

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO LUIZ ANDREOTTI DAGOSTIN

ESTUDO DA EXTRAÇÃO ETANÓLICA DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO
ÉSTERES COMO CO-SOLVENTES

CURITIBA
2015

JOÃO LUIZ ANDREOTTI DAGOSTIN

ESTUDO DA EXTRAÇÃO ETANÓLICA DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO
ÉSTERES COMO CO-SOLVENTES

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Doutor em
Engenharia de Alimentos no Curso de
Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos, Setor de Tecnologia, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos L. Corazza

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos R.
Mafra

CURITIBA

2015

D127e

Dagostin, João Luiz Andreotti

Estudo da extração etanólica de óleo de soja utilizando ésteres como co-solventes/ João Luiz Andreotti Dagostin. – Curitiba, 2015.
139 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2015.

Orientador: Marcos L. Corazza – Co-orientador: Marcos R. Mafra.
Bibliografia: p. 114-129.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Extração por solventes. 3. Óleo de soja - Processamento. 4. Etanol. 5. Biodiesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos L.. III. Mafra, Marcos R.. IV. Título.

CDD: 664.368

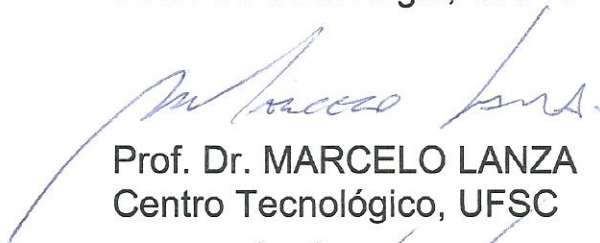
JOÃO LUIZ ANDREOTTI DAGOSTIN

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO ETANÓLICA DE ÓLEO DE SOJA
UTILIZANDO ÉSTERES COMO CO-SOLVENTES**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Coorientador: Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. MARCELO LANZA
Centro Tecnológico, UFSC



Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Setor de Tecnologia, UFPR



Prof. Dr. ÉVERTON FERNANDO ZANOELO
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 24 de fevereiro de 2015.

Dedico esse trabalho a meus pais, Luiz e Maria Aparecida, por me proporcionarem o carinho e a educação que levarei para sempre comigo, e a minha esposa Danielle por me conceder tanto seu amor quanto sua parceria nos projetos profissionais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza, pelo incentivo, orientação e amizade. Agradeço por acreditar em mim e na elaboração deste trabalho, sempre otimista mesmo frente às mais diversas dificuldades.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marcos R. Mafra, pelas dicas e conselhos tanto a respeito do trabalho quanto às projeções do mundo da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduíche.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEAL) por possibilitar que eu realizasse esta pesquisa e o doutorado.

Aos professores convidados a compor a banca de defesa, Dr. Alexandre Ferreira Santos, Dr. Éverton Fernando Zanoelo, Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll e Dr. Marcelo Lanza, por todas as críticas e sugestões para este trabalho.

Aos demais professores do PPGEAL, em especial à Profa. Dra. Maria Lucia Masson pela amizade e por estar sempre disposta a ajudar.

Ao secretário Paulo Krainski pela assistência com as questões burocráticas.

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos por gentilmente conceder minha participação em seu projeto de pesquisa, devido ao qual pude conhecer e trabalhar com pesquisadores da área de biocombustíveis na Universidad Nacional del Litoral (UNL).

Aos professores e pesquisadores da UNL, em especial ao Prof. Dr. Carlos Alberto Querini, ao Prof. Dr. Hernán Pablo Decolatti, à Profa. Dra. Maria Laura Pisarello Milesi, e Dr. Gustavo Mendow pelo acolhimento, direcionamento e apoio.

A todos os amigos do PPGEAL, que sempre estiveram dispostos a apoiar e ajudar, seja nas horas de trabalho, seja com as risadas do dia-a-dia, e até mesmo com o papo furado sobre a vida acadêmica e seus meandros.

Aos meus irmãos e cunhados e família pela força, pelo carinho e amizade em todos os momentos. Agradeço pelo fortalecimento moral dispendido por vocês.

À IMCOPA Importação Exportação e Indústria de Óleos pelo fornecimento de matéria-prima para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

A soja é hoje uma das principais fontes de óleo vegetal no mundo. A principal forma de extração do óleo de soja é a extração por solvente utilizando hexano comercial. O hexano é uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo altamente inflamável e de moderada toxicidade. Dentre os vários solventes estudados para substituir o hexano, o etanol merece destaque por ser oriundo de fontes renováveis, atóxico e de baixo custo no país. No entanto, o etanol apresenta menor solubilidade a óleos quando comparado ao hexano, que é completamente miscível. O uso de um co-solvente que melhore a solubilidade entre componentes parcialmente miscíveis é uma alternativa que pode permitir melhor capacidade de extração. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi aplicar ésteres etílicos como co-solventes, em baixas proporções, para promoção da extração de óleo de soja. As etapas para a realização deste estudo compreenderam a produção de biodiesel, a realização de estudos de equilíbrio de fases dos sistemas (óleo de soja + (etanol + água)), (óleo de soja + biodiesel + (etanol + água)) e (óleo de soja + acetato de etila + etanol anidro), e a obtenção de cinéticas de extração de óleo de soja com misturas etanol + ésteres. O biodiesel utilizado nos experimentos foi obtido por transesterificação homogênea alcalina, com rendimento em massa de 97,63%. Considerando os sistemas com ésteres, verificou-se que a solubilidade aumentou com maiores frações destes componentes e maiores temperaturas. Para os sistemas (óleo de soja + (etanol + água)) foi observada maior solubilidade a maiores temperaturas e menores teores de água. Os sistemas que utilizaram biodiesel foram correlacionados pelo modelo NRTL com bons ajustes aos dados experimentais. As cinéticas de extração de óleo de soja bruto a partir de soja laminada foram realizadas com etanol anidro e sua mistura com frações de biodiesel ou acetato de etila. Foi observado que quanto menor a temperatura, maior o efeito do emprego dos ésteres sobre a capacidade de extração de óleo bruto total, no equilíbrio. No entanto, quanto maior a temperatura utilizada, maior a taxa e quantidade total de soluto obtido. A 55°C não foi observado diferença entre a extração utilizando somente etanol e misturas (etanol + biodiesel) ou (etanol + acetato de etila). De acordo com os resultados obtidos, a aplicação de misturas etanol + ésteres na extração de óleo de soja parece promissora no sentido da diminuição dos gastos energéticos, uma vez que possibilita melhorar a extração total de óleo bruto a temperaturas mais amenas, abaixo de 55 °C. Os modelos cinéticos de 2ª ordem e de transferência de massa para placa plana infinita se ajustaram bem os dados

experimentais. Os sistemas de extração por etanol anidro e co-solventes apresentaram ΔH° e ΔS° positivos, enquanto ΔG° foi negativo, indicando que estes processos são endotérmicos, irreversíveis e espontâneos.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-líquido. Extração. Óleo de soja. Etanol. Biodiesel.

ABSTRACT

Nowadays, soybean is one of the major sources of vegetable oil in the world. The main form of soybean oil extraction is the solvent extraction using commercial hexane. Hexane is a highly flammable mixture of hydrocarbons derived from petroleum that presents moderate toxicity. Among the various solvents studied to replace hexane, ethanol is noteworthy for being derived from renewable sources, being non-toxic and of low cost in the country. However, ethanol presents lower solubility to oils, as compared to hexane, which is completely miscible. The use of a co-solvent to improve the solubility of partially miscible components is an alternative which can allow better extraction capacity. In this context, the aim of this study was to apply ethyl esters as co-solvents in low proportions, for the promotion of soybean oil extraction. The steps for accomplishing this study comprised the production of biodiesel, performing phase equilibrium studies for the systems (soybean oil + (ethanol + water)), (soybean oil + biodiesel + (ethanol + water)) and (soybean oil + ethyl acetate + anhydrous ethanol) and obtaining crude soybean oil extraction kinetics using mixtures of ethanol and esters. The biodiesel used in the experiments was obtained by homogeneous alkaline transesterification, yielding 97.63% (mass basis). Considering the systems with esters, it was found that the solubility increased with larger fractions of these components and higher temperatures. For the systems (soybean oil + (ethanol + water)) a greater solubility at higher temperatures and lower moisture contents was observed. The biodiesel systems studied were correlated with the NRTL model, which resulted in good fits to the experimental data. The kinetics of crude soybean oil extractions from soybean flakes were performed with anhydrous ethanol and its mixture with biodiesel or ethyl acetate fractions. It was observed that with lower temperatures, greater effects of using esters were obtained in the crude soybean oil extraction capacity, at equilibrium. However, the higher the temperature used, the higher the rate and the total amount of solutes extracted. At 55 °C no difference was observed between the extraction using ethanol and mixtures (ethanol and biodiesel) or (ethanol + ethyl acetate). According to the results obtained, the application of mixtures of ethanol and esters in the extraction of crude soybean oil appears promising in the sense of reducing energy costs, since it allows improving the overall oil extraction at milder temperatures, below 55 °C. The 2nd order and mass transfer for infinite slab kinetic models presented a good adjustment to the experimental data. The extraction systems using anhydrous ethanol and co-solvents

showed positive ΔH° and ΔS° while ΔG° was negative, indicating that these processes are endothermic, irreversible and spontaneous.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium. Extraction. Soybean oil. Ethanol. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA O PREPARO DO GRÃO DE SOJA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO.	29
FIGURA 2. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR HEXANO COMERCIAL	33
FIGURA 3. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA O REFINO DE ÓLEO DE SOJA BRUTO	37
FIGURA 4. EQUAÇÃO EXEMPLIFICANDO AS REAÇÕES NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS. RADICAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS ESTERIFICADOS (R) E REFERENTES AO ÁLCOOL UTILIZADO NA REAÇÃO (R ₁)	49
FIGURA 5. EQUAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICEROL A UM DIACILGLICEROL E UM ÉSTER METÍLICO	50
FIGURA 6. REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DE UM ÉSTER COM NAOH.....	51
FIGURA 7. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA	55
FIGURA 8. DESENHO ESQUEMÁTICO DA CÉLULA LÍQUIDO-LÍQUIDO EXPERIMENTAL	62
FIGURA 9. CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM TRÊS COMPONENTES SOB AGITAÇÃO	64
FIGURA 10. CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM TRÊS COMPONENTES APRESENTANDO DUAS FASES DISTINTAS APÓS AGITAÇÃO E REPOUSO.....	65
FIGURA 11. SOJA LAMINADA	70
FIGURA 12. DIAGRAMA T-X DO SISTEMA {(ETANOL +ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2)} COM ETANOL HIDRATADO	80
FIGURA 13. DIAGRAMA PARA O SISTEMA {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C.....	83
FIGURA 14. DIAGRAMA TERNÁRIO {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C	85
FIGURA 15. DIAGRAMA TERNÁRIO {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C.....	87

FIGURA 16. AJUSTE DA EQUAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA OS SISTEMAS {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)}, {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)}, E {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)}	88
FIGURA 17. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE CO-SOLVENTE PARA AS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO	92
FIGURA 18. RENDIMENTO DE ÓLEO BRUTO (g/100 g SOJA) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE SOLVENTE UTILIZADA	93
FIGURA 19. DADOS DA (FIGURA 18) ILUSTRADOS COMO FRAÇÃO MÁSSICA DA MISCELA RESULTANTE E DADOS DE ELL.....	95
FIGURA 20. DADOS DE EQUILÍBRIO COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, BIODIESEL E ETANOL A 25 °C, 40 °C E 55 °C	99
FIGURA 21. DADOS DE EQUILÍBRIO COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, ACETATO DE ETILA E ETANOL A 25 °C, 40 °C E 55 °C.....	100
FIGURA 22. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO. CINÉTICAS REALIZADAS A 25 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL	101
FIGURA 23. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO. CINÉTICAS REALIZADAS A 25 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA	101
FIGURA 24. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 40 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL.....	102
FIGURA 25. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 40 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA	103
FIGURA 26. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 55 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL.....	104

FIGURA 27. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 55 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO, ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA	104
FIGURA 28. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE BIODIESEL USADA COM ETANOL 96% (VOL.) COMO A FASE SOLVENTE A 55 °C E UMA RAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1.	106
FIGURA 29. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO A DIFERENTES CONDIÇÕES: ETANOL 96%, 25 °C, RAZÃO MÁSSICA SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1; E 80% (ETANOL 96%) + 20% BIODIESEL, 55 °C, RAZÃO MÁSSICA SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1	108
FIGURA 30. DADOS DE EQUILÍBRIO A DIFERENTES FRAÇÕES DE BIODIESEL COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, BIODIESEL E ETANOL HIDRATADO	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PARTICIPAÇÕES NACIONAIS DAS REGIÕES E PRINCIPAIS ESTADOS NA PRODUÇÃO DE SOJA.	26
TABELA 2. COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO ÓLEO DE SOJA BRUTO	27
TABELA 3. TEOR DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA	48
TABELA 4. DADOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)} A 25 °C.....	67
TABELA 5. PARÂMETROS BINÁRIOS AJUSTADOS DO MODELO NRTL PARA OS SISTEMAS ENVOLVENDO {ÓLEO DE SOJA (1) + BIODIESEL (2) + ETANOL (3) + ÁGUA (4)}.....	89
TABELA 6. VALORES DE DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO E DESVIO ABSOLUTO PARA OS SISTEMAS AJUSTADOS AO MODELO NRTL.	90
TABELA 7. PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PRIMEIRA ORDEM E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL.....	96
TABELA 8. PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL.....	96
TABELA 9. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL	97
TABELA 10. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE PRIMEIRA ORDEM, DE SEGUNDA ORDEM E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM MISTURAS DE ETANOL ANIDRO E ACETATO DE ETILA... ..	98
TABELA 11. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE PRIMEIRA ORDEM, DE SEGUNDA ORDEM E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (<i>MCTM</i>) E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL HIDRATADO (96%) E SUA MISTURA COM BIODIESEL: CONDIÇÕES C (25 °C, ETANOL 96%) E D (55°C, ETANOL 96% + 20% BIODIESEL).....	107

TABELA 12. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) E PARÂMETROS
TERMODINÂMICOS (ΔH° , ΔS° E ΔG°) PARA A EXTRAÇÃO DE
ÓLEO BRUTO DE SOJA LAMINADA USANDO ETANOL ANIDRO E
MISTURAS (ETANOL ANIDRO + BIODIESEL)..... 110

TABELA 13. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) E PARÂMETROS
TERMODINÂMICOS (ΔH° , ΔS° E ΔG°) PARA A EXTRAÇÃO DE
ÓLEO BRUTO DE SOJA LAMINADA USANDO ETANOL ANIDRO E
MISTURAS (ETANOL ANIDRO + ACETATO DE ETILA)..... 111

LISTA DE SIGLAS

AcOEt	-	Acetato de etila
AGLs	-	Ácidos Graxos Livres
ANP	-	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	-	American Oil Chemists' Society
ASTM	-	American Standard Testing Methods
CONAB	-	Companhia Nacional de Abastecimento
CPG	-	Cromatografia de Permeação em Gel
DIN	-	Deutsches Institut für Normung
ELL	-	Equilíbrio Líquido-Líquido
EtOH	-	Álcool etílico anidro
Et10A	-	Mistura de etanol anidro (90%) com acetato de etila (10%)
Et10B	-	Mistura de etanol anidro (90%) com biodiesel (10%)
Et5A	-	Mistura de etanol anidro (95%) com acetato de etila (5%)
Et5B	-	Mistura de etanol anidro (95%) com biodiesel (5%)
EDP	-	Equação diferencial parcial
FO	-	Função objetivo
NRTL	-	Non Random, Two-Liquid
OSHA	-	Occupational Safety and Health Administration
USDA	-	United States Department of Agriculture
MCTM	-	Modelo Cinético de Transferência de Massa

LISTA DE SIMBOLOS

α_{ij}	-	Parâmetro de não randomicidade do modelo NRTL	
γ_i	-	Coefficiente de atividade de uma substância i	
$\Delta\tau_{ij}$	-	Parâmetro binário do modelo NRTL	
ΔG°	-	Variação da energia livre de Gibbs padrão	(kJ mol ⁻¹)
Δg_{ij}	-	Parâmetro do modelo NRTL	
ΔH°	-	Variação de entalpia padrão (kJ mol ⁻¹)	
ΔS°	-	Variação de entropia padrão (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
ρ_{jk}^{calc}	-	Densidade calculada da linha de amarração k na fase j	(g cm ⁻³)
ρ_{jk}^{exp}	-	Densidade experimental da linha de amarração k na fase j	(g cm ⁻³)
σ	-	Desvio padrão	
σ_j^2	-	Variância da fase experimental	
A_{ij}	-	Parâmetro da equação auxiliar do modelo NRTL	
B_{ij}	-	Parâmetro da equação auxiliar do modelo NRTL	
C	-	Concentração do soluto na partícula sólida	(g _{slt} g _s ⁻¹)
C_0	-	Concentração inicial do soluto na partícula	(g _{slt} g _s ⁻¹)
C_{exp}	-	Concentração de soluto extraída experimentalmente	(g _{slt} g _s ⁻¹)
C_{fit}	-	Concentração de soluto predita pelo modelo	(g _{slt} g _s ⁻¹)
C_i	-	Concentração interfacial do soluto na partícula	(g _{slt} g _s ⁻¹)
D	-	Difusividade do soluto na partícula	(mm ² min ⁻¹)
DA	-	Desvio Absoluto	(%)
DQM	-	Desvio Quadrático Médio	
G_{ij}, G_{ji}, G_{kj}	-	Parâmetros de interação do modelo NRTL	
g_s	-	Massa de soja	(g)
g_{slt}	-	Massa de óleo bruto	(g)
i	-	Designação para componente (subscrito)	
j	-	Designação para fase experimental (subscrito)	
k (NRTL)	-	Designação para linha de amarração (subscrito)	
k (cinética)	-	Constante MTKM, 1ª ordem	(min ⁻¹)

k (cinética)	- Constante 2ª ordem	(g _s g _{sit} ⁻¹ min ⁻¹)
K	- Coeficiente de distribuição	
k_{ij}	- Parâmetro de interação binária	
L	- Metade da espessura das lâminas de soja	(mm)
M	- Massa de soluto transferida com o tempo	(g)
M_{∞}	- Massa de soluto transferida após tempo infinito	(g)
M_{evap}	- Massa do tubo com amostra evaporada, obtida após extração e coleta	(g)
M_{SF}	- Massa de soja usada no processo de extração	(g)
M_{TS}	- Massa de solvente usada no processo de extração	(g)
M_{TT}	- Massa do tubo mais amostra da extração	(g)
M_{tubo}	- Massa do tubo utilizado na amostragem	(g)
N	- Fluxo de massa do soluto	(g mm ² min ⁻¹)
nc	- Número de componentes no sistema	
nf	- Número total de fases	
n_{jk}^{calc}	- Índice de refração calculado da linha de amarração k na fase j	
n_{jk}^{exp}	- Índice de refração experimental da linha de amarração k na fase j	
NP	- Número total de linhas de amarração	
R	- Constante universal dos gases	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
t	- Tempo	(min)
T	- Temperatura	(°C ou K)
w_1, \dots, w_4	- Fração mássica de componentes	(g)
w_2^{EP}	- Fração mássica de óleo na fase alcoólica	(g)
w_1^{OP}	- Massa de etanol na fase oleosa	(g)
x_{ijk}^{calc}	- Fração molar calculada de um componente i na fase j e k linha de amarração	(mol)
x_{ijk}^{exp}	- Fração molar experimental de um componente i na fase j e k linha de amarração	(mol)
x_j, x_k	- Frações molares	(mol)
X_{BS}	- Fração de biodiesel no solvente utilizado no processo de extração	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. OBJETIVOS	23
1.1.1. OBJETIVO GERAL	23
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. A SOJA	24
2.2. PRODUÇÃO NACIONAL DA SOJA	25
2.3. PROCESSAMENTO DA SOJA	26
2.3.1. PREPARO INICIAL DAS SEMENTES	28
2.3.2. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL E RECUPERAÇÃO DO ÓLEO	32
2.3.3. REFINO	37
2.4. SOLVENTES ALTERNATIVOS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEO	39
2.4.1. ETANOL COMO SOLVENTE	42
2.4.2. ACETATO DE ETILA COMO SOLVENTE	44
2.5. PRODUÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE ÓLEOS E GORDURAS	46
2.5.1. DEFINIÇÃO	46
2.5.2. REAÇÕES COMUNS PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS	48
2.5.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA VIA CATÁLISE ALCALINA HOMOGÊNEA	52
2.5.4. VARIÁVEIS QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	55
2.6. CONSIDERAÇÕES GERAIS	59
3. MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL	60
3.1.1. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS	60
3.1.2. OBTENÇÃO DOS ÉSTERES ETÍLICOS DO ÓLEO DE SOJA	60
3.1.3. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (CPG)	61
3.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	62
3.2.1. MATERIAL	62
3.2.2. OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)	63
3.2.3. CÁLCULO DE ELL E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	68
3.3. CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO	70
3.3.1. MATERIAL	70
3.3.2. TEOR DE ÓLEO BRUTO TOTAL	71

3.3.3.	UMIDADE COMO MATÉRIA VOLÁTIL	71
3.3.4.	TAMANHO MÉDIO DAS LÂMINAS DE SOJA	71
3.3.5.	ESTUDO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR IMERSÃO EM BATELADA	71
3.3.6.	MODELAGEM MATEMÁTICA	73
3.3.7.	AValiação DOS MODELOS	77
3.3.8.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	77
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1.	CONVERSÃO DE TRIACILGLICERÓIS EM ÉSTERES ETÍLICOS	79
4.2.	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	79
4.2.1.	CURVAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2)}	79
4.2.2.	CURVAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)}	82
4.2.3.	CURVAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)}	84
4.2.4.	CURVAS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)}	86
4.2.5.	CONSISTÊNCIA DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS	88
4.3.	MODELAGEM TERMODINÂMICA	89
4.4.	CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO	91
4.4.1.	CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO E RENDIMENTO NO EQUILÍBRIO	91
4.4.2.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	109
5.	CONCLUSÃO	112
	REFERÊNCIAS	114
	ANEXOS	130
	APÊNDICES	131

1. INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A produção de óleos vegetais constitui um importante setor da agroindústria, pois destina seus produtos a diversas áreas de processamento, transformação e consumo, como as indústrias químicas, siderúrgicas, de cosméticos e de alimentação humana e animal. A soja é a oleaginosa de maior cultivo e processamento no mundo, destacando-se o Brasil como segundo maior produtor do grão (CONAB, 2015; USDA, 2015a). Dela são produzidos principalmente o óleo, o farelo (fonte de proteína) e a lecitina comercial.

O processo de extração do óleo de soja é hoje bem consolidado. O método baseia-se no arraste dos componentes oleosos por um solvente, seguido de etapas subsequentes de purificação e refino do óleo. Estas etapas são essenciais para tornar o óleo um produto de alta qualidade quando este for destinado ao consumo humano.

O solvente que predomina na extração de óleo de soja é o hexano comercial, uma mistura de hidrocarbonetos derivados de petróleo. A versatilidade deste solvente está na sua alta eficiência em solubilizar óleos e gorduras, além de possuir ponto de ebulição entre 65 e 69 °C, o que facilita sua recuperação. No entanto, o hexano é tóxico se inalado ou ingerido em determinadas concentrações. O *n*-hexano, composto predominante do hexano comercial, é altamente inflamável, com autoignição a 225 °C; devido a sua alta volatilidade pode formar misturas explosivas com o ar na faixa de 1,1 a 7,5% (vol.) (NRC, 1995). Segundo órgãos dos Estados Unidos da América, seu limite diário de exposição permitido é de 500 ppm (*U.S. Occupational Safety and Health Administration*) e o recomendado é de no máximo 50 ppm (*The National Institute for Occupational Safety and Health*), enquanto no Brasil não existe regulamentação definida para este tipo específico de solvente (NIOSH, 2015; OSHA, 2015; BRASIL, 1978).

Diversos solventes alternativos têm sido propostos para substituir o hexano comercial na extração de óleo, dentre eles o uso dos solventes tricloroetileno, *n*-heptano, etanol, isopropanol e propanol (THOMAS, 2003; SETH *et al.*, 2007; GANDHI *et al.*, 2003), além do emprego de tecnologia supercrítica com dióxido de carbono (BOSS, 2000), micro-ondas e ultrassom (CRAVOTTO *et al.*, 2008; UQUICHE, JERÉZ e

ORTÍZ, 2008). Dentre estes, o etanol parece ser um solvente promissor para indústrias brasileiras, uma vez que o país é pioneiro no desenvolvimento tecnológico e na produção do etanol de cana, tornando seu custo relativamente baixo comparado ao obtido por outras fontes (como o milho ou a beterraba). Além disso, o etanol apresenta menores riscos a saúde e a segurança, pois é atóxico e apresenta menor inflamabilidade quando comparado ao hexano comercial.

