvente influenciam a solubilidade entre óleos vegetais e etanol. Além disso, o etanol também é capaz de solubilizar outros compostos presentes na matriz sólida oleaginosa, tais como proteínas e carboidratos, além de extrair água (ARNOLD; CHOUDHURY, 1962; BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016; NAVARRO et al., 2016; RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010; SAWADA et al., 2014).

A fim de aumentar a solubilidade entre o composto de interesse contido no sólido oleaginoso, o óleo de soja, e o solvente alcoólico, Dagostin, Carpiné e Corazza (2015) adicionaram biodiesel etílico ao solvente etanol e observaram que

esta adição resultou no aumento do rendimento da extração do soluto, quando comparado à utilização do etanol puro, sendo o impacto mais pronunciado em baixas temperaturas. Além disso, os autores destacam que a utilização do biodiesel etílico associado ao etanol pode ser promissora para a redução da energia requerida no processo de extração.

Nos últimos anos as questões ambientais, poluição e aquecimento global, têm fortalecido a busca por outras fontes de combustíveis em substituição ao petróleo. Visto que esta é uma tendência mundial, o Brasil introduziu o biodiesel através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O objetivo deste programa é a implementação da produção e uso do biodiesel de maneira sustentável (ANP, 2021).

Como colocado anteriormente, no Brasil, a principal matéria-prima para a produção industrial de biodiesel (sendo este, metílico) é o óleo de soja, com destaque para região centro-sul do país. Devido ao alto custo comparado ao biodiesel metílico, ainda não há investimentos para produção de biodiesel etílico em escala industrial no país.

Diante dos dados supracitados, verifica-se a relevante posição do Brasil na produção de soja e, consequentemente, óleo de soja, além de etanol e biocombustíveis, sendo possível inferir que uma maior interação entre estes segmentos da agroindústria pode apresentar sinergia e impacto positivo para a economia do país.

Neste sentido, esta dissertação de mestrado teve como objetivo a avaliação da viabilidade técnica de extração de óleo de soja utilizando-se etanol e ésteres etílicos (biodiesel etílico) de óleo de soja como cossolvente, considerando massa expandida de soja com dois teores de umidade, sob 60 e 70 ºC. Os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) e as propriedades físicas de densidade e viscosidade foram utilizados para indicar o teor de cossolvente a ser adicionado ao etanol. Foram avaliados o teor de óleo residual e proteínas na fase rafinado, teor de água na fase extrato, taxa de transferência de água para a fase extrato, índice de retenção de solução na fração sólida e o rendimento de extração de óleo de soja.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOJA: COMPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO

A soja [*Glycine max (L.*) Merr.] é uma leguminosa nativa da Ásia oriental cultivada mundialmente devido ao seu alto teor de proteínas e lipídeos. Na cultura asiática a soja está presente em alimentos tradicionais como extrato hidrossolúvel de soja e produtos fermentados (*shoyu, misso, natto, tempeh*), enquanto no ocidente, sua utilização é mais pronunciada pelo farelo e o óleo de soja (BAGALE, 2021; JOOYANDEH, 2011; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

Nas últimas décadas a produção de soja tem aumentado consideravelmente, o que pode ser atribuído principalmente ao aumento do uso de oleaginosas como uma importante fonte de proteína vegetal, além da sua utilização na produção de biocombustíveis (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

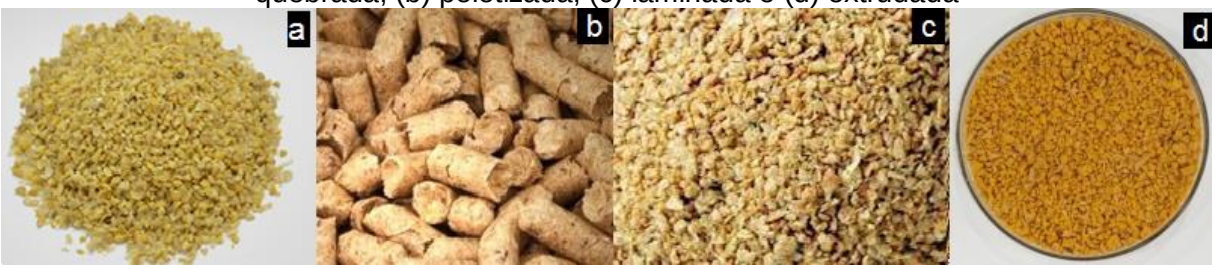
O Brasil se tornou o maior produtor de soja, ultrapassando os Estados Unidos, agora como segundo produtor mundial, desde a safra 2019/20. Este fator colocou o Brasil também na primeira posição como produtor mundial de oleaginosas, o que já era previsto de acordo com os dados levantados pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), onde, na safra 2018/2019 o Brasil apresentou uma área plantada de soja superior à dos Estados Unidos, 35,8 e 35,6 milhões de hectares, respectivamente. Os principais estados brasileiros produtores de soja são: Mato Grosso, sendo este o maior produtor, Rio Grande do Sul, Paraná e Goiás (BRASIL, 2021).

A soja é composta por cerca de 40% de proteínas e 20% de fração oleosa, rica em ácidos graxos poli-insaturados, além de conter vitaminas, como os tocoferóis, e compostos fenólicos como isoflavonas, que apresentam diversos benefícios à saúde, dentre eles a proteção contra doenças cardiovasculares e osteoporose. Sendo assim, o consumo de soja é recomendado por médicos, visto seu impacto benéfico na saúde humana (BAGALE, 2021; JOOYANDEH, 2011; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

A composição típica da soja, segundo Hammond et al. (2005), é de (40,7 ± 0,5)% de proteínas, (21,4 ± 0,6)% de óleo, (29 ± 3)% de carboidratos e (4,6 ± 0,3)% de fibras.

Para o processo de extração do óleo de soja, a mesma pode se apresentar na forma quebrada (a), peletizada (b), laminada (c) ou massa expandida/*soybean collets* (d), conforme apresentado pela Figura 1. O processo de extrusão é posterior à etapa de laminação, que ocorre com utilização de vapor d'água e alta pressão, tornando os grãos com maior massa específica aparente devido ao aumento da porosidade (HAMMOND et al., 2005).

Figura 1 – Diferentes preparos dos grãos de soja para o processo de extração de óleo: (a) quebrada, (b) peletizada, (c) laminada e (d) extrudada



Fonte: adaptado de Agrofy; Bianchini (2022).

O preparo da soja para o processo de extração ocorre primeiramente com a limpeza dos grãos, secagem para minimizar a degradação, padronização de tamanho dos grãos, remoção da casca, aquecimento e cozimento, a fim de tornar os grãos mais maleáveis para o processo posterior de laminação e/ou extrusão (KEMPER, 2005).

O processo de laminação ocorre pela passagem dos grãos por rolos de compressão dispostos em paralelo, onde os mesmos irão adquirir formatação achatada. Neste processo ocorre a distorção da estrutura celular do grão, reduzindo a distância que o solvente necessita para extrair o óleo da matriz oleaginosa (KEMPER, 2005).

A extrusão consiste na passagem da soja laminada por um transportador contendo um parafuso de corte, com adição de vapor d'água saturado, devido à fricção interna, a temperatura de processo fica em torno de 90-110 ºC. A pressão interna dentro da extrusora, exercida devido à redução do orifício de descarga, aumenta a densidade dos grãos. O aumento da temperatura e pressão no sistema

faz com que a água seja expelida dos grãos abruptamente devido à queda de pressão na saída da extrusora. O resultado gera um produto de maior densidade aparente e porosidade devido à ruptura da estrutura dos grãos, ocasionada pela saída de água do material. Os grãos devem ser condicionados com umidade de até 10% e resfriados a 60 ºC, a fim de possibilitar um bom desempenho do solvente no processo de extração (KEMPER, 2005).

O processo de extrusão para a produção da SC (sigla utilizada para o termo em inglês *soybean collets*) resulta em uma maior porosidade dos grãos, quando comparada à soja laminada e, assim, facilita a percolação do solvente no material oleaginoso, favorecendo a extração de óleo da matriz oleaginosa além de melhorar a taxa de drenagem do solvente da fração sólida (RITTNER, 1984; WILLIAMS, 2005). A Figura 2 apresenta um fluxograma ilustrativo para o processo de extração do óleo de soja laminada, e consequente obtenção do farelo desengordurado.

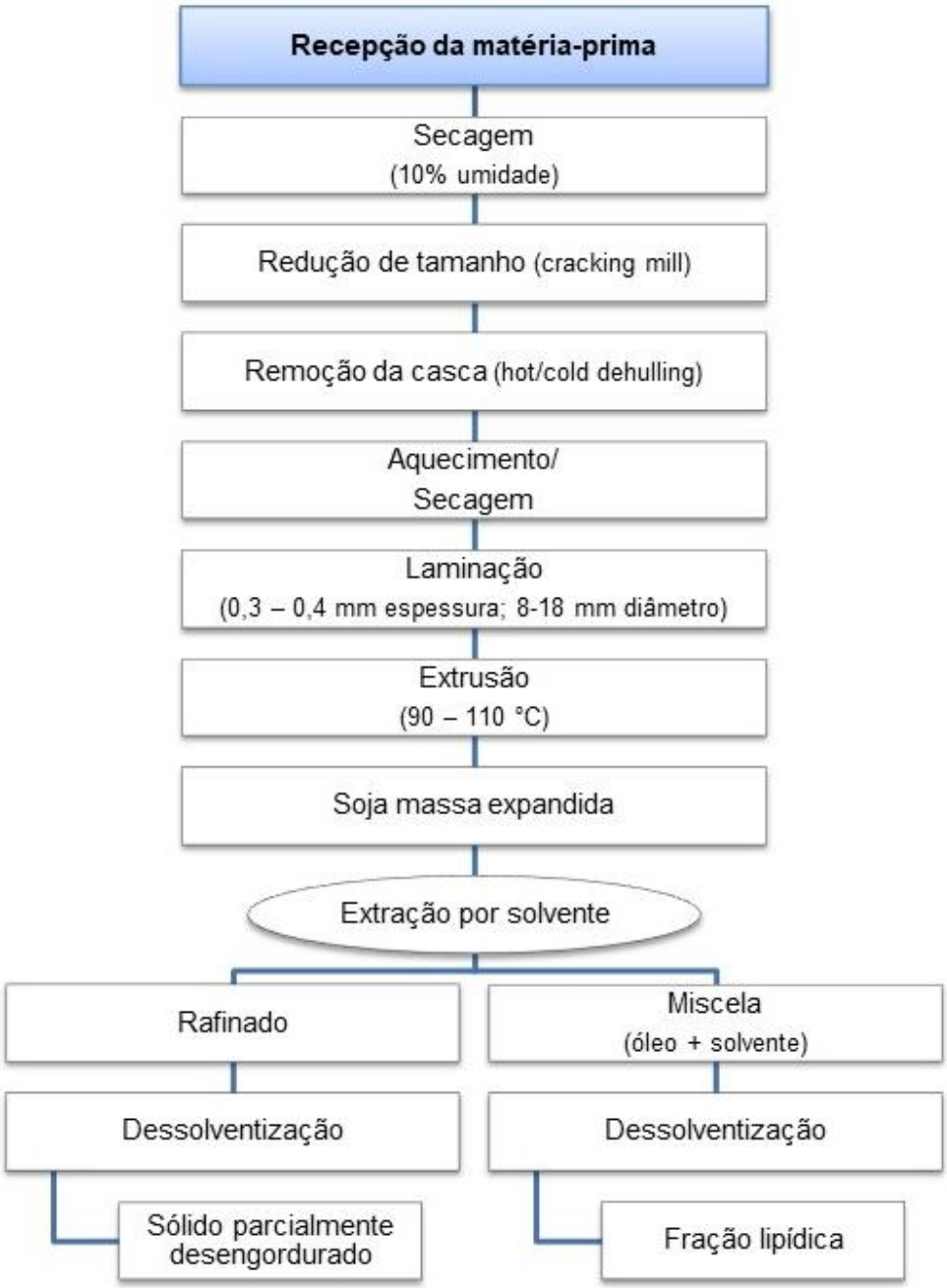
O farelo de soja pode ser utilizado tanto para ração animal quanto para a alimentação humana, visto que possui alto valor nutricional em proteínas e vitaminas, além de ser um produto hipocolesterolêmico (BASTOS et al., 2015; BITTNER et al., 2013; JOOYANDEH, 2011). O consumo de alimentos à base soja também reduz o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, infarto, acidente vascular cerebral, osteoporose e alguns tipos de câncer. Devido à presença de antioxidantes, o consumo também protege o organismo do envelhecimento precoce e auxilia no ganho de massa magra (JOOYANDEH, 2011; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

Além de suas diversas qualidades nutricionais, os produtos da soja também têm elevada utilização na substituição de produtos de origem animal, tais como o extrato hidrossolúvel de soja e a proteína texturizada de soja (PTS) (FELBERG; ANTONIASSE; DELIZA, 2005; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

As cascas da soja são subprodutos do processo de extração do óleo de soja e representam aproximadamente 7-8% da massa total dos grãos no processo (HAMMOND et al., 2005). Podem ser utilizadas para composição de ração animal, juntamente com o farelo de soja, já que são ricas em fibras (cerca de 83%) (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014). Também podem ser usadas para queima em caldeiras, ou seja, para geração de energia, e para a produção de etanol, visto seus

níveis significantes de carboidratos (conversão por hidrólise dos carboidratos) (BASTOS et al., 2015; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

Figura 2 – Processamento para obtenção do óleo de soja bruto e do farelo desengordurado



Fonte: Própria autoria.

A lecitina de soja, composta de fosfolipídeos ou fosfatídeos (fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina e fosfatidilinositol), é um subproduto da etapa de degomagem do óleo de soja. Esta etapa é posterior ao processo de extração e anterior ao

processo de refino propriamente dito, e tem por objetivo extrair compostos como: açúcares, proteínas, sais (de cálcio, magnésio ou ferro) e, principalmente, fosfolipídeos. A lecitina de soja possui ampla aplicação na indústria de alimentos devido às suas propriedades emulsificantes, isto porque possuem uma porção hidrofílica (polar) e outra lipofílica (apolar). Além disso, pode ser utilizada para alimentação animal e em processos químicos industriais diversos (HAMMOND et al., 2005).

Os óleos e gorduras, além de servirem como fonte energética para os seres humanos, com o aporte de 9 kcal por grama, são importantes para a absorção de vitaminas lipossolúveis, tais como as vitaminas A, D, E e K e são as principais fontes de ácidos graxos essenciais mono e poli-insaturados, tais como os ácidos oleico e linoleico os quais, no caso do óleo de soja, contribuem de 17-30% e de 48-59% da composição total, respectivamente (BRASIL, 2006; HAMMOND et al., 2005).

O óleo de soja é definido pela ANVISA como o óleo comestível obtido de sementes de *Glycine max L*. (soja) através de processos tecnológicos adequados. A soja apresenta baixo teor de óleo, sendo seu percentual de aproximadamente 20%, portanto, o processo de extração ocorre de forma direta, com utilização do hexano como solvente (BRASIL, 2006).

Após o processo de extração para obtenção do óleo, este é submetido aos processos de degomagem e refino, sendo “refino” o termo genérico que engloba as seguintes etapas: neutralização ou desacidificação (eliminação de ácidos graxos livres e impurezas presentes no óleo degomado), branqueamento ou clarificação (remoção de pigmentos) e desodorização (etapa final que visa à remoção dos sabores e odores desagradáveis) (BRASIL, 2006).

No processo de extração convencional utiliza-se uma mistura de isômeros de hexano como solvente, também conhecida como hexana. Trata-se de um solvente apolar, de alta estabilidade que possibilita a obtenção de um farelo desengordurado contendo baixo teor de óleo residual, característica desejada para os processos de obtenção de óleos vegetais (FERREIRA, 2016; TODA; SAWADA; RODRIGUES, 2016). A extração com hexano é precedida da etapa de pré-tratamento dos grãos de soja, sendo elas: limpeza, descascamento, aspiração das cascas da soja, condicionamento e laminação dos grãos e, em algumas unidades de produção, extrusão para obtenção dos *collets* de soja (massa expandida de soja). Em seguida

é realizado o processo de extração, seguido da dessolventização do extrato para separação do hexano do óleo bruto e da dessolventização da fase sólida (lâminas ou *collets*), obtendo-se então os produtos óleo de soja bruto, que segue para a degomagem, e farelo desengordurado (CHENG et al., 2018).

Devido à miscibilidade total do hexano com os triacilgliceróis, a razão sólido:solvente comumente utilizada no processo de extração é próxima de 1:0,8 em extratores de percolação (POTRICH, 2019). Os três tipos de extratores de percolação mais comuns na prática industrial são: extrator de ciclo contínuo, tal como o Rotocel ®, extrator de correia e extrator rotativo horizontal, tal como o da Crown Iron Works ® Model III, que são utilizados em larga escala, em operações contínuas (CHENG; ROSENTRATER, 2017). Apesar das vantagens mencionadas, o hexano apresenta características tóxicas à saúde humana, alto potencial inflamável, e gera impactos ambientais negativos significativos (HAMMOND et al., 2005).

A fim de reduzir os danos à saúde e os impactos ambientais causados pela utilização do hexano como solvente no processo de extração do óleo de soja, alguns autores apresentam propostas de substituição do solvente hexano por álcoois de cadeia curta, como o butanol, etanol e isopropanol (CALVO-FLORES et al., 2018; JOHNSON; LUSAS, 1983; RITTNER, 1992; SAWADA et al., 2014). Por se tratar de um produto de origem fóssil e apresentar características de toxicidade à saúde humana, o metanol é pouco empregado no processo de extração de óleos vegetais. Já o etanol, produzido a partir de biomassa, é um combustível renovável, e apresenta baixa toxicidade à saúde humana e baixo impacto ambiental. De acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA), o etanol produzido da cana-de-açúcar contribui para a redução dos gases de efeito estufa (GEE) (CALVO-FLORES et al., 2018; SAWADA et al., 2014).

A *Food and Drug Administration* (FDA), classifica o hexano como um solvente classe 2, com uma exposição diária permitida de 2,9 mg/dia, enquanto o etanol é classificado como classe 3, com uma exposição diária permitida de 50 mg/dia, sendo assim, com menor potencial de toxicidade quando comparado ao hexano (BESSA et al., 2017; FDA, 2017).

No item 2.2 detalhes econômicos com relação à produção de etanol e aplicação deste solvente na extração de óleos vegetais são discutidos.

2.2 ETANOL: DADOS ECONÔMICOS E POTENCIAL COMO SOLVENTE DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

O etanol, cuja fórmula molecular é C_2H_6O, é produzido principalmente pela fermentação de açúcares. É utilizado em motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto), substituindo combustíveis como a gasolina e outros de origem fóssil. Ao final de década de 1970 o Brasil se tornou pioneiro na utilização em larga escala do etanol como combustível e, atualmente, é o segundo maior produtor mundial, atrás somente dos Estados Unidos da América (ANP, 2020).

Além de sua eficiência energética, o etanol é uma fonte limpa e renovável de energia, é sustentável em toda sua cadeia de produção, e gera emprego e renda. O mesmo pode ser utilizado na forma anidra, sendo misturado à gasolina comum (comercializada ao consumidor), ou hidratado, sendo comercializado em todo o país como combustível final (ANP, 2020; UNICA, 2021b).

O etanol produzido a partir da fermentação de biomassa é denominado bioetanol. As principais matérias-primas para a produção deste solvente renovável são: cana-de-açúcar, açúcar de beterraba, milho, melaço, batatas, entre outros materiais amiláceos como o trigo, cevada, aveia e arroz (CALVO-FLORES et al., 2018).

No Brasil, a cana de açúcar é a principal fonte de produção de etanol, onde no ano de 2021 esta matéria-prima foi responsável por 93,7% da produção total de etanol. Da matéria-prima restante, representado por 6,3%, o melaço e o milho correspondem a 58,6 e 39,2% do total de etanol produzido, respectivamente (ANP, 2022a). A matéria-prima total produzida para produção de etanol em 2021 atingiu aproximadamente 306 milhões de toneladas, conforme apresentado no Quadro 1 (ANP, 2022a). A região sudeste se destaca por ser a maior produtora de matéria-prima utilizada para a produção de etanol, sendo responsável por 55% da produção total na safra 2020/21, seguida da região centro-oeste, que apresentou uma produção referente a 33% da produção total na safra 2020/21 (Quadro 1).

Quadro 1 – Produção de matéria-prima para produção de etanol pela ANP por região na safra 2020/2021

Região	Produção anual 2020	Produção anual	Produção anual 2021	Produção anual
	(mmt)	(%)	(mmt)	(%)
Centro-oeste	110,79	32,13	100,84	32,96
Nordeste	21,05	6,10	19,65	6,42
Norte	2,91	0,84	3,10	1,01
Sudeste	196,19	56,89	167,70	54,81
Sul	13,89	4,03	14,66	4,79
Total	**344,83**	**100,00**	**305,95**	**100,00**

Fonte: ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de etanol**. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZWU1MTc0ZjYtMjVhYi00YTEwLWJhODMtODQ0MDdhNmJiMWYwIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0. Acesso em: 12 de fevereiro de 2022.

Conforme os dados apresentados no Quadro 2, assim como para a produção de principais matérias-primas, as regiões sudeste e centro-oeste aparecem como principais produtores de etanol, responsáveis por 51 e 39%, respectivamente, da produção total no país no ano de 2021 (ANP, 2022a).

Por ser gerado de fontes renováveis e ser considerado um produto com certificação GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA, o uso do etanol como solvente para a extração de óleos vegetais vem sendo estudado por diversos autores em substituição ao uso do hexano, utilizado atualmente no processo de extração apesar de seu alto potencial inflamável, poluidor e neurotóxico (CALVO-FLORES et al., 2018; SAXENA; SHARMA; SAMBI, 2011). Além disso, o uso do etanol apresenta vantagens econômicas devido à sua produção em larga escala no Brasil (BESSA et al., 2017; FDA, 2017; SAWADA et al., 2014).

Em geral, os álcoois são menos favoráveis ao processo de extração de óleos vegetais devido a sua miscibilidade parcial com os mesmos, e, por isso, necessitam de temperaturas mais elevadas durante o processo de extração, quando comparados ao solvente utilizado convencionalmente, o n-hexano (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948). Além da limitação de solubilização de triacilgliceróis, o etanol tem a capacidade de extrair água e outros compostos polares presentes na

matriz sólida (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015; NAVARRO et al., 2016; RODRIGUES; OLIVEIRA, 2010; SAWADA et al., 2014).

Quadro 2 – Produção de etanol pela ANP por região na safra 2020/2021

Região	Produção anual 2020	Produção anual	Produção anual 2021	Produção anual
	(m^3)	(%)	(m^3)	(%)
Centro-oeste	11.319.163	34,63	11.545.902	38,52
Nordeste	1.920.288	5,87	1.841.161	6,14
Norte	233.917	0,72	256.065	0,85
Sudeste	17.952.050	54,92	15.136.718	50,50
Sul	1.263.956	3,87	1.193.617	3,98
Total	**32.689.374**	**100,00**	**29.973.463**	**100,00**

Fonte: ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de etanol**. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZWU1MTc0ZjYtMjVhYi00YTEwLWJhODMtODQ0MDdhNmJiMWYwIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2022.

Rittner (1992) aponta que quando o amendoim é processado por extração alcoólica ocorre uma redução significativa de aflatoxinas remanescentes na fase sólida; além disso, para a soja, um farelo de melhor qualidade é obtido pelo processo de extração alcoólica. O autor também reporta em seu estudo que a melhor condição para o uso do etanol no processo de extração é com etanol hidratado com o mínimo de 95,4% de etanol, com teor máximo de umidade da semente oleaginosa de 6% com razão mínima de sólido:solvente de 1,42 na temperatura de processo de 75 °C.

Toda et al. (2016) avaliaram a cinética de extração do óleo a partir de massa expandida de soja (SC) utilizando-se etanol absoluto e hidratado como solventes e observaram que o aumento da temperatura favoreceu a extração do óleo e de ácidos graxos livres para a fase do extrato. Rodrigues et al. (2010) também observaram que o processo de extração do óleo de lâminas de soja utilizando o etanol como solvente é possível e espontâneo, sendo favorecido pelo o aumento da temperatura.

Rodrigues e Oliveira (2010) realizaram estudos para a extração do óleo de farelo de arroz com a utilização do etanol como solvente e observaram que, além do

processo ser possível, a extração de ácidos graxos livres e de água para a fase extrato, assim como o índice de retenção de solução na fase rafinado, podem ser controlados pelo teor de água adicionado ao etanol e pela temperatura do processo.

Baümler et al. (2016, 2017) avaliaram a capacidade de extração do óleo de girassol pelo etanol e observaram que o solvente alternativo tem a capacidade de extrair outros compostos além dos triacilgliceróis, como fosfolipídeos, pigmentos e açúcares, principalmente rafinose e sacarose, cerca de 75% do conteúdo de açúcar inicial. Em adição, o uso do etanol como solvente reduziu em cerca de 70% a extração de ceras e aumentou em 38% a extração de tocoferóis e fosfolipídeos.

Para a extração do óleo de soja utilizando-se o etanol como solvente, Sawada et al. (2014) determinaram o perfil químico e a composição em ácidos graxos dos óleos obtidos do processo de extração, sendo os resultados de acordo com a composição típica do óleo de soja. Neste trabalho, os autores também avaliaram o efeito do solvente, etanol com ou sem hidratação, na solubilidade proteica contida no farelo desengordurado obtido no processo de extração.

O Quadro 3 apresenta uma compilação dos principais trabalhos que aplicaram o etanol para extração de óleo de soja.

O processo de extração de óleo vegetais utilizando-se solventes alcóolicos é tecnicamente viável, conforme já mencionado por outros autores para oleaginosas como a soja (Quadro 3) e as sementes de gergelim (CAPELLINI et al., 2019; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012), girassol (BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016; SCHARLACK; ARACAVA; RODRIGUES, 2017) e algodão (HRON et al., 1994; SAXENA; SHARMA; SAMBI, 2011).

Potrich et al. (2020) realizaram as análises de viabilidade técnica, econômica e ambiental da substituição do hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja. Os autores pontam que o custo do hexano, US$ 1.568,4320/t, é superior aos solventes etanol anidro, US$ 778,8235/t, e etanol hidratado, US$ 704,4384/t. No entanto, os autores também enfatizam que para a mesma capacidade de produção do óleo de soja com o etanol, este solvente necessita de uma vazão mássica 280% maior quando comparado ao hexano. Bessa et al. (2017) também verificaram, para a

extração do óleo do farelo de arroz, a necessidade do aumento da razão solvente:sólido para o uso do etanol, quando comparado ao hexano.

Outra vantagem econômica do uso do etanol seria a possibilidade de parte da dessolventização ocorrer pelo resfriamento do extrato ou miscela, tendo em vista que a redução da temperatura até 25 °C promove a separação de fases devido à miscibilidade parcial entre os componentes da mistura e diferença de densidade entre as fases rica em soluto, óleo, e a fase rica no solvente alcoólico (COMERLATTO et al., 2021; FERREIRA et al., 2022; RITTNER, 1992).

Além disso, Rittner (1992) já havia mostrado que a quantidade de calor necessária para dessolventização do etanol após o processo de extração era superior à energia requerida para o hexano, sendo 210 kcal/kg e 90 kcal/kg, respectivamente. Reiterando essa informação, Potrich et al. (2020) apontam que devido à maior razão solvente:sólido (3:1) utilizando-se o etanol como solvente do processo de extração do óleo de soja, é necessária a recuperação de 341,06 ton/h de etanol hidratado e 329,85 ton/h de etanol anidro, contra somente 93,70 ton/h de hexano a ser recuperado.