O óleo obtido por etanol possui cor mais clara e carrega menos compostos indesejados, como fosfolipídios e pigmentos, tornando mais fácil ou até eliminando a necessidade das etapas de refino. No entanto, o etanol apresenta menor solubilidade que o hexano e seus isômeros, e é capaz de solubilizar não somente o óleo presente na oleaginosa, mas também a água. O etanol quando hidratado, diminui ainda mais sua capacidade de solubilização de triglicerídeos, o que pode ser limitante para a eficiência do processo. Em estudos de equilíbrio de fases é muito comum o emprego de co-solventes em sistemas binários ou ternários para avaliar o aumento ou diminuição da solubilidade dos componentes. Para isto, o co-solvente deve ser solúvel em ambos, solvente e soluto. Assim, o uso de um co-solvente na extração de óleo por etanol pode ser uma alternativa viável do ponto de vista econômico.

Biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos que pode ser obtido a partir de triglicerídeos (como o óleo de soja) e um álcool utilizando processos adequados. São biodegradáveis, atóxicos, provenientes de fontes renováveis e ausentes de compostos aromáticos e hidrocarbonetos. Estudos apontam que o biodiesel é capaz de solubilizar ambos triacilgliceróis e etanol quando utilizadas proporções e temperaturas adequadas (SILVA, 2011). Assim, tornou-se factível a ideia de que ao utilizar frações de biodiesel em processos de extração de óleo por etanol, seja possível aumentar a taxa de extração ou quantidade total de óleo extraída. Como segmento deste processo, pode-se vislumbrar a integração de plantas de extração de óleo com plantas produtoras de biodiesel, uma vez que o próprio solvente da extração (etanol) é matéria-prima para a produção destes ésteres.

Acetato de etila (AcOEt) é um solvente orgânico oxigenado da classe dos ésteres, muito utilizado em técnicas de cromatografia e nas indústrias química, de cosméticos e alimentos. Por ser um componente de relativamente baixo ponto de ebulição (77 °C), renovável e de baixa toxicidade, o AcOEt também foi objeto de estudo como co-solvente do etanol a baixas proporções neste trabalho. Além das vantagens apresentadas acima, o uso de um solvente que pode ser removido completamente por

processos de evaporação e destilação permite que se obtenha um extrato oleoso puro (não havendo reação química) e praticamente isento de contaminação pelo solvente.

Devido aos problemas expostos a respeito do hexano (envolvendo a mistura de hidrocarbonetos) e dos fatores relacionados a cada um dos componentes citados, surgiu como potencial objeto de estudo a utilização de biodiesel como co-solvente de extrações etanólicas de óleos e gorduras. Por serem derivados do etanol e óleos (ou ácidos graxos), os ésteres etílicos seriam de grande importância numa integração de plantas extratoras de óleo com plantas produtoras de ésteres etílicos.

1.1. Objetivos

1.1.1. *Objetivo geral*

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar o emprego de ésteres etílicos (biodiesel e acetato de etila) como co-solventes na extração de óleo de soja por etanol, com o intuito de obter óleo destinado à produção de biodiesel e óleo para consumo.

1.1.2. *Objetivos específicos*

De modo a conhecer o comportamento de solubilidade entre solvente e soluto, e a velocidade de extração, foram definidos como objetivos específicos:

- i. Produção e quantificação de biodiesel produzido a partir de óleo de soja e etanol;
- ii. Avaliação do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas envolvendo {(etanol (1) + água (2)) + óleo de soja (3) + (biodiesel ou acetato de etila) (4)} e {(etanol + água (1)) + óleo de soja (2)} a determinadas temperaturas e a pressão atmosférica local;
- iii. Modelagem matemática do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas propostos;
- iv. Determinação de propriedades físico-químicas da matéria-prima da extração: soja laminada;
- v. Avaliação das variáveis de influência sobre o processo de extração de óleo de soja através de cinética em batelada;
- vi. Modelagem matemática das cinéticas de extração;
- vii. Estudo termodinâmico dos processos de extração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A soja

A industrialização de oleaginosas representa um dos mais importantes setores do sistema agro-industrial. Esta importância se dá pela grande utilização dos derivados de oleaginosas nas mais diversas áreas de produção, como as indústrias de cosméticos e principalmente servindo de matéria-prima na fabricação de alimentos para o consumo humano e animal (BARBOSA, FREITAS e FRANCA, 1998).

As oleaginosas são grãos, sementes ou frutas que apresentam grande quantidade de material lipídico. Utilizando-se processos adequados de extração, estes lipídios podem ser removidos da matriz vegetal com alta eficiência (da ordem de 99%), restando apenas traços no material processado (Gandhi *et al.*, 2003). Os lipídios são substâncias hidrofóbicas, comumente denominadas de óleos e gorduras, sendo que estes diferem entre si por serem líquidos ou sólidos, respectivamente, a temperatura ambiente (25 °C) (TOMAZIN Junior, 2008). São encontrados em sua grande maioria na forma de triglicerídeos, compostos resultantes da esterificação de moléculas de ácidos graxos em glicerol na proporção de 3:1 moléculas. Alguns dos principais óleos e gorduras vegetais comercializados são os óleos e gorduras de soja, canola, girassol, milho, coco, palma, gergelim, oliva, dendê, pinhão manso, entre outros.

Dentre as diversas culturas oleaginosas existentes, a soja (*Glycine max*) é hoje a que mais se destaca em volume de produção e importância econômica no Brasil. Segundo o USDA (2015b), o grão de soja contém em massa, aproximadamente 19,94% de gorduras, 36,49% de proteínas, 30,16% de carboidratos, e 8,54% de umidade. No entanto esta é uma composição média que pode variar conforme cultivar, época de plantio e colheita, local de plantio, entre diversos outros fatores. Segundo Hammond *et al.* (2005) a soja contém 21,38% óleo, enquanto Orf (2010) relata que a quantidade de óleo no grão de soja pode variar entre 18 e 23%. Esta leguminosa vem sendo empregada na alimentação há mais de cinco mil anos por povos asiáticos, destacando-se os chineses (QIU *et al.* 1999). Nas Américas o cultivo da soja originou-se nos Estados Unidos da América a partir da década de 1920, originalmente como fonte de forragem para a produção de feno (WILSON, 2008). No entanto, seu uso como feno diminuiu gradativamente até meados da década de 1950 devido à dificuldade em secá-la e ao

maior interesse na soja como cultura granífera devido à descoberta da quantidade e qualidade de proteína e óleo que está presente no grão (RAMOS, 1999; BERNARD *et al.* 1988). Segundo Dros (2004), aproximadamente 88% da produção mundial de soja tem como destino seu processamento para obtenção do óleo e de farelo. Os 12% restantes são utilizados como semente ou como grãos integrais para alimentação. Dentre os óleos vegetais, o óleo de soja destaca-se como principal óleo consumido mundialmente, com uma fatia que representa cerca de 25%.

2.2. Produção Nacional da Soja

Originariamente, a soja é uma planta subtropical, mas através do uso do melhoramento genético, diversas cultivares podem ser produzidas na maior parte do mundo, cada uma apresentando diferentes rendimentos (CAVALETT, 2008). No Brasil, o cultivo da soja só ganhou importância por volta de 1960, primeiramente introduzida nas regiões Sul e Sudeste, sendo que até meados da década de 1970 a região Sul era responsável por cerca de 80% de toda a produção nacional (SCHNEPF, DOHLMAN e BOLLING, 2001). A partir de 1970 houve uma expansão do seu plantio para regiões de todo o país, impulsionada pelo desenvolvimento da agricultura mecanizada, novas técnicas de plantio e a implantação de agroindústrias e cooperativas. Dentre as cinco regiões brasileiras, a que mais recebe destaque é a região Centro-Oeste, que hoje é a região de maior volume de produção do Brasil e permanece em constante expansão, conforme (TABELA 1) (MISSÃO, 2006; CONAB, 2015).

A expansão da soja por todo o Brasil vem desencadeando um processo de aumento e transformação da economia de várias regiões do país, impulsionada pela pesquisa e desenvolvimento de novos cultivares que se adaptem melhor a determinadas condições climáticas, produzam grãos com melhoras nutricionais e sejam resistentes a doenças. Devido a este crescimento, o país tornou-se o segundo maior produtor mundial, com uma produção pouco menor do que a dos Estados Unidos da América. Esta posição é mantida até hoje (2015), produzindo em 2013/14 cerca de 86,1 milhões de toneladas (CONAB, 2015; USDA, 2015a).

Com o crescimento da produção de soja das últimas décadas o mercado da soja tem apresentado um grande desenvolvimento de produtos derivados de componentes do grão, hoje utilizada em diversas áreas da indústria alimentícia, química, de combustíveis

e da saúde. Para suprir a demanda destas indústrias, o processamento da soja deve ser eficiente e gerar produtos de qualidade com a maior eficiência, de modo que atenda os pré-requisitos do mercado para os diversos produtos originados não somente da soja, mas também das diversas oleaginosas existentes.

TABELA 1. PARTICIPAÇÕES NACIONAIS DAS REGIÕES E PRINCIPAIS ESTADOS NA PRODUÇÃO DE SOJA.

Região/UF	2012/13*	2013/14*	2014/15 * (Previsão)
Norte	2.661,5	3.391,3	3.805,1
Nordeste	5.294,8	6.620,9	8.164,0
Centro-Oeste	38.091,4	41.800,5	45.398,2
MT	23.532,8	26.441,60	28.216,4
MS	5.809,0	6.148,0	7.044,1
GO	8.562,9	8.994,9	9.900,7
DF	186,70	216,00	237,0
Sudeste	5.425,9	5.015,3	6.046,9
Sul	30.025,8	29.292,8	32.505,6
PR	15.912,4	14.780,7	17.224,7
SC	1.578,5	1.644,4	1.816,9
RS	12.534,9	12.867,7	13.464,0
Brasil	81.499,4	86.120,8	95.919,8

* Dados em mil toneladas
 FONTE: CONAB (2015)

2.3. Processamento da soja

O processamento da soja tem como objetivo principal separar os grãos em dois produtos principais, sendo um deles oleaginoso (óleo bruto) e o outro sólido (chamado farelo ou proteína crua). A fração proteica é destinada a produtos de consumo humano (massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, produtos de padaria, confecção, aditivos alimentares) e animal (forragem), além de servir de matéria-prima para a indústria na produção de adubos, adesivos, entre outros.

O óleo bruto é uma mistura de vários triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfatídeos, compostos oxigenados, pigmentos, compostos voláteis, entre outros (TABELA 2). Para obtenção de óleo de consumo, a fração de óleo bruto passa por um processo de refino, que resulta como produtos o óleo refinado e a lecitina comercial. Este processo é necessário para remover impurezas indesejáveis e reduzir a acidez do produto, características indesejáveis devido à aceleração dos processos de oxidação do óleo e aumento da rancidez (LOPES, 2008). O óleo refinado é matéria-prima na produção de produtos comestíveis (margarina, maionese, óleo de cozinha, molhos, entre outros), farmacêuticos e industriais (isolamento elétrico, inseticidas, tintas, entre outros). A lecitina é utilizada como emulsificante e estabilizador nas áreas de alimentos e de indústrias em geral (WILSON, 2008). Outro tipo de utilização do óleo de soja está relacionado à sua conversão em bioenergia através do uso de tecnologias de transformação, com destaque para a produção de biodiesel, que resulta num combustível renovável e de menor emissão de poluentes.

TABELA 2. COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO ÓLEO DE SOJA BRUTO

Componente	Fração (% massa)	Desvio Padrão
Triacilglicerol	94,4	1,4
Fosfolipídeos	3,7	1,2
Matéria insaponificável	1,3-1,6	-
Esteróis	0,236	0,053
Tocoferóis	0,123	0,040
Hidrocarbonetos	0,38	-
Ácidos graxos livres	0,3-0,7	-

FONTE: HAMMOND *et al.*, 2005.

A extração de óleo a partir de oleaginosas é realizada basicamente por dois tipos de processos: extração mecânica e extração por solvente. Na extração mecânica a matriz oleaginosa recebe pressão mecânica suficiente para romper seus tecidos e liberar o extrato oleoso. A maioria dos equipamentos para esta finalidade é composta por um parafuso rotativo dentro de um tambor horizontal. O parafuso transporta o material por sua rosca, a qual diminui o diâmetro dos filetes na direção do fluxo de matéria-prima, resultando em menor espaço e maior pressão no material. O tambor é cercado por barras planas onde sai o óleo, enquanto os sólidos saem no final da rosca. Este método é utilizado geralmente para obtenção de óleos especiais - como o azeite de colza virgem e

o azeite de oliva extra virgem -, óleos produzidos em pequena escala ou como pré-extração na extração por solvente (MATTHÄUS, 2012).

A extração de óleo de matrizes sólidas por solvente, também chamada de lixiviação ou extração sólido-líquido, é um processo que envolve o contato da matéria-prima com um solvente adequado, capaz de solubilizar, transportar e dissolver o óleo de dentro para fora da matriz (DAHLSTROM *et al.*, 1997). Em condições normais de pressão e temperatura, os hidrocarbonetos são hoje os solventes mais utilizados e eficientes na extração de óleo vegetal (KEMPER, 2005). Em casos específicos, outros solventes podem ser utilizados, como halogenados, acetona e álcoois, sendo que em cada caso devem-se analisar os efeitos resultantes do processo, como: a extração de diferentes solutos (baixa seletividade), a possibilidade de reações diversas ocorrerem, a contaminação da matriz pelo próprio solvente, entre outros (WILLIAMS, 2005). A extração por solvente pode também ocorrer sob condições diferenciadas de temperatura e pressão, as quais favorecem a miscibilidade entre solvente e soluto, como por exemplo, as extrações sub e supercríticas (MENDES, PESSOA E ULLER, 2002). Outros métodos podem envolver ciclos de compressão e descompressão nos sistemas extratores (NAVIGLIO, 2003), ou serem assistidas por tecnologias de micro-ondas (UQUICHE, JERÉZ E ORTÍZ, 2008), ultrassom (CRAVOTTO *et al.*, 2008) ou enzimas (PURI, SHARMA e BARROW, 2012). A extração de óleo em grandes quantidades, como no caso da soja, ocorre normalmente em sistemas de extração por imersão ou percolação a condições normais de pressão, envolvendo três etapas principais: preparo das sementes, a extração, e refino. Esta última etapa é facultada ao tipo de produto desejado. O processo detalhado é descrito a seguir.

2.3.1. *Preparo Inicial das Sementes*

O preparo inicial das sementes para o processo de extração é uma etapa fundamental, pois torna o óleo do grão mais disponível, ou seja, há um contato maior e mais eficiente do solvente com o óleo. Sem esta etapa, a extração tornar-se-ia excessivamente lenta devido à baixa transferência de massa causada pela alta solidez, menor porosidade e maior tamanho das paredes do grão.

O objetivo do preparo inicial é limpar as sementes e promover a liberação do óleo das células através de rompimento mecânico. Os parâmetros desta etapa variam em

função do material a ser extraído, do solvente e do processo de extração utilizado. O processo geral para a extração de óleo de soja começa pelo recebimento da soja na indústria e procede conforme mostrado na (FIGURA 1):

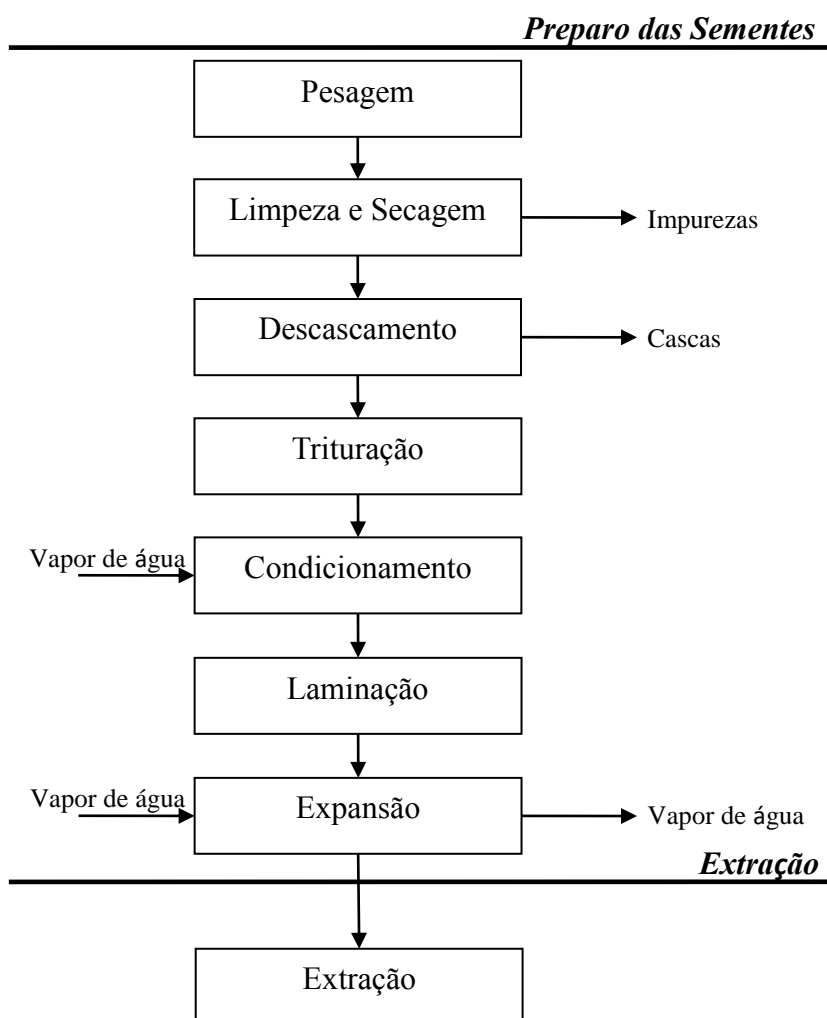


FIGURA 1. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA O PREPARO DO GRÃO DE SOJA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO.

Pesagem, limpeza e secagem

No início do processo os grãos são pesados limpos e secos. A limpeza é realizada a fim de remover elementos estranhos que podem vir do campo, transporte ou armazenamento (THOMAS, 2003; CUSTÓDIO, 2003). A secagem é aplicada para reduzir o teor de água dos grãos para cerca de 10 a 12%, e assim diminuir a atividade biológica do grão (SNYDER, 1987).

Descascamento

Esta etapa envolve a remoção da casca dos grãos. A casca da soja possui muito pouco óleo (menos de 1%) e sua presença reduz a eficiência da extração, pois aumenta o volume de sólidos ao qual o solvente deve percolar. Além disso, previne-se que parte do óleo e do solvente seja perdida no material durante os processos subsequentes.

Trituração

Os grãos passam por equipamentos dotados de cilindros estriados chamados quebradores, onde são rompidos em aproximadamente 8 partes. Este processo tem a finalidade de reduzir os grãos a um tamanho ideal para que sejam laminados (CUSTÓDIO, 2003; ERICKSON, 1995). Esta etapa, além de facilitar os processos seguintes de condicionamento e laminação, permite posterior separação de cascas remanescentes e aumenta a área superficial da soja (THOMAS, 2003; ERICKSON, 1995).

Condicionamento a vapor (cozimento)

Com o objetivo de dar melhores características à matéria-prima da extração, as sementes passam por uma aplicação de vapor úmido, onde ocorre uma ruptura adicional de suas células e fibras. Este aquecimento aumenta ao mesmo tempo a umidade e a temperatura dos grãos, proporcionando diversos benefícios, como os citados por Amaral, Jaigobind e Jaigobind (2006), Custódio (2003), Thomas (2003) e Mandarin e Roessing (2001):

- Aumento da plasticidade do material a ser laminado;
- Ajuste da umidade do material para a formação posterior de flocos com resistência mecânica apropriada;
- Promoção da coagulação e desnaturação parcial de proteínas solúveis no óleo;
- Diminuição da afinidade do óleo com partículas sólidas da semente, o que provoca melhor liberação de óleo da matéria-prima;
- Maior aglomeração das gotículas de óleo;

- Aumento da permeabilidade do solvente nas membranas celulares;
- Inativação das enzimas lipolíticas presentes nos grãos;
- Redução da viscosidade e a tensão superficial do óleo, a fim de melhorar a transferência de massa.

Laminação

A laminação é realizada em laminadores, equipamentos dotados de dois cilindros lisos com rotações diferentes e sentidos opostos. Este procedimento visa facilitar a extração do óleo presente nos grãos, pois promove o rompimento das células e fibras, aumenta a superfície de contato entre a massa e o solvente e melhora a drenagem de solvente no leito do extrator. A espessura das lâminas está geralmente ajustada na faixa de 0,25 a 0,35 mm (THOMAS, 2003).

Expansão (Extrusão)

O expansor (extrusor) permite que a matéria-prima seja transformada da forma laminar para um material poroso que ocupa menor volume e possui maior percolabilidade, permitindo uma maior eficiência de extração. No processo de extrusão as partículas de soja são comprimidas por uma helicóide dentro de um corpo metálico a temperaturas superiores à do ponto de ebulição da água. Em determinados pontos deste corpo é injetado vapor de água a temperatura de aproximadamente 105 °C. Este vapor penetra com certa facilidade na matéria-prima e é condensado em água líquida devido à pressão exercida no sistema (THOMAS, 2003). Quando a massa de soja e água atinge a saída do extrusor, ela sofre uma queda de pressão (pressão atmosférica) e a água volta ao estado de vapor. Esta mudança de fase da água faz com que a massa expanda e se torne porosa, fator este que promove a percolação e capacidade de extração do produto (THOMAS, 2003; ERICKSON, 1995). Esta é uma etapa opcional do processo.

2.3.2. *Extração convencional e recuperação do óleo*

Extração por solvente (hexano comercial)

A extração é um processo utilizado para remover um ou mais componentes de um sólido, líquido ou gás, seja mecanicamente ou transferindo-o para um fluido (solvente). A extração sólido-líquido representa as situações em que uma fase sólida inicialmente retém o soluto e pelo menos um tipo de líquido é utilizado para removê-lo (MCCABE, SMITH e PARRIOT, 1993). Este processo é amplamente utilizado na indústria química e de alimentos, onde os métodos mecânicos e térmicos de separação não são possíveis ou práticos. A extração de compostos de chás e a obtenção de óleo de sementes de oleaginosas por solvente líquido são exemplos típicos de extração sólido-líquido. Podemos considerar que este processo de extração ocorre devido a três fenômenos principais:

1. Difusão do solvente através dos poros do sólido;
2. Contato do solvente com soluto, permitindo sua transferência à fase líquida.
3. Transferência da solução do interior do sólido para a solução circundante.

Para a realização da extração de óleo de soja, as sementes pré-tratadas são postas em contato com o solvente puro ou uma mistura solvente/óleo durante um tempo longo o suficiente para o óleo ser transferido da matriz sólida ao meio fluido no extrator. (CUSTÓDIO, 2003; LAJARA, 1989). A etapa de extração por solvente ocorre normalmente de acordo com o esquema apresentado na (FIGURA 2).

O grande benefício do processo de extração de óleo por solvente é o maior rendimento (reduz o teor de óleo no farelo a quantidades menores que 1% em massa) em relação à extração mecânica, com menores custos operacionais (KEMPER, 2005; CUSTÓDIO, 2003, BOSS, 2000). Como desvantagem, existe um alto custo necessário para a construção de uma unidade extratora (valores que podem estar entre 15 e 75 milhões de dólares para unidades que processam 1000 a 5000 toneladas por dia) (KEMPER, 2005).

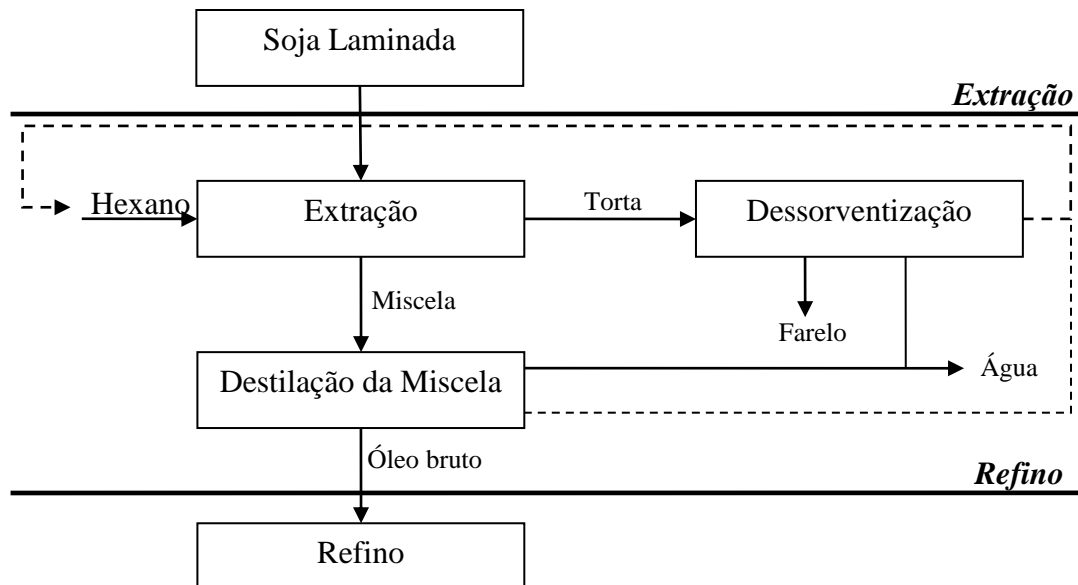


FIGURA 2. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR HEXANO COMERCIAL

Segundo Thomas (2003), em um dado leito de extração em que haja contato da matéria-prima com o solvente é possível obter-se medidas de percolabilidade e quantidade de solvente gasta para atravessar e extrair componentes desejados por unidade de tempo. Assim, é possível ajustar parâmetros do processo, para que sejam atendidas as seguintes constatações:

- Maiores taxas de extração levam a menores teores de óleo residual e, conseqüentemente, maior rendimento no extrato;
- Maiores taxas de extração viabilizam o uso de extratores menores ou extratores de mesmo tamanho, só que mais eficientes;
- Maiores taxas de percolabilidade resultam em melhor drenagem de solvente/miscela e, portanto maior utilização efetiva do extrator;
- Maiores taxas de percolabilidade resultam em maior vazão de solvente por área de matéria-prima num determinado tempo, ocasionando maiores taxas de extração.