Com relação às análises ambientais, a substituição do hexano pelo etanol, bem como para outros álcoois de cadeia curta, mostra-se benéfica. Apesar de também ser um líquido inflamável, o etanol apresenta maior facilidade de manuseio quando comparado ao hexano (RITTNER, 1992). Além disso, Potrich et al. (2020) observaram em seu estudo que as emissões de carbono provenientes do processo de extração são maiores para o hexano. Sendo a redução de 4,7% quando comparado ao etanol hidratado e 26,3% comparando com as emissões de carbono causadas pelo uso do etanol anidro como solvente.

Tendo em vista as vantagens econômicas e ambientais da utilização do etanol como um possível solvente para a extração de óleos vegetais, torna-se relevante o estudo da adição de cossolventes que melhorem a solubilidade entre os compostos envolvidos no processo, para que seja possível a redução da vazão do solvente alcoólico.

Quadro 3 – Compilação de trabalhos com utilização do etanol, com ou sem hidratação, como solvente na extração do óleo de soja (*continua*).

Teor de água no etanol (% em massa)	Razão soja:solvente	Tipo de pré-tratamento aplicado à soja	Temperatura (ºC)	Rendimento do processo de extração (g óleo/100 g de soja)	Teor de óleo no extrato (%)	Teor de óleo residual no rafinado (%)	Autor
0	1:2,12	laminação	78	-	-	0,62	Beckel et al. (1946)
5	-	laminação	78	18,7	-	1,02	Beckel et al. (1948)
0-10	-	laminação	70	10-19	-	-	Arnold e Choudhury (1962)
5	1:1,42	expansão	75	-	15	1	Rittner (1992)
0	1:2	laminação	70	-	-	0,8	Gandhi et al. (2003)
5	1:2,8	laminação	80	18,0	-	-	Rodrigues et al. (2010)
0 6 12	1:3	expansão	60-90	19,0	-	-	Sawada et al. (2014)
0 4	1:4	laminação	55	15,1 12	-	-	(Dagostin; Carpiné; Corazza, 2015)
0 6	1:3	expansão	60	20,0 ± 0,6 12,39 ± 0,06	-	-	Toda et al. (2016)

Quadro 3 – Compilação de trabalhos com utilização do etanol, com ou sem hidratação, como solvente na extração do óleo de soja (*conclusão*).

Teor de água no etanol (% em massa)	Razão soja:solvente	Tipo de pré-tratamento aplicado à soja	Temperatura (ºC)	Rendimento do processo de extração (g óleo/100 g de soja)	Teor de óleo no extrato (%)	Teor de óleo residual no rafinado (%)	Autor
0	1:30*	trituração	78,4	26,05 ± 0,7	-	-	(Silva; Cardozo-Filho; Rodrigues, 2017)
0	1:1,5	expansão	60	-	8,96	-	(FERREIRA et al., 2022)

* g/mL

Fonte: Própria autoria.

A escolha de um solvente adequado para o processo de extração deve ser feita levando-se em consideração alguns fatores importantes, sendo eles (TREYBAL, 1951):

- Seletividade: capacidade do solvente de extrair o componente desejado, em detrimento a outros componentes;
- Recuperação do solvente: remoção do solvente das duas fases originadas do processo de extração sólido/líquido, fase sólida (rafinado) e fase líquida (extrato);
- Reatividade química: reações entre o solvente e os componentes da fase sólida, sendo indesejáveis para o rendimento e recuperação do solvente;
- Corrosividade: o solvente escolhido não deve causar danos aos materiais comuns, para que materiais incomuns ou caros não sejam necessários;
- Viscosidade: solventes de baixa viscosidade são desejados para obtenção de altas taxas de transferência de calor e de extração, bem como baixas potências de bombeamento;
- Densidade e tensão superficial do solvente: devem garantir a molhabilidade e rápida penetração do solvente na matriz sólida;
- Pressão de vapor: a pressão de vapor do solvente deve ser baixa o suficiente para que seja possível a estocagem e realização do processo de extração sob pressão atmosférica ou sob pressão moderadamente alta; este parâmetro pode conflitar com a necessidade de volatilidade relativamente alta do solvente na solução extrato, para facilitar a dessolventização;
- Ponto de congelamento: a temperatura de congelamento do solvente deve ser baixa para que seja possível o manuseio e armazenamento deste no tempo frio;
- Inflamabilidade: baixa inflamabilidade é desejada na escolha do solvente, sendo o "*flash point*" a indicação numérica normalmente usada para esta propriedade;
- Toxicidade: substâncias difíceis de serem manuseadas e que apresentem toxicidade elevada devem ser evitadas;
- Custo: junto com as características do ponto de vista do processo que um solvente adequado deve ter, não menos importante, baixo custo e rápida disponibilidade do solvente são atributos que devem ser levados em consideração.

Visando aumentar o rendimento de extração de óleo, alguns autores propõem a utilização de cossolventes para o etanol, a fim de aumentar a solubilidade entre as fases óleo e solvente (etanol + cossolvente). Neste sentido, é importante que se analise o comportamento de diferentes sistemas contendo diferentes solventes e o componente de interesse (soluto/óleo vegetal). A partir de estudos de equilíbrio líquido-líquido disponíveis na literatura é possível prever relações de solubilidade entre os componentes de interesse e, assim, auxiliar na escolha de um possível cossolvente para o processo de extração.

Silva et al. (2013) realizaram estudos de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo {biodiesel metílico de óleo de soja + óleo de soja + etanol} e {biodiesel metílico de óleo de soja + óleo de soja + metanol} envolvidos na produção de biodiesel. Os autores verificaram que para as temperaturas analisadas, 25 e 50 °C, a região bifásica do sistema contendo etanol era menor comparada ao sistema com metanol, indicando a maior solubilidade do óleo de soja na presença de etanol e biodiesel metílico de soja.

Dagostin et al. (2015) propuseram a adição de biodiesel etílico ao etanol com diferentes níveis de hidratação para melhorar a capacidade de extração de óleo da soja laminada (umidade de 9%) pelo etanol hidratado (96% v/v) e anidro (99,8% v/v). O estudo abordou a cinética de extração de óleo e a determinação de parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25, 40 e 55 ºC. As frações de biodiesel adicionado ao solvente foram de 0, 5 e 10% e a razão sólido:solvente adotada foi de 1:4 a fim de reduzir o gasto com solvente. Neste estudo foi possível concluir que o rendimento de extração é menos afetado pela adição do cossolvente nos processos em que foram utilizadas as maiores temperaturas, de 40 e 55 ºC. Ainda, na temperatura de 55 ºC todas as extrações resultaram em rendimento máximo sem adição do cossolvente, enquanto que para a temperatura de 40 ºC foi necessária adição de 10% de biodiesel para que a extração completa fosse atingida (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015).

Em estudo paralelo, relacionado ao equilíbrio de fases de sistemas contendo óleo de soja, etanol e biodiesel etílico de óleo de soja, nas temperaturas de 25, 40 e 60 ºC, Dagostin et al. (2015) observaram que a adição de biodiesel etílico aumentou a solubilidade do sistema (óleo + etanol). Os autores ainda sugerem que o uso de

um cossolvente para o etanol pode ser promissor no sentido de redução de energia requerida no processo de extração, o que seria vantajoso economicamente.

Dagostin et al. (2018) também avaliaram o equilíbrio líquido-líquido e cinética de extração de óleo de soja com a utilização de acetato de etila como cossolvente do etanol absoluto, onde a razão sólido-solvente foi fixada em 1:4. Com a temperatura do sistema variando de 25 a 55 ºC, as extrações foram realizadas com soja laminada e os teores de cossolvente analisados foram de 0, 5 e 10%, sendo o efeito do cossolvente mais pronunciado nas menores temperaturas de extração. A influência do aumento da temperatura no processo de extração foi evidenciada devido à redução da região bifásica dos sistemas estudados.

A partir da comparação dos estudos realizados por Dagostin et al. (2015, 2018), foi possível verificar o aumento da região de heterogeneidade utilizando-se o biodiesel como cossolvente do etanol quando comparado ao acetato de etila no processo de extração do óleo de soja, visto que a mistura de ésteres do biodiesel apresenta maior massa molecular do que o acetato de etila. Para o processo de extração à 25 ºC utilizando-se o acetato de etila, os rendimentos de extração na condição de equilíbrio foram de 15,2, 18,8 e 21,6 % para as concentrações de acetato de etila como cossolvente do etanol de 0, 5 e 10%, respectivamente. Os rendimentos máximos de extração ocorreram na temperatura de 55 ºC para as três proporções de acetato de etila (0, 5 e 10 %), de aproximadamente 25 g de óleo/100 g de soja, podendo ser comparado com extração à 40 ºC com a utilização de 10 % do cossolvente acetato de etila no etanol (DAGOSTIN et al., 2018; DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015).

No item 2.3 são apresentadas particularidades relacionadas à produção de ésteres metílicos/etílicos (biodiesel) de óleo de soja.

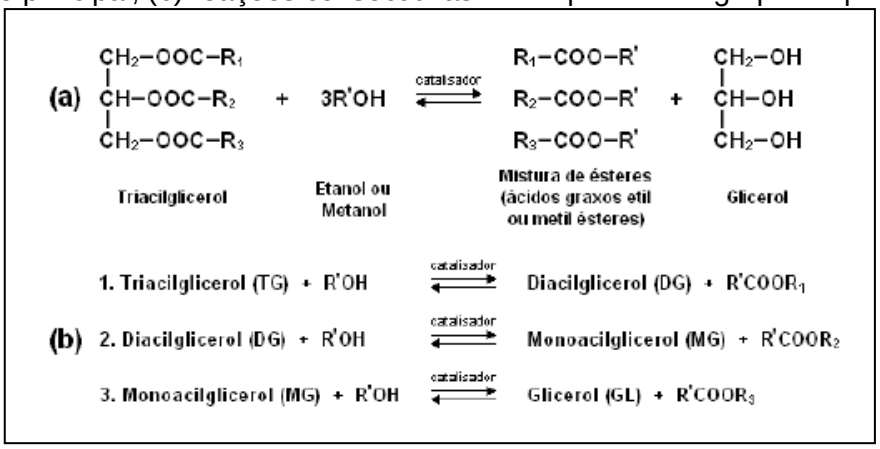
2.3 ÉSTERES METÍLICOS/ETÍLICOS DE ÓLEOS VEGETAIS (BIODIESEL)

Os principais biocombustíveis produzidos no Brasil são o etanol e o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal (ANP, 2022b). Desde 2008 o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel no Brasil obrigatoriamente, e atingiu em 2021 o percentual de 10% (ANP, 2022c).

O biodiesel é definido como uma mistura de ácidos graxos de cadeia longa, ou ésteres alquílicos, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. O principal processo de obtenção do biodiesel é através da transesterificação de um óleo com um álcool, normalmente o metanol ou etanol, gerando ésteres alquílicos de ácidos graxos (*fatty acid methyl esters*/FAME e *fatty acid ethyl esters*/FAEE para o metanol e etanol, respectivamente) (DAGOSTIN et al., 2015; KNOTHE, 2010; MAZUTTI et al., 2013).

A reação principal de transesterificação ocorre entre a molécula de triacilglicerol, principal constituinte dos óleos vegetais, e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) formando uma mistura de ésteres (metílicos ou etílicos) como produto principal, produto denominado de biodiesel, e glicerol (GL) como coproduto da reação, conforme apresentado pela Figura 3a. Conforme mostrado na Figura 3b ocorrem reações consecutivas com formação de moléculas intermediárias de monoacilglicerol (MG), diacilglicerol (DG) e glicerol (GL). Desta forma, pode-se ter na mistura final, além dos ésteres, triacilglicerois e acilglicerois parciais não reagidos (FUKUDA; KOND; NODA, 2001; LANZA, 2008).

Figura 3 – Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool de cadeia curta: (a) reação principal; (b) reações consecutivas. R's representam grupos alquil



Fonte: LANZA, M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanólise e glicerólise**. 2008. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

Através dos dados apresentados no Quadro 4, é possível perceber que as regiões sul e centro-oeste são os principais produtores de biodiesel no Brasil, sendo responsáveis por cerca de 47 e 38%, respectivamente, da produção total brasileira (ANP, 2022d).

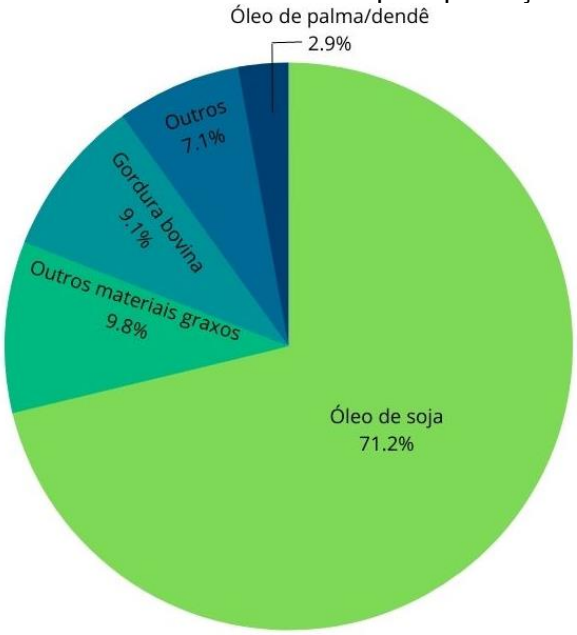
Quadro 4 – Produção de biodiesel metílico pela ANP por região na safra 2020/2021

Região	Produção anual 2020	Produção anual	Produção anual 2021	Produção anual
	(m^3)	(%)	(m^3)	(%)
Centro-oeste	2.570.773	39,89	2.553.664	37,79
Nordeste	478.224	7,42	452.821	6,70
Norte	148.611	2,31	144.422	2,14
Sudeste	506.121	7,85	425.277	6,29
Sul	2.741.261	42,53	3.182.198	47,09
Total	**6.444.990**	**100,00**	**6.758.382**	**100,00**

Fonte: ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de biocombustíveis**. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGIyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22. Acesso em: 12 fev. 2022.

A Figura 4 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel metílico no Brasil, com destaque para o óleo de soja, sendo responsável por 71% da produção brasileira (ANP, 2022b). Outros tipos de matéria-prima como: gordura de frango, gordura de porco, óleo de algodão, óleo de colza/canola, óleo de fritura usado e óleo de milho, foram nomeados como Outros, representando 7,1%.

Figura 4 – Matérias-primas consumidas no Brasil para produção de biodiesel metílico



Fonte: Adaptado. ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico. Matéria-prima**. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGIyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22. Acesso em: 12 fev. 2022.

A produção de biodiesel a partir do óleo de soja tem maior destaque nas regiões norte e centro-oeste, com aproximadamente 80%, seguido da região sul com quase 77% da produção de biodiesel feita a partir do óleo de soja, conforme apresentado no Quadro 5. O elevado percentual desta produção está associado ao aumento da produção dos grãos de soja nestas regiões.

A região centro-oeste do Brasil é uma grande produtora de etanol, conforme citado no item 2.2. Além disso, esta mesma região possui alta capacidade de produção de biodiesel de soja (Quadro 5). Sendo assim, a região centro-oeste do Brasil apresenta vantagens econômicas e geográficas para uma possível implementação de um sistema integrado para a produção do óleo de soja, etanol e biodiesel etílico de soja. Entende-se por biorrefinaria como instalações de processamento integrado responsáveis por converter biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos de valor agregado (DIMIAN; BILDEA, 2008).

Quadro 5 – Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em 2020

Matéria-prima	Região (%)				
	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	79,57	42,25	79,52	27,77	76,67
Gordura bovina	6,06	15,78	2,87	30,07	8,64
Óleo de palma/dendê	8,91	21,97	1,47	1,77	-
Outros materiais graxos	3,95	12,73	12,49	8,48	11,41
Outros[1]	2,51	7,27	3,60	31,92	3,28

[1]Corresponde a outras matérias-primas como: óleo de algodão, óleo de colza, óleo de milho, óleo de fritura, gordura de frango e gordura de porco.

Fonte: ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico. Matéria-prima**. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGIyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22. Acesso em: 10 nov. 2021.

Neste contexto de biorrefinaria, torna-se válida a proposição de um estudo sistematizado de utilização do biodiesel etílico (ésteres etílicos) de óleo de soja como cossolvente do etanol na etapa de extração do óleo de soja da matriz oleaginosa.

De acordo com o Código Federal de Regulamentações dos Estados Unidos, a FDA, existe uma legislação específica para a quantidade de ésteres etílicos residuais em substâncias alimentícias. A legislação § 184.1259 refere-se especificamente ao substituto da manteiga de cacau (Anexo A – b-8), onde é especificado que o teor de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) não deve ser superior a 20 mg/kg (CFR, 2016).

Apesar de não ser o objetivo deste estudo a determinação do teor de ésteres etílicos no produto final, seja ele o óleo de soja ou farelo parcialmente desengordurado, é importante ressaltar a existência de uma legislação que limita o teor de FAEE residual em produtos alimentícios e reconhecendo-os como seguros (GRAS).

2.4 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO E PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN (PSH)

O processo de extração de óleo da matriz oleaginosa pode ser considerado de acordo com dois processos simultâneos, conforme citado por Meziane e Kadi

(2008). Sendo o primeiro, o processo de remoção de óleo da superfície externa da oleaginosa, que ocorre no início do processo de extração, e por seguinte processo de remoção de óleo remanescente no interior do material sólido. Essa última etapa é comandada pelo processo de difusão interna (MEZIANE; KADI, 2008).

A extração de óleos a partir de oleaginosas é influenciada por diversos fatores, sendo eles físicos, como densidade, viscosidade e tensão superficial do solvente, tamanho e porosidade da partícula sólida (superfície de contato), teor de água na matriz oleaginosa (umidade), temperatura de processo, pressão do sistema, agitação do meio, entre outros. Fatores químicos, tais como a interação sólido-solvente, que reflete no índice de retenção de solução na fase rafinado, afetando a dessolventização desta fase, e a interação soluto-solvente, diretamente relacionada a solubilidade, também devem ser considerados. Sendo assim, o estudo da solubilidade é fundamental para determinação das melhores condições para o processo de extração.

Ambas as etapas de transferência de massa, interna e externa à matriz oleaginosa, são facilitadas conforme o grau de interação entre o solvente e o soluto, sendo assim, o grau de solubilização dos componentes é um dos parâmetros fundamentais para determinação do solvente.

Alvarenga et al. (2020) utilizaram a ferramenta denominada Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) para determinar o melhor tipo de solvente, puro ou mistura para extrair óleo de fibra do prensado de palma rico em carotenoides.

Sánchez-Camargo et al. (2019) utilizaram os PSHs como ferramenta auxiliar para seleção de solventes sustentáveis objetivando a extração de compostos bioativos. Os autores ressaltam ainda que o uso dos PSHs pode auxiliar na seleção de cossolventes.

No entanto, é importante ressaltar algumas limitações da utilização dos PSHs, conforme reportado por Sánchez-Camargo et al. (2019). Os autores apontam que as diferenças entre valores teóricos e experimentais podem ocorrer devido a alguns fatores principais, sendo eles: a presença de compostos que não são contabilizados, reduzindo a eficiência de extração e prejudicando as predições; solventes não padronizados contendo moléculas grandes e complexas; além de fenômenos cinéticos, que são fortemente influenciados pela temperatura, e que não são levados em consideração por esta metodologia.

O parâmetro de solubilidade, que teve seu estudo iniciado por Hildebrand e Scott em 1950, tem diversas aplicações como, por exemplo, a obtenção de miscibilidade entre líquidos a partir da diferença dos valores dos parâmetros dos componentes analisados, sem que haja a necessidade prévia de realização de experimentos. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand, δ_T, está descrito na Equação 1 (HANSEN, 2004).

$$\delta_T = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (1)$$

Sendo: δ_T, o parâmetro de solubilidade total [$(MPa)^{1/2}$], E_{coh}, a energia coesiva [J], e V, é o volume molar [m^3/mol].

A energia coesiva, E_{coh}, é dada pela Equação 2.

$$E_{coh} = \Delta H_{v,298} - RT \quad (2)$$

Sendo assim, para qualquer temperatura dada, o parâmetro de solubilidade total, δ_T, descrito por Hildebrand é obtido através da Equação 3.

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} \quad (3)$$

Onde: ΔH, a entalpia de vaporização padrão na temperatura de 298 K [J/mol], R, a constante universal dos gases [J/mol.K], e T, é a temperatura absoluta [K].

No entanto, devido à limitação da pesquisa de Hildebrand, que não considerava as interações moleculares polares ou contendo ligações de hidrogênio, uma aproximação do parâmetro de solubilidade foi proposta por Hansen a fim de melhorar a capacidade preditiva deste parâmetro (HANSEN, 2004; STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012).

A teoria do Parâmetro de Solubilidade de Hansen assume que a energia de coesão total de um sistema deve ser o somatório das contribuições individuais de interações não-polares (dispersão) (D), polares (dipolo-dipolo e dipolo induzido) (P)

e ligações de hidrogênio (H) ou outras interações específicas, como interações ácido-base de Lewis, por exemplo (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012).

O quadrado do parâmetro de solubilidade total, δ_T, é a soma dos quadrados das contribuições de dispersões (δ_D), polares (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H), sendo esta uma ferramenta importante para seleção de solventes para determinados tipos de solutos. A Equação 4 descreve a solubilidade total e os parâmetros de solubilidade de Hansen (HANSEN, 2004).

$$\delta_T^2 = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2) \quad (4)$$

A determinação dos parâmetros de solubilidade para misturas é realizada proporcionalmente com as frações de cada componente presente, conforme as equações 5, 6 e 7 (HANSEN, 2004).

$$\delta_D^{mistura} = (\Sigma_{i=1}^{i=n} \delta_{Di}.w_i) \quad (5)$$

$$\delta_P^{mistura} = (\Sigma_{i=1}^{i=n} \delta_{Pi}.w_i) \quad (6)$$

$$\delta_H^{mistura} = (\Sigma_{i=1}^{i=n} \delta_{Hi}.w_i) \quad (7)$$

Onde: w_i, é a fração, volumétrica ou mássica, de cada componente.

A distância de solubilidade entre soluto-solvente, denominada Raio de Solubilidade de Hansen (Ra), é um parâmetro que permite verificar a afinidade entre soluto-solvente. Sendo uma variável definida pela diferença entre os parâmetros de solubilidade, a análise deste parâmetro permite uma escolha mais adequada do solvente, evitando-se, assim, o uso desnecessário com solventes inadequados. O valor de é dado pela Equação 8, dada por Stefanis e Panayiotou (2012):

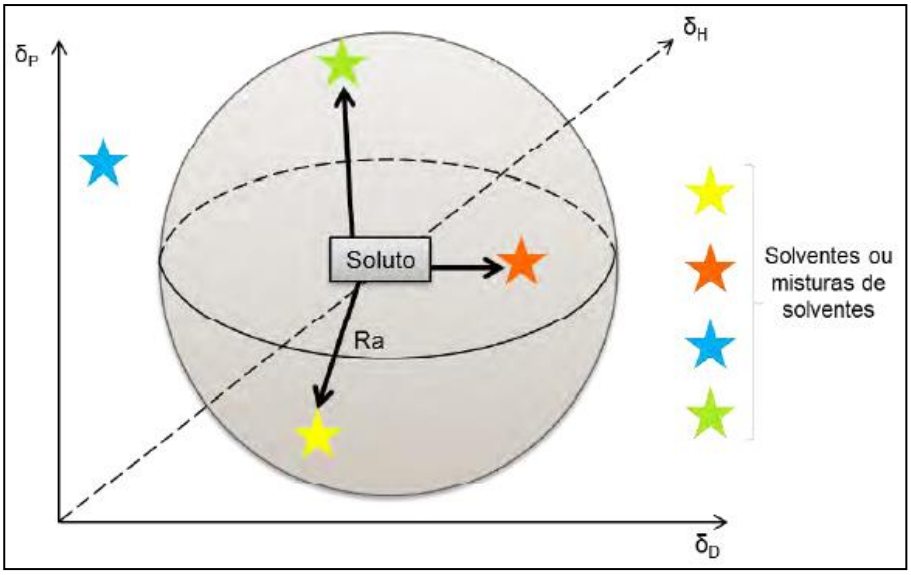
$$R_a^2 = 4(\delta_{Di} - \delta_{Dj})^2 + (\delta_{Pi} - \delta_{Pj})^2 + (\delta_{Hi} - \delta_{Hj})^2 \quad (8)$$

Sendo o fator 4 da Equação 8 relacionado com o volume de solubilidade ser aproximadamente esférico (ÖZDEMIR; GÜNER, 2007).

A partir da esfera de solubilidade de Hansen, apresentada pela Figura 5, que indica a distância entre solventes puros ou mistos e o soluto, é possível a escolha de

um solvente ou misturas de solventes mais adequados para solubilização de determinado soluto. A menor distância representa a melhor solubilidade entre os componentes, possibilitando assim a escolha do melhor sistema solvente.

Figura 5 – Esfera de Solubilidade de Hansen para solventes puros ou misto e soluto



Fonte: Alvarenga (2018).

2.4.1 Metodologia de contribuição de grupos para determinação de PSHs

A metodologia de contribuição de grupos é uma ferramenta que pode ser utilizada para estimativa dos PSHs de alguns tipos de moléculas cujos parâmetros não estão disponíveis na literatura. De acordo com esta metodologia, cada grupo funcional contribui com uma fração do PSH correspondente (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012).

O método de contribuição de grupos baseia-se na contribuição de dois grupos funcionais: primeira ordem, relacionado com a estrutura molecular dos componentes, e os grupos de segunda ordem, que relacionam os grupos de primeira ordem em blocos (BATISTA; GUIRARDELLO; KRÄHENBÜHL, 2013; STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008).

2.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de PCA, do inglês *Principal Component Analysis*, é uma ferramenta que possibilita a correlação de múltiplas variáveis facilitando a interpretação dos resultados a partir de uma representação gráfica. Para isto é necessária a formação de novas variáveis, que são chamadas de componentes principais (CORREIA; FERREIRA, 2007).

Considerando que dados experimentais normalmente estão em diferentes escalas, é feita uma normalização dos resultados para posterior construção de uma matriz M_{ij} (sendo "i" o número de observações ou amostras e "j" as variáveis). Para a normalização, os dados de cada variável, x_j, são subtraídos de sua média $\overline{x}_j$, e então divididos pelo desvio padrão, σ_j, relacionado a este conjunto de dados, ou seja, de uma determinada coluna. Após a normalização, a média de cada coluna (variável) deve ser igual a 0, enquanto que o desvio padrão após a normalização deve ser igual a 1 (BRO; SMILDE, 2014).

O objetivo da matriz de PCA é apontar as maiores variabilidades dos conjuntos de dados e indicar normalmente dois componentes principais, PC1 e PC2, embora possam existir mais componentes principais (SILVA; QUINTELLA; MEIRA, 2017).

Tendo em vista que a análise de PCA utiliza dados baseados na diferença de valores de uma determinada variável em relação a uma média, é possível que se faça a detecção de *outliers*, que são pontos que apresentam comportamento que destoam de um conjunto de dados (BRO; SMILDE, 2014).