O solvente utilizado na maioria das plantas extratoras de oleaginosas por solvente em todo o mundo é o hexano comercial. Este solvente compreende uma mistura de hidrocarbonetos que geralmente possui ponto de evaporação na faixa de 65-69 °C. O hexano comercial contém aproximadamente 65% de *n*-hexano (cadeia linear), sendo que os 35% restantes consistem de ciclopentano (C₅H₁₀) e isômeros estruturais do hexano (2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano). Seu

vapor é três vezes mais pesado que o ar e pequenas quantidades são o suficiente para criar uma mistura explosiva. Desta forma, deve ser tomado cuidado especial durante a construção e operação de plantas de extração por solvente (KEMPER, 2005).

Devido a questões de segurança especiais, a linha de extração por solvente é instalada em uma unidade separada daquela à qual é realizado o processo de preparação dos grãos. O processo de extração consiste de cinco processos muito inter-relacionados: a extração por solvente, a dessolventização do farelo, a secagem e resfriamento do farelo, a destilação da miscela, e a recuperação do solvente. O extrator é o aparelho no processo de extração com solvente no qual a fração de óleo é separada da fração de farelo do material oleaginoso pela dissolução da fração de óleo num solvente. Nele, a matéria-prima é transportada do processo de preparação para dentro do extrator, onde é deixado por aproximadamente 30 a 120 minutos de tempo de residência. Enquanto o material é transportado para frente, é feita uma lavagem com a miscela através do leito de material para extrair o óleo vegetal. A miscela é a mistura líquida resultante desta lavagem, composta de óleo e hexano comercial, cujo teor de óleo representa 24-30% (massa). A cada lavagem, a miscela utilizada possui menor concentração de óleo vegetal. Após quatro a oito lavagens, o material é lavado mais uma vez pelo solvente puro, terminando o processo de extração (KEMPER, 2005; PARAÍSO, 2001). A extração com hexano comercial acontece em temperatura próxima ao seu ponto de ebulição, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua solubilidade no solvente, aumentando a eficiência e rapidez da extração (GANDHI *et al.*, 2003). Em extrações com este solvente, o processo é geralmente realizado a pressão atmosférica (WENNERSTEN, 1992).

No processo de extração por solvente, a miscela na superfície do material oleaginoso difunde através das paredes celulares para os corpos oleaginosos, localizados dentro das células (CUSTÓDIO, 2003). Como a miscela continua a entrar e ficar em solução, a pressão interna aumenta dentro da célula e a miscela concentrada (de óleo) difunde para fora da célula e atinge a superfície da partícula (KEMPER, 2005; CUSTÓDIO, 2003). Uma vez que a miscela mais concentrada atinge o banho de miscela fora do material oleaginoso, ela rapidamente entra em solução, aumentando a concentração de óleo da corrente externa. Este processo continua até que a concentração da miscela no interior das células do material oleaginoso entra em equilíbrio com a concentração de miscela fora do material oleaginoso (KEMPER, 2005).

Existem diversos tipos de extratores, classificados em dois grupos principais: Extratores por percolação e extratores por imersão. No extrator por percolação, o solvente ou a miscela é bombeado e pulverizado sobre a superfície do leito a uma taxa suficientemente baixa para evitar a inundação do leito de flocos da matéria oleaginosa. O solvente/miscela então percola e lava este leito até finalmente sair através de placas perfuradas ou telas de sustentação onde é coletado em intervalos de tempo sucessivos. A drenagem do solvente neste sistema é mais simples de ser realizada do que nos sistemas por imersão. (REGITANO-D'ARCE, 2006; CUSTÓDIO, 2003; MANDARINO e ROESSING, 2001).

No caso dos extratores por imersão, o líquido é mantido no topo do leito e cada estágio de extração é inundado com um banho de miscela que forma uma corrente lenta. Neste tipo de extração, espera-se que o líquido preencha todos os espaços em torno das partículas sólidas (flocos). Estes extratores consistem em tanques agitados por impulsores rotativos ou por ar, e uma variedade de dispositivos contínuos. Geralmente são utilizados para a extração de pequenos volumes de material oleaginoso, matérias-primas de alto teor de óleo e/ou que tendem a desintegrar formando partículas finas (partículas que comprometem a eficiência em extratores por percolação) (GUEDES, 2006; REZENDE e MACIEL FILHO, 1998; PRABHUDESAI, 1997).

O esquema de contato sólido-líquido (imersão ou percolação) utilizado num dado extrator está estritamente relacionado com a profundidade do leito e do pré-tratamento das sementes oleaginosas. A imersão é freqüentemente usada em extratores de leitões profundos, ou seja, extratores com alturas de leito superiores a 1 m ou extratores com relação comprimento/altura do leito menores do que 20. Este é o esquema de contato preferido quando as partículas sólidas estão na forma de flocos devido à baixa porosidade do leito resultante, o que faz com que seja extremamente resistente a percolação. Quando material expandido é utilizado, extratores de leito profundo podem ser operados no modo de imersão ou de percolação. Por outro lado, o modo de percolação é freqüentemente usado em extratores de leito raso, ou seja, aqueles extratores com alturas de leito inferiores a 1 m ou extratores com relação comprimento/altura do leito superiores a 20, quando as partículas sólidas estão sob a forma de flocos. Dentro do extrator em si, o processo de extração é realizado em etapas dispostas de tal modo que as partículas sólidas e o líquido movimentam-se em contracorrente (KEMPER, 1997).

Dessolventização

Após a extração de óleo o material remanescente (farelo + solvente) é transportado para o dessolventizador. O material que entra está geralmente a temperaturas próximas daquelas no extrator (60 °C), e contém 25-35% (massa) de solvente. O objetivo principal do dessolventizador é remover o solvente do farelo que resulta do processo de extração de modo a recuperá-lo para ser reutilizado (KEMPER, 2005). Além disso, este processo tem por objetivo desativar enzimas inibidoras da tripsina e desnaturar as proteínas de soja, o que torna-a suscetível ao ataque de enzimas proteolíticas (BOSS, 2000).

O farelo sai do dessolventizador a aproximadamente 108 °C e contém 18-20% de umidade. Por isso, ele passa por etapas de secagem e resfriamento, de modo a garantir uma redução no teor de água até os limites necessários para seu comércio e armazenamento (KEMPER, 2005).

Destilação da miscela

A miscela que sai do extrator contém até 1% (massa) de partículas de farelo. Portanto, o primeiro passo na destilação da miscela é a separação das partículas de farelo. As partículas de farelo podem ser separadas da miscela através de filtração ou separação por centrifugação. Para as plantas produtoras de lecitina de grau alimentar, as partículas finas de farelo devem ser totalmente filtradas antes da degomagem (KEMPER, 2005).

Uma vez que as partículas grandes de farelo são separadas, a miscela limpa é armazenada num tanque, onde possui geralmente 25-30% de óleo e 70-75% de solvente em massa à temperatura típica do extrator (60 °C). A miscela é evaporada a 60 °C sob vácuo (300-400 mmHg absoluto) constante, permitindo que a evaporação aconteça. A remoção do hexano residual é realizada pelo *stripping* da miscela (KEMPER, 2005; BOSS, 2000).

2.3.3. Refino

Refinação é o termo aplicado aos processos que envolvem a neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo, a remoção de fosfolípidos, pigmentos e outras impurezas solúveis e insolúveis. As operações de refinação podem ser físicas ou química. Dentre os processos físicos, são geralmente incorporados a degomagem, o branqueamento e a desodorização. Já o processo químico envolve a neutralização dos ácidos presentes no óleo através do emprego de um álcali. As operações de refinação citadas acima estão esquematizadas na (FIGURA 3) e serão descritas a seguir de maneira sucinta para melhor compreensão do processo.

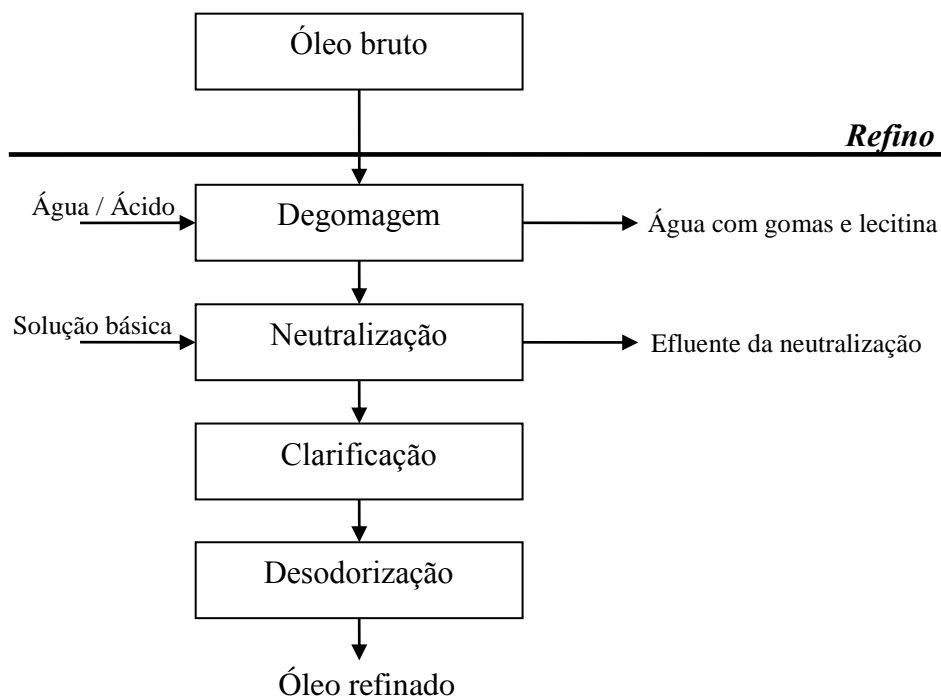


FIGURA 3. ESQUEMA DO FLUXO DO PROCESSO PARA O REFINO DE ÓLEO DE SOJA BRUTO

Degomagem

A degomagem é o primeiro dos processos de refinamento do óleo bruto. Seu objetivo é remover proteínas, substâncias mucilaginosas e, principalmente, os fosfolípidos (lecitina) do óleo. A degomagem é realizada a fim de evitar a precipitação destes compostos durante a estocagem, transporte ou sua utilização, além de facilitar a etapa de neutralização (MORETTO e FETT, 1998). A remoção destes compostos

também serve de prevenção contra a degradação enzimática dos óleos e gorduras e a proliferação de fungos e bactérias.

Os principais métodos aplicados pelas refinarias de óleo são a degomagem por água e a degomagem ácida. O óleo que deixa o *stripper*, particularmente em plantas de soja, é muitas vezes degomado por água para a recuperação dos fosfolípidios, pois a degomagem ácida produz uma lecitina escura, geralmente inaceitável em produtos comestíveis. A lecitina é um excelente emulsionante, possui alto valor agregado e uma grande demanda, principalmente nas indústrias de alimentos (ANDERSON, 2005). Assim, após a degomagem por água, realiza-se a injeção de ácido para remoção dos compostos não hidratáveis (KEMPER, 2005).

Neutralização

A neutralização visa basicamente neutralizar ou remover os ácidos graxos livres (AGL) que provocam mau cheiro e deterioram o óleo. O processo químico envolve a utilização de uma solução básica, geralmente hidróxido de sódio. A neutralização é etapa também da eliminação de fosfolípidios, pigmentos e esteróis do óleo degomado que tenha sido previamente acidificado para este fim (LOPES, 2008; ANDERSON, 2005).

Na etapa química, o hidróxido de sódio diluído é utilizado normalmente em concentrações que variam de 10 a 24 °Be (6,57 a 17,87%), dependendo do tipo de óleo, quantidade de AGL, cor, ácido adicionado, e elementos a serem atacados pela soda. Neste processo, os ácidos graxos livres do óleo são convertidos em sabões sódicos ao reagir com a soda cáustica, sendo posteriormente separados (LOPES, 2008; ANDERSON, 2005). O sabão produzido pela reação é posteriormente separado em centrífugas após injeção de água (MORETTO e FETT, 1998).

Branqueamento (Clarificação)

O branqueamento é realizado pela adsorção de substâncias indesejadas remanescentes por terras clarificantes, ativadas ou naturais, carvão ativado, sílica sintética, ou misturas destes, em proporções que variam de 1:10 a 1:20 (adsorvente:óleo). Além dos pigmentos, outras impurezas competem pela superfície dos adsorventes. Na verdade, o branqueamento é realizado não somente para a remoção dos

compostos de cor (clorofilas, caroteno), mas também para remover sabão, gomas, metais pró-oxidantes, produtos de oxidação (peróxidos) e umidade. Estes compostos reduzem a eficiência da filtração, escurecem os óleos, e afetam o sabor e qualidade do óleo final (O'BRIEN, 2009; LOPES, 2008; MANDARINO, 2001; ERICKSON, 1995).

Desodorização

A desodorização é a última etapa do processo convencional de obtenção de óleo de soja refinado. Segundo Oliveira (2001), esta etapa é primordial para a produção do óleo refinado, pois sem a desodorização o óleo apresenta baixa qualidade sensorial. A desodorização é um processo de destilação a vácuo, em corrente de vapor, empregado no óleo a uma temperatura elevada durante o qual os AGL e compostos odoríferos como aldeídos, cetonas, álcoois e peróxidos são removidos para se obter um óleo inodoro. Devido à alta temperatura combinada à baixa pressão absoluta, a aceleração da destilação é favorecida, protegendo o óleo contra a oxidação e diminuindo a quantidade necessária de vapor (O'BRIEN, 2009; LOPES, 2008).

2.4. Solventes alternativos para extração de óleo

Devido a fatores econômicos, políticos, de saúde e segurança, a legislação brasileira vem tornando-se cada vez mais rigorosa quanto às tecnologias e processos utilizados na indústria de alimentos. Estes processos devem garantir ao consumidor alimentos de qualidade e com os mais baixos níveis de resíduos possíveis. O processamento de grãos para obtenção de óleo e farelo é realizado hoje quase que exclusivamente pelo método de extração por solvente, normalmente o hexano comercial.

Segundo Seth *et al.* (2007) e Boss (2000), o hexano tem sido usado extensivamente na extração de óleo de soja e várias outras oleaginosas por apresentar diversas vantagens, tais como:

- Alta estabilidade;
- Capacidade de diluição do óleo com facilidade sem atuar sobre os outros componentes da matéria oleaginosa;
- Composição homogênea e estreita faixa de temperatura de vaporização;

- Baixos efeitos residuais graxos;
- Imiscibilidade em água, não formando azeótropos;
- Baixo calor latente de ebulição, o que auxilia sua recuperação por evaporação;
- Baixa corrosividade.

No entanto, segundo Paraíso (2001), Kemper (1997) e Battistoni e Fava, (1984), ele possui desvantagens do ponto de vista ambiental, de segurança e financeiro, como por exemplo:

- É altamente inflamável;
- É explosivo;
- Apresenta alto custo;
- É tóxico e possivelmente carcinogênico;
- É derivado de uma fonte não renovável, o petróleo;
- A extração por hexano resulta na emissão de gases efluentes para a atmosfera, como os próprios hidrocarbonetos do hexano, aldeídos e ácidos graxos livres.

Na literatura é possível encontrar diversos estudos onde se propõe o uso de solventes alternativos para extratores de oleaginosas, como por exemplo: dióxido de carbono supercrítico, hidrocarbonetos em geral e álcoois diversos. A seleção de um solvente a ser usado na extração de óleo de sementes deve levar em conta uma série de fatores que maximizem a qualidade (pureza) e a quantidade de óleo removida da matriz. Segundo Thomas (2003) e Boss (2000), para a seleção de um solvente adequado, alguns critérios devem ser obedecidos, tais como:

- O solvente deve ser atóxico nos produtos finais e para os trabalhadores da indústria;
- O solvente deve ser seletivo quanto ao produto final desejado de modo a diminuir ou evitar o arraste de componentes indesejáveis, como ceras, pigmentos, ácidos graxos livres e fosfatídeos;
- Ele deve ser estável quanto à exposição à luz, calor e umidade por um determinado tempo e capaz de ser reciclado;
- O solvente deve ser de baixa inflamabilidade.

Além dos requisitos citados acima, a escolha de um determinado solvente deve atender a certas condições operacionais, já que a solubilidade de triacilgliceróis é função

da temperatura e da pressão aplicada (THOMAS, 2003). Quanto maior a temperatura e/ou pressão de um sistema de extração, maior a solubilidade dos triacilgliceróis no solvente. No entanto, deve se levar em conta o alto custo necessário para a operação de sistemas nestas condições. Ainda, temperaturas muito altas podem conduzir reações indesejadas, como a oxidação ou até mesmo a pirólise em casos mais extremos. Segundo Johnson e Lusas (1983), para escolher um solvente na extração de óleo, outros requisitos operacionais muito importantes devem ser verificados:

- O novo solvente deve ser capaz de ser utilizado em equipamentos já existentes ou com baixos custos de adaptação;
- Deve-se avaliar a rentabilidade resultante das mudanças na capacidade do extrator, da mudança do solvente e dos custos energéticos,
- Analisar a variação no rendimento e valor de mercado.

A capacidade de realizar muitos destes requisitos depende, em parte, das propriedades físicas e químicas do solvente. A exemplo de um problemas que pode ocorrer na adaptação, Thomas (2003) relata a tentativa de usar o tricloroetileno como solvente substituinte em extrações com hexano. O uso deste solvente não foi possível devido ao alto investimento necessário. O principal problema resultante do seu uso foi a permanência de cloro residual na torta de sólidos, que quando utilizada na alimentação de animais, provoca hemorragia interna.

No trabalho de Gandhi *et al.* (2003) diversos solventes foram testados e comparados ao hexano na solubilização do óleo de soja, sendo eles o *n*-heptano, o isopropanol, propanol e o etanol, além de misturas aquosas destes em diversas proporções. O autor constatou que todos os solventes e suas misturas foram eficazes na solubilização de óleo, principalmente após 8 horas, quando teores acima de 92% em massa foram alcançados. No entanto, deve-se levar em conta que este tempo é muito elevado quando comparado a um processo de extração de óleo industrial. Por isso, não deve ser comparado ao processo de extração real, e deve somente servir ao propósito de apresentar o potencial que cada componente oferece comparado ao hexano. Para os solventes puros, neste mesmo trabalho, após 2 horas de contato foram obtidas solubilizações de 70% para o heptano e propanol, e 71, 73 e 79% para o etanol, isopropanol e o hexano, respectivamente. Isto mostra que apesar de apresentarem menores índices de solubilização, os solventes avaliados parecem ser promissores quanto ao seu uso na extração de óleo de soja.

Seth *et al.* (2007) utilizaram álcool isopropílico como solvente, comparando-o ao hexano na extração de óleo de soja. Após 16 horas de extração do óleo de flocos de soja comerciais a vazões de 4,15, 6,35 e 7,75 mL min⁻¹, eles obtiveram melhores taxas de extração com o álcool (84,2, 90,1 e 98,7%) do que com o hexano (77,8, 85,8 e 94,2%).

Dos vários solventes testados na extração supercrítica, o que mais parece atrativo é o dióxido de carbono, que já é utilizado na extração de produtos de alto valor agregado (MENDES, PESSOA E ULLER, 2002). O problema do uso de tecnologia supercrítica está no menor volume de operação e alto custo dos equipamentos necessários quando comparado à extração por hexano (BOSS, 2000).

Lanças, Queiroz e Silva (1995) utilizaram o pentano supercrítico na extração de óleo de soja, comparando-o à extração com hexano. A operação de extração do hexano foi realizada em extrator Soxhlet (35 °C, 360 min), enquanto para o pentano foi construída uma célula específica para este processo (200 °C, 100 atm, 26 min). Ambos os métodos foram capazes de recuperar quantidades consideráveis de óleo. Os teores de óleo recuperados por hexano e pentano supercrítico foram de 19,0 e 20,5 g/100 g soja, respectivamente. No entanto, como desvantagem dos processos, o óleo resultante da extração por pentano possui uma coloração mais escura, enquanto a extração por hexano é mais demorada e foi capaz de recuperar 1,5 (g/100 g soja) a menos de óleo.

Lou *et al.* (2010) realizaram a extração de óleo de grão-de-bico chileno com os solventes hexano, isopropanol e uma mistura de hexano e isopropanol (3:2). Após 90 min de extração, a mistura de hexano e isopropanol mostrou uma maior taxa de extração, seguida do hexano e do isopropanol (aproximadamente 58,5 50,0 e 45,5%, respectivamente). Ainda neste trabalho, foi empregado ultrassom (230 W) como técnica promotora do processo de extração, onde foram obtidas taxas de extração próximas a 79,5, 68,0 e 64,0% para a mistura hexano-isopropanol, hexano e isopropanol, respectivamente.

2.4.1. Etanol como solvente

Segundo Boss (2000), a vantagem de se utilizar etanol como solvente para a produção de óleo é sua seletividade quanto aos compostos presentes na oleaginosa. O óleo proveniente deste processo possui coloração mais clara (que remete a uma boa

aceitação pelo consumidor) que o óleo bruto obtido por extração com hexano comercial. Ao utilizar etanol a quente como solvente na extração de óleo de soja, duas miscelas (fases) são obtidas após resfriamento. Com isso, o etanol promove um refinamento prévio, retendo parte dos ácidos graxos livres, compostos polares e fosfolipídios na fase rica em álcool (Tomazin Junior, 2008).

O etanol apresenta também vantagens econômicas e ambientais, pois possui um custo relativamente baixo no Brasil, uma vez que o país é pioneiro na produção do etanol de cana de açúcar, é oriundo de fontes renováveis, é atóxico, e não depende do mercado internacional do petróleo (CARVALHO, 2001). Como desvantagem, o etanol apresenta maior calor latente de vaporização, ou seja, necessita maiores gastos energéticos para transição de fase nas etapas de destilação da miscela e dessolventização. O etanol possui ponto de ebulição a 78 °C e de autoignição a 363 °C, que correspondem a temperaturas maiores que aquelas do *n*-hexano. No entanto ele forma misturas explosivas com o ar na faixa de 4,3 a 19% (vol.), maior que a do *n*-hexano (NRC, 1995). Apesar disso, o limite inferior desta faixa (4,3%) ainda é mais alto que a do *n*-hexano (1,1%).

O etanol é um componente completamente miscível em água (FERREIRA, OLIVEIRA e DUARTE, 2004). De acordo com os dados de equilíbrio líquido-vapor de etanol e água a pressão atmosférica obtida por Lei *et al.* (2002), misturas de etanol e água formam um azeótropo a frações molares de aproximadamente 89 mols de etanol para 11 mols de água ou, em termos volumétricos, aproximadamente 96% (vol.) de etanol para 4% (vol.) de água. Além disso, esta mistura é dependente da temperatura e pressão do sistema. Dados obtidos por Pemberton e Mash (1978) mostram que a azeotropia desta mistura ocorre a partir de aproximadamente 32,55 °C ou a temperaturas maiores. O grande problema da incorporação de água no etanol é que ela reduz drasticamente a solubilização do óleo na mistura, e conseqüentemente, reduz a eficiência da extração. Este efeito adverso pode ser observado nos resultados obtidos por Gandhi *et al.*, (2003), onde o rendimento da extração de óleo de soja por etanol foi de 71, 92, 98, 99 e 99% após 2, 4, 6, 8 e 10 h, enquanto para uma mistura de água + etanol (4,4 + 95,6% vol.) nos mesmos intervalos de tempo, a recuperação foi de 54, 65, 81, 95 e 99%.

No trabalho de Kwiatkowskib e Cheryana (2002), realizou-se um estudo sobre a extração de óleo de milho moído por etanol em batelada única e batelada continuada, em três estágios. Ao utilizar apenas uma batelada, os autores obtiveram um rendimento

de 70% de óleo, enquanto com três estágios foi possível extrair 93% de todo o óleo dos grãos.

Rodrigues (2011) recentemente avaliou a extração de óleo de farelo de arroz e óleo de soja por etanol anidro (EtOH) e hidratado (hidratação de 0 a 24% em massa). A autora verificou que a extração é fortemente influenciada pelo teor de água no solvente alcoólico, de forma que quanto maior o teor de água no etanol, menor quantidade de extrato oleoso é removida.