Brodnjak-Vončina, Kodba e Novič (2005) estudaram a correlação de 132 amostras de 7 óleos vegetais (abóbora, girassol, amendoim, oliva, soja, canola e milho) em termos de ácidos graxos majoritários. Obtiveram como PC1 as variáveis os ácidos oleico e linoleico, e PC2 os ácidos linolênico e palmítico, este último em menor extensão. Ambos componentes principais representaram 97,8% da variabilidade total.

Tir, Dutta e Badjah-Hadj-Ahmed (2012) utilizaram a ferramenta de PCA para correlacionar a polaridade de diversos tipos de solventes, puros e mistos, com os componentes: ácidos graxos, esteróis e tocoferóis, obtidos por extração, via Soxhlet, do óleo de gergelim.

3 OBJETIVOS

A partir das informações apresentadas, esta dissertação de mestrado teve por objetivo avaliar o efeito da adição de ésteres etílicos (biodiesel) de óleo de soja como cossolvente do etanol no rendimento da extração do óleo de soja. Com esta finalidade foram realizadas as seguintes atividades:

i) Caracterização físico-química da matéria-prima, massa expandida de soja, produção e caracterização do cossolvente utilizado nos procedimentos experimentais, os ésteres etílicos (biodiesel) de óleo de soja;

ii) Estudo físico-químico dos solventes puros e misto (misturas de etanol e ésteres etílicos de óleo de soja) através da determinação experimental e modelagem das propriedades físicas, densidade e viscosidade e avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hansen aplicando metodologias de contribuição de grupos;

iii) Determinação do teor de biodiesel a ser adicionado ao etanol para utilização de solvente misto no processo de extração;

iv) Utilização de condições experimentais com quantidade reduzida de solvente em relação ao sólido (razão mássica sólido:solvente de 1:1,5), variação do teor de água da matriz oleaginosa (3 e 6% em massa) e variação de temperaturas do processo de extração (60 e 70 °C);

v) Experimentos de extração de óleo de massa expandida de soja em coluna de leito fixo com etanol puro e solvente misto, para avaliação do efeito do cossolvente no rendimento de extração de óleo de soja;

vi) Avaliação do efeito da adição do cossolvente, da umidade da massa expandida de soja e da temperatura do processo de extração sobre o rendimento de extração de óleo de soja e outras variáveis dependentes utilizando a ferramenta PCA.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas durante o desenvolvimento desta pesquisa foram:

- Caracterização da massa expandida de soja (SC) e preparação e caracterização do biodiesel etílico de óleo de soja;
- Redução da umidade da massa expandida de soja por secagem em estufa de convecção forçada;
- Determinação experimental de densidade e viscosidade de misturas de etanol e ésteres etílicos de óleo de soja;
- Descrição matemática dos dados de densidade e viscosidade por metodologias de contribuição de grupos;
- Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen para o óleo de soja e ésteres etílicos de óleo de soja por metodologia de contribuição de grupos;
- Análise conjunta dos dados de propriedades físicas e distância soluto/solvente para escolha do teor de ésteres etílicos a ser adicionado ao etanol;
- Utilização de quantidade reduzida de solvente para o processo de extração, com uma razão sólido:solvente igual a 1:1,5;
- Extração do óleo da massa expandida de soja com 3 e 6% de umidade (SC3 e SC6) nas temperaturas de 60 e 70 ºC, sem e com a adição de 5% de biodiesel etílico de óleo de soja como cossolvente do etanol absoluto;
- Análise dos resultados utilizando a ferramenta de Componentes Principais (PCA).

Foram realizados experimentos de extração com 8 condições experimentais, em duplicata, sendo estas: massa expandida de soja com 6% de umidade (SC6) e 3% de umidade (SC3), sem e com a adição de 5% de ésteres etílicos de óleo de soja (EE) como cossolvente do etanol absoluto (Et0), nas temperaturas de 60 e 70 ºC, sendo estes experimentos codificados como: SC6/Et0/60, SC6/Et0/70, SC3/Et0/60, SC3/Et0/70, SC6/EtEE/60, SC6/EtEE/70, SC3/EtEE/60 e SC3/EtEE/70. Todos os experimentos foram realizados com a razão sólido:solvente de 1:1,5 conforme a metodologia adotada por Ferreira (2016).

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Reagentes:

- Massa expandida de soja (Caramuru Alimentos, Itumbiara, Goiás, Brasil);
- Etanol absoluto (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- n-Hexano (Synth, Brasil);
- Hidróxido de sódio (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- Hidróxido de potássio (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- Hexanol (Merck, Darmstadt, Alemanha);
- Solução Karl Fischer (Sigma-Aldrich, EUA);
- Sulfato de sódio anidro (Synth, Brasil);
- Clorofórmio (Synth, Brasil);
- Éter etílico (Synth, Brasil);
- Óleo de soja (Soya, obtido de mercado local, Pirassununga, São Paulo, Brasil).

Equipamentos:

- Peneiras Tyler (Bertel, maq 16919, série 0401, Brasil)
- Coluna de vidro encamisada (FGG, Brasil);
- Bombas peristálticas (Cole Parmer Masterflex, modelo 77200-60, EUA);
- Banho termo estático digital (Marconi, modelo MA184, Brasil);
- Balança de precisão (0,01 g) (Adam, modelo PGW1502i, Reino Unido);
- Balança analítica eletrônica (0,0001 g) (Adam, modelo PW254, Reino Unido);
- Agitador magnético (IKA, modelo RH, Alemanha);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Herisan, Switzerland);
- Cromatógrafo gasoso com injetor automático (Shimadzu, modelo GC2010, Japão);
- Rotaevaporador (Heidolph, modelo Hei-VAP Silver, Alemanha);
- Deionizador de água (Millipore, modelo Direct-Q 3, EUA);
- Titulador potenciométrico automático (Methohm, modelo 848 Titrino Plus, Suíça);
- Sistema de extração de gordura a alta temperatura (Ankom, modelo XT10, EUA);

- Sistema completo para determinação de nitrogênio/proteína por combustão (Leco, modelo FP-528, EUA);
- Estufa de vácuo (Tecnal, modelo TE058, Brasil);
- Estufa de convecção forçada (Nova Orgânica, modelo N035/3, Brasil);
- Refratômetro portátil digital (Atago 3850, Tóquio, Japão);
- Viscosímetro Stabinger (Anton Paar, modelo SVM 3000, Áustria).

Instrumentos diversos:

- Vidrarias (béqueres, *erlenmeyers*, frascos, balões volumétricos, placas de Petri, etc);
- Termômetros digitais;
- Seringas (5 e 10 mL) com agulha;
- Papel filtro (filtro de celulose, 11 µm, *Whatman qualitative filter paper*, Grade 1);
- Fita veda rosca, filtro de seringa, etc.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Caracterização da matéria-prima

4.2.1.1 Composição centesimal

A massa expandida de soja foi caracterizada em termos de umidade pelo método Ac 2-41 (AOCS, 1998), teor de óleo pelo método Am 5-04 (AOCS, 1998) (Ankom, model XT 10, Macedon, NY, USA), nitrogênio para obtenção do teor de proteínas pelo método Ba 4e-93 (AOCS, 1998) (Leco, model FP-528, St. Joseph, MI, USA), cinzas (AOAC, 2007a), e carboidratos determinados por diferença em relação aos demais componentes. O fator de conversão, 6,25, foi usado para conversão de nitrogênio em teor de proteínas (AOAC, 2007a).

4.2.1.2 Composição em ácidos graxos do óleo de soja

A composição em ácidos graxos do óleo de soja foi determinada por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos de ácidos graxos de acordo com os métodos oficiais Ce 1-62 e Ce 2-66 (AOCS, 1998), utilizando como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBON et al., 2008), sendo o óleo contido na soja extraído a frio pelo método sugerido por Bligh e Dyer (1959). As condições experimentais, descritas abaixo, foram seguidas conforme proposto por Sawada et al. (2014).

Para a determinação da composição em ácidos graxos foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu 2010 AF (Japão), com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão) e detector de ionização em chama nas seguintes condições experimentais: coluna capilar altamente polar de biscianopropil polisiloxano 0,20 µm, 100m x 0,25 mm i.d. (SP – 2560, Supelco, Bellefonte, PA, USA), hélio como gás de arraste (velocidade linear de 19,5 cm/seg); temperatura do injetor de 250 °C, temperatura da coluna de 140 °C (5 minutos), 140/240 °C (taxa de 4 °C/min), 240 °C (15 minutos); temperatura do detector de 260 °C e volume de injeção de 1,0 µm; Split 100:1.

Os ácidos graxos foram identificados por comparação com padrões externos adquiridos da Supelco (Bellefonte, PA, USA). A quantificação foi realizada com base nas relações de área de cada ácido graxo com a área do padrão interno, utilizando os fatores de correção de resposta do detector de ionização em chama e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos para ácido graxo.

4.2.2 Secagem da massa expandida de soja

A escolha do formato da soja como massa expandida utilizada no processo de extração é devido ao aumento da superfície de contato promovido pela porosidade dos grãos, favorecendo a extração de óleo da matriz oleaginosa.

Parte da massa de soja recebida da Caramuru, com umidade inicial de 6% (codificada como SC6), foi submetida ao processo de secagem em estufa de convecção forçada, sob temperatura de 60 ºC por 140 minutos, para obtenção de soja com umidade de 3% (codificada como SC3). As sojas com diferentes valores de umidade foram utilizadas nos experimentos de extração de óleo, para avaliação do

impacto da redução da umidade da oleaginosa no rendimento de extração. A curva de cinética de secagem da massa expandida de soja está apresentada no Apêndice A.

4.2.3 Produção dos ésteres etílicos de óleo de soja (biodiesel etílico)

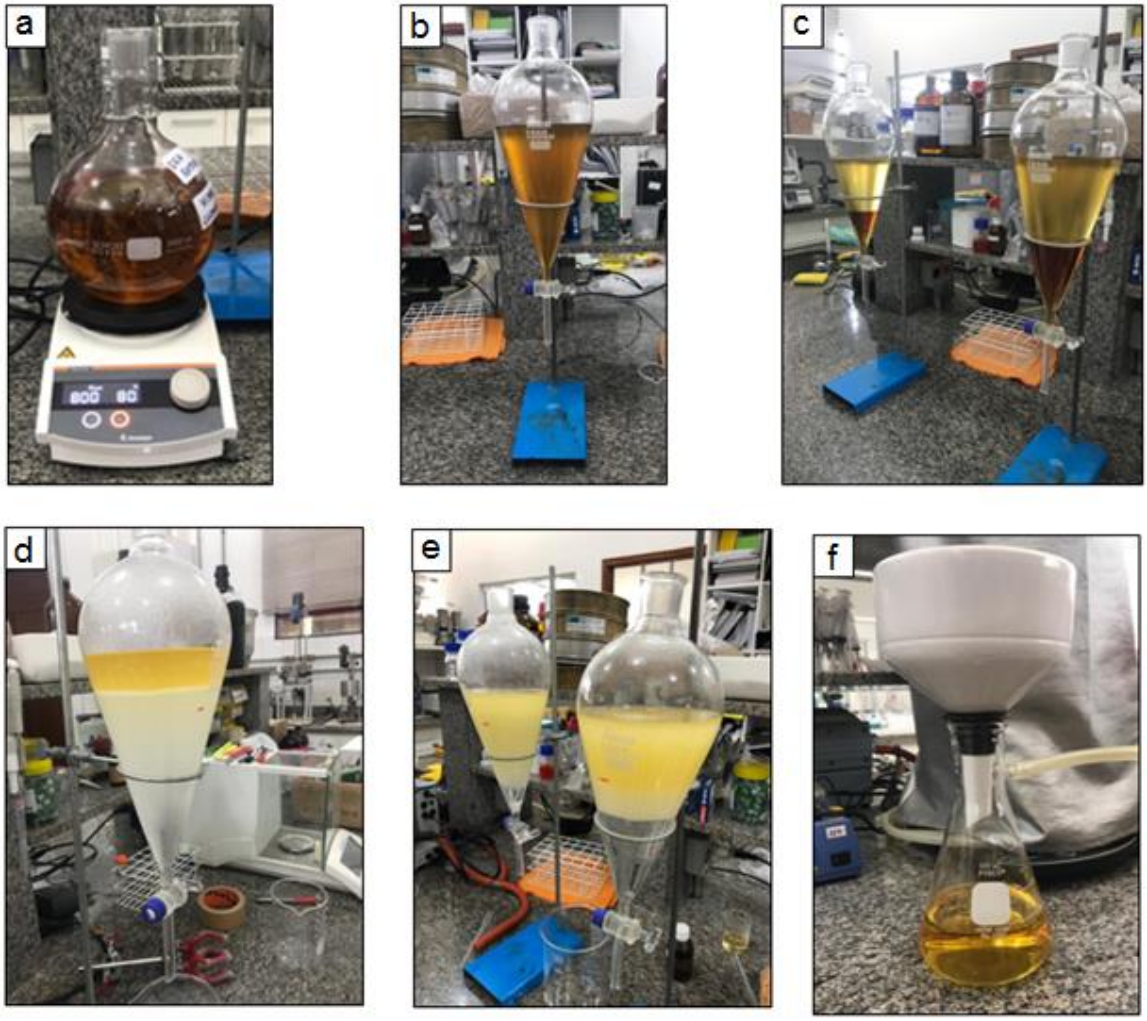
O processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja, representado na Figura 6, ocorreu através da reação de transesterificação dos triacilgliceróis (a) em ésteres etílicos (biodiesel etílico) seguida de lavagens com água para remoção de coprodutos (d-e), conforme a metodologia adotada por Dagostin et al. (2015).

O processo inicial da produção dos ésteres etílicos de óleo de soja ocorreu pela adição de etanol ao catalisador alcalino KOH, onde a mistura foi acondicionada em balão de fundo chato e levada ao agitador magnético à temperatura de 80 ºC até atingir a total dissolução do catalisador. Em seguida, foi adicionado o óleo de soja (A), na razão molar de 1:12 (óleo:etanol), o que equivale a uma razão mássica de 1:1,6 (óleo:etanol). A primeira etapa do processo de transesterificação teve duração cerca de 60 minutos.

Após este período, o biodiesel etílico foi transferido para funis de separação de 1 litro de capacidade (b) até que houvesse a separação das fases superior (ésteres etílicos) e inferior (glicerol), onde esta, de coloração mais escura (c), foi removida do funil de separação para lavagens posteriores. Foram realizadas pelo menos 5 lavagens com água quente, onde a agitação foi feita manualmente e, após cada lavagem foi retirada a fase inferior do sistema, composta pelo coproduto da produção do biodiesel, que é o glicerol contendo outras substâncias, tais como: resíduos formados pela reação incompleta de transesterificação, o catalisador utilizado e água proveniente das lavagens (d-e).

Ainda, foi adicionada a terra diatomácea (celite) (2% m/m ésteres) à mistura de ésteres (biodiesel) submetida à lavagem para a adsorção de impurezas da reação. A dispersão de celite na mistura foi submetida a agitação durante 30 minutos, para remoção de impurezas e água remanescentes. E, por fim, a mistura foi filtrada sob vácuo com sulfato de sódio anidro em papel filtro (3% m/m ésteres) para redução do teor de água no biodiesel (f). O biodiesel etílico foi acondicionado sob refrigeração até utilização.

Figura 6 – Etapas do processo de produção do biodiesel etílico de óleo de soja: (a) transesterificação (b-c) decantação (d-e) lavagens e (e) filtração



Fonte: Própria autoria.

4.2.3.1 Caracterização dos ésteres etílicos (biodiesel etílico) de óleo de soja

O biodiesel etílico de óleo de soja foi caracterizado em termos de composição em ácidos graxos de acordo com o método oficial Ce 1-62 da AOCS (1998), utilizando como padrão interno metiltridecanoato (ZENEBON et al., 2008) (item 4.2.1.2), ácidos graxos livres por titulação com álcali pelo método a frio 2201 da IUPAC (1979), teor de água por titulação Karl Fischer de acordo com o método Ca 2e-84 (AOCS, 1998) e propriedades físicas, massa específica e viscosidade dinâmica em equipamento Stabinger Viscosimeter (Anton Paar, modelo SVM 3000).

Inicialmente, o equipamento Stabinger Viscosimeter foi programado para determinação de massa específica e viscosidade nas temperaturas de 20 a, no

máximo, 70 °C, em intervalos de 10 °C. Foram determinadas a massa específica e viscosidade do etanol puro (Et0), seguido do aumento de 1% de ésteres etílicos ao etanol até 10%, e após este percentual foram adicionados 10% de ésteres etílicos ao etanol absoluto até atingir 100% de ésteres etílicos (EE). Todas as medidas foram realizadas pelo menos em triplicata.

As amostras (aproximadamente 2,5 mL) foram injetadas diretamente no equipamento previamente calibrado com óleo APS3 (Reino Unido), que após estabilização na temperatura desejada (± 0,005 °C) forneceu o resultado direto da massa específica, em g/cm³ (± 0,0002) e da viscosidade dinâmica, em mPa.s (± 0,001). O equipamento possui faixas de medição de densidade entre 0,65 a 3,0 g/cm³, e de análise de viscosidade dinâmica, entre 0,2 a 20.000 mPa.s.

4.2.4 Descrição matemática das propriedades físicas por métodos preditivos

4.2.4.1 Método GC-VOL (Elbro et al., 1991) para descrição dos dados de densidade

Para a estimativa dos valores de densidade do solvente misto (Et0 + EE) em diferentes proporções, bem como para os componentes puros, foi utilizada a metodologia proposta por Elbro, Fredenslund e Rasmussen (1991), baseada na metodologia de contribuição de grupos.

O modelo preditivo é baseado no volume molar (*V*), conforme apresentado na Equação 9:

$$V = n_i . \Delta v_i \qquad (9)$$

Onde: *V*, é o volume molar em cm^3/mol, n_i, é o número de vezes que o grupo funcional *i* aparece na molécula, e Δv_i, é o incremento de volume do grupo molar dependente da temperatura, conforme apresentado na Equação 10:

$$\Delta v_i = A_i + B_i . T + C_i T^2 \qquad (10)$$

Sendo: *A*, em cm^3/mol, e *B*, em cm^3/(mol.K) e *C*, em cm^3/(mol.K^2), parâmetros de seus respectivos grupos funcionais disponíveis na Tabela 1 de Elbro,

Fredenslund e Rasmussen (1991), e *T*, a temperatura absoluta, em Kelvin, temperatura na qual a densidade experimental foi determinada.

A partir das Equações 9 e 10 foi possível a estimativa da densidade calculada com base na metodologia da contribuição de grupos, Equação 11:

$$\rho^{pred} = \frac{MM}{V} = \frac{MM}{\sum n_i . \Delta v_i} \quad (11)$$

Onde: *MM*, é a massa molar em g/mol e *V* é o volume molar em cm^3/mol.

O desvio relativo (%) entre as densidades obtidas pelo modelo preditivo (ρ^{pred}) e os dados obtidos experimentalmente (ρ^{exp}) foram calculados através da Equação 12:

$$Desvio\ relativo\ Densidade\ (\%) = 100 \cdot \left(\frac{\rho^{exp} - \rho^{pred}}{\rho^{exp}}\right) \quad (12)$$

4.2.4.2 Equação de Arrhenius para descrição dos dados de viscosidade

A validação dos dados de viscosidade foi seguida conforme descrito por Canciam (2014) através da Equação 13 (Equação de Arrhenius).

$$ln\ \mu = \ln \mu_\infty + \frac{Ea}{R} . \frac{1}{T} \quad (13)$$

Sendo: μ, a viscosidade absoluta (Pa.s), μ_∞, a viscosidade absoluta (Pa.s) quando a temperatura tende ao infinito, *Ea*, a energia de ativação (kJ/mol), *R*, a constante universal dos gases ideais (kJ/mol.K) e T, a temperatura absoluta em Kelvin (K).

Sabendo-se da relação entre viscosidade e energia de ativação (Ea), apresentada pela Equação 13 tornou-se importante o estudo deste parâmetro. O estudo da energia de ativação é importante tendo em vista que este parâmetro está relacionado com a influência da temperatura sobre a viscosidade. Sendo essa relação de que quanto maior a energia de ativação de um líquido, maior será a

influência que a temperatura exercerá sobre a viscosidade deste líquido (GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JÚNIOR, 2004).

Gratão, Berto e Silveira Júnior (2004) utilizaram a relação de Arrhenius para descrever o efeito da temperatura na viscosidade do açúcar líquido invertido nas faixas de temperatura de 17 a 65 °C.

De acordo com Canciam (2014), a partir da construção gráfica de ln μ em função do inverso da temperatura absoluta, 1/T (K^{-1}), obtém-se uma reta tendo como coeficiente angular $\frac{Ea}{R}$ e coeficiente linear $\ln \mu_{\infty}$.

4.2.5 Determinação do raio de solubilidade de Hansen

A determinação do raio de Hansen (Ra) (Equação 8) permite estimar qual o melhor solvente, ou mistura de solventes para a solubilização de um determinado soluto. Como colocado anteriormente, a menor distância representa a melhor solubilidade entre os componentes, possibilitando assim a escolha do melhor sistema solvente.

Para isto, os parâmetros de solubilidade de Hansen para óleo de soja (soluto) bem como para os ésteres etílicos de óleo de soja foram determinados através da metodologia de contribuição de grupos. Os valores de PSH para o etanol foram obtidos do estudo de determinação de parâmetros de solubilidade abordado por Batista, Guirardello e Krähenbühl (2013). Tendo em mãos os PSHs do Et0 e EE, foi possível estimar os PSHs do solvente misto, etanol absoluto (Et0) acrescido de diferentes proporções de ésteres etílicos de óleo de soja (EE), com a variação de 1 a 100%, utilizando as Equações 5 a 7.

4.2.5.1 Estimativa dos parâmetros de solubilidade de Hansen para o óleo de soja

Os PSHs do óleo soja foram obtidos utilizando-se as Equações 5, 6 e 7 (item 2.4.1, levando-se em consideração a fração mássica de cada ácido graxo presente no óleo, obtidas por análise cromatográfica do OS.

Na metodologia proposta por Peña-Gil, Toro-Vazquez e Rogers (2016), que utilizaram como ferramenta o software HSPiP, considera-se que os óleos vegetais são compostos por triacilgliceróis simples simétricos, na mesma proporção que os

ácidos graxos, possibilitando a estimativa dos valores de cada parâmetro ($\delta_D, \delta_P, \delta_H$) para cada triacilglicerol simétrico (TAG).

A proposta dos autores Peña-Gil, Toro-Vazquez e Rogers (2016), baseada nos TAGs simétricos, considera-se para ácido mirístico C14:0 o TAG simétrico trimiristina, para o ácido palmítico C16:0 o TAG simétrico tripalmitina, para o ácido oleico o TAG simétrico trioleína, e assim por diante.

4.2.5.2 Estimativa dos parâmetros de solubilidade de Hansen para os ésteres etílicos de óleo de soja e cálculo da distância soluto (óleo de soja)/solvente (etanol ou etanol + ésteres etílicos de óleo de soja)

Para alguns componentes do sistema, tais como os ésteres etílicos de óleo de soja, os PSHs não estão disponíveis na literatura. Para estes utilizou-se a metodologia de contribuição de grupos, reportada por Stefanis e Panayiotou (2008) com posterior atualização dos autores (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012), para estimativa dos valores dos PSHs, possibilitando o posterior cálculo dos PSHs dos solventes mistos.

As equações para estimativa dos PSHs nestes casos são as Equações 14 a 16 (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012):

$$\delta_D = (\Sigma n_i c_i + W(\Sigma m_j d_j) + 959{,}11)^{0{,}4126} \quad (14)$$

$$\delta_P = \Sigma n_i c_i + W(\Sigma m_j d_j) + 7{,}6134 \quad (15)$$

$$\delta_H = \Sigma n_i c_i + W(\Sigma m_j d_j) + 7{,}7003 \quad (16)$$

Para os casos em que os parâmetros de solubilidade δ_P e δ_H são menores que 3 $MPa^{1/2}$, as Equações 17 e 18 são utilizadas, respectivamente.

$$\delta_P = \Sigma n_i c_i + W(\Sigma m_j d_j) + 2{,}6560 \quad (17)$$

$$\delta_H = \Sigma n_i c_i + W(\Sigma m_j d_j) + 1{,}3720 \quad (18)$$

Onde δ_D, δ_P, e δ_H são os parâmetros expressos em $MPa^{1/2}$, c_i é a contribuição de grupos de primeira ordem do grupo funcional *i* que aparece n_i vezes no componente; d_j é a contribuição de grupos de segunda ordem do grupo funcional j que aparece m_j vezes no componente; *W* é a constante igual a 0 quando há somente grupos funcionais de primeira ordem na molécula, ou igual a 1 quando houver grupos de segunda ordem.

A partir da determinação dos parâmetros de solubilidade de cada componente, foi possível determinar o valor de Ra entre o soluto (OS) e os componentes presentes no solvente, podendo ser o solvente puro (Et0), cada éster etílico de óleo de soja (EE) ou o solvente misto (Et0 + EE).

Para determinação do valor de Ra entre OS e a mistura de ésteres etílicos (biodiesel etílico), foram utilizadas as Equações 5, 6 e 7 (item 2.4), onde cada parâmetro (dispersivo, polar e de pontes de hidrogênio) é o somatório da contribuição de cada éster com sua respectiva fração presente no cossolvente puro (100% biodiesel etílico). Seguindo o mesmo processo, para a determinação dos parâmetros para o solvente misto (Et0 + EE) foram levados em consideração o valor de PSH de cada componente, sendo etanol ou éster etílico, com a fração do respectivo componente no solvente analisado. E por fim, pôde-se determinar o valor de Ra entre o OS e o solvente puro, etanol absoluto, com adições progressivas do cossolvente, iniciando-se com 1%, até a utilização de 100% de ésteres etílicos de óleo de soja como solvente do processo de extração.

A partir da determinação do raio de solubilidade soluto-solvente com diferentes proporções entre etanol e ésteres etílicos, foi possível determinar uma proporção adequada para o processo de extração. Para isto, também foram levados em consideração parâmetros de densidade e viscosidade dos solventes a partir das proporções analisadas, tendo em vista que estes parâmetros físicos exercem influência no processo de difusão, na taxa de transferência de massa e na drenagem do solvente da fração sólida, ou seja, fase de recuperação do solvente, como já exposto por outros autores (ABRAHAM; HRON; KOLTUN, 1988; MEZIANE; KADI, 2008).

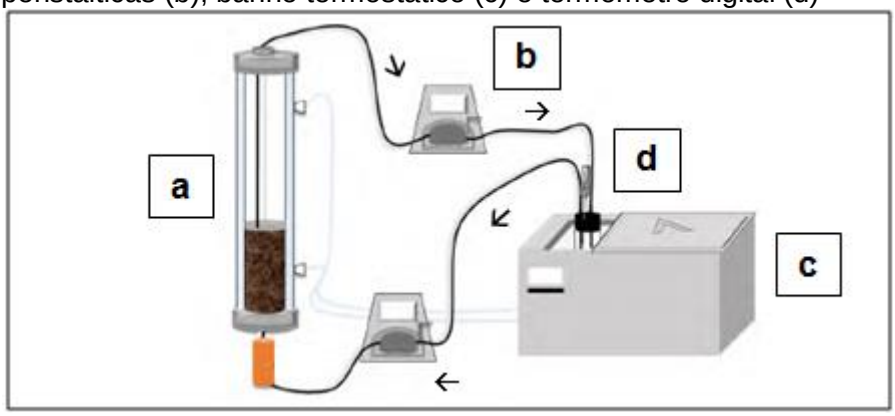
4.2.6 Experimentos de extração de óleo de soja

Os dados de extração de óleo de soja para o sistema contendo massa expandida de soja e solvente (etanol + ésteres etílicos de óleo de soja) foram determinados em coluna de leito fixo, similar à configuração utilizada por Alvarenga et al. (2020) conforme o esquema apresentado na Figura 7.