Para contornar problemas de solubilidade, pode-se utilizar co-solventes que aumentem a afinidade entre os componentes da mistura (BOSS, 2000). Este efeito pode ser utilizado de forma a melhorar a eficiência e rapidez de processos de extração.

O uso de álcoois é destaque também em estudos de equilíbrio líquido-líquido onde apresenta boa separação de ácidos graxos livres. Segundo Mohsen-Nia e Dargahi (2007), o etanol é um solvente adequado para a desacidificação de óleo de girassol, por oferecer tanto boa seletividade quanto bons coeficientes de distribuição (razão entre a fração de ácidos graxos livres em cada fase do sistema), além de se poder trabalhar em temperatura ambiente.

Apesar de consolidada, a extração de óleo por solventes derivados de petróleo apresenta vantagens na capacidade de extração, mas também desvantagens do ponto de vista ambiental e de segurança. A preocupação com estes problemas tornou a busca da substituição total ou parcial destes solventes nosso objeto de estudo.

2.4.2. *Acetato de etila como solvente*

O acetato de etila (AcOEt) é um éster incolor de fórmula química ($C_4H_8O_2$) que possui baixa massa molecular ($88,10 \text{ g mol}^{-1}$). É uma substância líquida a temperatura ambiente, com ponto de ebulição de $77 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm. Sua temperatura de autoignição é de $427 \text{ }^\circ\text{C}$ e forma misturas explosivas com o ar na faixa de 2 a 11% (vol.) (NRC, 1995). É um componente incolor e volátil que apresenta odor frutal característico. O AcOEt é parcialmente solúvel em água e é solúvel em diversos solventes orgânicos, como álcoois, acetona, éter e clorofórmio (DUTIA, 2004). Segundo Chazin (2012) os principais processos utilizados na produção de acetato de etila são: a esterificação do ácido acético com etanol, reação de Tishchenko, adição direta de ácido acético ao etileno e a desidrogenação de etanol. Em relação à sua toxicidade, a Food and Drug

Administration – agência federal americana responsável pela proteção e promoção da saúde pública – classifica o acetato de etila como Classe 3, ou seja, é considerado como de baixa toxicidade e de baixo risco à saúde humana a níveis normalmente aceitos em fármacos. O órgão considera que a ingestão de 50 mg de AcOEt (5.000 ppm) por dia, ou menos, corresponde a um nível aceitável sem qualquer justificativa. Ainda assim, declara que maiores quantidades deste éster podem ser aceitáveis, dependendo da rigidez do controle sobre o produto que contém o elemento (FDA, 2012).

Diversas são as aplicações para o acetato de etila. Na indústria química é empregado como solvente de revestimentos e tintas (*thinner*), de adesivos, além de ser usado na fabricação de fluidos de limpeza, explosivos, filmes fotográficos, embalagens e laminados flexíveis, entre outros. Na indústria de fármacos, ele é um importante componente na extração, concentração e purificação de antibióticos (DUTIA, 2004). O AcOEt ocorre naturalmente em frutas e vinho, sendo utilizado como flavorizante em alimentos industrializados, e como aromatizante de perfumes e cosméticos (PATTANAIK e MANDALIA, 2011).

O acetato de etila pode ser utilizado como solvente para os mais diversos componentes. Shalmashi e Golmohammad (2010) estudaram a solubilidade da cafeína em acetato de etila, encontrando maior solubilidade neste solvente do que em água ou etanol. Segundo Picó (2004), ele é utilizado com frequência na extração de pesticidas organofosforados (para análises cromatográficas) de diversos alimentos como frutas e vegetais, carne, leite e vinho. O uso de acetato de etila na extração de organoclorados e organofosforados é vantajoso, pois o AcOEt é um dos solventes utilizados na própria análise cromatográfica destes compostos alvo (MARION, WATER e BERND, 2000). Entre outros usos deste solvente está a extração de compostos bioativos, como compostos fenólicos (LEE *et al.*, 2014; AL-JUHAIMI, SAGLAM e ÖZCAN, 2013; KALOGERAKIS *et al.*, 2013).

Com relação à extração de lipídios, apesar de ser bem empregado em procedimentos laboratoriais, existem alguns poucos estudos voltados a este solvente. Lin *et al* (2004), por exemplo, estudaram a extração de lipídios de tecidos animais a partir de misturas AcOEt + EtOH e compararam à um reagente padrão à base de clorofórmio e metanol (reagente Folch). Os autores não encontraram diferença significativa na capacidade de extração das misturas, considerando que a mistura com acetato de etila é muito menos tóxica.

No trabalho de Dasari e Goud (2013) foi realizada a extração de óleo de mamona em aparato Soxhlet usando hexano a diversas razões sólido:solvente e períodos de tempo. A condição ótima encontrada neste procedimento (razão sólidos:solvente de 1:9 e 12h de extração) foi utilizada para testar diversos outros solventes, entre eles o acetato de etila. Os autores obtiveram rendimentos da ordem de 45,8% utilizando hexano e 49,1% utilizando AcOEt como solvente. No entanto, o método de Soxhlet envolve um processo de extração por exaustão, com reciclo de solvente. Com isso não é possível conhecer a velocidade da extração (cinética). Além disso, o acetato de etila possui certa afinidade por solventes de baixa polaridade, o que pode acarretar na extração de componentes não lipídicos.

2.5. Produção de ésteres a partir de óleos e gorduras

2.5.1. Definição

O petróleo, o carvão e o gás natural são as matérias-primas mais utilizadas na produção da energia consumida mundialmente. Estas fontes são naturais e, portanto, de exploração limitada, já que seu esgotamento é previsto para o futuro (TORRES *et al.*, 2006). Com isto, a busca e incentivo para a produção de fontes alternativas de energia torna-se assunto de suma importância para a manutenção e sobrevivência do estilo de vida tecnológico que temos no mundo atual.

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que possuam teor oleaginoso suficiente para tal uso. Ele possui baixa toxicidade, baixos perfis de emissões e, portanto, é benéfico ambientalmente (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005; KRAWCZYK, 1996). Dentre as fontes da matéria-prima, temos principalmente os óleos de origem vegetal (como o dendê, o babaçu, a soja, a mamona, a palma, o amendoim, entre outros) e os de origem animal, além dos óleos de descarte.

Como principal cultura sazonal do Brasil, a soja passou a ser cultivada não só para suprir o mercado de alimentos e da indústria química, mas também passou a ser utilizada na produção do biodiesel nacional. Aqui, o óleo de soja é uma fonte já consolidada e utilizada em larga escala para a produção de biodiesel. No entanto, outras fontes como o girassol, amendoim, algodão, o óleo de palma, coco, babaçu e de rícino

são potenciais para um futuro próximo, havendo incentivo para a cultivação para esta finalidade (TOMAZIN Junior, 2008; PINTO *et al.*, 2005).

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos que pode ser obtida por diferentes processos, tais como a esterificação ou transesterificação. Ele pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo sem necessidade de grandes modificações nos motores de ciclo diesel dos veículos de carga e passeio ou motores estacionários (HAMAMOTO, 2011; DAMASCENO e DOMINGUES, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006; SHAY, 1993). Na verdade, para o produto de ésteres resultante ser caracterizado como biodiesel, ele deve possuir propriedades físicas e químicas que atendam aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003), DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003) ou ANP 14 (Agência Nacional do Petróleo, 2012), de acordo com a regulamentação vigente. Estas normas estabelecem padrões de qualidade e compatibilidade com o diesel de petróleo e seus motores, sendo que no Brasil faz-se valer a regulamentação da ANP. O processo de obtenção do biodiesel e sua qualidade estão intimamente relacionados. Por isso, a escolha dos processos utilizados e da matéria-prima é essencial e determinará se a conversão em biodiesel atenderá às especificações aplicáveis (Van GERPEN e KNOTHE, 2005).

Os ácidos graxos são longas cadeias carbônicas que podem ser encontradas ligadas (esterificadas) a moléculas de glicerol, formando os óleos e gorduras, ou na sua forma livre, então chamado de ácido graxo livre. Segundo Hammond *et al.* (2005), os principais ácidos graxos que compõem os acilgliceróis da soja são os ácidos: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico. Além destes, encontram-se presentes vários outros ácidos, porém em quantidades muito baixas. As cadeias carbônicas dos principais ácidos graxos da soja e suas denominações são:

- Linoléico: $R = -(CH_2)_7 CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_4CH_3$
18 carbonos (incluindo aquele ao qual o radical R está ligado), 2 ligações duplas (18:2)
- Linolênico: $R = -(CH_2)_7 CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$
18 carbonos, 3 ligações duplas (18:3)
- Palmítico: $R = -(CH_2)_{14} - CH_3$
16 carbonos, nenhuma ligação dupla (16:0)
- Esteárico: $R = -(CH_2)_{16} - CH_3$
18 carbonos, nenhuma ligação dupla (18:0)
- Oleico: $R = -(CH_2)_7 CH=CH(CH_2)_7CH_3$
18 carbonos, 1 ligação dupla (18:1)

sendo que o radical R pode ser a terminação do ácido graxo HO-C=O quando livre (ligação no C), ou a esterificação no glicerol quando compor um óleo ou gordura (Van GERPEN *et al.*, 2004). A (TABELA 3) mostra os teores de ácidos graxos presentes comumente no óleo de soja segundo diversos autores. Vale ressaltar que diferenças podem ser observadas, principalmente pelas diferentes metodologias e cultivares utilizadas. A importância de se conhecer a composição graxa da matéria-prima da produção de ésteres se dá pelos diferentes tipos de ésteres que podem ser obtidos. Como exemplo, oleato de etila é um éster composto pelo ácido oleico e etanol, assim como palmitato de metila é um éster composto por ácido palmítico e metanol.

TABELA 3. TEOR DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE SOJA (% , MASSA)

	Palmítico C 16:0	Esteárico C 18:0	Oléico C 18:1	Linoléico C 18:2	Linolênico C 18:3	Outros
Jokić <i>et al.</i> (2011)	13,02	5,83	23,78	50,98	5,41	-
Akoh <i>et al.</i> (2007)	11,40	4,40	20,80	53,80	9,30	-
Goering <i>et al.</i> (1982)	11,75	3,15	23,26	55,53	6,31	-
Jaselskis, Stemm e Johnston (1982)	10,38	4,33	23,18	53,66	6,16	0,61
Fonseca e Gutierrez (1974)	11,35	4,15	25,30	50,60	8,20	0,4

2.5.2. Reações comuns para a obtenção de ésteres alquílicos

A química básica para a produção de ésteres alquílicos é relativamente simples e ocorre principalmente através de uma etapa de transesterificação. No entanto, as reações mais comumente associadas à produção destes ésteres são a transesterificação e esterificação, embora possam ocorrer em maior ou menor grau algumas reações concorrentes indesejadas, como reações de hidrólise e saponificação.

Transesterificação

O processo de transesterificação para obtenção de ésteres envolve uma reação química de óleos ou gorduras com um álcool (normalmente o metanol ou o etanol) na presença de um catalisador. Na reação completa de transesterificação em que um triacilglicerol gera três ésteres alquílicos e um glicerol, a molécula de triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo um éster alquílico de um dos ácidos graxos e um diacilglicerol. De maneira análoga, o diacilglicerol reage com uma molécula de álcool produzindo um monoacilglicerol e outro éster alquílico. Finalmente, da mesma forma, o monoacilglicerol reage com uma molécula de álcool, produzindo mais um éster alquílico e glicerol. A princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora na produção de ésteres alquílicos de óleo vegetal, a reação de volta não ocorre ou é insignificante, já que o glicerol formado não é miscível com o produto, conduzindo a um sistema de duas fases. Portanto, o processo total é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que di- e monoacilgliceróis são formados como intermediários (HAMAMOTO, 2011; DRAPCHO, NHUAM e WALKER, 2008; Van GERPEN e KNOTHE, 2005). O esquema geral da reação de transesterificação está descrito na (FIGURA 4).

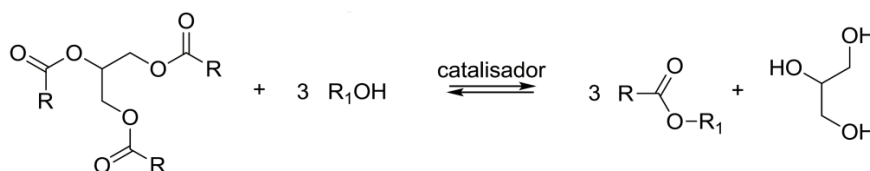


FIGURA 4. EQUAÇÃO EXEMPLIFICANDO AS REAÇÕES NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS. RADICAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS ESTERIFICADOS (R) E REFERENTES AO ÁLCOOL UTILIZADO NA REAÇÃO (R₁). FONTE: RAMOS *et al.*, (2011).

Numa reação de transesterificação homogênea catalisada por álcali, podemos identificar a formação de cada éster monoalquílico em quatro passos intermediários reversíveis (FIGURA 5). Na reação de transesterificação da (FIGURA 5) os passos que ocorrem são: (1) produção de espécies ativas a partir do álcool em reação com o catalisador básico (produção do alcóxido), (2) ataque nucleofílico das espécies ativas (alcóxido) no grupo carbonila do triacilglicerol para formar um intermediário tetraédrico o qual é então quebrado, (3) liberação do éster de ácido graxo e regeneração das

espécies ativas na etapa final, e (4) continuação do processo para os dois ácidos graxos remanescentes anexados ao glicerol (LOTERO *et al.*, 2005).

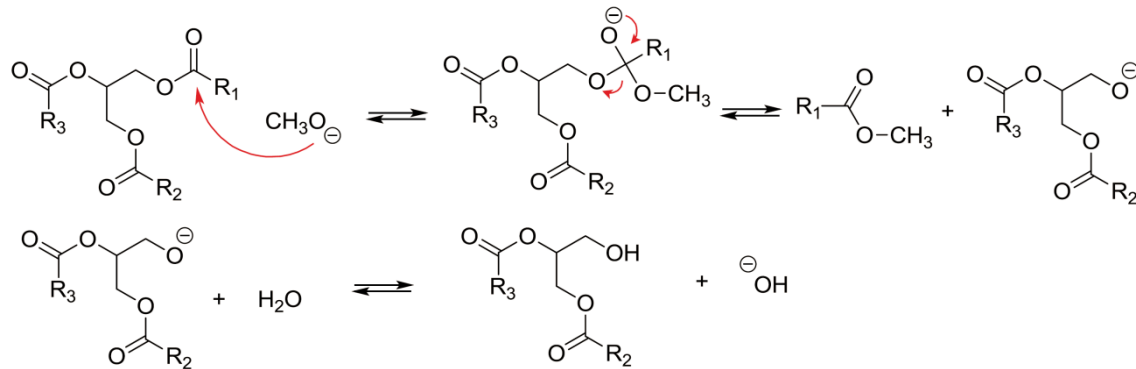


FIGURA 5. EQUAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICEROL A UM DIACILGLICEROL E UM ÉSTER METÍLICO. R₁, R₂ E R₃ SÃO AS CADEIAS CARBÔNICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS ESTERIFICADOS. A SEQUÊNCIA DE ETAPAS PODE REPETIR-SE MAIS DUAS VEZES PARA OBTENÇÃO DE TRÊS ÉSTERES METÍLICOS E GLICEROL. FONTE: RAMOS *et al.* (2011).

O álcool geralmente utilizado para a produção do biodiesel é o metanol, pois ele apresenta melhores taxas de conversão e os ésteres gerados são de mais fácil purificação. No entanto, o metanol possui limitações da questão de segurança: ele é tóxico, possui alta inflamabilidade e chama invisível a olho nu. No Brasil, o etanol de cana-de-açúcar é um grande potencial como fonte de álcool, uma vez que alia sua falta de toxicidade a uma disponibilidade imediata, além do menor custo. No entanto, ele possui a desvantagem de ser menos reativo que o metanol e apresentar alguns problemas tecnológicos na sua utilização industrial (PINTO *et al.*, 2005). Esta prática adotada no Brasil, isto é, da utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável (ZAGONEL, 2000).

A transesterificação de acilgliceróis é um processo de alcoólise. Ela pode ser catalisada, convencionalmente, por enzimas ou espécies que atuam como base ou ácido de Brønsted–Lowry (BERRIOS *et al.*, 2007). O processo que ainda hoje predomina para produção de biodiesel é o processo de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino (geralmente NaOH, KOH ou seus álcoóxidos). Este processo já está consolidado industrialmente, possuindo equipamentos e balanços de massa e energia bem definidos, o que permite produzir ésteres com qualidade (HELWANI *et al.*, 2009). Como desvantagens do uso de um catalisador alcalino, os triacilgliceróis utilizados devem possuir baixa acidez e umidade; o processo de purificação é mais complexo devido à catálise ocorrer em meio homogêneo. Outra reação que pode ocorrer

comumente em reações de transesterificação utilizando catalisadores alcalinos como os hidróxidos/metóxidos de sódio ou potássio é a indesejada reação de saponificação, que gera sabões e álcool (FIGURA 6) a partir de ácidos graxos ou de ésteres (MA e HANNA, 1999).

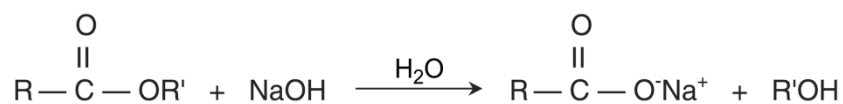


FIGURA 6. REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DE UM ÉSTER COM NaOH

Na catálise heterogênea, como o catalisador e o substrato possuem diferentes estados físicos, a purificação dos ésteres na produção de biodiesel se torna um processo mais simples. Além disso, outra vantagem é a não formação de sabões (salvo algumas exceções, como no uso do CaO), o que resulta em produtos de maior pureza (KOUZU *et al.*, 2008; MBARAKA *et al.*, 2003). O grande problema deste processo está no menor rendimento, resultado da maior dificuldade de transferência de massa no meio, já que ele se comporta como um sistema trifásico (SUAREZ *et al.*, 2007).

A reação de transesterificação pode ser influenciada por vários fatores, dentre eles o tipo de catalisador (ácido ou alcalino), a razão molar álcool:óleo, a temperatura, a pureza dos reagentes (principalmente a umidade) e o teor de ácidos graxos livres presentes no substrato (BRITO, 2008). Segundo Schuchardt, Sercheli e Vargas (2004), para se obter um rendimento elevado de monoésteres alquílicos, o álcool deve ser usado em excesso.

Esterificação

O processo de esterificação é uma reação reversível onde os AGLs são convertidos em ésteres alquílicos por meio de catálise ácida (geralmente HCl ou H₂SO₄). Quando os óleos são ricos em AGLs, como os óleos residuais de cozinha, as reações simultâneas de esterificação e de transesterificação via catálise ácida se tornam vantajosas para obter-se uma conversão quase completa em biodiesel (LOTERO *et al.*, 2005). O processo de esterificação segue um mecanismo de reação semelhante à transesterificação catalisada por ácido. Os reagentes (AGLs e álcool) são catalisados por ácido para criar ésteres alquílicos e água, que é subproduto da reação (BRITO, 2008; DRAPCHO, NHUAM e WALKER, 2008).

A velocidade de formação do éster depende do ácido orgânico, do álcool utilizado e do uso ou não de catalisador. A reação pode ocorrer sem a presença de um catalisador. No entanto, ácidos carboxílicos são ácidos fracos, o que torna a reação lenta sob condições típicas. Da mesma forma que no processo de transesterificação, o excesso de álcool promove uma maior taxa de conversão do substrato em ésteres (LIU, 2006).

2.5.3. *Produção de biodiesel por transesterificação etílica via catálise alcalina homogênea*

O biodiesel é fabricado principalmente pela transesterificação alcalina dos óleos e gorduras. Isto ocorre, em parte, devido ao baixo custo do catalisador, à menor corrosão de equipamentos industriais quando comparados aos catalisadores ácidos e ao uso de temperaturas amenas, mas principalmente porque a taxa de reação é de até três ordens de grandeza maior do que as reações catalisadas por ácido (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; CANAKCI e Van GERPEN, 1999). As reações catalisadas por álcali, que utilizam alcóxidos de sódio ou potássio, são mais comumente realizadas quando os óleos são neutros ou praticamente ausentes de AGLs (VICENTE, MARTÍNEZ e ARACIL, 2004). De fato, para que haja uma reação de alto rendimento e de mais fácil purificação, é necessário que a matéria-prima oleosa apresente determinados padrões de qualidade. Segundo Zagonel (2000), óleos contendo fosfatídeos provocam problemas na etapa de purificação dos ésteres, uma vez que eles possuem propriedades tensoativas. Além da dificuldade de separação, conseqüentemente há uma perda de ésteres emulsionados e a recuperação da glicerina torna-se limitada. Segundo Kucek (2004), devido ao uso de NaOH ou KOH como catalisadores, matérias-primas oleosas que apresentem acidez maior do que 1mg de KOH/g de amostra devem ser evitadas. Devido à acidez do meio, o catalisador alcalino é consumido com a conseqüente formação de água e sabões, o que acarreta menor rendimento e contaminação do produto final. Desta forma, é necessário conhecimento prévio da matéria-prima oleosa utilizada na produção de biodiesel para que a qualidade do produto final seja assegurada. Determinados tipos de óleo podem, portanto, exigir certas etapas de pré-tratamento ou de refino para que sejam adequados ao processo de transesterificação, como a exemplo do óleo de soja, que é rico em gomas e fosfolipídios (RAMOS *et al.*, 2003).

É muito comum nas reações de transesterificação alcalina para a produção de biodiesel utilizar-se alcóxidos de álcalis. Os alcóxidos de metais alcalinos são catalisadores muito mais eficazes quando comparados aos catalisadores ácidos. Embora possa ser feito o uso direto de KOH e NaOH na reação de transesterificação, os alcóxidos de sódio estão entre catalisadores mais eficientes utilizados para este fim (KUCEK, 2004). Para a formação dos alcóxidos na produção de biodiesel, normalmente dilui-se o álcali no álcool sob agitação vigorosa, de modo que esta reação preceda a de transesterificação. Este processo faz com que ocorra uma maior rapidez na formação dos ésteres. Como desvantagem deste tipo de reação, ocorre a formação de água devido à solubilização dos hidróxidos do álcali empregado no álcool.

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5 - 1,0% em relação à massa de óleo (KUCEK, 2004). A concentração de catalisador alcalino em reações de metanólise de óleos geralmente varia de 0,5 a 1% em massa, com uma razão molar álcool:óleo de 6:1. Estas condições permitem que se obtenha conversões de óleo em ésteres com rendimentos em torno de 94 a 99%. No entanto, para se obter bons rendimentos (96 a 98%) em reações de etanólise, é necessário que se use álcool anidro de forma a evitar reações indesejadas decorrentes da presença de água (KRISNANGKURA e SIMAMAHARNNOP, 1992; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984). No trabalho de Kucek (2004) foram avaliadas diferentes condições de temperatura (30, 50 e 70 °C), razões molares etanol:óleo (6:1, 9:1 e 12:1), além do tipo e concentração do catalisador (NaOH ou KOH a 0,3, 0,65 e 1% sobre a massa de óleo) em reações (1 h) de alcoólise de triacilgliceróis de soja. As condições que apresentaram melhor rendimento em ésteres etílicos foram: (a) razão molar 12:1 (etanol:óleo) a 70 °C com 0,3% (m/m) de NaOH, obtendo rendimento de 97,2% e (b) razão molar 12:1 (etanol:óleo) a 70 °C com 1,0% (m/m) de KOH, obtendo rendimento de 95,6%.

Apesar de acelerar a reação, o aumento da quantidade de catalisador no meio reacional não faz, necessariamente, com que a velocidade de conversão seja aumentada. Cada condição reacional define uma concentração ótima para que se tenha um equilíbrio entre a taxa de conversão e o custo extra, já que é necessário adicionar mais catalisador e depois removê-lo do meio no final da reação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Além disso, conforme mostrado acima, o uso excessivo de catalisadores básicos pode

influenciar negativamente o rendimento da transesterificação, uma vez que ocorrerá inevitavelmente a formação de água devido à reação entre o álcool e o álcali. A presença de água e hidróxidos metálicos (catalisador) em excesso no meio reacional faz com que seja desencadeada uma série de problemas tecnológicos, como a saponificação dos triacilgliceróis, formação de emulsões, dificuldade na separação dos ésteres e menor de rendimento.

Os triacilgliceróis são normalmente transesterificados em batelada na presença de catalisador alcalino, à pressão atmosférica e a uma temperatura de cerca de 60 a 70 °C com um excesso de álcool. A reação catalisada por base é repetida até que os ácidos graxos esterificados ao glicerol sejam liberados na forma de ésteres alquílicos e uma molécula de glicerol.