Massa conhecida de soja expandida foi adicionada à coluna de vidro encamisada, que possui 2,6 e 5,4 cm de diâmetros interno e externo, respectivamente, e altura de 63 cm. O solvente (etanol puro ou etanol com adição de ésteres etílicos de óleo de soja) foi acondicionado em frasco tipo *Schott* com tampa perfurada para a entrada das mangueiras e acoplamento de termômetro digital.

O transporte do solvente, etanol puro ou solvente misto (etanol e cossolvente), até a coluna foi realizado com o auxílio de bombas peristálticas, onde o fluxo teve início na parte inferior da coluna. O aquecimento do solvente ocorreu com a utilização de banho termostático, onde as temperaturas de 60 e 70 ºC foram monitoradas com o auxílio de um termômetro digital acoplado ao frasco *Schott* contendo o solvente. Foram realizados experimentos com a menor proporção mássica possível entre a massa expandida de soja e o solvente (puro ou misto) de 1:1,5.

Figura 7 – Esquema de coluna de vidro encamisada (a) acoplada à duas bombas peristálticas (b), banho termostático (c) e termômetro digital (d)



Fonte: ALVARENGA, G. L. **Reaproveitamento da fibra prensada da palma para extração de óleo rico em carotenoides utilizando misturas de solventes**. 2018. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

O experimento teve duração de 90 minutos, com início a partir do primeiro contato do solvente com a matriz oleaginosa, seguindo os estudos de cinética de extração de óleo de soja realizados por Toda et al. (2016) e Ferreira (2016). A vazão nominal do solvente na bomba foi de 50 mL/min, sendo esta verificada no início e final de cada procedimento experimental.

Após o término do procedimento, as amostras da fase extrato foram coletadas e levadas às análises para determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer (método Ca 2e-84, AOCS, 1998). Parte da amostra da fase extrato foi colocada em placas de vidro e submetida à secagem em estufa de convecção forçada, na temperatura de 60 ºC até peso constante. O teor de óleo contido na amostra evaporada (óleo de soja + biodiesel) foi determinado por refratometria conforme sugerido por Dagostin, Carpiné e Corazza (2015). A curva de calibração construída com base em diferentes proporções de óleo de soja e biodiesel etílico é apresentada no Apêndice B.

Para determinação do índice de retenção de solução aderida (RI, kg de solução/kg de inertes), a fase rafinado foi pesada em balança analítica até 120 min após o processo de extração (0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min) e levada para a estufa de convecção forçada, a 60 °C por 24 horas. Após este processo, a fase sólida semidesengordurada foi submetida à análise de composição em termos de óleo residual para experimentos onde etanol puro foi utilizado como solvente ou óleo de soja residual + ésteres etílicos no caso da utilização do solvente misto. A determinação dos lipídeos na fase rafinado foi realizada por extração com hexano a 90 °C durante 60 min (método Am 5-04 da AOCS, 1998).

Conhecendo o teor de ésteres etílicos no extrato foi possível, através de balanços de massa, determinar o teor de ésteres etílicos de óleo de soja na fase rafinado. Desta forma, a fração de óleo de soja residual na fase rafinado foi determinada por diferença em relação aos resultados de determinação de óleo de soja residual + ésteres etílicos por extração com hexano.

O conhecimento do teor de óleo residual na fase rafinado possibilitou o cálculo do rendimento de extração de óleo de soja.

4.2.7 Análises de composição da fase extrato

4.2.7.1 Teor de água

O teor de água contido na fase extrato, no solvente etanol e cossolvente ésteres etílicos de óleo de soja foi determinado pela metodologia por titulação Karl Fischer Ca 2e-84 (AOCS, 1998).

4.2.7.2 Transferência de água da soja para fase extrato

A determinação do teor de água na fase extrato possibilitou a estimativa da transferência da água, T_{water},contida na massa expandida de soja (SC6 ou SC3) para a fase extrato conforme a Equação 19, sugerida por Rodrigues, Aracava e Abreu (2010).

$$T_{water}\ (\%) = 100.\frac{E.w_{water}^{E}}{F.w_{water}^{F}} \qquad (19)$$

Onde *E*, é a massa de extrato (g), w_{water}^{E} é a fração de água na fase extrato, *F* é a massa de massa expandida de soja (g), e w_{water}^{F} é a umidade na massa expandida de soja.

4.2.7.3 Teor de compostos voláteis (etanol e água) na fase extrato

O teor de etanol + água foi determinado por evaporação através da secagem em estufa de convecção forçada, na temperatura de 60 ºC até peso constante. Visto que o teor de água na fase extrato é obtido conforme mencionado no item 4.2.7.1, o teor de etanol na fase extrato foi obtido por diferença entre o valor de (etanol + água) evaporado e o teor de água.

Assim como adotado por Dagostin et al. (2015), a fase pesada (não volátil) do extrato foi considerada como o óleo de soja + biodiesel (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015). Além disso, foram realizados ensaios em estufa de convecção forçada a 60 ºC por 24 horas e em estufa sob vácuo a 50 ºC por 2 horas contendo

somente ésteres etílicos de óleo de soja a fim de verificar que não houve evaporação do cossolvente durante as análises em estufa.

4.2.7.4 Determinação dos teores de óleo de soja e de ésteres etílicos de óleo de soja na fase extrato

Os teores de óleo e ésteres etílicos na fase extrato, previamente submetida a secagem para a evaporação de etanol e água, conforme item 4.2.7.3, foram determinados por refratometria, utilizando-se um refratômetro digital de bancada. Foi construída curva de calibração (Apêndice B) para determinação do teor de ésteres etílicos na mistura óleo de soja + ésteres etílicos de óleo de soja.

Através da Equação 20, obtida através da curva de calibração (Apêndice B) foi possível obter a fração de biodiesel, w_{EE}^{E} da fase não volátil do extrato (óleo + ésteres etílicos de óleo de soja) e, por diferença (1 – w_{EE}^{E}), o teor de óleo. Sendo assim, foi possível determinar a relação de proporção $\frac{w_{SO}^{E}}{w_{EE}^{E}}$ nos extratos secos.

$$IRef = (-0{,}0184 \pm 0{,}0004) \cdot w_{EE}^{E} + (1{,}4715 \pm 0{,}0003) \quad (20)$$

4.2.8 Análises de composição da fase rafinado

4.2.8.1 Teor de proteínas na fase rafinado

A determinação do teor de proteínas foi realizada pela quantificação do teor de nitrogênio nas fases rafinado, previamente submetidas à secagem em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24 horas, seguindo a metodologia AOCS Ba 4e-93 (1998). O teor de proteínas foi obtido multiplicando-se o teor de nitrogênio obtido pelo fator de 6,25 (AOAC, 2007b).

4.2.8.2 Índice de retenção na fase rafinado

O índice de retenção (*RI*) de solução na fase sólida foi determinado pela pesagem da fase rafinado até 120 min (0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min) de drenagem

a partir do término do processo de extração em coluna, sendo determinado pela Equação 21.

$$RI\ (kg\ solução/kg\ inertes) = \frac{w_{SS}^{R} \cdot R + w_{S}^{R} \cdot R}{w_{si}^{R} \cdot R} \quad (21)$$

Sendo: w_{SS}^{R}, a fração de sólidos solúveis na fase rafinado, w_{S}^{R}, a fração de solvente na fase rafinado, w_{si}^{R}, a fração de sólidos insolúveis na fase rafinado e, *R*, a massa do rafinado (g).

4.2.8.3 Teor de óleo residual na fase rafinado para cálculo do rendimento de extração

Para este procedimento as amostras de fase rafinado, previamente submetidas à secagem em estufa de convecção a 60 °C por 24 horas, foram acondicionadas em papéis filtro e seladas, com uma massa de aproximadamente 1,0 ± 0,1 g; as análises foram realizadas em triplicata.

A fase rafinado foi colocada em secadora a 105 ºC por um período de 3 horas para retirada de umidade residual. Em seguida foi submetida à extração com hexano, a 90 ºC durante 60 minutos, e secagem por 1 hora a 125 ºC para evaporação do hexano remanescente na fase sólida; após isso foi realizada a determinação de óleo residual para então, determinar o rendimento de extração (*Y*) conforme sugerido por Scharlack, Aracava e Rodrigues (2017) (Equação 22).

$$Y\ (\%) = \frac{F.w_{óleo}^{F} - R.w_{óleo}^{R}}{F.w_{óleo}^{F}} x100 \quad (22)$$

Sendo: *R*, a massa de fase rafinado (g), $w_{óleo}$, o teor de óleo, *F*, a massa de soja (g).

4.2.9 Avaliação da qualidade dos dados experimentais de extração

O desvio relativo, (δ, %), entre a soma de massa de entrada e saída no processo de extração foi calculado para cada procedimento experimental, foi

realizado a fim de verificar a exatidão e reprodutibilidade dos experimentos. A massa na entrada é composta pela matriz oleaginosa (F) e o solvente (S), sendo ele puro ou misto, enquanto que a massa de saída é composta pelas fases extrato (E) e rafinado (R). Para o cálculo, foi utilizada a Equação 23, sugerida por Rodrigues, Aracava e Abreu (2010).

$$\delta\ (\%) = \frac{|(R+E)-(F+S)|}{(F+S)}\ x\ 100 \qquad (23)$$

Onde *F*, é a massa de SC (g), S é a massa de solvente (Et0 ou EtEE) (g), *R*, é a massa da de rafinado (g), e *E* é a massa da fase extrato (g).

4.2.10 Análise estatística

Os dados foram analisados estatisticamente pelo teste de Duncan a partir da comparação dos resultados por análise de variância, ao nível de 95% de confiança (DUNCAN, 1955), com o auxílio do programa SAS® (versão 9.3, SAS Institute Inc., EUA).

4.2.11 Análise estatística baseada nos componentes Principais (PCA, Principal Component Analysis)

A análise de componente principal foi utilizada para criar uma relação entre diferentes parâmetros importantes no processo de extração do óleo de soja. Esta análise auxiliou na interpretação dos resultados e no entendimento da influência das variáveis do sistema, como mencionado por Zhou et al. (2020).

O uso desta ferramenta consiste na formação de uma matriz M_{ij}, sendo *i* o número de observações ou amostras, e *j* as variáveis de processo. Tendo em vista que as variáveis normalmente estão em escalas diferentes, os resultados foram normalizados, conforme a Equação 24 (BRO; SMILDE, 2014). Após a normalização dos dados, a média das variáveis, para cada diferente parâmetro, deve ser igual a 1, enquanto que o desvio padrão deve ser igual a 0.

$$x_j = \frac{\bar{x}_j}{\sigma_j} \qquad (24)$$

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para verificar a variabilidade dos parâmetros do teor de água na fase extrato (*w*), rendimento de extração (Y) e índice de retenção de solvente no sólido parcialmente desengordurado (RI). A análise de PCA foi realizada através do software PAST Versão 4.05 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Composição centesimal da soja

A massa expandida de soja foi concedida pela Caramuru Alimentos com diâmetro médio de 2 mm (*mesh* 10) (Figura 8), e umidade inicial de 6%. A composição centesimal da soja foi determinada, conforme mencionado no item 4.2.1.1, para o material antes e após o procedimento de secagem. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Figura 8 – Massa expandida de soja *mesh* 10

Fonte: Própria autoria.

Tabela 1 – Composição centesimal da soja (valores expressos como média ± desvio)

Componentes	SC6	SC3
Umidade[1]	6,7 ± 0,4	3,2 ± 0,1
Proteínas[2]	39 ± 2	39 ± 2
Cinzas[2]	4,98 ± 0,02	4,98 ± 0,02
Lipídeos[2,3]	28,1 ± 0,8	28,1 ± 0,8
Carboidratos[2,4]	28 ± 2	28 ± 2

[1] base úmida
[2] base seca
[3] extração de lipídeos utilizando o hexano como solvente
[4] determinado por diferença

Fonte: Própria autoria.

Rodrigues et al. (2011) obtiveram um percentual de óleo em base seca de (21,8 ± 0,1)% e (38,8 ± 0,6)% de proteínas na caracterização da soja laminada. O teor de proteínas obtido é similar ao obtido neste estudo, com a soja massa expandida. No entanto, o teor de óleo obtido no estudo presente é aproximadamente 29% superior.

Ferreira et al. (2022) obtiveram aproximadamente 22% de óleo, 40% de proteínas, 5% de cinzas e 27% de carboidratos e fibras na caracterização da massa expandida de soja.

A fim de verificar a capacidade de extração de compostos não-lipídicos pelo uso do etanol como solvente, o processo de extração com etanol foi realizado conforme mencionado pela metodologia para determinação do teor de óleo descrita no item 4.2.1.1.

Conforme já exposto por outros autores, o rendimento de extração de óleos vegetais com o etanol é superior ao processo utilizando-se o hexano, tendo em vista que a polaridade deste solvente promove a extração compostos não-lipídicos como pigmentos, ácidos graxos livres, carboidratos e proteínas (ARNOLD; CHOUDHURY, 1962; BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016; BESSA et al., 2017; DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015; NAVARRO et al., 2016; SAXENA; SHARMA; SAMBI, 2011). Neste estudo foi obtido um percentual de 29,2 ± 0,4% de óleo.

5.1.2 Composição em ácidos graxos e parâmetros de solubilidade de Hansen para o óleo de soja

A composição em ácidos graxos do óleo contido na massa expandida de soja foi determinada conforme o item 4.2.1.2. Os PSHs correspondentes a cada TAG simétrico, relativos a cada ácido graxo, foram obtidos das tabelas 8 e 9 mencionadas por Peña-Gil, Toro-Vazquez e Rogers (2016). Os autores reportam que a metodologia de contribuição de grupos não apresentou boa correlação para os óleos vegetais, tendo em vista sua complexa composição. Sendo assim, a composição dos óleos vegetais estudados foi considerada como sendo a composição de TAGs simples correspondentes com as composições dos respectivos ácidos graxos (PEÑA-GIL; TORO-VAZQUEZ; ROGERS, 2016)

A composição em ácidos graxos e os valores dos PSHs do óleo de soja estão apresentados na Tabela 2. Estes dados possibilitaram os cálculos dos PSHs do óleo de soja como sendo uma mistura simples de TAGs, utilizando-se a Equações 5, 6 e 7 (item 2.4).

Sovtić et al. (2020) também determinaram experimentalmente, por cromatografia gasosa, a composição em ácidos graxos do óleo de soja, sendo os ácidos majoritários, linoleico (53,78%), oleico (26,80%) e palmítico (8,73%). Estes valores estão coerentes com os obtidos neste estudo para os mesmos ácidos graxos: linoleico, oleico e palmítico, 52,82 ± 0,03%, 24,01 ± 0,01% e 10,88 ± 0,05%, respectivamente. Os autores também utilizaram valores de PSH de triacilgliceróis reportados por Peña-Gil, Toro-Vazquez e Rogers (2016) para determinação dos PSHs do óleo de soja, resultando em 16,51, 2,06 e 2,64 contra 16,5, 2,1 e 2,7 obtidos neste estudo para os parâmetros δ_D, δ_P e δ_H, respectivamente.

5.1.3 Caracterização dos ésteres etílicos de óleo de soja

5.1.3.1 Teor de água, acidez e propriedades físicas do biodiesel etílico de óleo de soja

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, a massa específica, viscosidade cinemática e acidez do biodiesel etílico de óleo de soja estão dentro do limite exigido pela legislação, segundo a Resolução 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (BRASIL, 2014). Já o teor de água no biodiesel etílico, de 0,4 ± 0,1% em massa excedeu o limite permitido para utilização do mesmo como combustível, no entanto, neste trabalho a finalidade do uso é como cossolvente do processo de extração, não sendo a legislação mandatória para este fim.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja (valores expressos como média ± desvio) e parâmetros de solubilidade de Hansen para cada respectivo TAG simétrico

Ácido graxo (massa %)		**TAG simétrico**	**PSHs para cada TAG**			
			δ_D (MPa$^{1/2}$)	δ_P (MPa$^{1/2}$)	δ_H (MPa$^{1/2}$)	δ_T (MPa$^{1/2}$)
Mirístico (C14:0)	0,08 ± 0,01	Trimiristina	16,6	2,1	2,5	16,9
Palmítico (C16:0)	10,88 ± 0,05	Tripalmitina	16,2	2,4	2,2	16,5
Palmitoleico (C16:1)	0,07 ± 0,00	Tripalmitoleina	16,1	2,4	2,8	16,5
Esteárico (C18:0)	4,34 ± 0,01	Triestearina	16,9	1,9	2,1	17,1
Oleico (C18:1)	24,01 ± 0,01	Trioleina	16,6	2,1	2,3	16,9
Linoleico (C18:2)	52,82 ± 0,03	Trilinoleina	16,5	2,0	2,9	16,9
Linolênico (C18:3)	6,63 ± 0,03	Trilinolenina	16,2	2,1	3,2	16,6
Araquídico (C20:0)	0,39 ± 0,02	Triaraquidina	16,6	2,2	2,0	16,9
Eicosenoico (C20:1)	0,19 ± 0,00	Trieicosenoico	17,3	1,7	2,2	17,5
Behênico (C22:0)	0,44 ± 0,00	Tribehenina	17,4	1,8	1,9	17,6
Lignocérico (C24:0)	0,15 ± 0,00	Trilignocerina	17,2	2,1	1,9	17,4
PSHs para o óleo de soja (SO)[1]			16,5	2,1	2,7	16,8

[1] PSHs calculados conforme Equações 5, 6 e 7. δ_D: parâmetro de solubilidade de dispersão; δ_P: parâmetro de solubilidade polar; δ_H: parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio; δ_T: parâmetro de solubilidade total.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos ésteres etílicos (biodiesel) de óleo de soja

Parâmetro	**Dados experimentais**	**Literatura**	**Método**[1]		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica (kg/m^3) (20 ºC)	877,7 ± 0,2	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática (mm^2/s) (40 ºC)	4,675 ± 0,004	3 a 6	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água ($mg_{H2O}/kg_{biodiesel}$) (25 ºC)	3500 ± 1300	200[2]	-	6304	EN ISO 12937
Acidez (mg KOH/g)	0,51 ± 0,03	0,5	ANP07/2008	6751	14214

[1] Resolução 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
[2] Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor (ANP, 2014)

Fonte: Própria autoria.

5.1.3.2 Composição em ácidos graxos dos ésteres etílicos de óleo de soja, PSH e distância soluto-solvente (Ra)

A caracterização do biodiesel etílico foi realizada por cromatografia gasosa em termos de composição em ésteres de ácidos graxos, conforme apresentado na Tabela 4. Nesta tabela também são apresentados os parâmetros de solubilidade de Hansen para cada éster etílico de óleo de soja, além da distância entre soluto-solvente (Ra) de cada éster presente no biodiesel etílico com o óleo de soja, sendo estes parâmetros calculados com base no trabalho de Stefanis e Panayiotou (2012). Este artigo de 2012 apresenta uma melhoria do modelo inicial publicado em 2008, que considerava a solubilidade do tipo dispersiva (δ_D) com um comportamento linear (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008), passando para um comportamento exponencial (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012). Para fins de comparação, no Apêndice C são apresentados os parâmetros de solubilidade dos ésteres etílicos de óleo de soja utilizando-se os parâmetros estimados por Stefanis e Panayiotou (2008).

O aprimoramento do modelo proposto promoveu aumento da solubilidade dispersiva (δ_D), redução da solubilidade relacionada a ligações polares (δ_P) e manteve-se a mesma para ligações de hidrogênio (δ_H). Sendo a solubilidade dispersiva o parâmetro de maior contribuição para a solubilidade total (δ_T), este

último foi maior após a melhoria do modelo proposto (de Stefanis e Panayiotou (2008) para Stefanis e Panayiotou (2012)) e, consequentemente, houve redução do raio de solubilidade de 3,29 (APÊNDICE C) para 2,50 (Tabela 4).

Foram estimados valores negativos para os parâmetros δ_P e δ_H dos ésteres etílicos dos ácidos behênico e lignocérico. Valores negativos de componentes de solubilidade ocasionalmente são associados ao centro de interação máxima mais próxima do eixo do que ao raio da esfera de solubilidade (Ra) (ÖZDEMIR; GÜNER, 2007). Stefanis e Panayiotou (2012) também mencionam sobre a possiblidade de valores negativos para parâmetros de solubilidade.

Batista, Guirardello e Krähenbühl (2013) estimaram os valores de PSH, δ_D, δ_P e δ_H utilizando a metodologia de contribuição de grupos para o biodiesel metílico de soja, sendo obtidos valores iguais a 16,1, 1,6 e 3,8, respectivamente. No presente estudo para o biodiesel etílico de soja foram obtidos os valores de 15,82, 0,66 e 1,10 (δ_D, δ_P e δ_H, respectivamente). As diferenças significativas entre os valores dos parâmetros podem estar relacionadas a diferença de solubilidade entre o biodiesel metílico e etílico.

Com base na Tabela 4, é possível perceber que os valores dos parâmetros de solubilidade diminuem com o aumento do número de carbonos nas cadeias carbônicas dos ésteres etílicos, ao passo que o aumento do número de insaturações nas cadeias carbônicas leva ao aumento dos valores dos PSHs.

Sendo as forças de dipolo induzido as principais nos ésteres etílicos, seu parâmetro de solubilidade, δ_D, aumenta com o aumento da cadeia carbônica, tendo em vista que estas forças estão correlacionadas com a área de superfície das moléculas (JIMENEZ et al., 2019). Já as forças polares e ligações de hidrogênio diminuem com o aumento da cadeia carbônica da molécula, reduzindo os parâmetros de menores contribuições dos ésteres etílicos, δ_P e δ_H respectivamente.

O comportamento pôde ser observado neste estudo, conforme apresentado na Tabela 4, sendo um comportamento esperado, sabendo-se que o aumento da cadeia carbônica promove redução da polaridade na molécula (JIMENEZ et al., 2019). O aumento dos três parâmetros de solubilidade, δ_D, δ_P e δ_H, relacionado ao aumento do número de insaturações presentes na cadeia carbônica, também foi mencionado pelos autores.

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos dos ésteres etílicos de óleo de soja (valores expressos como média ± desvio), PSHs para os ésteres puros, ésteres etílicos de óleo de soja e solventes mistos e raio de Hansen considerando óleo de soja como soluto (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2012)

Ácido graxo (mass %)[1]		**δ_D** ($MPa^{1/2}$)	**δ_P** ($MPa^{1/2}$)	**δ_H** ($MPa^{1/2}$)	**δ_T** ($MPa^{1/2}$)	**Ra**
Mirístico (C14:0)	0,07 ± 0,02	15,48	3,58	0,83	15,91	3,12
Palmítico (C16:0)	11,83 ± 0,04	15,51	0,67	0,60	15,53	3,18
Palmitoleico (C16:1)	0,07 ± 0,01	15,71	3,08	1,31	16,06	2,29
Esteárico (C18:0)	3,55 ± 0,02	15,54	0,40	0,37	15,55	3,42
Oleico (C18:1)	25,02 ± 0,01	15,74	0,52	1,08	15,79	2,67
Linoleico (C18:2)	52,24 ± 0,08	15,94	0,79	1,31	16,02	2,15
Linolênico (C18:3)	6,2 ± 0,1	16,14	0,76	2,51	16,35	1,49
Araquídico (C20:0)	0,29 ± 0,00	15,57	0,13	0,14	15,57	3,68
Eicosenoico (C20:1)	0,12 ± 0,00	15,77	0,25	0,85	15,80	2,94
Eicosadienoico (C20:2)	0,02 ± 0,03	15,97	0,37	1,56	16,05	2,27
Behênico (C22:0)	0,44 ± 0,03	15,60	-0,15	-0,10	15,60	3,96
Lignocérico (C24:0)	0,12 ± 0,01	15,63	-0,42	-0,33	15,64	4,25
	EE[2]	15,82	0,66	1,10	15,87	2,50

[1] Cromatografia gasosa. [2] PSHs calculados conforme Equações 5, 6 e 7. δ_D: parâmetro de solubilidade de dispersão; δ_P: parâmetro de solubilidade polar; δ_H: parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio; δ_T: parâmetro de solubilidade total; Ra: distância soluto-solvente.

Fonte: Própria autoria.

Para melhor interpretação destes resultados, a Figura 9 apresenta a distância (Ra) soluto (óleo de soja) / solventes puros ou mistos (etanol + ésteres etílicos) em função do número de carbonos presentes na cadeia carbônica dos ésteres etílicos saturados (a) e em função do número de insaturações nos ésteres etílicos (b). Tem-se assim que o aumento da cadeia carbônica dos ésteres etílicos é inversamente proporcional à solubilidade com o OS, enquanto o aumento do número de insaturações favorece a solubilidade entre ésteres e o OS.

Tendo em mãos os valores de PSHs do óleo de soja (Tabela 2), dos ésteres etílicos de óleo de soja (Tabela 4) e do etanol (obtido do Apêndice A – Hansen, 2007), foi possível estimar os valores do raio de Hansen para solventes mistos com 5, 10 e 15% de ésteres etílicos adicionados ao etanol e o soluto óleo de soja (Tabela 5).

Jimenez et al. (2019) estudaram os PSHs para a produção de ésteres etílicos a partir do óleo de coco e mencionam que os ésteres apresentam maiores contribuições de forças dispersivas (δ_D) quando comparado ao glicerol (álcool), enquanto que as maiores contribuições de forças de dipolo permanente (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H) ocorrem para o glicerol, quando comparado aos ésteres.

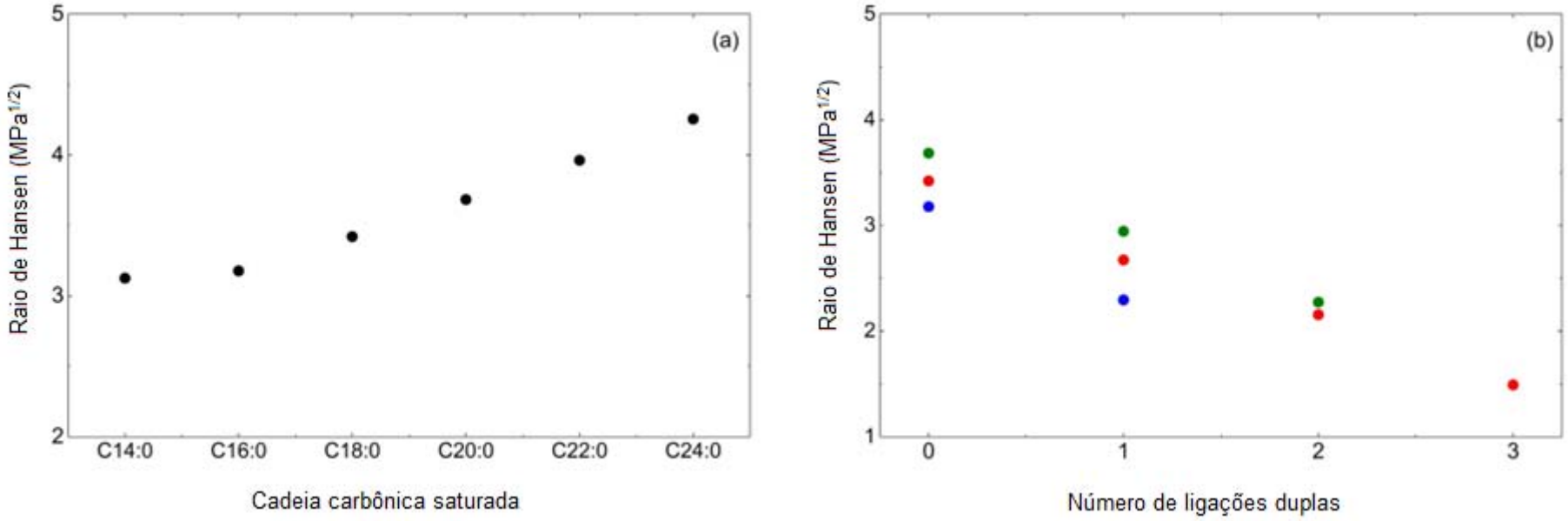
Em concordância com o comportamento reportado por Jimenez et al. (2019), neste estudo foram observados maiores parâmetros de solubilidade do tipo dipolo permanente, isto é, polares (δ_P), e ligações de hidrogênio (δ_H) para o Et0, devido à polaridade e presença da hidroxila (-OH). O PSH relacionado a forças dispersivas (δ_D) do EE, apesar de superior, não apresentou diferenças significativas ao Et0 ($<$ 0,2%), conforma apresentado pela Tabela 5.

A variação dos valores de distância soluto/solvente (Ra) foi calculada comparando-se o valor de Ra entre óleo de soja e etanol puro e o valor de Ra entre óleo de soja e o solvente misto, com diferentes teores de ésteres etílicos. As variações percentuais do Raio de Hansen ($\Delta Ra\%$) foram calculadas com base na Equação 25.

$$\Delta Ra\ (\%) = \frac{Ra_i - Ra_0}{Ra_0} . 100 \qquad (25)$$

Sendo: Ra_i, o raio de Hansen referente ao solvente misto e Ra_0, o raio de Hansen do solvente puro, etanol absoluto.

Figura 9 – Distância soluto-solvente (Ra, $Mpa^{1/2}$) entre os ésteres etílicos e OS em função do número de carbonos saturados (a) e número de insaturações C16 (●), C18 (●) e C20 (●) (b)



Fonte: própria autoria.

Tabela 5 – PSHs para o biodiesel etílico (EE), etanol (Et0), solventes mistos e raio de Hansen considerando óleo de soja como soluto

Tipos de Solventes		**δ_D** (MPa$^{1/2}$)	**δ_P** (MPa$^{1/2}$)	**δ_H** (MPa$^{1/2}$)	**δ_T** (MPa$^{1/2}$)	**Ra**
Puro	EE[1]	15,82	0,66	1,10	15,87	2,50
	Et0[2]	15,80	8,80	19,40	26,52	18,10
Misto	5% de EE no solvente[3]	15,80	8,39	18,49	25,73	17,10
	10% de EE no solvente[3]	15,80	7,99	17,57	24,94	16,11
	15% de EE no solvente[3]	15,80	7,58	16,66	24,18	15,11
Soluto	OS[4]	16,5	2,1	2,7	16,8	-

[1] PSHs obtidos pelo método de contribuição de grupos, baseado na composição obtida por cromatografia gasosa; [2] PSHs por Hansen (2007); [3] Calculado a partir das Equações 5, 6 e 7; [4] PSHs obtidos com base na composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa e metodologia de Peña-GIL et al. (2016). δ_D: parâmetro de solubilidade de dispersão; δ_P: parâmetro de solubilidade polar; δ_H: parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio; δ_T: parâmetro de solubilidade total; Ra: distância soluto-solvente.

Com base nos dados de distância soluto/solvente (Ra) apresentados na Tabela 5 é possível verificar que a adição de ésteres etílicos de óleo de soja ao etanol, em 5, 10 e 15%, provocou reduções dos valores de Ra de 5,5, 11,0 e 16,6%, respectivamente, indicando que a adição do cossolvente ao etanol, nestas proporções, favorece a solubilidade do OS.

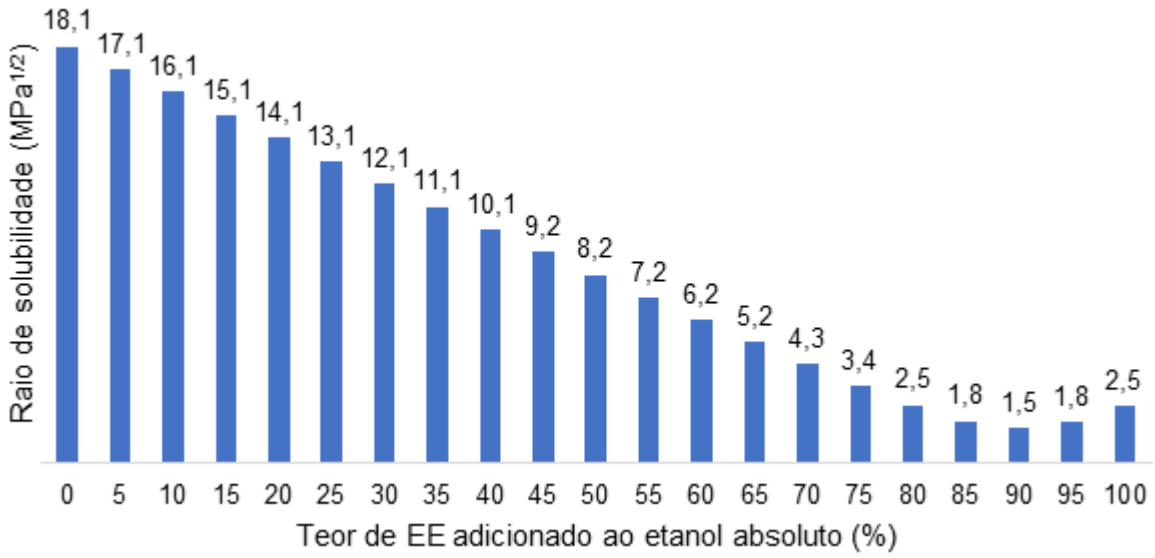
O Raio de Hansen, Ra, foi utilizado de forma a auxiliar na escolha da melhor proporção entre o solvente misto (Et0 + EE) e o soluto (OS). Na Figura 10 é possível verificar que a partir do etanol absoluto puro até o solvente misto contendo 90% de EE ocorre uma redução linear do valor de Ra. O ponto de inflexão ocorre quando a fração de EE no solvente misto representa 90% da composição com o etanol, sendo esta a melhor proporção em termos de solubilidade com o óleo de soja, já que representa o menor valor de Ra. A partir da proporção de 90% de EE no solvente misto ocorre um aumento linear do valor de Ra, indicando redução de solubilidade deste solvente com o OS.

A título de comparação, o valor de Ra entre o solvente industrialmente utilizado no processo de extração de OS, *n*-hexano, e o OS é igual a 4,64, valor compatível com mistura de etanol com cerca de 70% de biodiesel etílico. De fato, o solvente

hexano apresenta solubilidade superior com o OS quando comparado ao solvente misto contendo etanol e grande proporção de EE.

Apesar da melhor composição entre EE-Et0 em termos de solubilidade ser de 9:1, o processo de extração de óleo de soja nestas condições se tornaria inviável, principalmente devido à alta viscosidade do biodiesel etílico. Desta forma, este estudo teve como objetivo utilizar os ésteres etílicos como cossolvente, em menor proporção que o etanol, solvente principal do processo. Nestas condições, a presença dos ésteres etílicos no sistema contribuiria para a solubilidade do OS sem, no entanto, prejudicar outras variáveis importantes do processo de extração sólido:líquido tais como as propriedades físicas do solvente.

Figura 10 – Raio de Hansen (Ra, $Mpa^{1/2}$) para misturas de etanol absoluto e biodiesel etílico de soja em diferentes proporções



Fonte: Própria autoria.

5.1.3.3 Densidade e viscosidade para solventes mistos compostos por etanol e ésteres etílicos de óleo de soja

As Figuras 11 e 12 apresentam os dados determinados experimentalmente de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (μ) em função da fração mássica de EE adicionada ao etanol, no intervalo de temperatura de 20 ºC até a temperatura máxima de 70 ºC.

A partir gráfico apresentado na Figura 11 foi possível verificar que a adição de 1% de ésteres etílicos ao etanol absoluto promoveu a redução da densidade e

viscosidade do solvente misto em relação ao etanol absoluto, sendo este comportamento observado para todas as temperaturas analisadas.

A partir de 1% de EE adicionado ao Et0 o comportamento da densidade da mistura passou a ser crescente com o aumento de EE (Figura 11). O mesmo comportamento pôde ser observado para a viscosidade dos sistemas analisados (Figura 12). Sendo assim, é possível inferir que o aumento do teor de ésteres etílicos no solvente misto, a partir do teor mássico de 1%, é diretamente proporcional aos parâmetros de densidade e viscosidade ($\uparrow W_{EE} \uparrow \rho \uparrow \mu$). Por outro lado, o aumento da temperatura promoveu a redução destes parâmetros ($\uparrow T \downarrow \rho \downarrow \mu$).

A relação entre viscosidade e temperatura já era esperada, tendo em vista que a viscosidade estabelece a relação entre forças moleculares atrativas, e a energia fornecida pelo aumento de temperatura reduz a resistência de fluido ao fluxo (GIAP, 2010; GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JÚNIOR, 2004; MEZIANE; KADI, 2008).

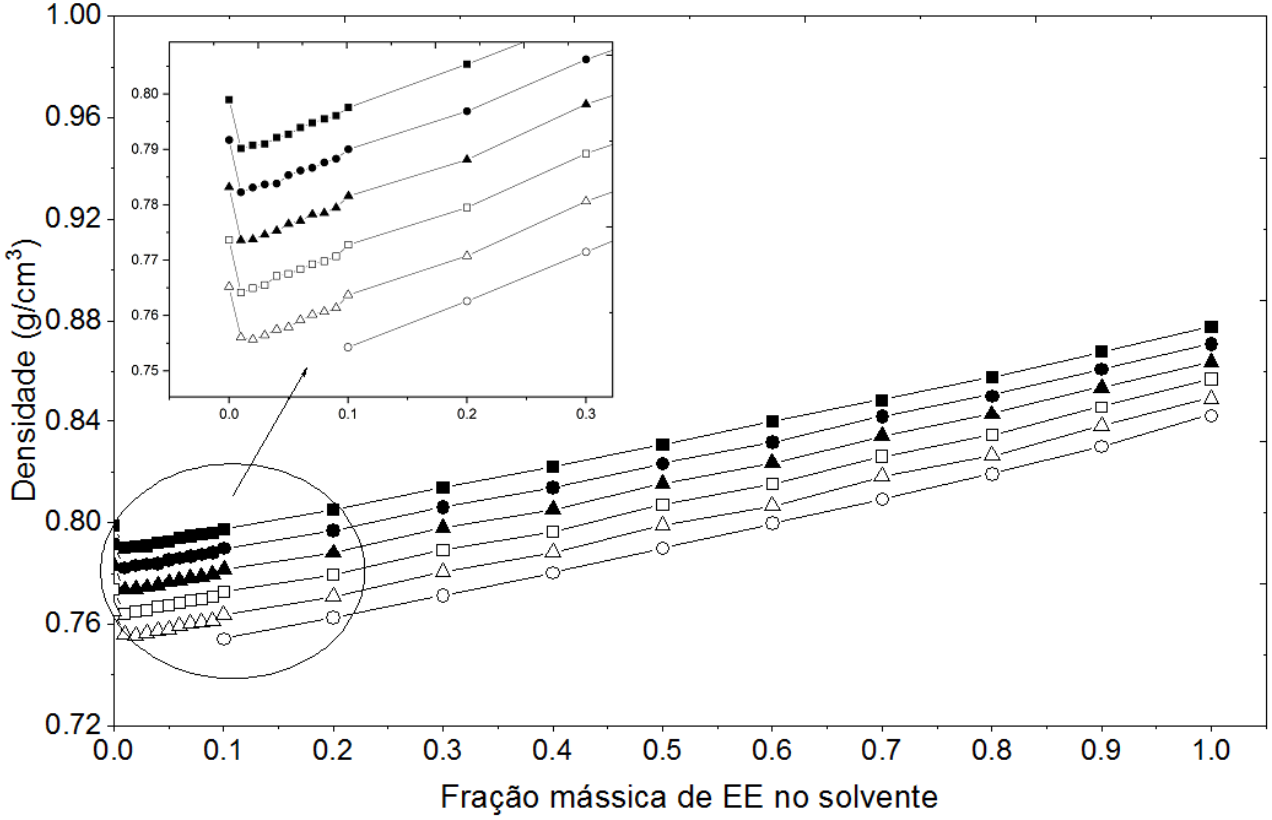
Giap (2010) também observou o decréscimo dos valores de viscosidade em função do aumento da temperatura ao analisar o comportamento dos óleos de coco, gergelim, soja, girassol e o azeite de oliva na faixa de 50 a 100 °C.

Não foram realizadas determinações experimentais de densidade e viscosidade para etanol puro e misturas com baixos teores de EE na 70 ºC devido à instabilidade do equipamento. A instabilidade pode estar associada à proximidade com a temperatura normal de ebulição do etanol absoluto, que é 78,3 ºC (Sigma-Aldrich, 2020).

O modelo matemático utilizado para predição da densidade foi proposto por Elbro, Fredenslund e Rasmussen (1991), conforme descrito no item 4.2.4.1. Conforme observado na Figura 13, o aumento da temperatura e a adição de ésteres etílicos ao etanol promovem o aumento dos desvios relativos entre os dados experimentais e os preditos. Os desvios foram calculados através da Equação 12.

A relação de aumento dos desvios a partir do aumento da temperatura já havia sido mencionada pelos autores Elbro, Fredenslund e Rasmussen (1991).

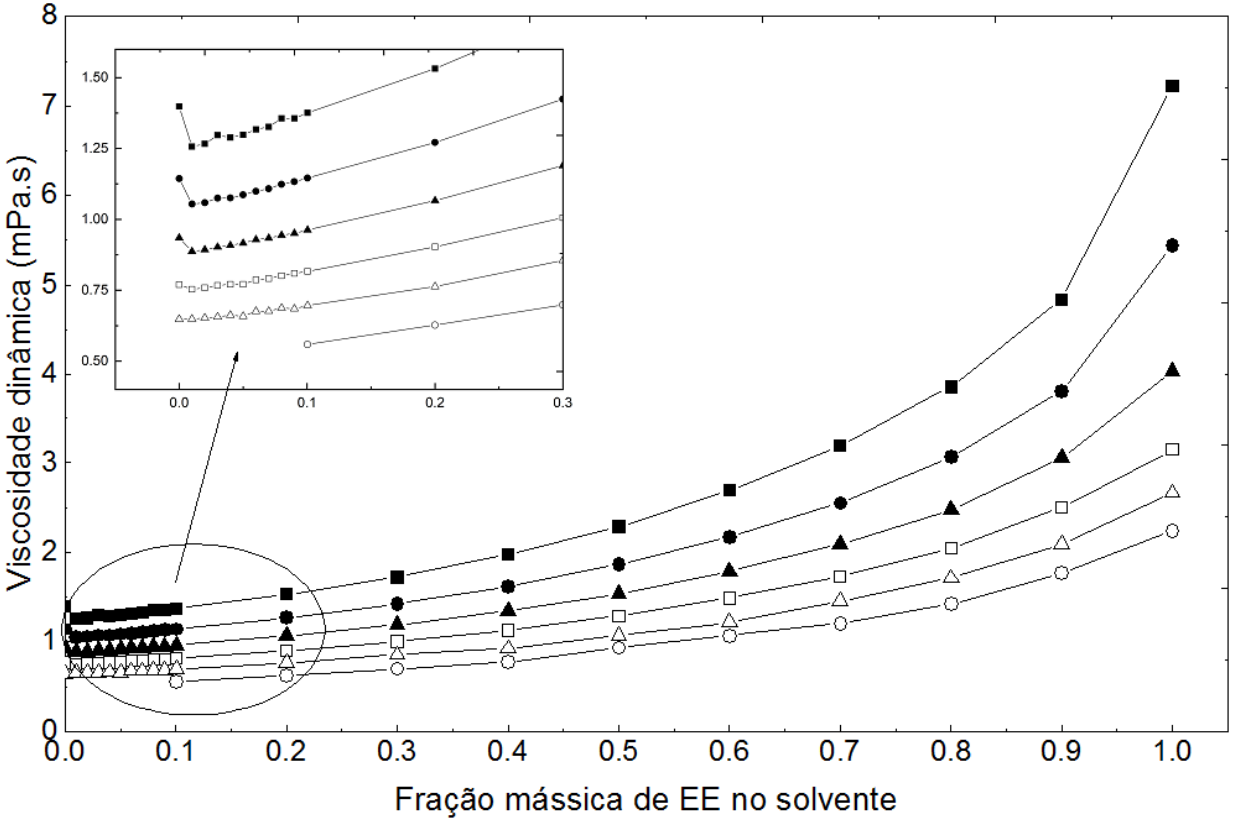
Figura 11 – Dados experimentais de densidades de misturas de etanol absoluto e ésteres etílicos como função da fração mássica de EE na mistura



Legenda: (-■-), 20,0 ± 0,1 °C; (-●-), 30,0 ± 0,1 °C; (-▲-) 40,0 ± 0,1 °C; (-□-) 50,0 ± 0,1 °C; (-Δ-) 60,0 ± 0,1 °C, (-○-) 70,0 ± 0,1 °C.

Fonte: Própria autoria.

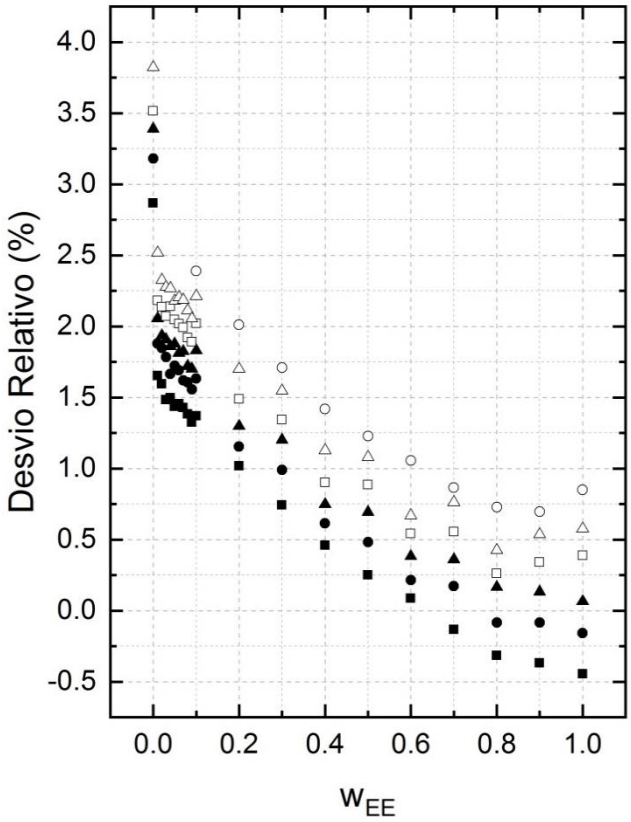
Figura 12 – Dados experimentais de viscosidades dinâmicas de misturas de etanol e ésteres etílicos como função da fração mássica de EE na mistura



Legenda: (-■-), 20,0 ± 0,1 °C; (-●-), 30,0 ± 0,1 °C; (-▲-) 40,0 ± 0,1 °C; (-□-) 50,0 ± 0,1 °C; (-Δ-) 60,0 ± 0,1 °C, (-○-) 70,0 ± 0,1 °C.

Fonte: Própria autoria.

Figura 13 – Desvios relativos entre as densidades experimentais e calculadas modelo preditivo GC-VOL (Elbro et al., 1991) em função da fração de ésteres etílicos no solvente misto



Legenda: (■), 20,0 ± 0,1 °C; (●), 30,0 ± 0,1 °C; (▲) 40,0 ± 0,1 °C; (□) 50,0 ± 0,1 °C; (Δ) 60,0 ± 0,1 °C, (○) 70,0 ± 0,1 °C.

Fonte: Própria autoria.

Já para a análise de viscosidade, conforme mencionado no item 4.2.4.2, utilizou-se a Equação de *Arrhenius* para verificar a relação entre viscosidade e temperatura, a partir da análise da energia de ativação (Ea) para cada tipo de solvente estudado. Sendo assim, foi construído o gráfico da Ea em função da fração de biodiesel no etanol, conforme apresentado na Figura 14.

A partir desta figura é possível inferir que as viscosidades de misturas contendo teores elevados de ésteres etílicos sofrem maior influência da temperatura, já que estas apresentaram maiores valores de energia de ativação.

A linearidade do gráfico de ln μ em função do inverso da temperatura absoluta, T^{-1}, mencionada pelo autor Canciam (2014) (item 4.2.4.2), foi verificada para todos os solventes propostos neste estudo (0-100% de EE no etanol), conforme apresentada no Apêndice D. Todos os coeficientes de determinação (R^2) estudados

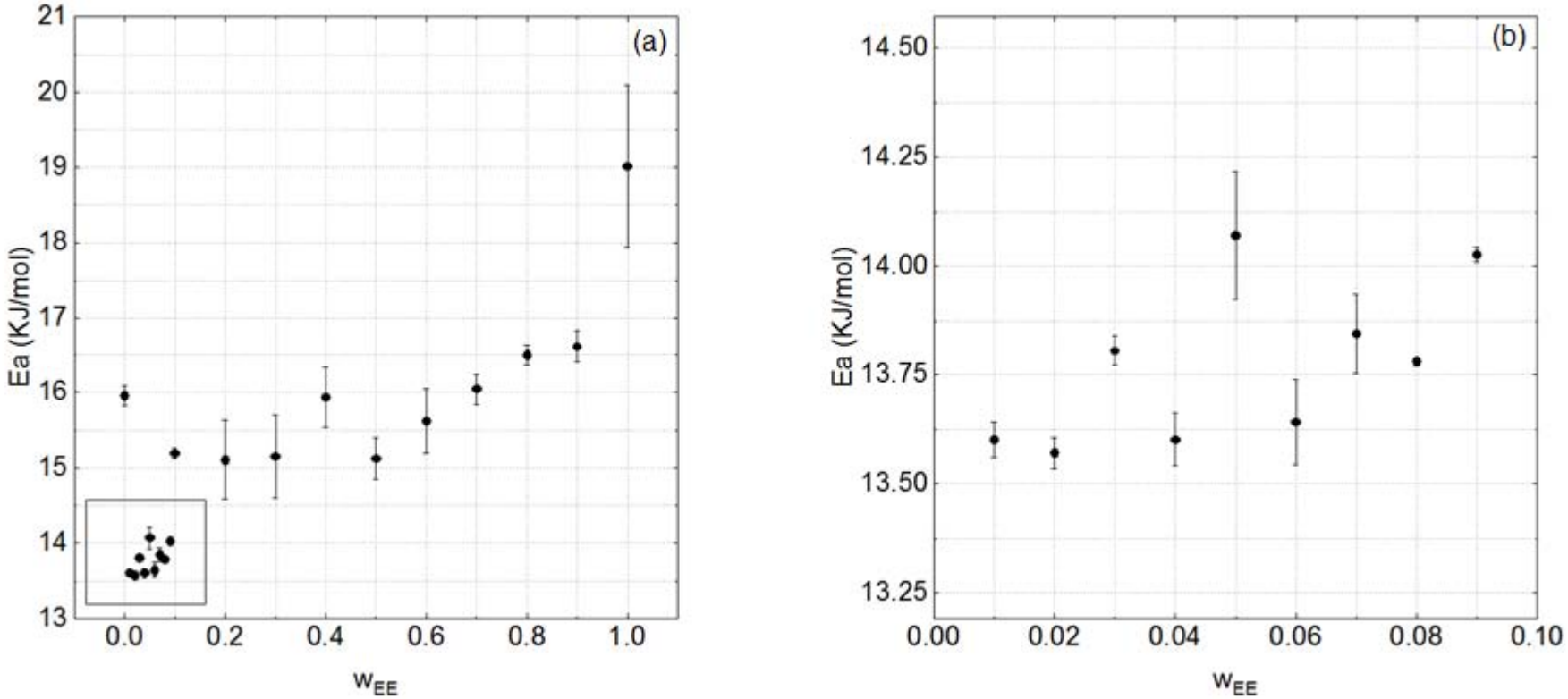
foram superiores a 0,99, indicando que o modelo proposto foi adequado na descrição dos dados experimentais (GIAP, 2010).

É possível observar na Figura 14 que a região de composições de solvente misto com 1 a 9% de ésteres etílicos adicionados ao etanol apresentou valores baixos de Ea em relação ao etanol puro, bem como em relação aos maiores teores de EE adicionado ao etanol. Assim como mencionado por outros autores (CANCIAM, 2014; GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JÚNIOR, 2004), menores valores de Ea estão relacionados a uma menor influência da temperatura sobre a viscosidade, bem como a menores valores de viscosidade. Estes dados indicam que quando baixos valores de frações de EE são adicionados ao etanol, a temperatura exerce menor influência sobre a viscosidade dos solventes mistos.

Sendo assim, solventes mistos compostos por etanol e baixos percentuais de EE, entre 1 e 9%, podem favorecer a solubilização do óleo de soja, conforme observado no estudo dos parâmetros de solubilidade de Hansen, sem onerar significativamente a difusão dos compostos. De acordo com a Equação de Stokes-Einstein, o coeficiente de difusão de um soluto no solvente é inversamente proporcional à viscosidade da solução.

Observando-se o efeito da adição de ésteres etílicos ao etanol na solubilidade do óleo de soja, com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen, e nas propriedades físicas é possível inferir que, ao mesmo tempo que a solubilidade do OS foi favorecida pela adição do EE ao Et0, este cossolvente, quando presente no solvente misto em baixas quantidades, ocasiona o decréscimo dos valores de densidade e viscosidade. Desta forma, tendo em mente que solventes mistos com baixos valores de viscosidade e densidade favorecem o processo de transferência de massa, foi escolhido o teor de 5% de ésteres etílicos de óleo de soja a ser adicionado ao etanol para o desenvolvimento do estudo do processo de extração.

Figura 14 – (a) Energia de ativação do solvente puro ou misto em função da fração de biodiesel no etanol; (b) Destaque para a região de 1 a 9% de EE no etanol



Fonte: Própria autoria.

5.2 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Como exposto anteriormente, foram avaliadas 8 condições experimentais de extração de óleo de soja, sendo estas: massa expandida de soja com 6% de umidade (SC6) e 3% de umidade (SC3), sem e com a adição de 5% de ésteres etílicos de óleo de soja (EE) como cossolvente do etanol absoluto (Et0), nas temperaturas de 60 e 70 ºC, sendo estes experimentos codificados como: SC6/Et0/60, SC6/Et0/70, SC3/Et0/60, SC3/Et0/70, SC6/EtEE/60, SC6/EtEE/70, SC3/EtEE/60 e SC3/EtEE/70. Todos os experimentos foram realizados com a razão sólido:solvente de 1:1,5 conforme a metodologia adotada por Ferreira (2016), em coluna de vidro encamisada (Figura 15).

Figura 15 – Coluna de vidro encamisada utilizada no procedimento experimental

Fonte: Própria autoria.