Após a reação, o excesso de álcool é recuperado por condensação, enviado para uma coluna de retificação para a purificação e então reciclado para o início de uma nova batelada. A mistura no final da reação é deixada sem agitação, de modo que ocorra sua separação em duas fases. A camada inferior (pesada), que corresponde à de glicerina, é retirada e procede para purificação. A camada superior (leve), que contém os ésteres alquílicos (biodiesel), é lavada com água para remover impurezas, tais como sabões, compostos emulsionantes, glicerina, álcool e catalisador (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). A (FIGURA 7) apresenta um fluxograma simplificado que descreve um processo geral para a produção de biodiesel por transesterificação etílica via catálise alcalina homogênea.

Os catalisadores ácidos fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100 °C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. Além disso, resíduos de ácidos podem atacar as partes metálicas de motores, ou equipamentos para sua produção, causando corrosão. Assim, estes ácidos devem ser removidos completamente do produto final, implicando em muitas etapas de purificação (CANAKCI e Van GERPEN, 1999). Já as reações de transesterificação catalisadas por álcali são muito rápidas quando comparadas àquelas catalisadas por ácidos (CANAKCI e Van GERPEN, 1999; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984). Outra vantagem, é que o catalisador alcalino apresenta menores índices de corrosão e exige menores razões molares de álcool para o óleo (VICENTE, MARTÍNEZ e ARACIL, 2004).

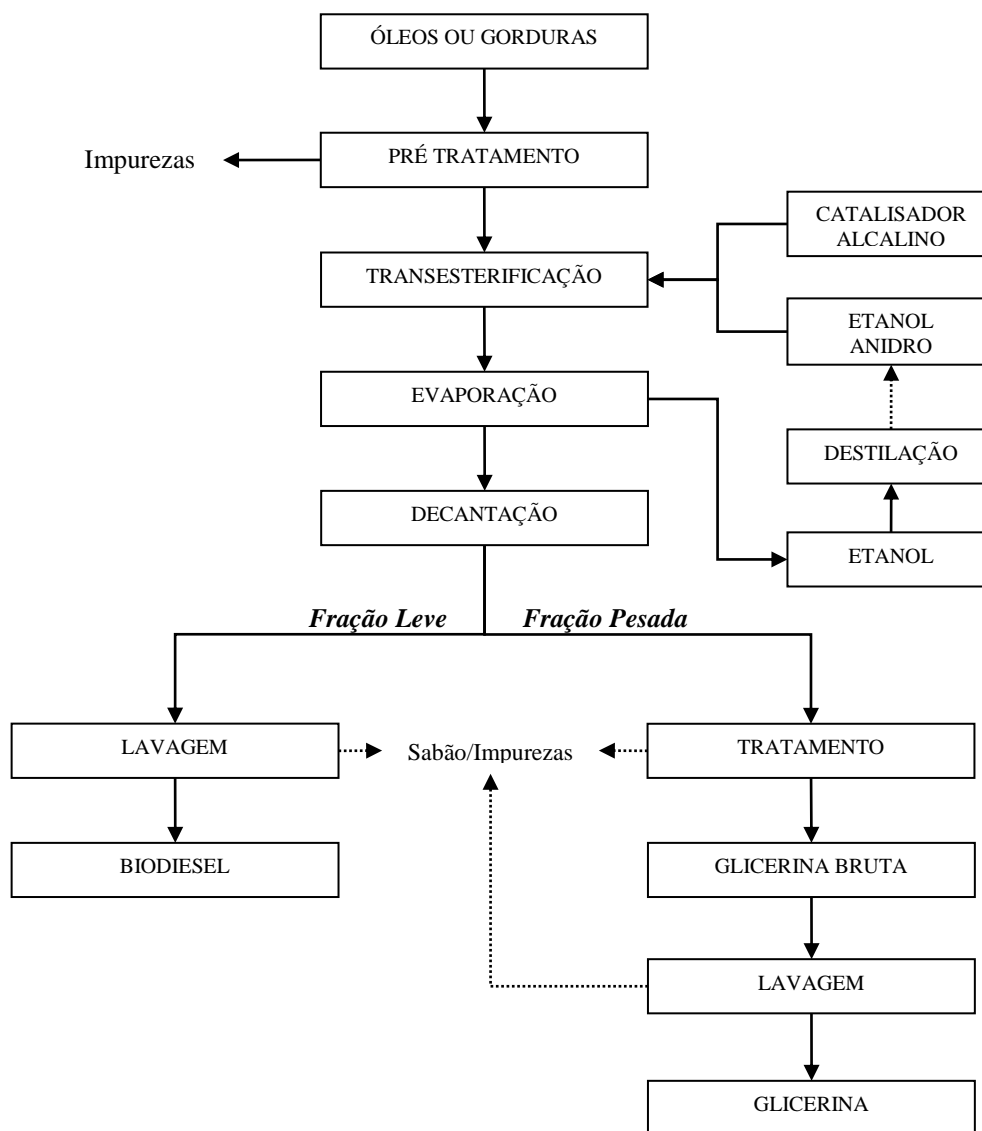


FIGURA 7. FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA HOMOGÊNEA

2.5.4. Variáveis que afetam a reação de transesterificação

São diversas as variáveis que afetam a reação de transesterificação homogênea catalisada por álcali. No entanto, aquelas as quais se tem dado maior importância por afetarem diretamente o rendimento dos ésteres são: (a) Acidez e umidade das matérias-primas; (b) Tipo e concentração do catalisador; (c) Tipo de álcool e sua razão molar álcool:óleo; (d) Tempo e temperatura de reação; e (e) Intensidade de agitação (SHARMA, SINGH e UPADHYAY, 2008; LEUNG e GUO, 2006).

a) Acidez e umidade das matérias-primas

A escolha do tipo de catálise (ácida ou básica) para a reação de transesterificação etílica de um triacilglicerol deve ser feita, primeiramente, pelas características apresentadas pela matéria-prima. Óleos de acidez acima de 1%, como os óleos de fritura, possuem grandes quantidades de ácidos livres que não podem ser convertidos em biodiesel pela catálise alcalina porque reagem rapidamente com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água. No entanto, para estes óleos a catálise ácida mostra ser um processo eficiente (KUCEK, 2004).

Segundo Naik *et al.* (2008), o conteúdo de ácidos graxos livres (AGLs) depois da esterificação ácida deve ser mínima ou pelo menos inferior a 2%. Estes AGLs reagem com o catalisador alcalino para produzir sabões em vez de ésteres. Segundo o autor, existe uma queda significativa na conversão em éster quando os ácidos graxos livres são maiores que 2%. De acordo com Freedman, Pryde e Mounts (1984), para obter-se rendimento máximo na reação de transesterificação, o álcool deve ser livre de umidade e o teor de AGL do óleo deve ser $< 0,5\%$. Segundo Drapcho, Nhuam e Walker (2008), a ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque podem ser formados AGLs devido a reações de hidrólise dos ésteres alquílicos previamente formados. Da mesma forma, os triacilgliceróis (que também são ésteres) sofrem reação de hidrólise com a água, formando AGLs. Os AGLs formados podem então reagir com o catalisador alcalino, formando sabões e mais água no meio reacional. Esta sequência de reações leva, portanto, a uma perda de rendimento tanto pela degradação dos produtos (ésteres monoalquílicos) e dos substratos (tri, di e monoacilgliceróis) quanto pela contaminação do meio (formação de sabões e água) e consumo do catalisador alcalino. Por isso, Domingos (2010) afirma que os teores de acidez e umidade devem ser substancialmente reduzidos para seja viável a produção de biodiesel pela transesterificação homogênea alcalina, já que quanto maiores os teores de acidez e umidade, menores os rendimentos.

b) Tipo e concentração do catalisador

Os catalisadores mais utilizados mundialmente para a catálise homogênea são os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio. No entanto, podem ser empregados também outros álcalis, como hidretos ou amidos de sódio ou de potássio (MA e HANNA, 1999).

O verdadeiro catalisador da transesterificação alcalina é o produto alcóxido correspondente ao álcool e álcali empregados (por exemplo, NaOH + etanol = etóxido de sódio). A utilização de alcóxidos, além de acelerar a reação, também parece resultar em glicerol de pureza mais elevada (Van GERPEN e KNOTHE, 2005). No entanto, esta pré-solubilização do hidróxido no álcool gera, além do etóxido, uma molécula de água. A presença de água, por sua vez, favorece a reação de saponificação, diminuindo o rendimento de ésteres, dificultando a purificação do produto e diminuindo também o rendimento final, devido à formação de emulsões (KUCEK, 2004; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984).

c) Tipo de álcool e sua razão molar álcool:óleo

Estequiometricamente, são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol para conversão completa, resultando três mols de ésteres e um mol de glicerina (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984). No entanto, para que o equilíbrio da reação seja favorável à produção de ésteres e glicerina, o uso de álcool em excesso é necessário. Desta forma, aumenta-se a probabilidade das moléculas de álcool ou alcóxido entrarem em contato e reagirem com moléculas de óleo. (MEHER, DHARMAGADDA e NAIK, 2006).

Segundo Al-Widyan e Al-Shyoukh (2002), a presença de uma quantidade suficiente de álcool durante a reação de transesterificação é essencial para a quebra das ligações entre a glicerina e os ácidos graxos. No entanto, um grande excesso deve ser evitado. Um aumento muito grande da razão molar de álcool para óleo não aumenta o rendimento do produto nem o teor de éster, mas em vez disso, faz com que o processo de recuperação de éster seja complicado e de custo elevado. Autores (SHARMA e SINGH, 2007; MEHER, DHARMAGADDA e NAIK, 2006; KUCEK, 2004) relataram proporções variando de 6:1, 8:1 até 12:1 aproximadamente, como sendo ideais, dependendo da matéria-prima utilizada, do tipo e das condições do processo.

Ambos o metanol e o etanol são parcialmente miscíveis em triacilgliceróis a temperatura ambiente. Por isso é importante que a reação ocorra sob vigorosa agitação, a fim de melhorar a transferência entre as massas do sistema. Durante o processo, é comum a formação de emulsões. No caso da metanólise, estas emulsões são mais fracas e quebram-se mais facilmente possibilitando uma boa separação entre as fases éster

(leve) e glicerina (pesada). Já na etanolise, estas emulsões são mais estáveis, o que leva a complicações durante a separação de fases (BOOCOCK, KONAR e ZHOU, 2003).

d) Tempo e temperatura de reação

A temperatura mantida durante a reação geralmente varia entre 45 e 65 °C. Segundo Domingos (2010), a reação de transesterificação via catálise homogênea em meio alcalino pode ocorrer sob diferentes temperaturas, dependendo do óleo utilizado. Foram realizados testes de transesterificação utilizando metanol e óleos refinados (6:1) com 1% de NaOH, sob diferentes temperaturas. Após 1 hora de reação, o autor relata que a quantidade de ésteres formados foi idêntica para temperaturas de 45 e 60 °C e diferente apenas quando a reação foi conduzida a 32 °C.

Um estudo realizado por Kucek (2004) mostrou rendimentos entre 85 e 97,2% para temperaturas operacionais de 30, 50 e 70 °C, onde variou-se diversos fatores (razão molar, quantidade de catalisador e temperatura). No entanto, de acordo com os resultados obtidos e conforme já exposto, a temperatura não é a única variável de influência no processo. Ela está ligada às condições aplicadas e interligada às demais variáveis. Por isso, devem-se analisar as condições operacionais da reação, em cada caso particular.

e) Intensidade de agitação

No trabalho de Meher, Dharmagadda e Naik (2006), foram estudadas reações de transesterificação metílica a diferentes velocidades de agitação. Eles relataram que ao realizarem agitações de 180, 360 e 600 rotações por minuto (rpm) no meio reacional, houve reação incompleta a 180 rpm. No entanto, o rendimento do éster metílico foi o mesmo a 360 e 600 rpm. Sharma e Singh (2007) relataram que o modo de agitação também desempenha um papel vital na reação de transesterificação. O rendimento do biodiesel aumentou de 85% a 89,5% quando o agitador magnético (1000 rpm) foi substituído por um agitador mecânico (1100 rpm). Uma explicação plausível pode ser uma melhor mistura dos reagentes pelo agitador mecânico.

Alcoois de baixa massa molecular como o metanol e o etanol são completamente solúveis em ambos os ésteres e glicerol, mas não são completamente solúveis em óleos ou gorduras. Devido a esta solubilidade parcial, existe uma maior dificuldade para que ocorra a reação. Como o catalisador alcalino está na fase álcool, é nela que a reação de

transesterificação acontece e, portanto, a velocidade da reação depende muito da solubilidade do óleo no álcool. Conseqüentemente, as reações de alcoólise são beneficiadas por uma mistura vigorosa do meio reacional (KULKARNI *et al.*, 2007; BOOCOCK *et al.*, 1996).

Com o aumento da fração mássica de ésteres, a solubilidade do álcool na fase (óleo + ésteres) aumenta. Devido à distribuição de fase inicial ser heterogênea, a metanólise é significativamente limitada pela transferência de massa, e requer um período de vários minutos antes que quantidades significativas de éster apareçam (BART, PALMERI e CAVALLARO, 2010).

2.6. Considerações Gerais

O processo de extração de óleo de soja bruto com hexano comercial apresenta vantagens do ponto de vista da capacidade de extração, e desvantagens quanto a questões ambientais, conforme mencionado. Sua substituição por etanol poderia ser vantajosa quanto à renovabilidade (ambientalmente) e possibilidade da utilização da miscela para produção direta de biodiesel. No entanto, na literatura não foram encontrados dados referentes à utilização de co-solventes para a extração de óleo bruto por etanol. Neste sentido, a utilização do próprio produto da reação de produção de biodiesel parece uma técnica promissora para este processo. Além disso, na literatura são escassos os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo óleo vegetal, ésteres e etanol. Este tipo de sistema, estudado neste trabalho, serve de interesse tanto ao processo de extração proposto quanto ao processo de produção de biodiesel. Por outro lado, ao utilizar um éster volátil como co-solvente (neste caso, o acetato de etila), torna-se possível realizar sua separação da miscela obtida após extração, o que poderia permitir o processamento da miscela para a obtenção de óleo de consumo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Produção de biodiesel

3.1.1. *Matérias-primas para a produção de ésteres etílicos*

A matéria-prima oleaginosa utilizada para produção de ésteres etílicos foi o óleo de soja refinado, gentilmente cedido pela IMCOPA Importação Exportação e Indústria de Óleos (Araucária, PR). Etanol anidro (99,5% vol., BIOTEC, Juiz de Fora, MG) foi usado como recebido. O adsorvente Perlimax[®] P-175 (Harborlite do Brasil, Paulínia, SP), produzido a partir de silicato expandido, foi utilizado no processo de purificação. Demais reagentes, como hidróxido de sódio (>99% m., Merck, Darmstadt, Alemanha) e sulfato de sódio anidro (>99% m., Nuclear, Diadema, SP), foram adquiridos em grau analítico (P.A.) e usados como recebidos.

3.1.2. *Obtenção dos ésteres etílicos do óleo de soja*

Para a formação do etóxido de sódio, etanol anidro em excesso estequiométrico na proporção molar etanol:óleo de 12:1 foi misturado ao hidróxido de sódio (0,3% m NaOH/m óleo). A mistura permaneceu em agitação contínua em evaporador rotativo BÜCHI Rotavapor[®] R II (Flawil, Suíça) a 40 °C e sem vácuo, até completa dissolução.

Para a transesterificação do óleo de soja, o etóxido de sódio foi misturado ao óleo em balão reacional conectado a um condensador de bolas sobre manta térmica proporcional a seu tamanho. A mistura foi mantida em repouso durante 1 h a 70 °C. Após este período, o excesso de etanol foi removido no evaporador rotativo sob pressão reduzida, por meio de uma rampa manual de aumento na rotação (até 280 rpm) e temperatura (50 a 70 °C), de modo a evitar borbulhamento excessivo e perda da solução. A mistura foi então centrifugada a 2500 RPM durante 10 min para promover a separação de fases. A fase superior, na qual os ésteres estão presentes, foi pipetada para um funil de separação e lavada três vezes com água destilada (30% v/v fase superior) a 80 °C para remoção de sabões e demais impurezas como catalisador, glicerina e etanol. Após a lavagem, os ésteres etílicos foram introduzidos em um becker e adicionados de Perlimax[®] P-175 (2% m/m ésteres) para remoção de contaminantes polares

remanescentes, como glicerina, água e sabões. Esta mistura ficou em agitação magnética durante 30 min, sendo posteriormente filtrada. Para garantir a secagem dos ésteres, estes foram filtrados novamente em filtro quantitativo contendo sulfato de sódio anidro (3% m/m ésteres). A reação ocorreu em apenas uma etapa.

Os rendimentos (quantificação) de ésteres da reação foram inicialmente analisados por cromatografia de permeação em gel e, a análise qualitativa destes ésteres será realizada por cromatografia de fase reversa quimicamente ligada (C-18).

3.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)

Cromatografia de permeação em gel (ou cromatografia por exclusão de tamanho) foi utilizada na quantificação dos teores de ésteres, mono, di e triacilgliceróis no produto final de reações de esterificação. Os parâmetros reacionais empregados para a transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea empregados neste trabalho foram baseados a partir de dados obtidos em estudos anteriores (SAAD, 2005; KUCEK, 2004; ZAGONEL, 2000). A CPG foi realizada usando um detector Waters[®] 2487 (Milford, MA, USA) equipado com um detector de índice de refração Waters[®] 2414. Para este procedimento, foram acopladas duas colunas Tosoh TSK-Gel[®] - modelos G1000Hx1 e G2000Hx1, medindo 30 cm x 7,8 mm – (Stuttgart, Alemanha) em série, com coluna de guarda apropriada, mantidas a 45 °C. Tetrahidrofurano foi usado como solvente eluente a uma vazão de 1,0 mL/min. Curvas de calibração deste método de análise quantitativa foram geradas por padronização externa tendo como base soluções-padrão dos ésteres etílicos dos ácidos linolênico, linoléico, oléico, palmítico e esteárico, e também dos padrões oleosos de trioleína, dioleína e monooleína (Sigma-Aldrich[®], St. Louis, MO). Já as soluções das amostras foram preparadas em eppendorf de 1,5 mL em concentrações próximas a 5 mg/mL, utilizando isopropanol como solvente. As injeções foram realizadas manualmente e o volume de injeção foi correspondente a 20 µL. Ambos os procedimentos de análises cromatográficas e padronizações foram controlados pelo software Breeze[™], da empresa Waters[®].

3.2. Equilíbrio líquido-líquido

3.2.1. Material

Os principais materiais utilizados para a determinação experimental do equilíbrio de fases líquido-líquido foram: célula de equilíbrio, balança analítica, agitador magnético, banho ultratermostático, seringas, septos, mangueiras, termômetros, béqueres, pipetas volumétricas.

A célula de equilíbrio líquido-líquido utilizada neste projeto está representada pelo desenho esquemático encontrado na (FIGURA 8). A célula é feita de vidro, de forma a permitir a visualização da quantidade de fases do sistema. Ela possui um compartimento interno de 30 mL onde é feita a mistura dos componentes e uma camisa externa na qual flui água proveniente do banho ultratermostático. A câmara interna da célula contém coletores laterais com septos de borracha adaptados, cuja função é evitar a saída do líquido e permitir a coleta das fases em estudo através de seringas, perturbar o mínimo possível o equilíbrio do sistema. A temperatura da célula é mantida constante através da água que circula pela camisa da célula, sendo controlada *in loco* por PT100.

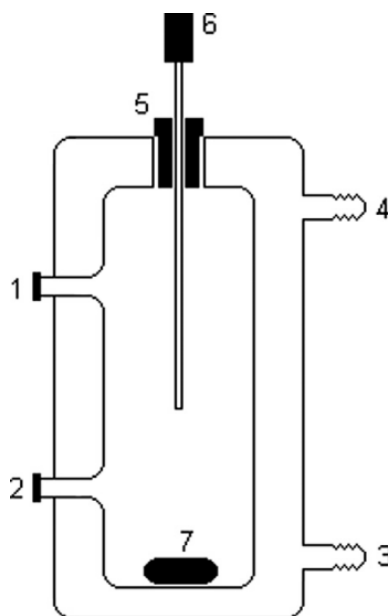


FIGURA 8. DESENHO ESQUEMÁTICO DA CÉLULA LÍQUIDO-LÍQUIDO EXPERIMENTAL: (1) E (2) PONTOS DE AMOSTRAGEM, (3) E (4) CONEXÕES DO BANHO ULTRATERMOSTÁTICO, (5) SUPORTE DO PT100 E TAMPA DA CÉLULA, (6) SENSOR DO PT100, (7) BARRA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA. ADAPTADO DE ANDRADE *et al.*, 2012.

A célula contém uma tampa de Teflon[®] para vedação do orifício superior da célula. Nesta tampa existe uma abertura na qual podem ser introduzidos diversos elementos ao interior da célula. Para estes experimentos foi acoplado um termopar para certificar a temperatura desejada dentro da célula. A temperatura do sistema foi mantida constante por meio de um banho ultratermostático (NOVA ÉTICA[®]), com recirculação de 10 L/min. Para possibilitar o maior contato entre os componentes, a mistura foi agitada por barra magnética. Para maior precisão na preparação das soluções utilizadas no experimento, trabalhou-se com a determinação mássica da fração dos componentes do sistema, pesados na própria seringa de injeção. As quantidades dos compostos a serem colocados em solução foram pesadas em balança analítica (METTLER TOLEDO modelo AL204) com legibilidade e repetibilidade de 0,0001 g, linearidade de $\pm 0,0003$ g e capacidade máxima de 210 g.

3.2.2. *Obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL)*

Curvas de solubilidade (binodais)

A determinação das curvas binodais de sistemas ternários (a T e P constantes) foi realizada pelo gotejamento de um componente em uma mistura binária de composições conhecidas até a formação de uma solução turva. Ao tornar-se turva, uma solução antes homogênea passa a ser heterogênea devido à instabilidade que apresenta em apenas uma fase (OTHMER, WHITE E TRUEGER, 1941). A (FIGURA 9) mostra a célula de equilíbrio com um sistema heterogêneo sob agitação.

Para construção das binodais de sistemas envolvendo {etanol + óleo de soja + ésteres} fixou-se a temperatura em 25, 40 e 60 °C. Os experimentos foram realizados em células de ELL controladas termicamente por banho ultratermostatizado. Dentro das células foram adicionadas misturas conhecidas de biodiesel e etanol (fase rica em etanol) em agitação magnética constante. Após a mistura atingir a temperatura desejada, óleo de soja foi gotejado na mistura da célula até ser visível o ponto de turvação.



FIGURA 9. CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM TRÊS COMPONENTES SOB AGITAÇÃO. A TURVAÇÃO DO MEIO DENOTA A HETEROGENEIDADE DO SISTEMA.

Para coletar os dados de ELL, foram colocadas na célula misturas conhecidas de pares de componentes, sendo que esta mistura binária recebeu gotas do terceiro componente até ser visível o ponto de turvação. A análise para cada ponto foi concluída quando a mistura passava de límpida a turva. Os compostos a serem gotejados foram adicionados gota a gota por meio da seringa, com agitação permanente. Estipulou-se que o tempo de equilíbrio entre as fases seria de 2 minutos para garantir que a solução não voltasse a tornar-se translúcida, pois, por vezes, a adição de uma gota ocasiona uma ligeira turvação que desaparece com agitação persistente durante vários segundos. A massa dos componentes adicionados foi verificada juntamente com a seringa, de modo a evitar perda de massa por adesão nas paredes dos utensílios e, por conseguinte, para evitar erros de medida.

Assim, de maneira sucinta, o procedimento experimental consistiu na inserção de componentes que formassem uma solução binária e de concentração conhecida na célula de equilíbrio, a qual foi mantida sob agitação e temperatura constante, sendo gotejado um terceiro componente através de a abertura superior na tampa do frasco até o turvamento da mistura. Uma vez anotadas as massas correspondentes a cada componente, calculou-se as frações mássicas correspondentes e o conjunto de pontos foi representado graficamente no diagrama ternário.

Linhas de amarração

A aquisição de dados de ELL foi realizada utilizando-se os mesmos componentes e equipamentos usados para obtenção das binodais. A partir das binodais obtidas, quantidades conhecidas dos três componentes foram medidas individualmente e colocadas nas células, de forma a obter várias composições globais para diferentes linhas de amarração. As misturas dentro das células foram agitadas vigorosamente por 100 minutos. Após este tempo a agitação foi desligada e a solução permaneceu sem distúrbios por pelo menos 16 h mantidas a temperatura desejada. Duas fases distintas puderam ser observadas quando o sistema estava em equilíbrio termodinâmico, sendo que a fase superior rica em etanol, e a fase inferior rica em óleo (FIGURA 10). Amostras separadas de cada fase foram coletadas usando seringas e colocadas em tubos com rosca para subsequente quantificação. A temperatura das células foi controlada e mantida até o final da coleta das fases.