Os parâmetros analisados nos experimentos de extração de óleo de soja foram: óleo residual na fase rafinado, teor de água na fase extrato, transferência de água da oleaginosa para a fase extrato, óleo na fase extrato, índice de retenção e rendimento de extração de óleo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

Nesta tabela também são apresentados os valores dos desvios no balanço de massa global, calculados de acordo com a Equação 23. Os valores dos desvios variaram de 0,01 a 2,89%, indicando que os experimentos de extração, realizados ao menos em duplicata, apresentam qualidade e reprodutibilidade.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 é possível observar a relação entre óleo residual na fase rafinado e o rendimento de extração, visto que o menor teor de óleo remanescente na fração sólida indica o deslocamento da fração oleosa para a fase extrato aumentando, assim, o rendimento de óleo extraído da matriz oleaginosa.

O aumento da temperatura de extração leva ao aumento do rendimento de extração de óleo, independentemente do solvente, como previamente mencionado em estudos utilizando soja e etanol (DAGOSTIN et al., 2015; DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015; RODRIGUES; ARACAVA; ABREU, 2010; SAWADA et al., 2014). Esse fator está relacionado com o aumento da solubilidade, que favorece o processo de difusão ao mesmo tempo que reduz a viscosidade (MEZIANE; KADI, 2008).

Os teores de proteínas da massa expandida de soja utilizada como matéria-prima, SC6 ou SC3, foram de 37 ± 2 e 37,7 ± 0,6%, respectivamente, não apresentando diferenças significativas entre si ($p > 0,05$). Como consequência da remoção de óleo da matriz sólida após o processo de extração, é possível observar o aumento do teor de proteínas nas fases rafinado, apresentado na Tabela 6. Foram observadas diferenças significativas entre os teores de proteínas da matéria-prima comparados com os teores obtidos na fração sólida. No entanto, não foram observadas diferenças significativas em relação ao teor de proteínas nas fases rafinado com relação à temperatura do processo de extração, umidade da soja ou adição do cossolvente ao etanol. Este comportamento está relacionado com a extração de água e óleo do sistema, aumentando a porção proteica na fração sólida.

Navarro et al. (2016) também observaram o aumento do teor de proteínas no farelo desengordurado após a extração de óleo de gérmen de farelo de milho com

os solventes alcoólicos etanol absoluto/hidratado e isopropanol absoluto/hidratado. E, ainda, ratificando este comportamento, Capellini et al. (2017) observaram em seus estudos que o processo de extração de óleo do farelo de arroz promoveu o aumento do teor de proteínas na fração sólida utilizando-se os mesmos solventes alcoólicos supracitados.

Os teores de água nas fases extrato resultantes dos sistemas contendo a soja após o processo de secagem (SC3) foram menores em relação aos extratos provenientes de extrações com SC6. No entanto, o teor de água na fase extrato não foi afetado pelo aumento de temperatura do processo de extração ou mesmo a adição de ésteres etílicos de óleo de soja ao etanol ($p > 0,05$).

Tabela 6 – Experimentos de extração de óleo de soja, com e sem adição de ésteres etílicos de óleo de soja ao etanol

Condição experimental	**Óleo residual (RO, massa%)**	**Rendimento[1] (Y, %)**	**Teor de proteínas no rafinado (%)**	**Água na fase extrato ($100 \cdot w_{water}^{E}$ massa%)**	**Taxa de transferência de água[2] (T_{water}, %)**	**Índice de retenção[3] (RI, kg solução aderida/kg fibra)**	**Óleo na fase extrato ($100.w_{SO}^{E}$ (massa%)**	**Ésteres etílicos na fase extrato ($100.w_{EE}^{E}$ (massa%)**	**δ (%)[4] [duplicata]**
SC6/Et0/60	17 ± 1^{A}	39 ± 1^{D}	$43{,}0 \pm 0{,}5^{D}$	$3{,}85 \pm 0{,}00^{A}$	81 ± 1^{B}	$0{,}61 \pm 0{,}06^{AB}$	6 ± 1^{C}	-	0,28 | 0,28
SC6/Et0/70	$15{,}0 \pm 0{,}8^{B}$	$55{,}2 \pm 0{,}2^{C}$	$46{,}15 \pm 0{,}01^{AB}$	$3{,}96 \pm 0{,}09^{A}$	79 ± 1^{BC}	$0{,}65 \pm 0{,}02^{A}$	9 ± 2^{BC}	-	0,28 | 0,45
SC3/Et0/60	$11{,}7 \pm 0{,}7^{CD}$	64 ± 1^{B}	$44{,}1 \pm 0{,}5^{CD}$	$1{,}50 \pm 0{,}06^{B}$	$66{,}5 \pm 0{,}9^{D}$	$0{,}52 \pm 0{,}02^{BC}$	9 ± 2^{BC}	-	1,33 | 0,08
SC3/Et0/70	$8{,}7 \pm 0{,}2^{E}$	75 ± 2^{A}	$45{,}8 \pm 0{,}4^{ABC}$	$1{,}8 \pm 0{,}2^{B}$	81 ± 4^{B}	$0{,}48 \pm 0{,}05^{C}$	$12{,}6 \pm 0{,}4^{A}$	-	0,01 | 0,34
SC6/EtEE/60	$12{,}4 \pm 0{,}7^{C}$	52 ± 7^{C}	$44{,}3 \pm 0{,}4^{BCD}$	$4{,}0 \pm 0{,}9^{A}$	92 ± 1^{A}	$0{,}59 \pm 0{,}05^{AB}$	$8{,}4 \pm 0{,}2^{BC}$	$4{,}1 \pm 0{,}3^{A}$	0,81 | 0,29
SC6/EtEE/70	11 ± 1^{CD}	63 ± 2^{B}	$45{,}2 \pm 0{,}4^{ABC}$	$3{,}73 \pm 0{,}03^{A}$	78 ± 1^{BC}	$0{,}57 \pm 0{,}02^{ABC}$	11 ± 2^{AB}	6 ± 3^{A}	1,36 | 0,38
SC3/EtEE/60	$12{,}1 \pm 0{,}5^{CD}$	52 ± 3^{C}	$45{,}0 \pm 0{,}6^{ABC}$	$1{,}6 \pm 0{,}1^{B}$	83 ± 4^{B}	$0{,}54 \pm 0{,}05^{BC}$	$10{,}79 \pm 0{,}03^{AB}$	8 ± 4^{A}	2,89 | 0,10
SC3/EtEE/70	$10{,}41 \pm 0{,}03^{DE}$	67 ± 1^{B}	$46{,}4 \pm 0{,}3^{A}$	$1{,}62 \pm 0{,}08^{B}$	72 ± 5^{CD}	$0{,}51 \pm 0{,}05^{BC}$	10 ± 2^{AB}	$8{,}05 \pm 0{,}00^{A}$	0,44 | 0,97

[1] Obtido através da equação 22; [2] Obtido através da equação 19; [3] Obtido através da equação 21 utilizando-se a fração sólida semidesengordurada após 5 minutos de drenagem do solvente; [4] Obtido através da Equação 23. Mesmas letras maiúsculas em cada coluna indicam que não houve diferenças significativas ($p > 0{,}05$).

Fonte: Própria autoria.

Em relação ao efeito da umidade da matriz oleaginosa, Abraham et al. (1993) e Seth et al. (2010) estudaram os processos de extração de óleo de caroço de algodão e soja, respectivamente, utilizando etanol e isopropanol como solventes. Observaram que pode ocorrer acúmulo de água na fase extrato dependendo da umidade da matriz oleaginosa e do grau de hidratação do álcool. Nesse contexto, Rodrigues, Aracava e Abreu (2010) e Rodrigues e Oliveira (2010) propuseram que ocorre o estabelecimento de uma condição de equilíbrio no sistema, entre os teores de umidade no sólido e no solvente. A partir disso, o etanol absoluto é capaz de extrair mais água da matriz sólida do que o solvente hidratado, uma vez que o equilíbrio é dependente da água do sistema.

O maior valor de transferência de água, da fase sólida para a fase extrato, ocorreu para a soja úmida com uso do solvente misto a 60 °C, 92 ± 1% (SC6/EtEE/60) ($p \leq 0,05$). Enquanto as condições SC3/Et0/60 e SC3/EtEE/70 apresentaram os menores valores de transferência de água, sendo 66,5 ± 0,9% e 72 ± 5%, respectivamente (Tabela 6). A partir destes resultados, é possível inferir que o teor de água contido na soja impacta o teor de água na fase extrato e, consequentemente a transferência de água. O efeito da umidade da soja é de fato mais proeminente que os efeitos da temperatura de extração e presença do cossolvente.

Conforme apresentado pela Tabela 6, as condições experimentais utilizando-se o solvente puro, na temperatura de 70 °C, apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$) referentes ao índice de retenção após o processo de secagem da soja. O maior valor de RI, 0,65 ± 0,02 $kg_{solução\ aderida}/kg_{sólidos\ inertes}$, está associado à soja úmida nestas condições (SC6/Et0/70), e após o processo de secagem esta condição, SC3/Et0/70, resultou no menor valor de RI, 0,48 ± 0,05 $kg_{solução\ aderida}/kg_{sólidos\ inertes}$.

Ferreira et al. (2022) realizaram um estudo de extração de óleo da massa expandida de soja contendo 6% de umidade, sob temperatura de 60 °C e razão sólido/solvente de 1:1,5. Os autores determinaram um índice de retenção de 0,59 $kg_{solução\ aderida}/kg_{sólidos\ inertes}$, valor coerente com o obtido neste estudo para a condição SC6/Et0/60, de 0,61 ± 0,06 $kg_{solução\ aderida}/kg_{sólidos\ inertes}$.

A adição de 5% de cossolvente ao etanol não impactou significativamente a retenção de solução na fração sólida ($p > 0,05$), conforme apresentando pela Tabela 6.

Rittner (1984) comparou o efeito dos pré-tratamentos de extrusão e laminação da soja nos valores de óleo residual e índice de retenção após o processo de extração de óleo utilizando hexano como solvente. A utilização da massa expandida de soja proveniente do processo de extrusão ocasionou a obtenção dos maiores valores de rendimento de extração de óleo e menores valores de índice de retenção quando comparada a soja laminada.

Em relação ao índice de retenção, Rittner (1984) determinou 20% de solução aderida (0,25 $kg_{solução\ aderida}/kg_{sólidos\ inertes}$) para soja massa expandida extraída com hexano. Este resultado indica que as extrações com Et0 ou EtEE levam a maior retenção de solução na fase rafinado do que as extrações com hexano, comparando com os resultados obtidos apresentados na Tabela 6.

Importante mencionar que o índice de retenção de solução está relacionado ao volume do equipamento de extração. Considerando um extrator multiestágios com configuração em contracorrente, o número de estágios necessários para a remoção do óleo da matriz oleaginosa é dependente do RI. Consequentemente, a operação subsequente de recuperação do solvente da fase de rafinado também é afetada por esse parâmetro (ABRAHAM; HRON; KOLTUN, 1988; RITTNER, 1992).

Os melhores rendimentos de extração de óleo foram de 75 ± 2% (aproximadamente 21 g óleo/100 g de amostra), para o sistema contendo SC3, com solvente etanol puro na temperatura igual a 70 °C (SC3/Et0/70). A segunda melhor condição de extração foi visualizada para SC3, com solvente misto (etanol com 5% de ésteres etílicos) na temperatura de 70 °C (SC3/EtEE/70). Para esta condição foi obtido o rendimento de extração de 67 ± 1%, sendo este resultado estatisticamente igual aos obtidos nas condições SC3/Et0/60 e SC6/EtEE/70 (Tabela 6).

Para facilitar a análise dos efeitos da secagem da soja, da temperatura de extração e da adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol, foi avaliado o efeito destas diferentes variáveis sobre a variação no rendimento de extração de óleo de soja (Figura 16). Esta variação no rendimento foi calculada conforme a Equação 26.

$$\Delta Y\ (\%) = \frac{Y_f - Y_0}{Y_0}.100 \qquad (26)$$

Sendo: Y_f, o rendimento após mudança na variável (umidade, temperatura ou tipo de solvente) e Y_0, o rendimento obtido antes da modificação da variável.

O efeito do processo de secagem da soja de 6 para 3% no rendimento de extração de óleo, apresentado pela Figura 16a, foi mais pronunciado nos sistemas onde não houve a adição do cossolvente ao etanol. Na Figura 16a é possível observar que a maior variação no rendimento de extração de óleo de soja, 64%, ocorreu na temperatura de 60 °C (SC/Et0/60). Na temperatura de extração de 70 °C, a variação de rendimento de extração ocasionada pela secagem da soja foi de 36% (SC/Et0/70). Para os sistemas onde foram utilizados o solvente misto (EtEE), a 60 e 70 °C, as variações no rendimento de extração de óleo não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$).

De acordo com a Figura 16b, a influência do aumento da temperatura de processo de 60 para 70 °C no rendimento de extração de óleo foi mais proeminente para a condição SC6/Et0 quando esta é comparada a condição SC3/Et0 ($p \leq 0,05$). Assim como observado para a influência da secagem do material oleaginoso, a maior variação no rendimento de extração foi observada para sistemas onde o etanol absoluto foi utilizado como solvente, sem a adição dos ésteres etílicos.

A adição de 5% de ésteres etílicos ao etanol promoveu variações positivas no rendimento de extração de óleo de soja de aproximadamente 33 e 14%, nas temperaturas de 60 e 70 °C em sistemas contendo SC com 6% de umidade, respectivamente (Figura 16c). Os experimentos onde foi utilizada a soja seca 3%, a 60 e 70 °C, não apresentaram diferenças significativas das variações de rendimento ($p > 0,05$). Em adição, as variações de rendimento de extração de óleo foram negativas nestas condições (Figura 16c), indicando que a utilização do solvente misto quando comparada a utilização do etanol puro, Et0, promoveu redução do teor de óleo extraído.

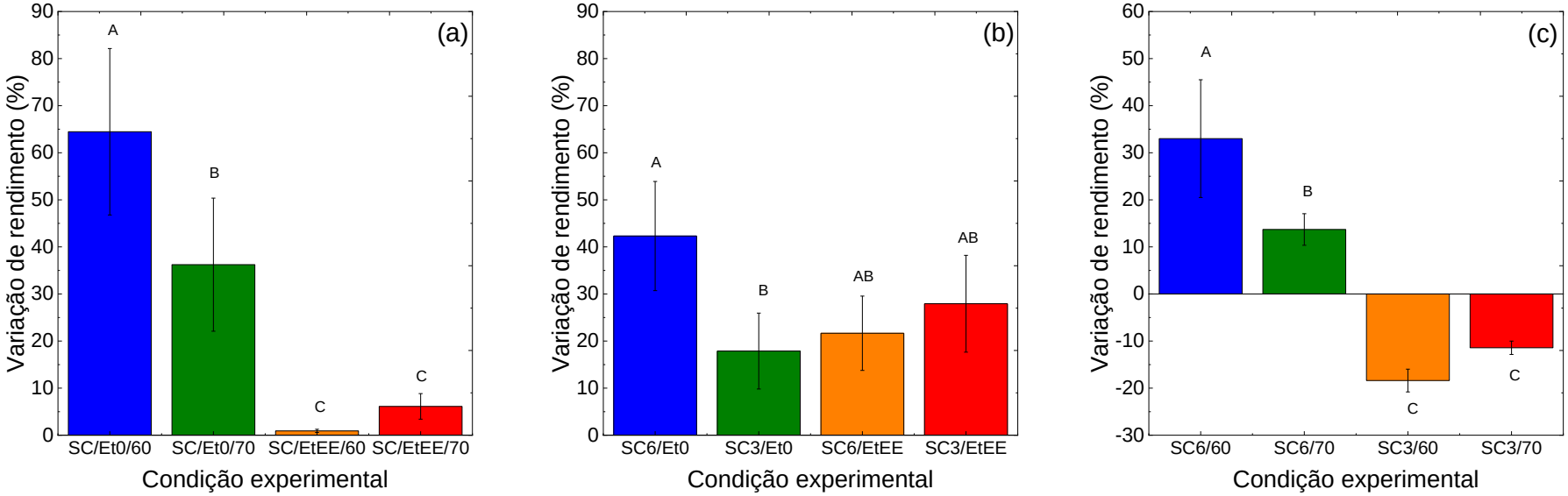
Estes resultados mostram que a adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol apresenta efeito positivo no processo de extração de óleo de soja quando se tem a utilização de soja com maior umidade e menor temperatura de processo de extração. De fato, as maiores variações de rendimento de extração de óleo foram

observadas para as condições que resultam os valores menores de rendimento de extração, sendo a soja com maior umidade (SC6) e menor temperatura de extração avaliada (60 °C).

Dagostin, Carpiné e Corazza (2015) realizaram estudo da adição de 0, 5 e 10% de biodiesel etílico de óleo de soja ao etanol absoluto e hidratado no processo de extração de óleo de soja laminada contendo 9% de umidade (razão sólido-solvente 1:4), nas temperaturas de 25, 40 e 55 °C. Os autores também concluíram que o efeito da adição de ésteres etílicos ao etanol na extração de óleo foi mais evidente para a menor temperatura de processo e maior grau de hidratação do solvente.

Ao modificar o tipo de cossolvente utilizado, desta vez com o acetato de etila como cossolvente do etanol no processo de extração de óleo de soja, os autores também observaram melhor o efeito do cossolvente em condições normalmente mais desfavoráveis ao processo de extração (DAGOSTIN et al., 2018). Em ambos os estudos (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015; DAGOSTIN et al., 2018) não foram avaliados diferentes teores de água da matriz oleaginosa. Também é importante enfatizar que a razão sólido:solvente utilizada pelos autores priorizou maior quantidade de solvente em relação ao sólido do que a utilizada no presente trabalho.

Figura 16 – Variações de rendimento de extração em função da variação dos parâmetros de processo (a) secagem da soja, de 6 para 3%, (b) efeito do aumento da temperatura, de 60 para 70 °C e (c) Adição de 5% de EE ao etanol



Mesmas letras maiúsculas indicam que não houve diferenças significativas ($p > 0,05$).
Fonte: Própria autoria.

5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais foi realizada com o objetivo de esclarecer os efeitos das variáveis avaliadas neste estudo, umidade da soja, temperatura do processo de extração e adição de ésteres etílicos como cossolvente do etanol. Para análise de PCA foram considerados: rendimento de extração (Y), teor de água na fase extrato (W) e índice de retenção (RI) (Figura 17).

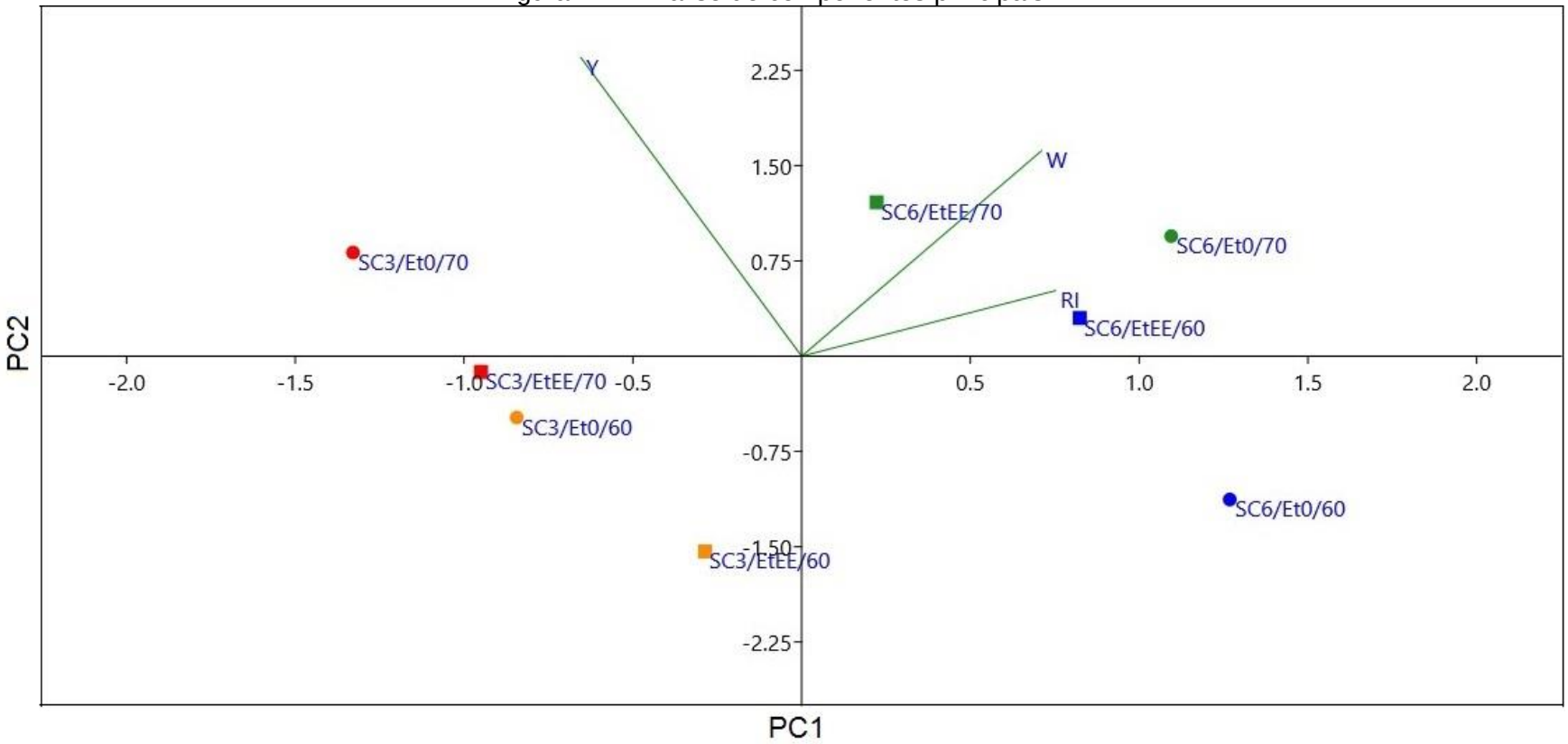
Os componentes principais 1 e 2, PC1 e PC2 respectivamente, correspondem a aproximadamente 96% da variabilidade total. O PC1 é representado pelas variáveis W e RI (*loadings* 0,5807 e 0,6142, respectivamente), e corresponde a 82,2% da variância apresentada, enquanto o PC2 é representado pelo rendimento de extração de óleo (*loading* 0,7688), correspondendo a 14,7% da variância total.

A Figura 17 mostra PC1 em função de PC2. De acordo com esta figura podem ser discriminados dois grupos distintos, extrações com SC6 e com SC3. O índice de retenção de solução (RI) e o rendimento de extração de óleo de soja (Y) apresentaram relações opostas por estarem em quadrantes opostos, conforme mostrado na Figura 17. De fato, as extrações conduzidas com SC6 apresentaram os maiores valores de índice de retenção enquanto SC3 resultou nos maiores valores de rendimento de extração. Elementos do lado negativo de PC1 significam baixa variabilidade para o teor de água na fase extrato e índice de retenção e alta variabilidade no rendimento da extração, que ocorre para todos os SC3, principalmente a 70 °C.

De modo oposto, SC6 apresentou maior variabilidade para teor de água na fase extrato e índice de retenção. Um comportamento esperado, uma vez que a presença de maior quantidade de água na matriz oleaginosa leva ao aumento do teor de água no extrato e da solução aderida na fase rafinado.

Os sistemas contendo SC3 apresentaram alta variabilidade de rendimento de extração de óleo de soja a 70 °C, assim como os sistemas contendo SC6 apresentaram maior variabilidade do nível de água no extrato e RI na mesma temperatura.

Figura 17 – Análise de componentes principais



Fonte: Própria autoria.

A ferramenta de PCA permite concluir que a massa expandida de soja com diferentes umidades se comporta de forma diferente quanto à extração alcoólica, independentemente da adição de ésteres etílicos como cossolvente. Em relação ao rendimento de extração de óleo de soja, maiores valores foram obtidos para SC3. No entanto, a adição de ésteres etílicos favoreceu a extração do óleo para o sistema SC6 para ambas as temperaturas.

6 CONCLUSÕES

As composições do óleo de soja, bem como do biodiesel etílico de óleo de soja apresentaram-se coerentes com as composições típicas encontradas na literatura, além disso, a composição dos ésteres etílicos se mostrou concordante com a matéria-prima de que foi originada.

Os experimentos de extração apresentaram boa reprodutibilidade com valores de desvios obtidos pelas equações de balanço global de massa variando de 0,01 a 2,89%.

A partir das análises das propriedades físicas de densidade e viscosidade, concomitante com a determinação da distância entre soluto-solvente, Ra, foi possível escolher o teor de 5% do cossolvente a ser adicionado ao solvente, etanol.

Através dos experimentos realizados foi possível verificar a influência diretamente proporcional do aumento da temperatura de processo no rendimento de extração de óleo de soja, bem como a relação inversamente proporcional entre o teor de água contido na massa expandida de soja e o rendimento de extração, ratificando as relações já expostas por outros autores.

Somente os sistemas SC6 e SC3 utilizando-se etanol puro como solvente na maior temperatura de processo, Et0/70, resultaram em diferenças estatisticamente significativas para o índice de retenção, sendo a soja úmida responsável pelo maior valor de RI, 0,65, e a soja seca pelo menor, 0,48 kg de solução aderida/kg de inertes.

O efeito da secagem da soja mostrou o maior impacto positivo e significativo na variação de rendimento de extração de óleo para os sistemas onde foi utilizado Et0 como solvente, principalmente na menor temperatura de processo, 60 °C. Variação de rendimento de extração de óleo igual a 64% foi observada após a redução do teor de umidade da soja, de 6 para 3% em massa.

Já para o aumento de temperatura, as maiores variações de rendimento de extração de óleo foram de 42% para a soja úmida e 18% para a soja seca, ambos utilizando-se Et0 como solvente.

Por fim, as variações de rendimento de extração de óleo de soja após a adição de EE ao Et0, de 33% para SC6/60 e 14% para SC6/70, indicam que a adição de EE como cossolvente do etanol se mostrou promissora nos sistemas com soja com

maior teor de água, SC6, e na menor temperatura de processo analisada, 60 °C. Portanto, é possível verificar o benefício do uso de solvente misto, EtEE, nas condições de processo que geram menor rendimento de extração do óleo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

I. Estudar outras frações de ésteres etílicos de óleo de soja como cossolvente do etanol;
II. Estudar se a adição de cossolventes é benéfica em detrimento à secagem da matriz oleaginosa;
III. Comparar o impacto do índice de retenção da extração de óleo de soja massa expandida com a soja laminada ou quebrada a partir do uso de solvente misto em diferentes frações e/ou temperaturas;
IV. Estudar se o uso do etanol hidratado no solvente misto com a soja seca apresenta comportamento semelhante ao uso do etanol absoluto no solvente misto com a soja úmida;
V. Avaliar o impacto de diferentes condições de solvente puro e misto na fração sólida, como índice de solubilidade de nitrogênio, bem como o óleo extraído em termos de composição.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, G. *et al*. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 70, n. 2, p. 207-208, 1993.

ABRAHAM, G.; HRON, R. J.; KOLTUN, S. P. Modeling the solvent extraction of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 65, n. 1, p. 129-135, 1988.