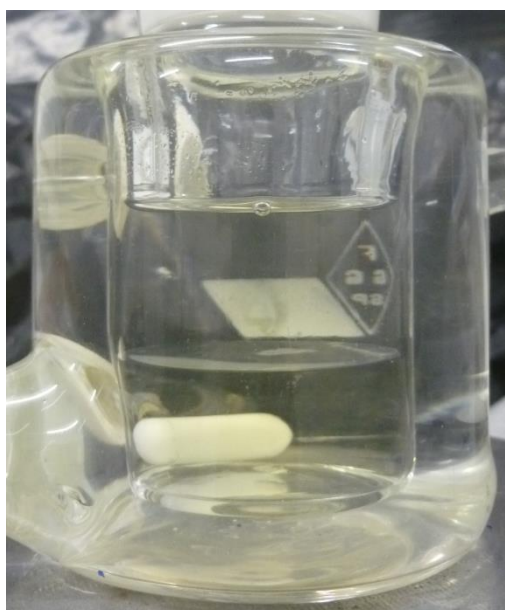


FIGURA 10. CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM TRÊS COMPONENTES APRESENTANDO DUAS FASES DISTINTAS APÓS AGITAÇÃO E 16 h DE REPOUSO.

As composições das fases dos sistemas {etanol (1) + água (2) + óleo de soja (3) + biodiesel (4)} foram determinadas por dois métodos analíticos. Primeiro, a fração (etanol + água) foi quantificada gravimetricamente por balanço de massa após evaporação da amostra em estufa a vácuo (QUIMIS Q319V6) a 50 °C em 2 h por duas vezes. As amostras evaporadas foram então lidas em refratômetro Abbe (Biobrix, 2WAJ). Os índices de refração foram correlacionados com uma curva de calibração (Equação 1) baseada na fração de óleo para misturas (óleo de soja + biodiesel) a várias

temperaturas (10, 25, 40, 60 e 75 °C) e onze diferentes concentrações. As diferenças entre as quantidades reais e as previstas pela equação estão estimadas em menos de 1,2% para amostras secas apropriadamente.

$$w_2 = -82.0284 + 0.0195.T + 52.4361.n \quad (1)$$

sendo w_2 a fração mássica de óleo na mistura (óleo de soja + biodiesel), T a temperatura (K) usada na leitura do índice de refração, e n é o índice de refração da mistura binária. A equação apresentou um $R^2 = 0.9982$ e os erros dos parâmetros da equação ($w_2 = A + B.T + C.n$) são: $A \pm 0.4760$, $B \pm 0.0001$ e $C \pm 0.3018$.

O conteúdo de água dos componentes e fases de equilíbrio foi avaliado por titulação de Karl Fischer utilizando um titulador automático Mettler-Toledo modelo V30 de acordo com o método Ca 2e-84 da AOCS (AOCS, 2001). De modo a evitar separação de fases, as amostras retiradas das células foram previamente homogeneizadas com quantidades conhecidas de acetato de etila antes de serem analisadas. Após a determinação do conteúdo de água, um balanço de massa foi realizado considerando o acetato de etila adicionado e sua umidade. O desvio padrão para composição em cada fase foi estimada como $<0,005$ (fração mássica).

A composição das fases do sistema {etanol anidro (1) + óleo de soja (2) + acetato de etila (3)} foi determinada por correlações de índice de refração e densidade, através de procedimento utilizado no estudo de Kanda, Voll e Corazza (2013). O procedimento envolve a análise do índice de refração (n) e da densidade (ρ) de misturas de composição previamente conhecida. Os parâmetros são então ajustados a equações que descrevam a variação de n e ρ . Em seguida, os valores de composição são obtidos por um processo de otimização que envolve a diminuição do erro entre os valores calculados e aqueles obtidos experimentalmente (incluindo dados de calibração e amostras). Os dados utilizados para a curva de calibração foram baseados em pontos próximos da região de heterogeneidade do sistema a 25 °C, conforme TABELA 4.

TABELA 4. DADOS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA A COMPOSIÇÃO DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)} A 25 °C

Pontos	Fração mássica			n^{exp}	ρ^{exp} (g cm ⁻³)
	Etanol anidro	Óleo de soja	Acetato de etila		
1	0,8997	0,0501	0,0502	1,3650	0,795776
2	0,7997	0,0793	0,1210	1,3686	0,806052
3	0,6913	0,1336	0,1751	1,3748	0,817876
4	0,5998	0,1994	0,2007	1,3824	0,828832
5	0,5001	0,2985	0,2014	1,3927	0,841738
6	0,4016	0,3985	0,1999	1,4039	0,854681
7	0,3096	0,5202	0,1703	1,4175	0,867853
8	0,2200	0,6384	0,1416	1,4312	0,880943
9	0,1484	0,7624	0,0892	1,4450	0,892183

Os pontos da curva de calibração e amostras das fases foram lidos a 25 °C em ambos, densímetro (Anton-Paar, modelo DMA 5000 M) e refratômetro. As amostras coletadas nos experimentos foram homogeneizadas com quantidades conhecidas de acetato de etila quando necessário (para obter soluções homogêneas), sendo esta massa adicional considerada nos cálculos da fase experimental. Os valores de densidade e índice de refração das misturas ternárias foram utilizados para ajustar a seguinte equação linear múltipla:

$$y = A + B \cdot w_3 + C \cdot w_1 \quad (2)$$

onde y é a densidade ou o índice de refração, A , B e C são os parâmetros ajustáveis e w_3 e w_1 são as frações mássicas de acetato de etila e etanol, respectivamente. Nenhum parâmetro de interação ou polinomial (modelo quadrático) foi considerado nesta equação devido à insignificância dos mesmos. As composições experimentais conhecidas – utilizadas para ajustar o modelo – foram comparadas com os valores preditos. O desvio absoluto encontrado foi menor que 0,5% para qualquer ponto analisado e menor que 0,3% em média. A equação que descreve o índice de refração calculado (n^{calc}) a 25 °C em função de w_3 e w_1 é:

$$n^{calc} = 1,47139 - 0,11116 \cdot w_3 - 0,11177 \cdot w_1 \quad (3)$$

sendo os erros dos parâmetros: $A \pm 4,55 \times 10^{-4}$, $B \pm 2,20 \times 10^{-3}$, e $C \pm 4,56 \times 10^{-4}$. A equação que descreve a densidade calculada (ρ^{calc}) a 25 °C em função de w_3 e w_1 é:

$$\rho^{calc} = 0,91526 - 0,04081 \cdot w_3 - 0,13049 \cdot w_1 \quad (4)$$

sendo os erros dos parâmetros: $A \pm 1,25 \times 10^{-4}$, $B \pm 6,05 \times 10^{-3}$, e $C \pm 1,25 \times 10^{-4}$. Ambos os modelos acima apresentaram um coeficiente de correlação maior que 0,99 aos dados de calibração.

As composições de todas as linhas de amarração experimentais do sistema {etanol anidro (1) + óleo de soja (2) + acetato de etila (3)} foram obtidas pela minimização da seguinte função objetivo (FO), utilizando o método de Gradiente Reduzido Generalizado (EQUAÇÃO 5):

$$FO = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} (|n_{jk}^{exp} - n_{jk}^{calc}|)^2 + (|\rho_{jk}^{exp} - \rho_{jk}^{calc}|)^2 \quad (5)$$

sendo n_{jk}^{calc} e n_{jk}^{exp} os índices de refração calculados e experimentais, ρ_{jk}^{calc} e ρ_{jk}^{exp} as densidades calculadas e experimentais da linha de amarração k na fase j , NP é o número total de linhas de amarração e nf é o número total de fases. Para realizar a minimização da função acima, as frações mássicas w_1 e w_3 (etanol e acetato de etila) foram consideradas as variáveis de decisão, enquanto w_2 (óleo de soja) foi obtido por diferença. As variáveis foram restringidas em $0 \leq w_3$ e $w_1 \leq 1$ com uma precisão de 10^{-10} (critério de parada).

3.2.3. Cálculo de ELL e estimação de parâmetros

O ajuste matemático empregado para a previsão dos dados de ELL foi o modelo de coeficiente de atividade NRTL (Non-Random Two-Liquid) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968). Este modelo baseia-se no conceito de Wilson (WILSON, 1964) de composição local em uma solução. Este conceito fundamenta-se na existência de uma diferença na energia de interação entre uma molécula e outra do mesmo tipo e sua interação com demais tipos de moléculas ao seu redor. O modelo NRTL é capaz de prever com boa precisão sistemas fortemente não ideais de misturas multicomponentes. A equação geral deste modelo, em base molar, é dada por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^{nc} G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \right) \quad (6)$$

sendo γ_i o coeficiente de atividade de uma substância i , x é a fração molar, α o parâmetro de não randomicidade e Δg_{ij} o parâmetro energético de interação, de forma que:

$$\Delta g_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T \quad (7)$$

$$\Delta \tau_{ij} = \exp(\alpha_{ij} \Delta g_{ij}) \quad (8)$$

O algoritmo apresentado por Ferrari *et al.* (2009) foi aplicado para o cálculo do ELL e estimação de parâmetros. Neste algoritmo, testes de estabilidade de fases são inicialmente realizados pela utilização da função do plano tangente à superfície de Gibbs (PTS), onde se obtêm as estimativas iniciais para os cálculos de equilíbrio (flash). O sistema (ou fase testada) somente é estável se a função $PTS(x) \geq 0$ para todos os x (fração de um componente i). Quando se verifica a instabilidade, o cálculo do equilíbrio é feito por meio da aplicação do algoritmo flash líquido-líquido. Após o cálculo flash, uma das novas fases é testada e se a instabilidade é verificada, então o número de fases (NP) assume o valor de $(NP + 1)$ e um novo cálculo flash é realizado. Caso não ocorra a instabilidade, então o cálculo de equilíbrio de fases é encerrado. Uma função objetivo de mínimos quadrados ponderada (EQUAÇÃO 9) foi usada para estimação dos parâmetros de interação binária do modelo termodinâmico NRTL.

$$\min FO = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} \frac{(x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{\sigma_j^2} \quad (9)$$

sendo x_{ijk}^{calc} e x_{ijk}^{exp} as frações molares calculada e experimental do componente i na fase j para a k linha de amarração. NP é o número total de linhas de amarração, nf é o número total de fases, nc é o número de componentes no sistema, σ_j^2 é a variância da fase experimental. A massa molecular do óleo de soja utilizada nos cálculos do modelo foi de $872,1 \text{ g mol}^{-1}$, a qual foi baseada no perfil químico equivalente da composição de seus ácidos graxos.

Para a minimização da função objetivo (EQUAÇÃO 9), o algoritmo de enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization*) foi utilizado para chute inicial (FERRARI

et al., 2009), enquanto o método Simplex modificado (PRESS *et al.*, 1992) foi usado para o valor final dos parâmetros binários de otimização. Para avaliar a correlação do modelo NRTL aos dados experimentais, o desvio quadrático médio (*DQM* (%)) e o desvio absoluto (*DA* (%)) foram calculados pelas (EQUAÇÕES 10 e 11) a seguir:

$$DQM (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} (x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp})^2}{NP \times nf \times nc}} \quad (10)$$

$$DA (\%) = 100 \frac{\sum_{k=1}^{NP} \sum_{j=1}^{nf} \sum_{i=1}^{nc} |x_{ijk}^{calc} - x_{ijk}^{exp}|}{NP \times nf \times nc} \quad (11)$$

3.3. Cinéticas de extração

3.3.1. Material

Soja laminada, gentilmente cedida pela IMCOPA (Araucária, PR, Brasil) foi utilizada como matéria-prima para os estudos de cinética de extração (FIGURA 11). Os flocos foram embalados a vácuo em embalagens de polietileno de alta densidade, e mantidos sob refrigeração (-12 °C) até o momento de seu uso nas análises. Os solventes utilizados na cinética de extração foram etanol anidro e etanol 96% (vol) Panreac e suas misturas com biodiesel etílico.



FIGURA 11. SOJA LAMINADA

3.3.2. *Teor de óleo bruto total*

O teor de lipídios da soja laminada foi obtido por extração em aparelho Soxhlet pelo método AOCS Ac 3-44 (AOCS, 2001) utilizando-se éter de petróleo como solvente. Foram realizadas quadruplicatas da análise, sendo o valor médio tomado como teor de extrato oleoso total.

3.3.3. *Umidade como matéria volátil*

O teor de umidade da soja laminada como matéria volátil foi obtido pelo método AOCS Ac 2-41 (AOCS, 2001). Neste método a volatilização é feita por estufa a 130 °C durante 3 horas (até massa constante).

3.3.4. *Tamanho médio das lâminas de soja*

A espessura das lâminas de soja foi medida por micrômetro digital (resolução de 0,001 mm) (Mitutoyo) em 30 amostragens.

3.3.5. *Estudo cinético de extração de óleo de soja por imersão em batelada*

Os ensaios da cinética de extração de óleo de soja por imersão e em batelada foram realizados em frascos erlenmeyer de 50 mL com quantidades pré-determinadas de soja laminada. Os solventes utilizados foram etanol anidro e etanol hidratado (96% v/v) e suas misturas com biodiesel, além de misturas envolvendo (etanol anidro + acetato de etila).

As amostras e solventes foram previamente aquecidos/resfriados a temperatura da extração antes do início de cada experimento. Logo após a realização do contato entre amostra e solvente, os frascos foram imediatamente selados com Parafilm MTM para evitar perda de etanol por volatilização. A temperatura da extração foi controlada em banho termostático Dubnoff com movimento recíproco (Ethik Technology, modelo 304-TPA) a 25, 40 e 55 °C aplicando agitação vigorosa. Após períodos de contato pré-determinados (1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min) a miscela foi imediatamente

coletada por meio de seringa acoplada a membrana filtrante (14 μm) e transferida a tubos eppendorf. Cada experimento foi realizado pelo menos em duplicata.

O rendimento do extrato oleoso obtido por misturas (etanol anidro + biodiesel) foi determinado gravimetricamente pela evaporação das amostras coletadas (60 $^{\circ}\text{C}$, 24 h). A fração volátil foi considerada como etanol, enquanto a fração pesada seria composta de óleo de soja e biodiesel. Balanços de massa foram realizados para calcular a quantidade de óleo extraído. Os rendimentos da extração estão expressos como massa de extrato por 100 g de soja. A equação para o cálculo da quantidade total de óleo bruto extraído por misturas (etanol + biodiesel) é dada por:

$$\text{Rendimento biod (\%)} = \frac{M_{TS}}{M_{SF}} \left(\frac{M_{evap} - M_{tubo}(1 - X_{BS}) - X_{BS}M_{TT}}{M_{TT} - M_{evap}} \right) \times 100 \quad (12)$$

onde *Rendimento biod (%)* é a fração de óleo bruto extraído (g óleo por 100 g soja) por misturas (etanol + biodiesel), M_{TS} e M_{SF} são a massa de solvente e a massa de soja usadas no processo de extração, respectivamente; M_{evap} é a massa do tubo mais a amostra evaporada; M_{tubo} é a massa do tubo; X_{BS} é a fração de biodiesel no solvente e M_{TT} é a massa do tubo mais amostra.

O rendimento do extrato oleoso obtido por misturas (etanol anidro + acetato de etila) foi determinado de forma similar ao processo envolvendo biodiesel (evaporação das amostras em estufa a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h). No entanto a fração volátil neste caso compreendeu a mistura (etanol + acetato de etila), sendo que a fração pesada correspondeu diretamente ao óleo de soja bruto extraído. Balanços de massa foram realizados para calcular a quantidade de óleo extraído. A equação do rendimento em extrato obtido por misturas (etanol + acetato de etila) é dada por:

$$\text{Rendimento acetato (\%)} = \frac{M_{TS}}{M_{SF}} \left(\frac{M_{evap} - M_{tubo}}{M_{TT} - M_{evap}} \right) \times 100 \quad (13)$$

sendo *Rendimento acetato (%)* a fração de óleo bruto extraído (g óleo por 100 g soja) por misturas (etanol + acetato de etila).

O extrato oleoso total foi obtido por dois tipos de extração por exaustão em aparelho Soxhlet, seguindo o método AOCS Ac 3-44 (AOCS, 2011). A primeira extração por exaustão foi realizada utilizando éter de petróleo como solvente (5 h), enquanto na segunda utilizou-se etanol anidro (7 h).

3.3.6. Modelagem matemática

Dentre os modelos matemáticos utilizados para descrever as cinéticas de extração de óleo bruto de soja, um foi derivado da Lei de Fick para transferência difusiva de massa e outros dois derivaram da Lei da Potência. A abordagem numérica aplicada para os três modelos foi baseada na minimização de uma função chi-quadrado envolvendo os dados medidos experimentalmente e os dados calculados usando o método de Levenberg-Marquardt. Os cálculos foram realizados por meio do software OriginPro 8.6 (OriginLab, Northampton, EUA).

Difusão – Lei de Fick

A lei de Fick pode ser aplicada quando existe um gradiente de concentração de solutos que não muda com a passagem do tempo. A difusão dos solutos, segundo a lei de Fick, é conduzida pela diferença da sua concentração entre a matriz da planta e o solvente externo à partícula, considerando-se que a difusividade independe da concentração e não existe fluxo de solvente externo à partícula. A equação geral pode ser escrita por (TREYBAL, 1981):

$$N = -D \frac{dC}{dx} \quad (14)$$

sendo N o fluxo de massa do soluto, C a concentração do soluto na partícula sólida, D a difusividade do soluto na partícula, e x a distância na direção onde ocorre a transferência do soluto. O parâmetro de difusividade (D) da lei de Fick (EQUAÇÃO 14) indica a taxa de transferência de massa ($\text{mm}^2 \text{min}^{-1}$) e é útil para o desenho de equipamentos. Os processos difusivos na extração em batelada dependem de mecanismos envolvendo a difusão interna a partícula e outra externa. A difusão interna é movida pelo gradiente de concentração de soluto entre o interior e a superfície da partícula. Na difusão externa, os compostos ativos difundem a partir da superfície do sólido ao líquido externo à partícula. Para garantir uma extração eficiente, a resistência à transferência de massa externa tem de ser minimizada de modo que a taxa de extração seja dependente apenas da difusão interna dos compostos ativos (WLSNIAK, HILLEL e KATZ, 1987).

Ao derivar a lei de Fick utilizando as condições iniciais e de contorno apropriadas, torna-se possível obter bons ajustes do modelo teórico aos dados experimentais de extração por difusão. A solução deste problema de transferência de massa pode ser obtida de forma analítica ou numérica. Os pressupostos básicos utilizados aqui para simplificar os problemas de transferência de massa e já reportados anteriormente (CHAN, YUSOFF e NGOH, 2014; CRANK, 1975) são:

- (a) As lâminas de soja são simétricas, na forma de placas infinitas medindo $2L$.
- (b) As partículas sólidas são consideradas um meio pseudo-homogêneo poroso. A concentração do soluto na partícula sólida depende do tempo e da espessura x .
- (c) O soluto está inicialmente distribuído de forma homogênea na matriz.
- (d) A mistura de solvente e soluto é homogênea. A concentração de soluto no solvente depende apenas do tempo.
- (e) O processo de extração é um fenômeno de difusão no qual o coeficiente de difusão é constante.
- (f) A difusão de soluto e outros compostos estão em paralelo e sem interação entre si.
- (g) A resistência à transferência de massa externa é desprezível. A concentração de soluto no solvente dentro da partícula sólida é igual à concentração do soluto no solvente externo à partícula.
- (h) O solvente que circunda a matriz sólida foi considerado como de volume constante: as partículas são lavadas por um líquido constantemente mantido puro. Esta suposição resultou em um bom ajuste do modelo, sendo utilizada neste caso para simplificar os cálculos.

Tratar a resistência à transferência de massa externa como insignificante simplifica a maior parte dos problemas de extração. O modelo de processo de extração, desta forma, pode ser desenvolvido considerando apenas o balanço de massa em uma partícula sólida (EQUAÇÃO 15) (CHAN, YUSOFF e NGOH, 2014; HOJNIK, ŠKERGET e KNEZ, 2008), como mostrado:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (15)$$

sendo t o tempo de extração. Considerando-se a geometria plana das partículas com metade da espessura igual a L , e sendo esta a única direção da difusão (x), as respectivas condições iniciais e de contorno podem ser escritas da seguinte forma:

<i>Inicial</i>	$t = 0,$	$C = C_0,$	$-L < x < L$	
<i>Contorno</i>	$t > 0,$	$(\partial C / \partial x) = 0,$	$x = 0;$	(simetria do sistema)
	$t > 0,$	$C = C_i = 0,$	$x = \pm L;$	(concentração na solução igual à da interface)

sendo C_0 e C_i as concentrações inicial e interfacial do soluto na partícula. A solução da equação diferencial parcial (EDP) para a placa plana considerando difusão somente no sentido da espessura da placa pode ser expressa pela (EQUAÇÃO 16), conforme Crank, 1975 e Treybal, 1981.

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right\} \quad (16)$$

sendo M e M_∞ as quantidades de soluto médias transferidas após determinado tempo e após tempo infinito. Em termos de concentração de soluto podemos reescrever a (EQUAÇÃO 17) como:

$$\left(\frac{C_\infty - C}{C_\infty}\right) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right\} \quad (17)$$

sendo C_∞ é a concentração de soluto no solvente de extração após tempo infinito.

Modelos de Lei da Potência

Apesar de modelos de Lei da Potência serem utilizados extensivamente em processos de adsorção, eles também são capazes de descrever muito bem processos de extração sólido-líquido (MAN *et al.*, 2012; SAYYAR *et al.*, 2009).

Uma equação na forma de Lei da Potência consiste numa relação do tipo $Y = k X^n$, sendo X e Y as variáveis de interesse, n é chamado expoente da lei da potência e k é uma constante. Para uma cinética, teremos então uma equação descrita por:

$$\frac{dC}{dt} = k(\Delta C)^n = k(C_\infty - C)^n \quad (18)$$

sendo k a constante da taxa de extração ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$), C_∞ a concentração de soluto no equilíbrio (g g^{-1}), C a concentração de soluto na solução a dado tempo e n a ordem da equação.

Modelo de primeira ordem

Para $n = 1$, temos

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{\infty} - C) \quad (19)$$

Se no início do processo ($t = 0$) a concentração de soluto no solvente é $C = 0$, e para $t > 0$ temos $C = C$, então a integração da (EQUAÇÃO 19) fica:

$$C = C_{\infty}(1 - \exp^{-k t}) \quad (20)$$

Modelo de segunda ordem

Para $n = 2$

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{\infty} - C)^2 \quad (21)$$

Rearranjando a (EQUAÇÃO 21), temos:

$$\frac{dC}{(C_{\infty} - C)^2} = k dt \quad (22)$$

Para as condições de contorno em $t = 0$ com $C = 0$, e em $t > 0$ com $C = C$, obtemos por integração a seguinte equação:

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k C_{\infty}^2} + \frac{t}{C_{\infty}} \quad (23)$$

Por rearranjo da (EQUAÇÃO 23), a concentração de óleo a qualquer tempo pode ser obtida por:

$$C = \frac{t}{\frac{1}{k C_{\infty}^2} + \frac{t}{C_{\infty}}} \quad (24)$$

3.3.7. Avaliação dos modelos

Para avaliar o ajuste dos modelos cinéticos de extração aos dados experimentais, foram realizados os cálculos do desvio relativo médio absoluto (*DA*), calculado de acordo com a (EQUAÇÃO 25), e do desvio quadrático médio (*DQM*), conforme (EQUAÇÃO 26).

$$DA (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{exp} - C_{fit}}{C_{exp}} \right|_i \times 100 \quad (25)$$

$$DQM (g_{slt} g_s^{-1}) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(C_{exp} - C_{fit})^2}{n}} \quad (26)$$

sendo *n* o número de dados experimentais disponíveis, *C_{exp}* e *C_{fit}* as concentrações de soluto extraídas experimentalmente e estimadas pelo modelo, respectivamente, e *g_{slt}* e *g_s* correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente

3.3.8. Análise termodinâmica

O coeficiente de distribuição (*K*) para os sistemas líquido-sólido compreendendo etanol anidro ou (etanol anidro + ésteres) e soja foi calculado usando a seguinte equação:

$$K = \frac{C_{\infty}}{C_s} = \frac{C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \quad (27)$$

sendo *C_s* a concentração de extrato não removido da soja no equilíbrio (em g óleo/g de soja). Os valores de *C₀* foram determinados experimentalmente, enquanto os valores de *C_∞* foram obtidos pelo ajuste do modelo cinético de transferência de massa (*MCTM*).

Os parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia padrão ΔH° (kJ mol⁻¹) e variação de entropia padrão ΔS° (J mol⁻¹K⁻¹) da extração de óleo de soja foram calculados pelo ajuste linear da equação de Van't Hoff:

$$\ln K = \ln \frac{C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (28)$$

sendo R a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Não foram considerados os erros de K e T para obtenção dos desvios dos parâmetros. A variação da energia livre de Gibbs padrão, ΔG° (kJ mol^{-1}), foi determinada de acordo com a expressão:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (29)$$

Para encontrar os erros de ΔG° , os erros de ΔH° e ΔS° foram propagados de forma que se considerou não existir erro na temperatura de operação (T). Assim, o desvio padrão para a variação da energia livre de Gibbs padrão para a equação acima foi obtida por:

$$\sigma_{\Delta G^\circ} = \left| \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial \Delta H^\circ} \right) \right| \sigma_{\Delta H^\circ} + \left| \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial \Delta S^\circ} \right) \right| \sigma_{\Delta S^\circ} = \sigma_{\Delta H^\circ} + T \sigma_{\Delta S^\circ} \quad (30)$$

onde σ denota o desvio padrão de cada parâmetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Conversão de triacilgliceróis em ésteres etílicos

As reações de transesterificação de óleo de soja foram realizadas por catálise básica homogênea, pois este método oferece facilidade de produção e grandes taxas de conversão dos triacilgliceróis em monoésteres. A reação de transesterificação resultou numa conversão em ésteres de 97,63%, com resíduos de 1,92% de monoacilgliceróis e 0,29% de diacilgliceróis, todos verificados pela técnica de cromatografia de permeação em gel. Não foi detectada a presença de triacilgliceróis no produto final.