ALVARENGA, G. L. **Reaproveitamento da fibra prensada de palma para extração de óleo rico em carotenoides utilizando misturas de solventes**. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

ALVARENGA, G. L. *et al*. Extraction of carotenoid-rich palm pressed fiber oil using mixtures of hydrocarbons and short chain alcohols. **Food Research International**, Ottawa, v. 128, art. 108810, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Nota técnica nº 3/2021/SDL-CREG/SDL/ANP-RJ**. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Painel dinâmico matéria-prima**. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGIyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22. Acesso em: 12 fev. 2022a.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Biodiesel**: matéria-prima. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGIyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBlIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzkxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22. Acesso em: 25 mar. 2022b.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Mistura de biodiesel ao diesel**. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3#:~:text=A partir de hoje (1%2F3)%2Co diesel,vigor desde março de 2020.. Acesso em: 25 mar. 2022c.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Biocombustíveis**: biodiesel. Disponível em: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em: 12 fev. 2022d.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Etanol**. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/etanol. Acesso em: 25 mar. 2022e.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 dez. 2012. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-45-2014?origin=instituicao&q=resolucao 45/2014. Acesso em: 12 set. 2021.

AGROFY. **Pellet de soja**. Disponível em: <https://www.agrofy.com.ar/pellet-de-soja>. Acesso em 17 de junho de 2022.

AOAC International. **Official methods of analysis of AOAC International**. 18th ed. Gaithersburg, MD: AOAC International, 2007a.

AOAC. Official methods of analysis. v. 18, p. 1051, 2007b.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5th ed. Champaign: American Oil Chemists Society, 1998.

ARNOLD, L. K.; CHOUDHURY, R. B. R. Ethanol extraction of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 39, p. 379-380, 1962.

BAGALE, S. Nutrient management for soybean crops. **International Journal of Agronomy**, London, v. 2021, art. ID 3304634, 2021.

BASTOS, M. P. V. *et al*. Impact of total substitution of corn for soybean hulls in diets for lambs. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 44, n. 3, p. 83–91, 2015.

BATISTA, M. M.; GUIRARDELLO, R.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the solubility parameters of biodiesel from vegetable oils. **Energy and Fuels**, Washington, v. 27, n. 12, p. 7497–7509, 19 dez. 2013.

BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, London, v. 178, p. 190-197, 2016.

BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Diffusion of tocopherols, phospholipids and sugars during oil extraction from sunflower collets using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, London, v. 194, p. 1-8, 2017.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 7-9, 1948.

BESSA, L. C. B. A. *et al*. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. **Journal of Food Engineering**, London, v. 202, p. 99-113, 2017.

BITTNER, C. J. *et al*. Utilization of soybean hulls when fed in combination with mdgs in finishing diets utilization of soybean hulls when fed in combination with mdgs in finishing diets. **Nebraska Beef Cattle Report**, Nebraska, p. 86-87, 2013.

BRASIL. Ministério da Agrocultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa MAPA nº 49, de 22 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 140-141, 26 dez. 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Soja em números (safra 2020/21)**. Disponível em: https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos. Acesso em: 4 set. 2021.

BIANCHINI S/A. **Produtos**. Disponível em: <http://bianchinisa.com.br/produtos/>. Acesso em 17 de junho de 2022.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, [*s.l.*], v. 6, n. 9, p. 2812–2831, 2014.

BRODNJAK-VONČINA, D.; KODBA, Z. C.; NOVIČ, M. Multivariate data analysis in classification of vegetable oils characterized by the content of fatty acids. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 75, n. 1, p. 31–43, 2005.

CALVO-FLORES, F. G. *et al*. Green and bio-based solvents. **Topics in Current Chemistry**, Cham, v. 376, n. 3, art. 18, 2018.

CANCIAM, C. Aplicação da análise de regressão linear na estimativa da energia de ativação de fluxo viscoso do óleo lubrificante sae 10. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 6, n. 1, p. 50–60, 2014.

CAPELLINI, M. C. *et al*. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 104, p. 133–143, 2017.

CAPELLINI, M. C. *et al*. Alcoholic extraction of sesame seed cake oil: Influence of the process conditions on the physicochemical characteristics of the oil and defatted meal proteins. **Journal of Food Engineering**, London, v. 240, p. 145–152, 2019.

CODE OF FEDERAL REGULATION - CFR. **Title 21**: food and drugs parts 170 to 199. Washington, D.C.: CFR, 1996.

CHENG, M. H. *et al*. Environmental impact assessment of soybean oil production: Extruding-expelling process, hexane extraction and aqueous extraction. **Food and Bioproducts Processing**, Amsterdam, v. 108, p. 58–68, 2018.

CHENG, M. H.; ROSENTRATER, K. A. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 108, p. 775–785, 2017.

COMERLATTO, A. *et al*. Mass transfer in soybean oil extraction using ethanol/isopropyl alcohol mixtures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Kidlington, v. 165, p. 120630, 2021.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos

não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 481–487, 2007.

DAGOSTIN, J. L. A. *et al*. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**, Oxford, v. 141, p. 164–172, 2015.
DAGOSTIN, J. L. A. *et al*. Liquid-liquid equilibrium and kinetics of ethanolic extraction of soybean oil using ethyl acetate as cosolvent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Heidelberg, v. 35, n. 2, p. 415–427, 2018.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINÉ, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 74, p. 69-75, 2015.

DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. Definition of the chemical components. *In*: DIMIAN, A. C.; BILDEA, C. S. **Chemical process design**. Weinheim: Wiley, 2008. p. 450–481.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washingon, v. 30, n. 12, p. 2576–2582, 1991.

FDA. Q3C — Tables and List Guidance for Industry Q3C — Tables and List Guidance for Industry Q3C — Tables and List Guidance for Industry. **Microsoft Word** , v. 9765, p. 1–8, Feb. 2017.

FELBERG, I.; ANTONIASSE, R.; DELIZA, R. **Manual de produção de extrato de soja para agroindústria de pequeno porte**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2005. p. 1–20.

FERREIRA, M. C**. Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

FERREIRA, M. C. *et al*. Soybean oil extraction with ethanol from multiple-batch assays to reproduce a continuous, countercurrent, and multistage equipment. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, Amsterdam, v. 170, art. 108659, 2022.

FUKUDA, H.; KOND, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GIAP, S. G. E. The hidden property of arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature. **Journal of Physical Science**, [*s.l.*], v. 21, n. 1, p. 29–39, 2010.

GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade 1. **Food Science and**

Technology, Campinas, v. 24, n. 4, p. 652–656, 2004.

HAMMOND, E. G. *et al*. Soybean oil. *In*: SHAHIDI, F. (ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. v. 2, p. 577–641.

HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters - past and future. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 51, n. 1, p. 77–84, 2004.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameter: a user handbook**. 2nd edition. Appendix A: Table A . 3. Boca Raton/FL, p. 3–6, 2007.

HRON, R. J. *et al*. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 71, n. 4, p. 417-421, 1994.

JIMENEZ, O. A. Q. *et al*. Hansen solubility parameters and thermodynamic modeling for LLE description during glycerol-settling in ester production from coconut oil. **Fuel**, Oxford, v. 241, p. 725–732, 2019.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

JOOYANDEH, H. Soy products as healthy and functional foods. **Middle-East Journal of Scientific Research**, Faiçalabade, v. 7, n. 1, p. 71-80, 2011.

KEMPER, T. G. Oil extraction. *In*: SHAHIDI, F. (ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 57–97.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison q. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 36, n. 3, p. 364–373, 2010.

LANZA, M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas reacionais de etanólise e glicerólise**. 2008. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LI, Y. *et al*. Evaluation of alternative solvents for improvement of oil extraction from rapeseeds. **Comptes Rendus Chimie**, Issy les Moulineaux, v. 17, n. 3, p. 242-251, 2014.

LOPES, M. L. *et al*. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 47, p. 64-76, 2016.

MAZUTTI, M. A. *et al*. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 58, p. 83–94, 2013.

MEDIC, J.; ATKINSON, C.; HURBURGH, C. R. Current knowledge in soybean composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 91, n. 3, p. 363–384, 2014.

MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 85, n. 4, p. 391–396, 2008.

NAVARRO, S. L. B. *et al*. Corn germ-bran oils extracted with alcoholic solvents: Extraction yield, oil composition and evaluation of protein solubility of defatted meal. **Food and Bioproducts Processing**, Amsterdam, v. 100, p. 185–194, 2016.

ÖZDEMIR, C.; GÜNER, A. Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 7, p. 3068–3093, 2007.

PEÑA-GIL, A. D. LA; TORO-VAZQUEZ, J. F.; ROGERS, M. A. Simplifying hansen solubility parameters for complex edible fats and oils. **Food Biophysics**, New York, v. 11, n. 3, p. 283–291, 2016.

POTRICH, E. **Modelagem, simulação e análise técnico-econômica-ambiental do processo de extração de óleo de soja por hexano e etanol e da produção de biodiesel**. 2019. 137 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

POTRICH, E. *et al*. Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 244, p. 118660, 2020.

RITTNER, H. Technical news feature. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 7, p. 1245-1249, 1984a.

RITTNER, H. Conditioning of oil-bearing materials for solvent extraction by extrusion. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 61, n. 7, p. 1200-1203, 1984b.

RITTNER, H. Extraction of vegetable oils with ethyl alcohol. **Oleagineux**, [*s.l.*], v. 47, n. 1, p. 39-42, 1992.

RODRIGUES, C. E. C. *et al*. Ethanolic extraction of soybean oil. **Chemical Engineering Transactions**, Milano, v. 24, p. 811-816, 2011.

RODRIGUES, C. E. C.; ARACAVA, K. K.; ABREU, F. N. Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 2407–2414, 2010.

RODRIGUES, C. E. C.; OLIVEIRA, R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 45, n. 4, p. 813–820, 2010.

SÁNCHEZ-CAMARGO, A. DEL P. *et al*. Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.

118, p. 227–237, 2019.

SAWADA, M. M. *et al*. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, Ottawa, v. 62, p. 662–670, 2014.

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. **Grasas y Aceites**, Madrid, v. 62, n. 2, p. 198–205, 2011.

SCHARLACK, N. K.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 97, n. 13, p. 4612-4620, 2017.

SEGALEN DA SILVA, D. I. *et al*. Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems. **Fuel**, Oxoford, v. 108, p. 269–276, jun. 2013.

SETH, S. *et al*. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and meal extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food and Bioprocess Technology**, New York, v. 3, n. 1, p. 121-127, 2010.

SHAHIDI, F. **Bailey'S industrial oil and fat oil and fat**. [*s.l: s.n.*]. v. 1

SILVA, C.; CARDOZO-FILHO, L.; RODRIGUES, G. D. M. Pressurized liquid extraction of oil from soybean seeds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 95, p. 2383–2389, 2017.

SILVA, H. R. G.; QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M. Separation and identification of functional groups of molecules responsible for fluorescence of biodiesel using ftir spectroscopy and principal component analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 12, p. 2348-2356, 2017.

SOVTIĆ, N. *et al*. A review of environmentally friendly rubber production using different vegetable oils. **Polymer Engineering and Science**, Hoboken, v. 60, n. 6, p. 1097-1117, 2020.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. Prediction of hansen solubility parameters with a new group-contribution method. **International Journal of Thermophysics**, [*s.l.*], v. 29, n. 2, p. 568–585, 2008.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. A new expanded solubility parameter approach. **International Journal of Pharmaceutics**, [*s.l.*], v. 426, n. 1–2, p. 29–43, 2012.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 114, n. 12, p. 1427–1438, 2012.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, Amsterdam, v. 98, p. 1–10, 2016.

TREYBAL, R. E. Liquid extraction. *In*: TREYBAL, R. E. **Theory and practice**. New Yorl: McGraw-Hill Boook Company, 1951. p. 86–96.

UNICA. **Histórico de produção e moagem**. Disponível em: https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=2492&produto=cana&safraIni=2019%2F2020&safraFim=2020%2F2021&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2C. Acesso em: 3 set. 2021a.

UNICA. **Etanol**: energia sustentável. Disponível em: https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/etanol/. Acesso em: 3 set. 2021b.

USDA. Oilseeds: world markets and trade. **Foreign Agricultural Service/USDA**, n. June, p. 1–35, 2021.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. *In*: BAILEY, A. E. **Bailey´s industrial oil and fat products**. 6th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 122–127.

ZHOU, Q. *et al*. Volatile organic compounds profiles to determine authenticity of sweet orange juice using head space gas chromatography coupled with. **Foods**, [*s.l.*], p. 1–14, 2020.

APÊNDICES

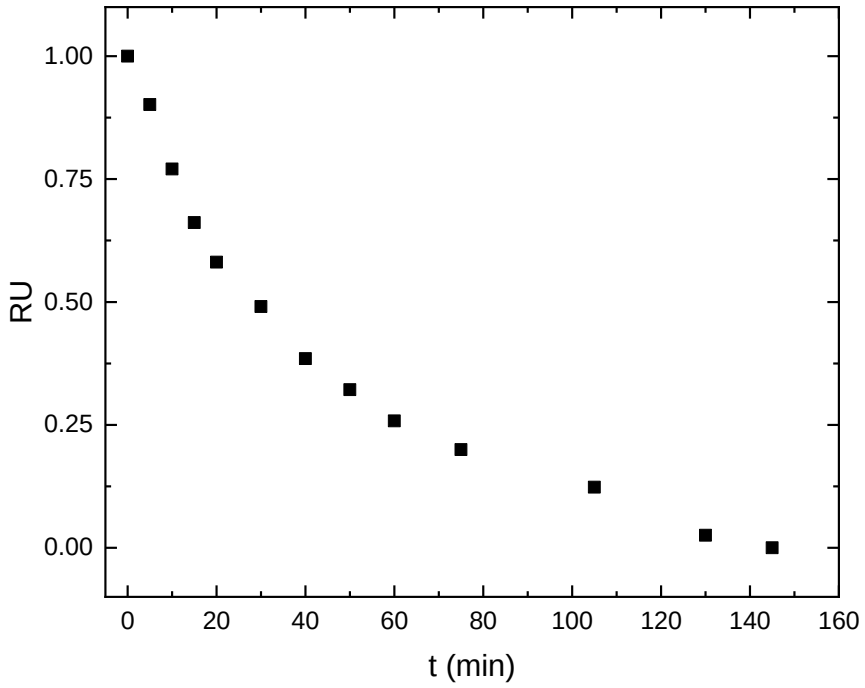
APÊNDICE A - Curva de secagem da massa expandida de soja

A razão de umidade (RU) foi determinada utilizando-se a Equação A1, enquanto a curva de secagem foi expressa como RU em função do tempo de secagem (t), conforme apresentado pela Figura A1.

$$RU = \frac{U - Uf}{Ui - Uf} \quad \text{(A1)}$$

Onde: RU é a razão de umidade, U é a umidade em qualquer ponto da secagem, Ui é a umidade inicial, e Uf é a umidade final da soja.

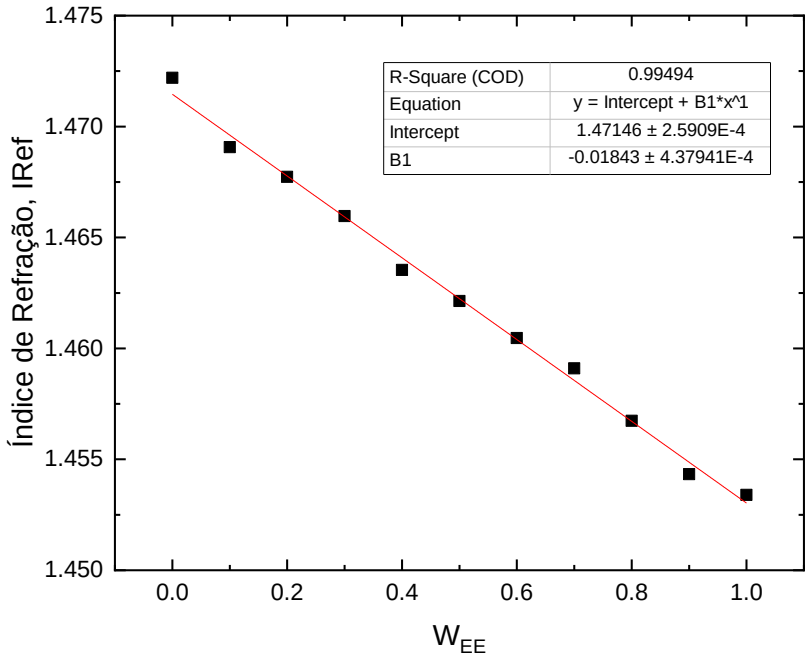
Figura A1 – Curva de cinética de secagem da soja



Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE B - Curva de calibração para determinação de teor de óleo em misturas com biodiesel etílico por refratometria

Figura B1 – Curva de calibração da mistura binária óleo de soja + biodiesel etílico de óleo de soja, a 25 ºC



Fonte: Própria autoria.

APÊNDICE C – Parâmetros de solubilidade de Hansen para ácidos graxos e solventes puros e mistos

Tabela C1 – PSHs para os ésteres puros, ésteres etílicos de óleo de soja e solventes mistos e raio de Hansen considerando óleo de soja como soluto (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008)

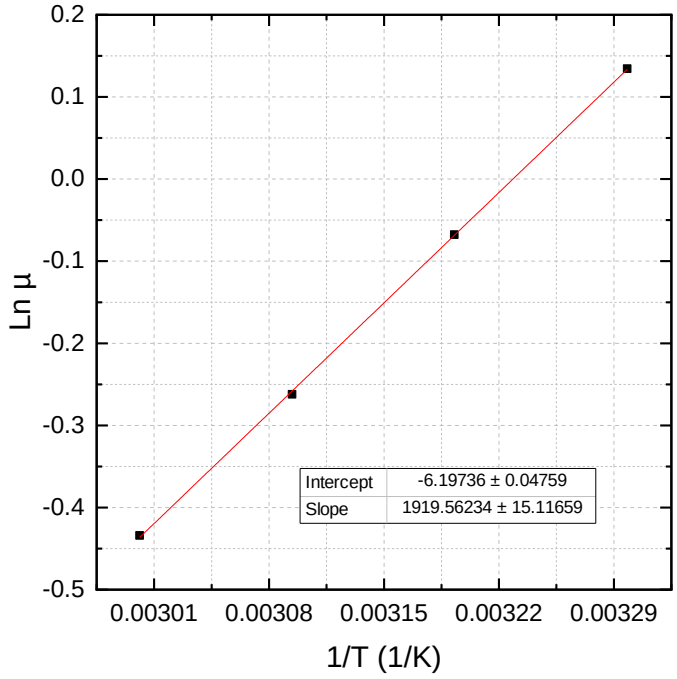
Ácido graxo (massa %)[1]		**δ_D** ($MPa^{1/2}$)	**δ_P** ($MPa^{1/2}$)	**δ_H** ($MPa^{1/2}$)	**δ_T** ($MPa^{1/2}$)	**Ra**
Mirístico (C14:0)		15,23	3,57	0,83	15,67	3,45
Palmítico (C16:0)		15,18	0,80	0,60	15,21	3,57
Palmitoleico (C16:1)		15,24	3,27	1,31	15,64	3,09
Esteárico (C18:0)		15,13	0,52	0,37	15,14	3,89
Oleico (C18:1)		15,19	0,58	1,08	15,24	3,40
Linoleico (C18:2)		15,24	0,86	1,32	15,33	3,09
Linolênico (C18:3)		15,30	3,28	2,51	15,85	2,68
Araquídico (C20:0)		15,07	0,24	0,14	15,08	4,22
Eicosenoico (C20:1)		15,13	0,29	0,85	15,16	3,72
Eicosadienoico (C20:2)		15,19	0,35	1,56	15,27	3,31
Behênico (C22:0)		15,02	-0,04	-0,10	15,02	4,55
Lignocérico (C24:0)		14,97	-0,32	-0,33	14,97	4,90
Puros	EE[2]	15,21	0,74	1,10	15,27	3,29
	Et0	15,80	8,80	19,40	26,52	18,10
Mistos	5% de EE no solvente	15,77	8,40	18,49	25,71	17,11
	10% de EE no solvente	15,74	7,99	17,57	24,91	16,12
	15% de EE no solvente	15,71	7,59	16,66	24,12	15,13

[1]Cromatografia gasosa. [2] PSHs calculados conforme Equações 5, 6 e 7. δ_D: parâmetro de solubilidade de dispersão; δ_P: parâmetro de solubilidade polar; δ_H: parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio; δ_T: parâmetro de solubilidade total; Ra: distância soluto-solvente.

Fonte: Própria autoria.

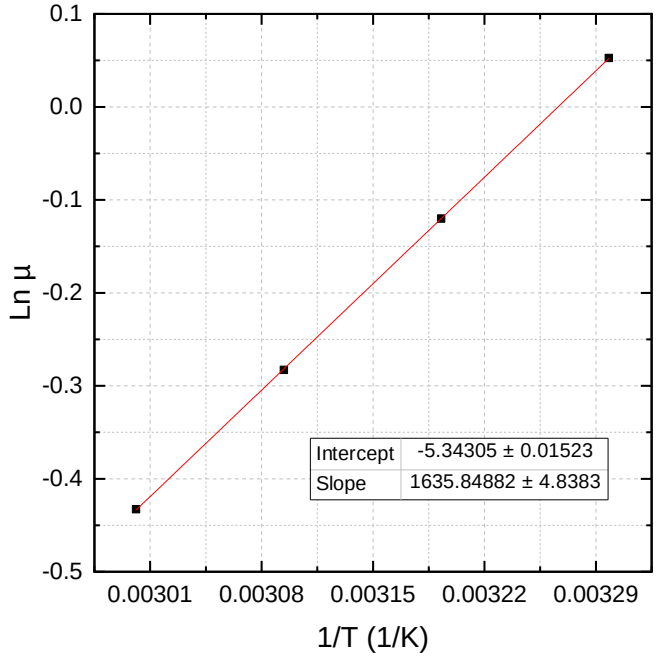
APÊNDICE D – Gráficos de logaritmos naturais de viscosidade em função do inverso da temperatura para cada solvente

Figura D1 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o Et0



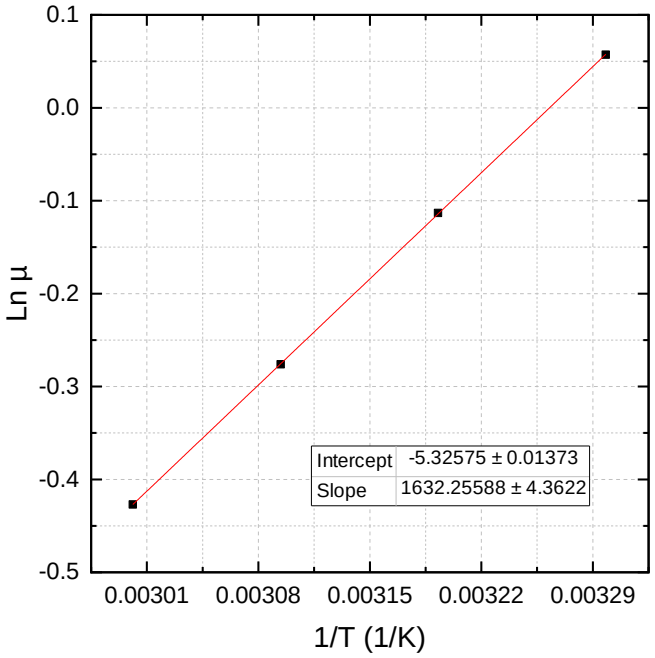
Fonte: Própria autoria.

Figura D2 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 1% de EE



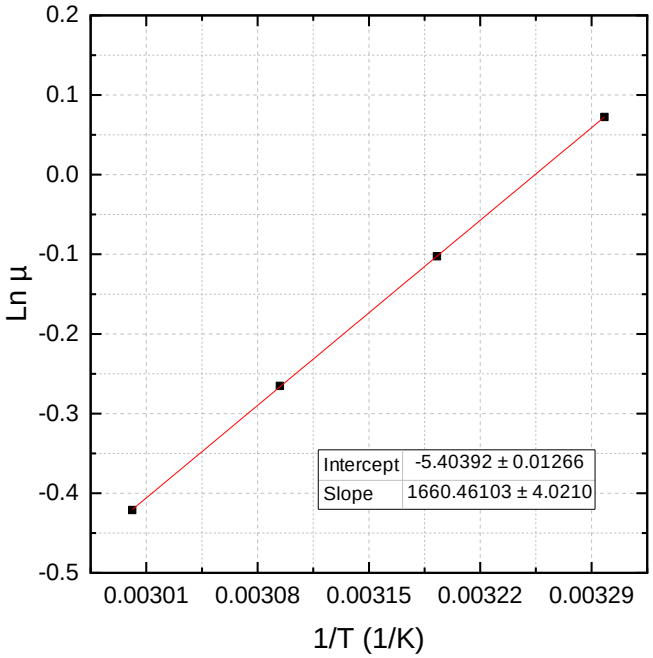
Fonte: Própria autoria.

Figura D3 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 2% de EE



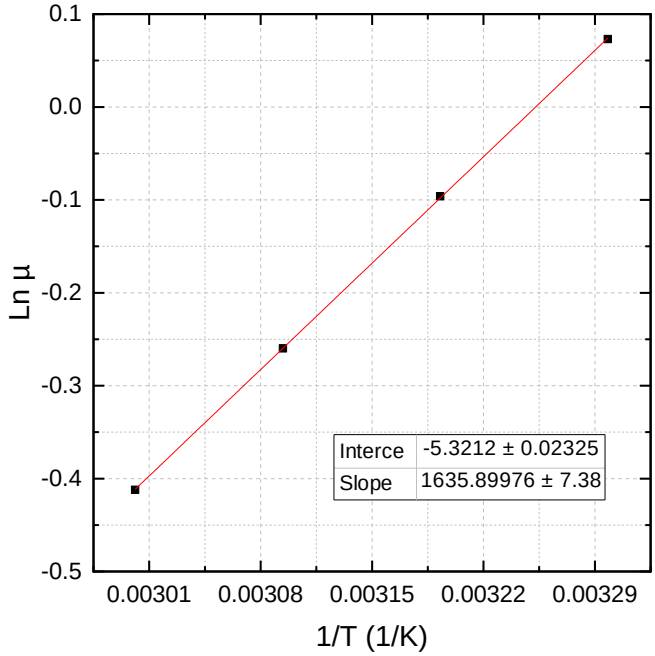
Fonte: Própria autoria.

Figura D4 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 3% de EE



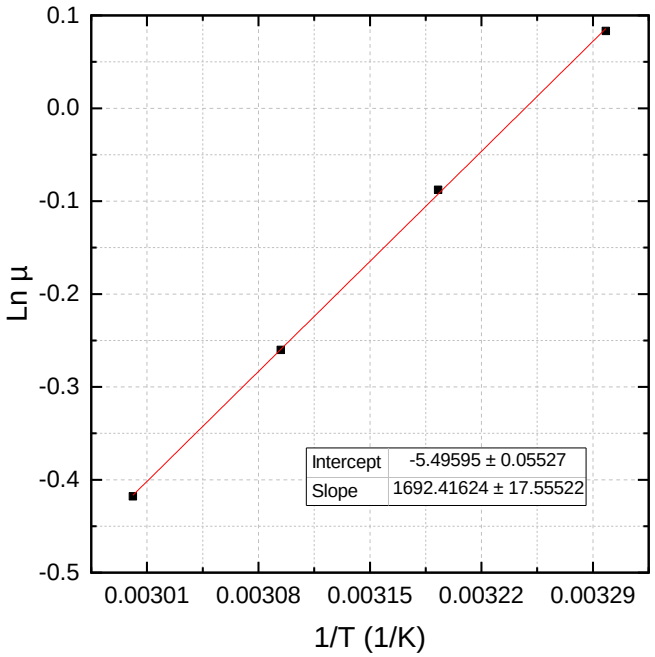
Fonte: Própria autoria.