4.2. Equilíbrio líquido-líquido

Todos os dados experimentais de ELL obtidos estão detalhados no Apêndice A. Para compreender o perfil de solubilidade do óleo de soja em etanol, foram realizados experimentos de solubilidade de etanol em óleo de soja a diferentes temperaturas e níveis de hidratação. Em seguida, foram realizados experimentos de equilíbrio líquido-líquido envolvendo misturas de etanol, biodiesel e óleo de soja, de forma a avaliar a adequabilidade do uso de biodiesel como promotor da solubilidade deste tipo de sistema.

4.2.1. Curvas de equilíbrio do sistema {(etanol + água) (1) + óleo de soja (2)}

De forma a verificar a solubilidade do óleo de soja em etanol, foram obtidos dados de ELL do sistema {(etanol + água) (w_1) + óleo de soja (w_2)} com etanol a diferentes níveis de hidratação (anidro, 98, 96, 94,15 e 90%) e diferentes temperaturas. As (TABELAS A.1-A.5, apêndice) apresentam os dados de solubilidade para o referido sistema. O conteúdo de água presente no etanol foi confirmado por titulação de Karl Fischer.

Conforme esperado, quantidades de água maiores influenciaram negativamente a capacidade de solubilização de óleo no sistema (FIGURA 12). Água e óleo são conhecidos por formarem misturas completamente imiscíveis a condições normais de

temperatura e pressão, ou seja, abaixo de condições superaquecidas ou supercríticas. A baixas temperaturas (5 a 15 °C) houve uma maior dificuldade em solubilizar o sistema devido à maior viscosidade do óleo e à menor energia disponível. Além disso, quanto menor a temperatura, maiores gotas foram formadas, o que dificultou a transferência de moléculas entre componentes e fases.

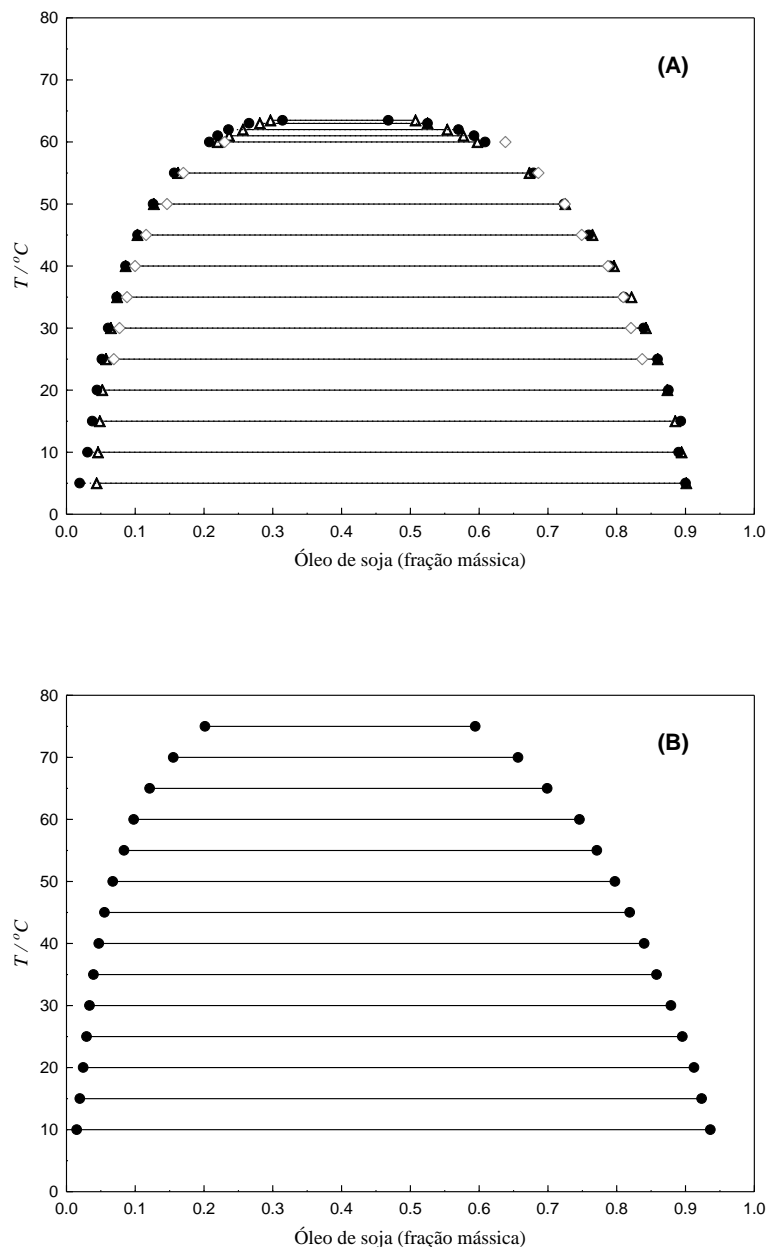


FIGURA 12. DIAGRAMA T - x DO SISTEMA {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2)} COM ETANOL HIDRATADO AOS NÍVEIS (A) ANIDRO E (B) 98% (FRAÇÕES MÁSSICAS EM BASE LIVRE DE ÁGUA). LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (●, ESTE TRABALHO; ◇, FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2010) E CALCULADAS PELO MODELO NRTL (▲).

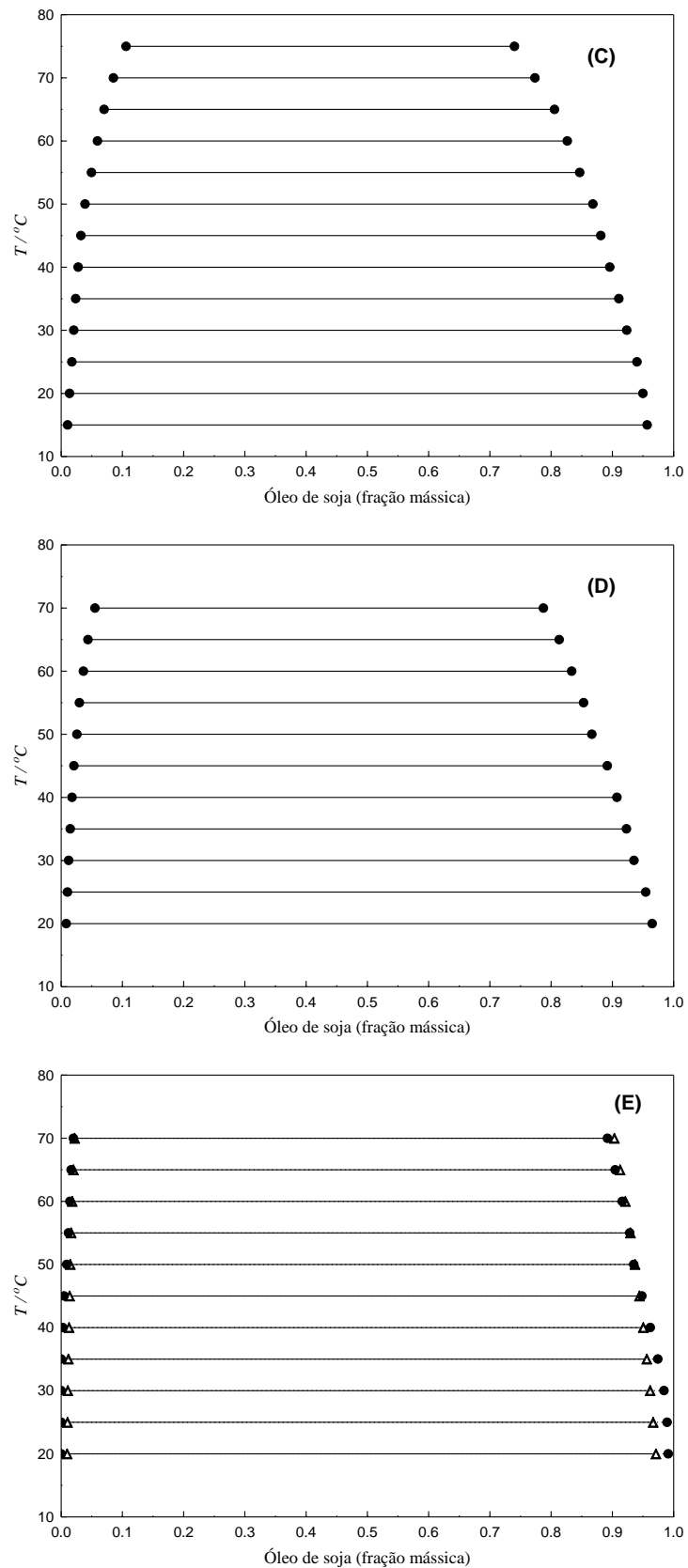


FIGURA 12. DIAGRAMA $T-x$ DO SISTEMA {(ETANOL +ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2)} COM ETANOL HIDRATADO AOS NÍVEIS (C) 96%, (D) 94,15% E (E) 90% (FRAÇÕES MÁSSICAS EM BASE LIVRE DE ÁGUA). LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (-●-) E CALCULADAS PELO MODELO NRTL (-△-).

A (FIGURA 12(A)) também apresenta dados obtidos por Follegatti-Romero *et al.* (2010) para o sistema {etanol anidro (w_1) + óleo de soja (w_2)}, os quais podem ser comparados aos obtidos neste trabalho. Os autores aplicaram o modelo NRTL ao sistema obtido, onde encontraram que a temperatura crítica (extrapolada) da solução seria de 69,1 °C. No entanto, durante a aquisição dos dados experimentais do presente trabalho para o mesmo sistema, a mistura tornou-se completamente miscível a temperaturas maiores que 64 °C para qualquer composição possível. Esta diferença foi atribuída ao fato do modelo utilizado não prever um “achatamento” da curva próximo à sua inflexão, o qual foi encontrado experimentalmente.

De acordo com os resultados obtidos para os sistemas {(etanol + água) (w_1) + óleo de soja (w_2)}, é intuitivo imaginar que processos de extração de óleo com etanol serão afetados de forma significativa conforme maior a hidratação do álcool. Também se verifica que existe uma limitação termodinâmica quanto à temperatura. Caso o teor de óleo a ser solubilizado em etanol numa extração seja alto, torna-se evidente que as faixas de composições máximas a serem extraídas serão aquelas sobre as (ou próximas às) curvas binodais das misturas avaliadas.

4.2.2. *Curvas de equilíbrio do sistema {etanol anidro (1) + óleo de soja (2) + biodiesel (3)}*

A partir das curvas binodais do sistema {etanol anidro (w_1) + óleo de soja (w_2) + biodiesel (w_3)} a 25, 40 e 60 °C verifica-se que existe influência da temperatura sobre a solubilidade do sistema (FIGURA 13). Isto pode ser observado pela diminuição da área das curvas conforme se aumenta a temperatura. Ao analisar a curva a 60 °C é possível notar que a mistura necessita de pouco éster para tornar-se homogênea em qualquer proporção. A curva binodal a 25 °C obtida neste trabalho apresentou valores muito próximos daqueles obtidos por Silva (2011), onde foi utilizado biodiesel metílico de óleo de soja (TABELA AN.1 e FIGURA AN.1, anexos). Isto significa que utilizar biodiesel metílico no lugar de biodiesel etílico não resulta em diferenças sensíveis sobre a solubilidade deste sistema. A partir dos dados experimentais obtidos (TABELAS A.6 e A.7, apêndice) podemos notar que, para que haja completa solubilidade do sistema em qualquer proporção óleo:etanol, deve haver uma fração mássica mínima de biodiesel igual a 21,7, 15,3 e 2,9% para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C, respectivamente.

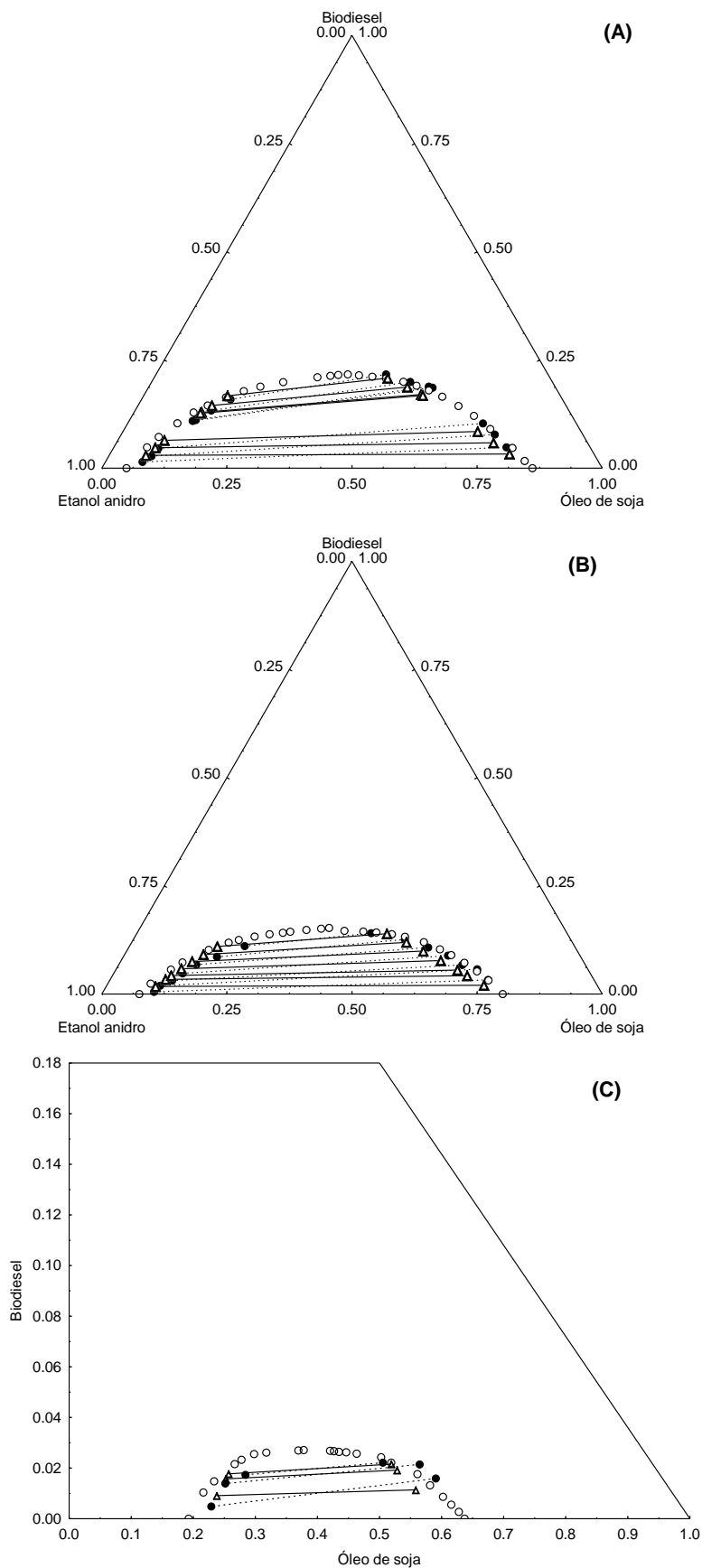


FIGURA 13. DIAGRAMAS PARA OS SISTEMAS {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C. BINODAIS (○), LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (·●·) E AJUSTADAS PELO MODELO NRTL (-△-).

Do ponto de vista da extração de óleo de soja por uma mistura de etanol e ésteres etílicos de óleo de soja, maiores temperaturas devem influenciar positivamente sobre a eficiência do processo, já que a solubilidade dos componentes aumenta e menores quantidades de ésteres são necessárias, tornando a etapa de purificação mais fácil ou até eliminando-a. No entanto, deve-se levar em conta que maiores temperaturas causam maior volatilização do álcool, podendo ocasionar além de perdas de solvente, um desequilíbrio entre os componentes e a solubilidade do sistema pelo aumento da fração de ésteres e óleo no meio.

4.2.3. *Curvas de equilíbrio do sistema {(etanol + água) (1) + óleo de soja (2) + biodiesel (3)}*

As binodais e linhas de amarração do sistema {(etanol + água) (w_1) + óleo de soja (w_2) + biodiesel (w_3)} estão apresentadas nas (TABELAS A.8 e A.9, apêndice) e na (FIGURA 14). Para a modelagem do sistema a 25 °C considerou-se a migração da água entre as fases, medida por Karl Fischer, de modo que o sistema foi convencionado como um pseudoquaternário {etanol (1) + água (2) + óleo de soja (3) + biodiesel (4)}. Isto foi necessário devido aos maiores desvios apresentados nesta temperatura. Comparando a região de imiscibilidade dos sistemas contendo etanol anidro e hidratado a temperatura fixa, é possível verificar a existência de maiores áreas de duas fases para os sistemas que contem água. O uso de álcool hidratado é conhecido por promover a formação de subprodutos como sabões e afetar negativamente a taxa de reação e rendimento do biodiesel em sua cadeia produtiva (ATADASHI *et al.*, 2012; SINGH e SINGH, 2010). Ademais, as curvas de solubilidade e linhas de amarração obtidas neste trabalho também indicam que utilizar etanol hidratado na produção de biodiesel torna o sistema termodinamicamente desfavorável como solução de fase única, o que pode diminuir a taxa de formação do biodiesel devido ao reduzido contato entre os reagentes.

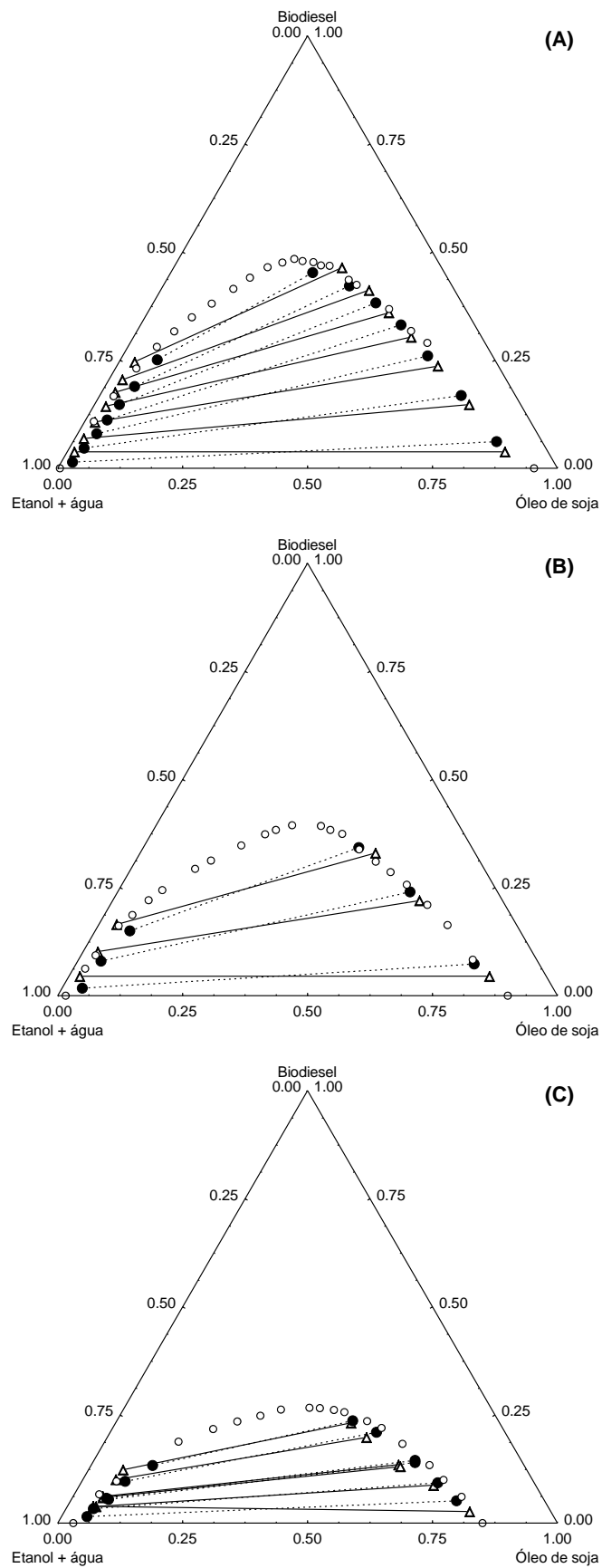


FIGURA 14. DIAGRAMA TERNÁRIO {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C. BINODAIS (○), LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (····) E AJUSTADAS PELO MODELO NRTL (-△-).

Por meio das binodais experimentais deste sistema encontrou-se que a mistura é completamente miscível quando um mínimo de 49,6, 39,7 e 26,6% (massa) de biodiesel está presente a 25, 40 e 60 °C, respectivamente. A 25 °C foram encontrados dados de solubilidade consideravelmente diferentes entre a binodal e as linhas de amarração. Esta diferença foi atribuída à dificuldade do sistema em alcançar o equilíbrio, como resultado da presença de água. Testes foram realizados em três pontos da curva de solubilidade até alcançar a heterogeneidade no sistema. Para os pontos verificados, após atingir o limite da binodal o sistema voltou a uma fase homogênea. No entanto, este processo levou horas, resultado da maior dificuldade em atingir o equilíbrio. Os pontos das binodais foram tomados 2 ou 3 minutos após atingir a heterogeneidade, o que tornou a área de duas fases maior que a delimitada pelas linhas de amarração.

4.2.4. *Curvas de equilíbrio do sistema {etanol anidro (1) + óleo de soja (2) + acetato de etila (3)}*

A partir dos dados experimentais de ELL do sistema etanol anidro (w_1) + óleo de soja (w_2) + acetato de etila (w_3) a 25, 40 e 60 °C (FIGURA 15, TABELAS A.9 e A.10), foi possível observar curvas de comportamento muito semelhante. No entanto, assim como no sistema etanol anidro + óleo de soja + ésteres etílicos, houve maior solubilidade em temperaturas mais altas. Além disso, os pontos obtidos no sistema utilizando acetato de etila formaram uma curva melhor resolvida, provavelmente por se tratar de um éster puro, enquanto no sistema utilizando ésteres de óleo de soja existem vários componentes que podem interferir na solubilidade.

O uso do acetato de etila como co-solvente para o estudo da extração de óleo de soja por etanol parece ser promissor, já que apresenta boa solubilidade e facilidade de recuperação. No entanto, é necessário verificar se existem possíveis reações no processo, além das questões de segurança, principalmente devido a sua alta inflamabilidade.

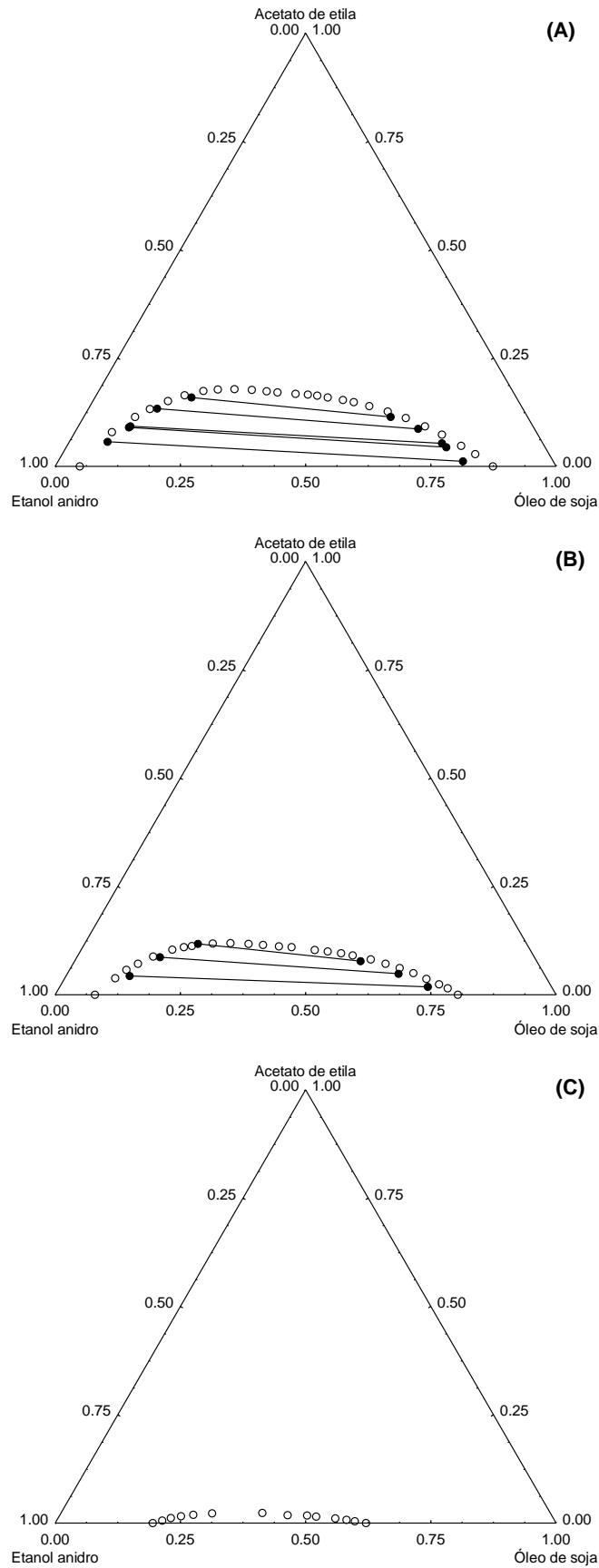


FIGURA 15. DIAGRAMA TERNÁRIO {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)} A (A) 25 °C, (B) 40 °C E (C) 60 °C. BINODAIS (○) E LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS (—●—).