Figura D5 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 4% de EE



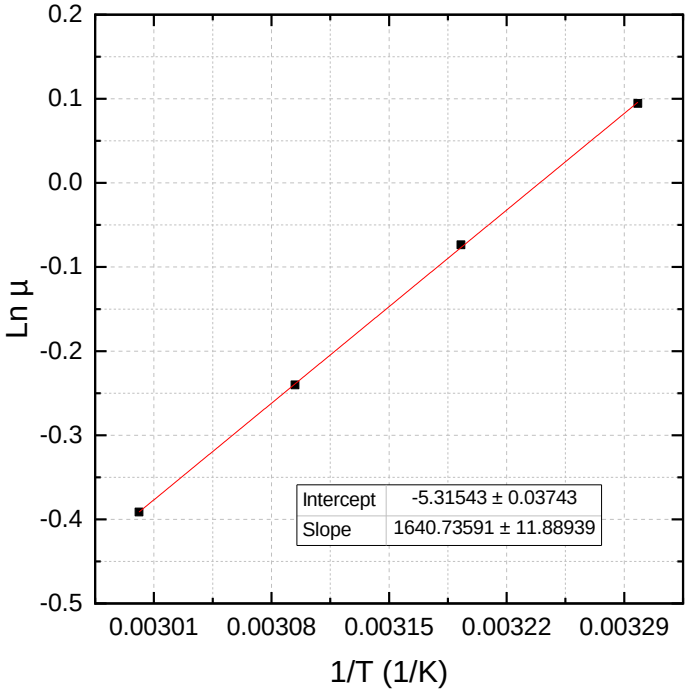
Fonte: Própria autoria.

Figura D6 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 5% de EE



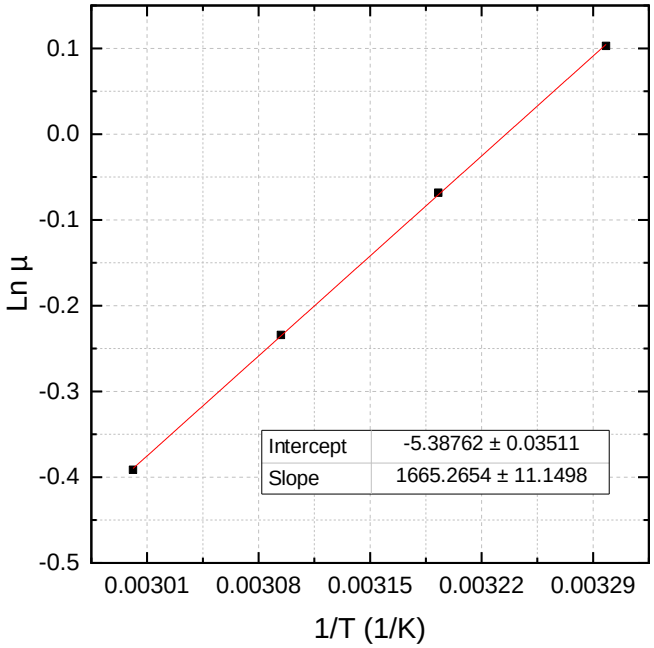
Fonte: Própria autoria.

Figura D7 - Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 6% de EE



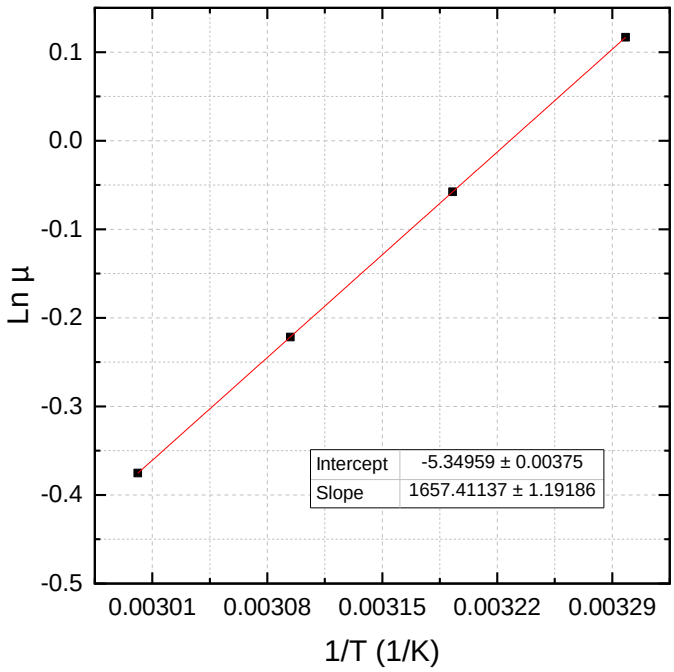
Fonte: Própria autoria.

Figura D8 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 7% de EE



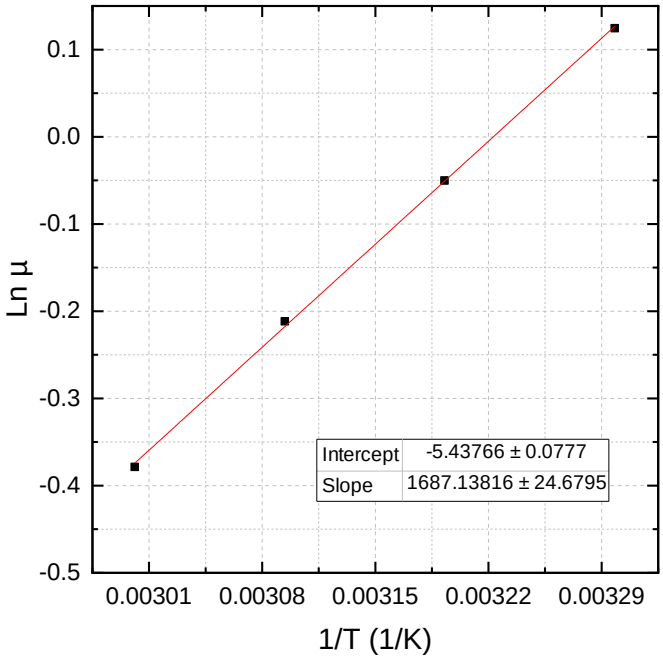
Fonte: Própria autoria.

Figura D9 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln Visc) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 8% de EE



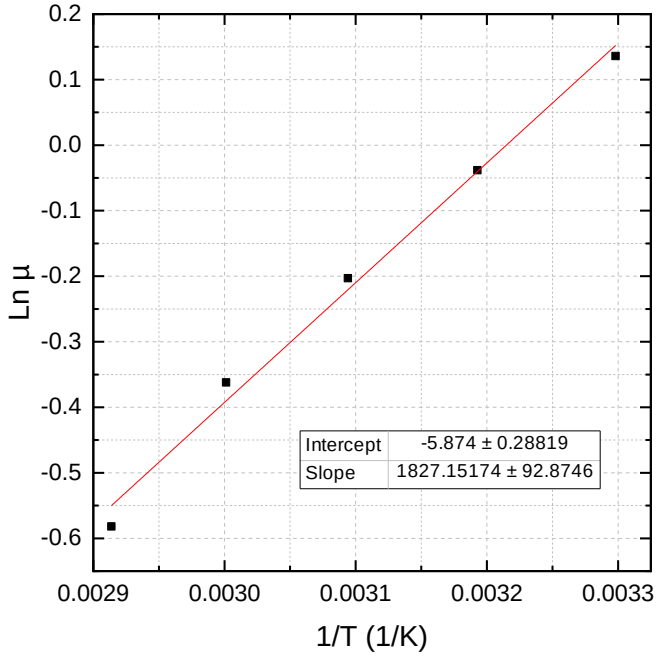
Fonte: Própria autoria.

Figura D10 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln Visc) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 9% de EE



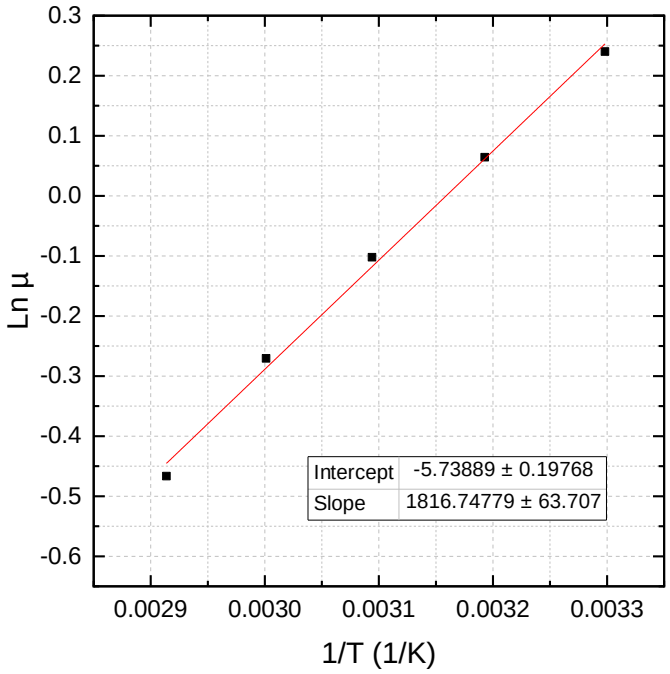
Fonte: Própria autoria.

Figura D11 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 10% de EE



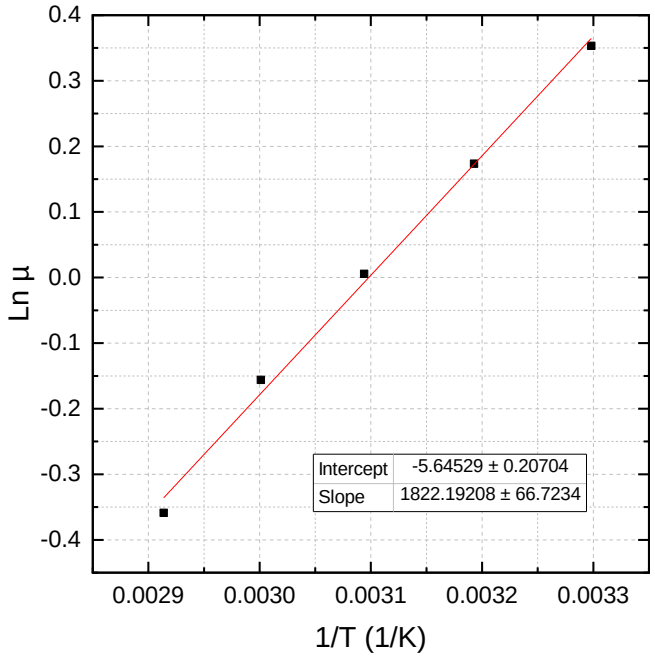
Fonte: Própria autoria.

Figura D12 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 20% de EE



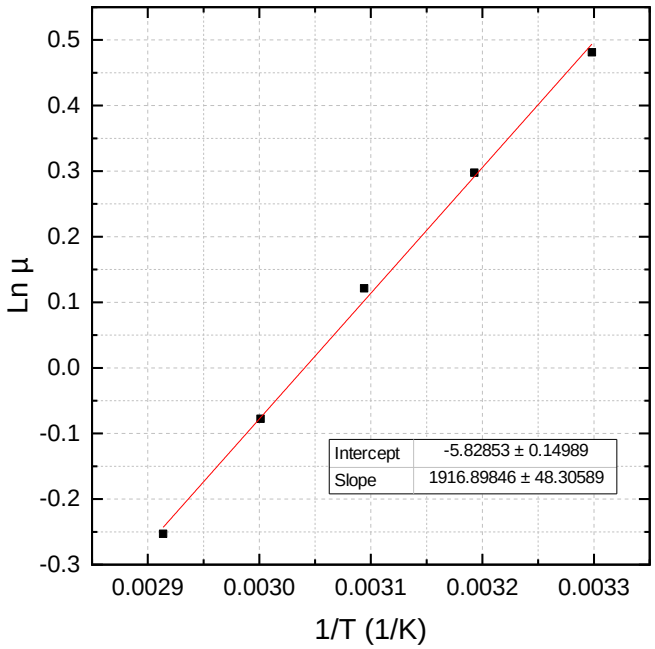
Fonte: Própria autoria.

Figura D13 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 30% de EE



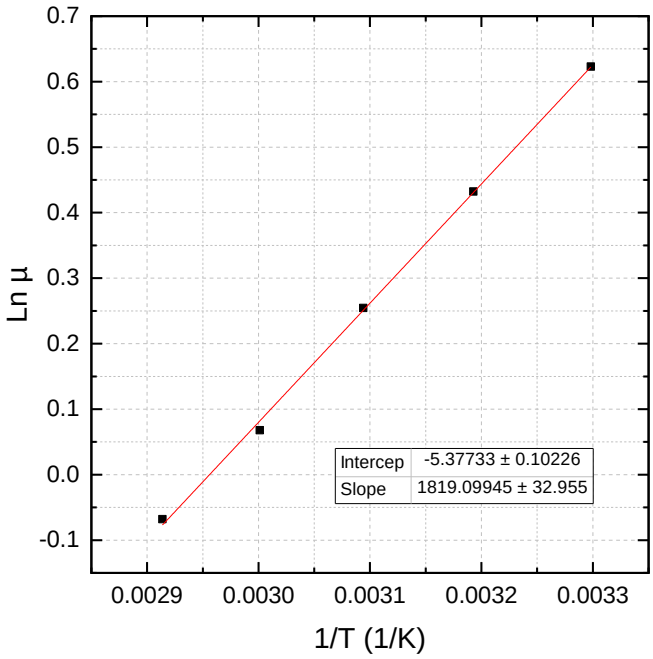
Fonte: Própria autoria.

Figura D14 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 40% de EE



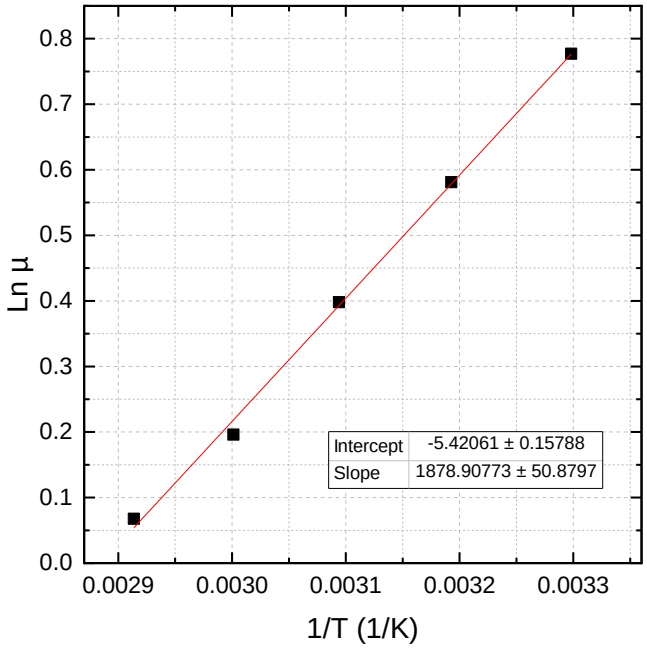
Fonte: Própria autoria.

Figura D15 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 50% de EE



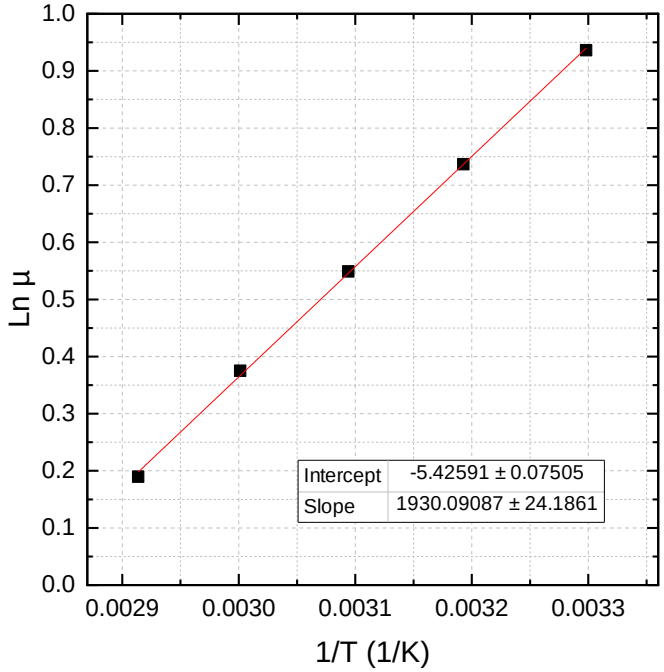
Fonte: Própria autoria.

Figura D16 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 60% de EE



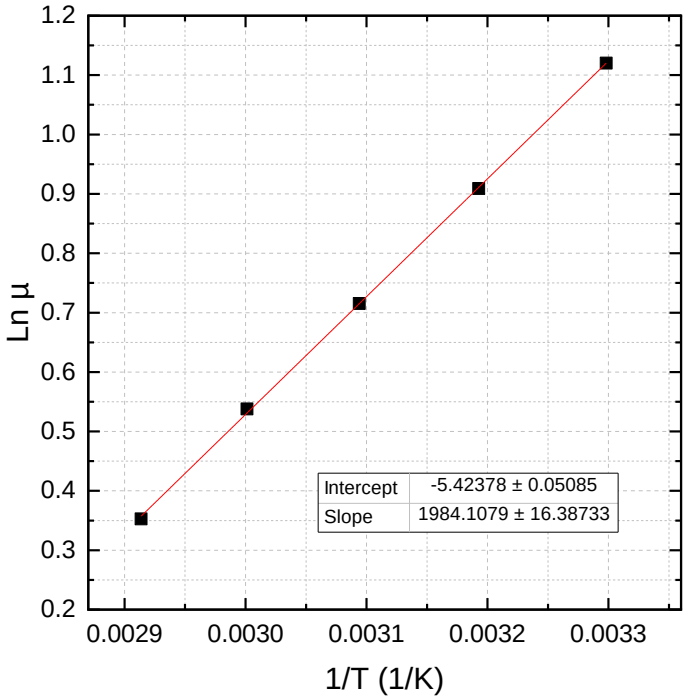
Fonte: Própria autoria.

Figura D17 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 70% de EE



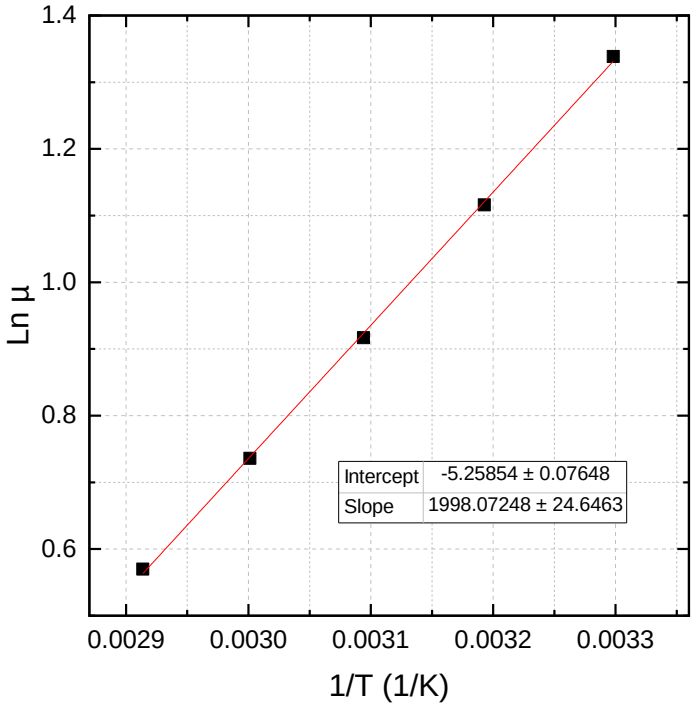
Fonte: Própria autoria.

Figura D18 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 80% de EE



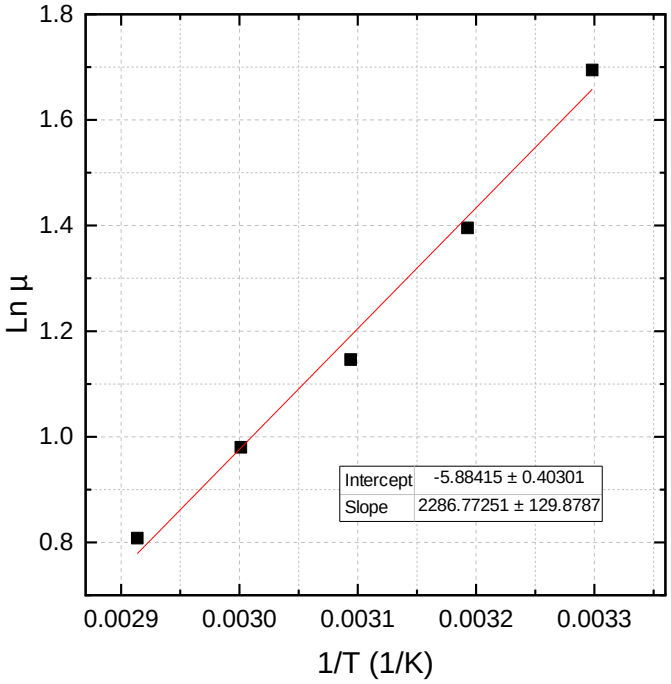
Fonte: Própria autoria.

Figura D19 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o solvente misto com 90% de EE



Fonte: Própria autoria.

Figura D20 – Logaritmo natural da viscosidade (Ln μ) em função do inverso da temperatura (1/T) para o EE puro



Fonte: Própria autoria.

Tabela D1 – Valores dos coeficientes angular e linear da Equação 12 e coeficientes de determinação da regressão linear

Tipo de solvente	Coeficientes ± média		
	Angular ($\frac{Ea}{R}$)	Linear ($\ln \mu_\infty$)	Determinação (R^2)
Et0	1919,56234 ± 15,11659	-6,19736 ± 0,04759	0,99988
EE1%	1635,84882 ± 4,83835	-5,34305 ± 0,01523	0,99998
EE2%	1632,25588 ± 4,36226	-5,32575 ± 0,01373	0,99999
EE3%	1660,46103 ± 4,02107	-5,40392 ± 0,01266	0,99999
EE4%	1635,89976 ± 7,38509	-5,32120 ± 0,02325	0,99996
EE5%	1692,41624 ± 17,55522	-5,49595 ± 0,05527	0,99978
EE6%	1640,73591 ± 11,88939	-5,31543 ± 0,03743	0,99989
EE7%	1665,26540 ± 11,14980	-5,38762 ± 0,03511	0,99991
EE8%	1657,41137 ± 1,19186	-5,34959 ± 0,00375	1,00000
EE9%	1687,13816 ± 24,67959	-5,43766 ± 0,07770	0,99957
EE10%	1827,15174 ± 92,87464	-5,87400 ± 0,28819	0,99231
EE20%	1816,74779 ± 63,7074	-5,73889 ± 0,19768	0,99632
EE30%	1822,19208 ± 66,72346	-5,64529 ± 0,20704	0,99599
EE40%	1916,89846 ± 48,30589	-5,82853 ± 0,14989	0,99810
EE50%	1819,09945 ± 32,95572	-5,37733 ± 0,10226	0,99902
EE60%	1878,90773 ± 50,87976	-5,42061 ± 0,15788	0,99780
EE70%	1930,09087 ± 24,18616	-5,42591 ± 0,07505	0,99953
EE80%	1984,1079 ± 16,38733	-5,42378 ± 0,05085	0,99980
EE90%	1998,07248 ± 24,64637	-5,25854 ± 0,07648	0,99954
EE100%	2286,77251 ± 129,87876	-5,88415 ± 0,40301	0,99042

Fonte: Própria autoria.

ANEXOS

ANEXO A – Regulamentação para uso de ésteres etílicos de ácidos graxos residuais na substituição da manteiga de cacau

§ 184.1259 Cocoa butter substitute.

(a) The common or usual name for the triglyceride 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-stearin is "cocoa butter substitute primarily from palm oil." The common or usual name for the triglyceride 1-3-distearoyl-2-olein is "cocoa butter substitute primarily from high-oleic safflower or sunflower oil."

(1) The ingredient 1-palmitoyl-2-oleoyl-3-stearin is manufactured by:

(i) Directed esterification of fully saturated 1,3-diglycerides (derived from palm oil) with the anhydride of food-grade oleic acid in the presence of the catalyst trifluoromethane sulfonic acid (§ 173.395 of this chapter), or

(ii) By interesterification of partially saturated 1,2,3-triglycerides (derived from palm oil) with ethyl stearate in the presence of a suitable lipase enzyme preparation that is either generally recognized as safe (GRAS) or has food additive approval for such use.

(2) The ingredient 1-3-distearoyl-2-olein is manufactured by interesterification of partially unsaturated 1,2,3-triglycerides (derived from high-oleic safflower or sunflower oil) with ethyl stearate or stearic acid in the presence of a suitable lipase enzyme preparation that is either GRAS or has food additive approval for such use.

(b) The ingredient meets the following specifications:

(1) Over 90 percent triglycerides, not more than 7 percent diglycerides, not more than 1 percent monoglycerides, and not more than 1 percent free fatty acids.

(2) Total glycerides—98 percent minimum.

(3) Heavy metals (as lead), not more than 10 milligrams per kilogram, as determined by the Heavy Metals Test of the "Food Chemicals Codex," 4th ed. (1996), pp. 760–761, which is incorporated by reference in accordance with 5 U.S.C. 552(a) and 1 CFR part 51. Copies are available from the National Academy Press, Box 285, 2101 Constitution Ave. NW., Washington, DC 20055 (Internet address *http://www.nap.edu*), or may be examined at the Food and Drug Administration's Main Library, 10903 New Hampshire Ave., Bldg. 2, Third Floor, Silver Spring, MD 20993, 301–796–2039, or at the National Archives and Records Administration (NARA). For information on the availability of this material at NARA, call 202–741–6030, or go to: *http://www.archives.gov/federal_register/code_of_federal_regulations/ibr_locations.html.*

(4) Color—clear, bright, and free from suspended matter.

(5) Odor and taste—free from foreign and rancid odor and taste.

(6) Residual catalyst ("Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists," 13th Ed. (1980), sections 25.049–25.055, which is incorporated by reference), residual fluorine; limit of detection 0.2 part per million F; multiply fluoride result by 2.63 to convert to residual catalyst. Copies of the material incorporated by reference may be obtained from the AOAC INTERNATIONAL, 481 North Frederick Ave., suite 500, Gaithersburg, MD 20877, or may be examined at the National Archives and Records Administration (NARA). For information on the availability of this material at NARA, call 202–741–6030, or go to: *http://www.archives.gov/federal_register/code_of_federal_regulations/ibr_locations.html.* The ingredient shall be washed three times in batches with 0.5 percent sodium bicarbonate to remove catalyst residuals in accordance with good manufacturing practice.

(7) Residual methanol—5 parts per million maximum.

(8) Residual fatty acid ethyl esters—not more than 20 parts per million as determined by a "Modification of Japan Institute of Oils and Fats: Analysis Method of Residual Ethyl Esters of Fatty Acids" issued by the Fuji Oil Co., which is incorporated by reference. Copies are available from the Office of Food Additive Safety (HFS–200), Center for Food Safety and Applied Nutrition, Food and Drug Administration, 5100 Paint Branch Pkwy., College Park, MD 20740, 240–402–1200, or available for inspection at the National Archives and Records Administration (NARA). For information on the availability of this material at NARA, call 202–741–6030, or go to: *http://www.archives.gov/federal_register/code_of_federal_regulations/ibr_locations.html.*