4.2.5. Consistência das linhas de amarração experimentais

Para verificar a confiabilidade dos dados experimentais de ELL para os sistemas investigados, a equação de Othmer-Tobias (OTHMER e TOBIAS, 1942) foi utilizada (EQUAÇÃO 31). Um bom ajuste linear desta equação indica que as linhas de amarração do sistema são consistentes, ou seja, os dados experimentais possuem um curso regular, o que ajuda a identificar as linhas de amarração com altos erros aleatórios (CARNITI, CORI e RAGAINI, 1978).

$$\log \frac{(1 - w_2^{EP})}{w_2^{EP}} = a + b \cdot \log \frac{(1 - w_1^{OP})}{w_1^{OP}} \quad (31)$$

sendo w_2^{EP} a fração mássica de óleo na fase alcoólica, w_1^{OP} a massa de etanol na fase oleosa, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular. A (FIGURA 16) representa o ajuste da equação de Othmer-Tobias aos dados experimentais.

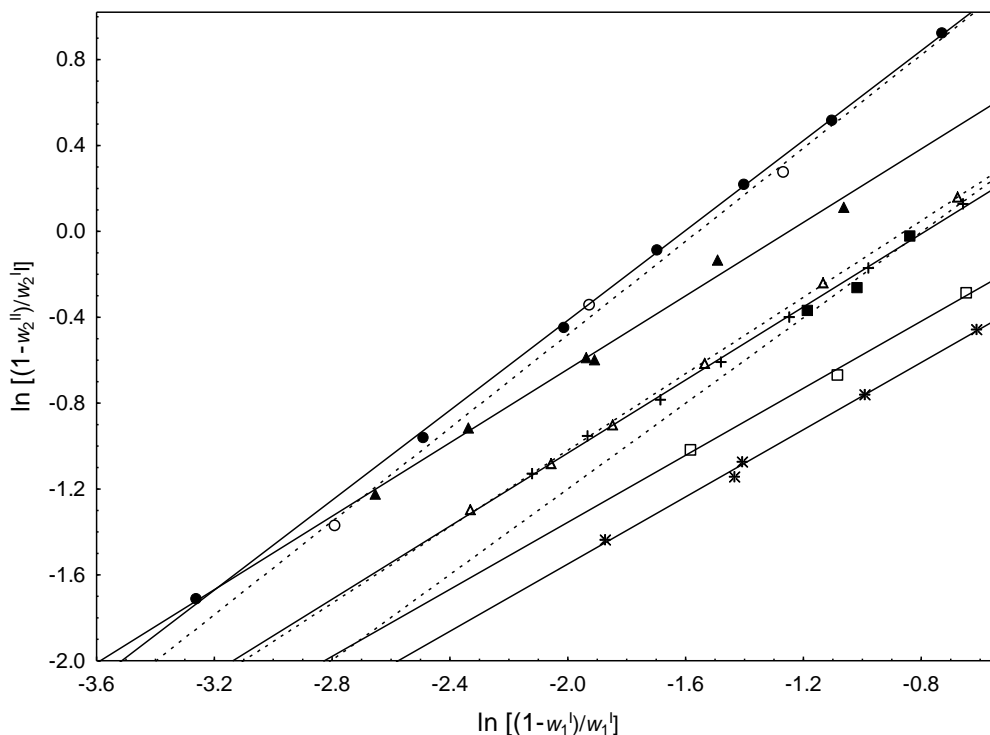


FIGURA 16. AJUSTE DA EQUAÇÃO DE OTHMER-TOBIAS PARA OS SISTEMAS {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A 25 (△), 40 (+) E 60 °C (■), {(ETANOL + ÁGUA) (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A 25 (●), 40 (○) E 60 °C (▲), E {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + ACETATO DE ETILA (3)} A 40 (*) E 60 °C (□).

Para todos os sistemas estudados foram obtidos coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,9920, com exceção do sistema {etanol anidro (1) + óleo de soja (2) +

biodiesel (3)} a 60 °C, que apresentou $R^2 = 0,9608$. O resultado dos ajustes indicou uma boa consistência entre as linhas de amarração de cada sistema.

4.3. Modelagem Termodinâmica

O modelo NRTL foi utilizado para prever o ELL dos sistemas. As linhas de amarração apresentadas nas (TABELAS A.1, A.5, A.7 e A.9, apêndice) foram usadas para correlacionar os parâmetros de interação binária para o modelo NRTL considerando a interação entre etanol (1) + água (2) + óleo de soja (3) + biodiesel (4). Estes parâmetros ajustados estão apresentados na (TABELA 5), sendo $\Delta g_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T$ e $\Delta \tau_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \Delta g_{ij})$.

TABELA 5. PARÂMETROS BINÁRIOS AJUSTADOS DO MODELO NRTL PARA OS SISTEMAS ENVOLVENDO {ÓLEO DE SOJA (1) + BIODIESEL (2) + ETANOL (3) + ÁGUA (4)}.

$i-j$	A_{ij} / K	A_{ji} / K	B_{ij}	B_{ji}	α_{ij}
1-2	1871,49	-947,62	2018,96	244,09	0,1770
1-3	3774,80	44,50	-1289,43	491,26	0,4544
1-4	15093,02	-7309,25	2480,50	5718,51	0,1132
2-3	-1316,69	-365,81	522,61	343,44	0,5682
2-4	6127,85	-1374,90	-2009,43	1683,94	0,4396
3-4	4767,07	-70,54	5123,75	-119,09	0,7690

A validação do modelo foi realizada utilizando os parâmetros de interação binária e sistemas apresentados na (TABELA 6). Para os sistemas correlacionados ao modelo (FIGURAS 12, 13 e 14) é possível visualizar que os valores observados e preditos foram mais bem aproximados para os sistemas contendo {(etanol + água) + óleo de soja}, seguido pelo sistema {etanol anidro + óleo de soja + biodiesel} e por fim, o sistema {(etanol + água) + óleo de soja + biodiesel}.

Os valores de DQM e DA foram menores que 2,02 e 1,55, respectivamente, quando os sistemas correlacionados foram usados, e foram menores que 2,40 e 1,31 nos sistemas não usados na estimação de parâmetros. Quanto maiores os valores de DQM e DA , maiores os desvios. Um alto valor de DQM indica a presença de no mínimo um ponto atípico aos demais da série a qual representa o modelo (*outlier*), devido à elevação ao quadrado dos desvios na equação. Já o resultado de DA diz respeito a

quanto o modelo representa os dados experimentais em sua totalidade, em valores absolutos. Da perspectiva da modelagem, as diferenças entre os valores experimentais e ajustados estão relacionadas ao aumento da complexidade dos sistemas. O biodiesel utilizado compreende cinco ésteres principais e tantos outros em menor quantidade. Assim, pode-se explicar a alta correlação apresentada pelo sistema {(etanol + água) + óleo de soja}. Após adicionar biodiesel no sistema, este se tornou mais complexo, com reduzida precisão no ajuste. Este resultado era esperado, uma vez que a técnica utilizada para quantificação do biodiesel não prevê a seletividade de cada um dos ésteres entre as fases. Apesar destas diferenças, todas as correlações foram consideradas boas, como pode ser observado pelos desvios obtidos (TABELA 6).

TABELA 6. VALORES DE DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO (*DQM*) E DESVIO ABSOLUTO (*DA*) PARA OS SISTEMAS AJUSTADOS AO MODELO NRTL.

Sistema (Tabela de dados experimentais)	Faixa de T / °C	<i>DQM</i> (%)	<i>DA</i> (%)
Etanol anidro + óleo de soja + biodiesel (Tabela A7)	25 - 60	1,49	0,98
Etanol + água + óleo de soja + biodiesel (Tabela A9)	25	2,02	1,55
Etanol anidro + óleo de soja (Tabela A1)	5 - 63	0,97	0,52
*Etanol 98% + óleo de soja (Tabela A2)	10 - 75	2,40	1,31
*Etanol 96% + óleo de soja (Tabela A3)	15 - 75	1,14	0,71
*Etanol 94,15% + óleo de soja (Tabela A4)	20 - 70	1,81	1,02
Etanol 90% + óleo de soja (Tabela A5)	20 - 70	0,94	0,67

* Não utilizado na estimação de parâmetros.

Apesar dos dados de equilíbrio líquido-líquido mostrados nos fornecer uma ideia de como se comporta a solubilidade dos sistemas em estudo, isto não significa que na prática uma operação de extração ocorra da mesma maneira. Os dados de curvas binodais são obtidos quando o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja, quando não existe variação de temperatura, pressão e nem da composição do sistema. A nível molecular, uma extração de óleo por solvente é muito mais complexa, pois o óleo encontra-se concentrado na matriz do vegetal, enquanto um grupo de moléculas do solvente passa por esta matriz e faz com que ocorra a dissolução e arraste dos sólidos solúveis. Além disso, outros compostos presentes na matriz podem ser também solubilizados, o que pode comprometer o processo. Assim, faz-se necessário um estudo prático de como estas soluções comportam-se num processo real. A avaliação da cinética permite identificar as melhores condições de operação, como a temperatura,

razão sólidos:solvente e o tempo de extração. De acordo com os dados obtidos em batelada é possível também determinar posteriormente condições de operação em processos contínuos. Assim, foram realizados estudos cinéticos para esclarecer se o uso de ésteres como co-solventes na extração de óleo de soja por etanol é promissor, com a identificação de variáveis que afetam o desempenho do processo.

4.4. Cinéticas de extração

A soja laminada foi caracterizada após sua embalagem e armazenamento. Em média, seu teor de umidade foi de $9,33 \pm 0,11\%$, seu extrato oleoso (Soxhlet) foi de $23,88 \pm 0,13\%$, e a espessura foi igual a $0,220 \pm 0,019$ mm.

4.4.1. Cinéticas de extração e rendimento no equilíbrio

Ensaio preliminares foram realizados de forma a identificar o tempo necessário para que os processos de extração atingissem o equilíbrio. Nestes ensaios verificou-se o equilíbrio do processo de extração a temperaturas que variaram de 25 a 60 °C e frações de co-solvente variando de 0-20% (massa) no solvente (etanol). Como resultado, foi identificado que dentro da faixa de temperatura e solventes utilizados, 2 horas seriam suficientes para que o equilíbrio fosse alcançado. Verificou-se também que maiores temperaturas e a adição de biodiesel favoreceram a extração de óleo de soja bruto, assim como maiores temperaturas e frações de biodiesel aumentaram a solubilidade de óleo de soja refinado nos experimentos de ELL.

Para a definição da fração de co-solvente e a razão entre a massa de solvente e soja a ser utilizada nos processos de extração, delimitou-se uma faixa de 2 a 10 g solvente por g soja, na qual a quantidade de co-solvente a ser utilizada foi verificada por meio da interposição das frações mássicas teóricas resultantes (miscelas) da extração e das análises de ELL (FIGURA 17). Num primeiro momento, calculou-se a miscela teórica resultante do processo de extração utilizando somente etanol como solvente, que corresponde aos pontos (*) na (FIGURA 17). Nesta figura, os símbolos (*, Δ , +) da direita para esquerda indicam maior proporção de solvente:soja (massa), variando-se de 2:1 a 10:1. A partir das frações de (etanol + óleo de soja) da razão solvente:soja de 2:1, aumentou-se a fração de biodiesel da mistura até atingir as linhas de ELL do sistema

(etanol anidro + óleo de soja + biodiesel) a 25 e 40 °C, que corresponderam a 10% (+) e 5% (Δ) de biodiesel, respectivamente. Escolheu-se a menor razão solvente:soja (2:1) como base para a definição da fração de biodiesel pela provável diminuição da solubilidade após o processo de extração, uma vez que diversos compostos tendem a ser arrastados juntamente com o solvente, não somente o óleo. É importante frisar também que o óleo obtido pelos processos de extração corresponde ao óleo bruto, ou seja, contém componentes minoritários não formados por triacilgliceróis, o que deve ocasionar uma pequena divergência quanto aos dados obtidos com componentes de maior pureza nos experimentos de ELL.

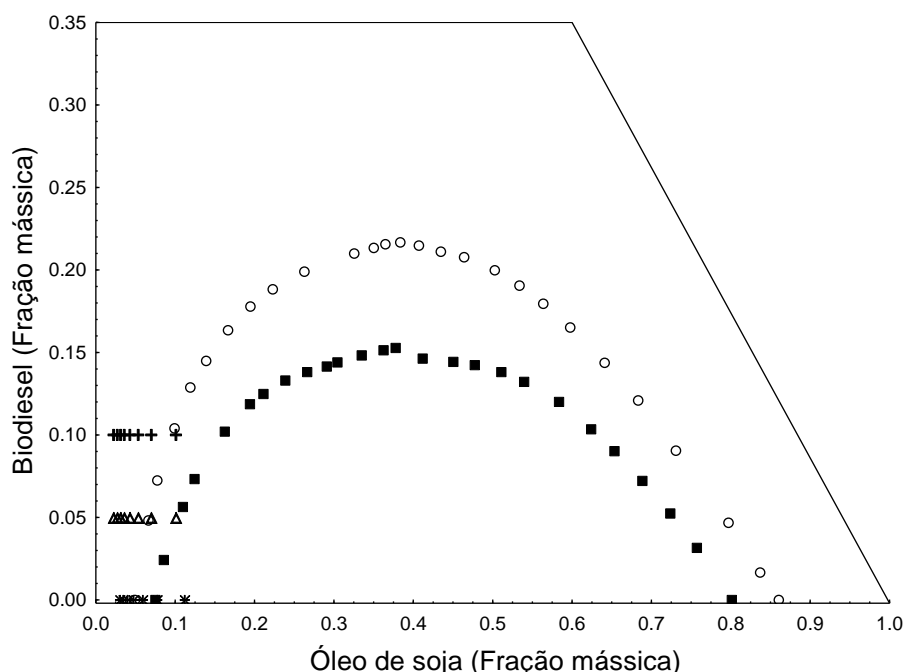


FIGURA 17. DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE CO-SOLVENTE PARA AS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO: EtOH (*), EtOH + 5% BIODIESEL (Δ), E EtOH + 10% BIODIESEL (+), SÍMBOLOS DA DIREITA PARA ESQUERDA INDICAM MAIOR PROPORÇÃO DE SOLVENTE:SOJA. DADOS DE ELL: EtOH A 25 °C (■) E 60 °C (○).

Após definidos os níveis de utilização dos co-solventes (0%, 5% e 10%, em massa), fixou-se as temperaturas de operação em 25, 40 e 55 °C. Foi evitado trabalhar a 60 °C, como feito no estudo de ELL, pois se verificou a formação de uma fase vapor alcoólica consideravelmente grande. Assim, para estudar o efeito da proporção solvente:soja foram realizados experimentos naquelas que foram julgadas a melhor e a pior condição do estudo, com base na adição de biodiesel como solvente. São elas: **A** = {55 °C, etanol anidro + 10% biodiesel} e **B** = {25 °C, etanol anidro} a melhor e a pior condição, respectivamente. Para garantir que as extrações atingissem o equilíbrio o tempo de contato do solvente com as lâminas de soja foi extrapolado para 3 horas. O

rendimento em extrato oleoso como resultado da proporção solvente:soja pode ser verificado na (FIGURA 18).

De acordo com os resultados obtidos é possível verificar que na condição **B** a extração de solutos cresce linearmente com maior proporção de solvente até cerca de 7:1 (solvente:soja). Na condição **A** obteve-se uma curva tênue de extração, onde se verifica maior capacidade geral de extração para as mesmas frações de solvente utilizadas na pior condição. Por exemplo, para as condições **A** e **B** houve uma extração de 26,59% e 15,26%, respectivamente, para a proporção solvente:soja = 4:1. Conforme maiores proporções solvente:soja foram utilizadas, menor foi a diferença entre as duas condições estudadas. Enquanto isso, na proporção solvente:soja = 8:1 foram extraídos 28,64% e 24,35% nas condições **A** e **B**, respectivamente.

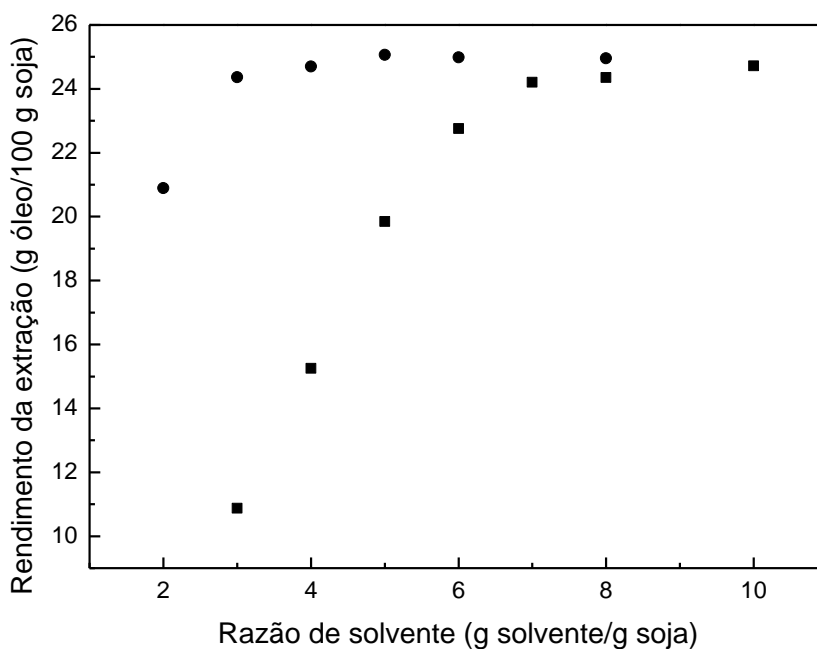


FIGURA 18. RENDIMENTO DE ÓLEO BRUTO (g/100 g SOJA) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE SOLVENTE UTILIZADA: **A**. 55 °C, (90% ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL) (●) E **B**. 25 °C, ETANOL ANIDRO (■).

Na condição **A** é possível verificar que a extração de solutos a partir da proporção de 3:1 (solvente:soja) é maior, inclusive, que o total extraído pelo processo de Soxhlet (23,88%). Isto indica que a extração com o solvente {90% etanol anidro + 10% biodiesel} possui menor seletividade, ou seja, é capaz de extrair outros componentes além do óleo presente na matriz. Através das cinéticas de extração a

seguir, será possível verificar se esta reduzida seletividade é efeito do emprego de biodiesel como co-solvente ou do próprio etanol.

Os dados de ambas as condições estão também representados graficamente na (FIGURA 19) como fração mássica dos componentes, juntamente com dados de ELL. Os dados relativos às condições **A** (●) e **B** (■) nesta figura representam a razão de solvente empregada (FIGURA 18), sendo que a razão aumenta da direita para a esquerda, ou seja, aumenta conforme maior a diluição de óleo. Ao observar ambas as figuras (17 e 18), é possível verificar na condição **B** que a solubilidade da miscela obtida se afasta da binodal referente ao ELL a 25 °C com EtOH anidro. Isso ocorreu devido à solubilização de diversos outros componentes no solvente (etanol), mas principalmente devido ao arraste de água para a solução. Como apresentado acima, a soja laminada possuía 9,33% de água. Após a extração do óleo bruto, os extratos foram avaliados quanto ao teor de água por titulação volumétrica (Karl Fischer) e foi verificado que toda a água presente na soja foi solubilizada nas misturas, independente da temperatura e mistura de solvente empregado. Com isso, pode-se dizer que a condição **A** apresentou comportamento similar à condição **B** quanto à diminuição da solubilidade, uma vez que os pontos de **A** foram obtidos a 55 °C e as frações mássicas das misturas resultantes encontram-se afastadas da curva de ELL a 50 °C (etanol anidro). Se considerarmos que toda a da soja água é transferida para a solução, então podemos também considerar que os processos de extração ocorrem com etanol hidratado a certo grau. Isso significa uma menor solubilidade do óleo no solvente, como verificado nas ELL com etanol hidratado.

Neste trabalho, de acordo com os resultados obtidos para a melhor condição de operação (**A**), definiu-se uma proporção mássica de 4:1 (solvente:soja) para todos os ensaios cinéticos. Esta proporção foi escolhida de modo a reduzir o consumo de solvente e por não existir a necessidade de se trabalhar à máxima extração, uma vez que a extração em larga escala normalmente utiliza etapas continuadas que garantem maior eficiência do processo. Ao verificar a fração mássica dos componentes (considerando que somente óleo e água seriam extraídos) os processos de extração com álcool anidro e hidratado (96% vol) a uma proporção de 4:1 (solvente:soja) e 10% de co-solvente corresponderiam, na verdade, a uma extração com álcool ~98% e ~95% (vol), respectivamente, devido à migração da água da soja para a miscela.

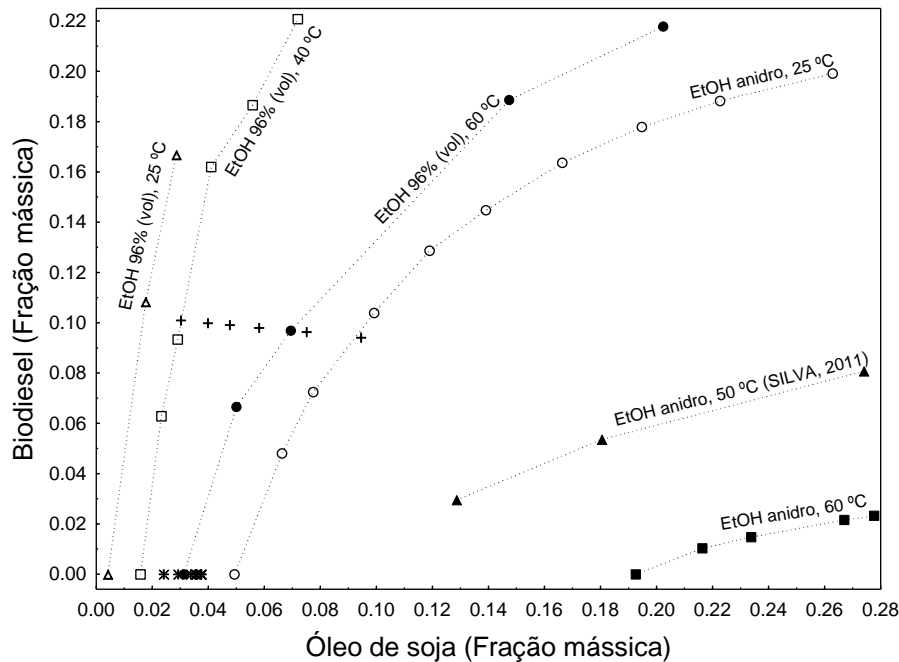


FIGURA 19. DADOS DA (FIGURA 18) ILUSTRADOS COMO FRAÇÃO MÁSSICA DA MISCELA RESULTANTE: CONDIÇÃO DE EXTRAÇÃO **A.** 55 °C, (90% ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL) (+) E **B.** 25 °C, ETANOL ANIDRO (*), DA DIREITA PARA ESQUERDA MAIOR A PROPORÇÃO DE SOLVENTE. DADOS DE ELL: EtOH 96% (vol) A 25 (△), 40 (□) E 60 °C (●) E EtOH ANIDRO A 25 (○), 50 (▲) (SILVA, 2011) E 60 °C (■).

No trabalho de Sexena, Sharma e Sambhi (2011) foi estudada a extração de óleo de semente de algodão por etanol e *n*-hexano. Os autores observaram que a taxa e a quantidade total de óleo obtida na extração por etanol (cerca de 80% do total de óleo) foi similar à obtida na extração utilizando *n*-hexano para as seguintes condições: partículas de 0,6 mm (média), a 35 °C e uma proporção mássica relativamente alta de solvente:sólido, igual a 10:1. Assim, os autores verificaram que é possível extrair óleo de sementes utilizando etanol em condições controladas. No entanto, a proporção de solvente para sementes utilizada pelos autores foi muito alta (10:1), parâmetro que deve ser considerado num processo de extração.

Neste estudo, os dados das cinéticas de extração foram obtidos a diferentes temperaturas (25, 40 e 55 °C) e usando diferentes frações mássicas de biodiesel ou acetato de etila em etanol anidro (0, 5 e 10%). Para descrever o processo de extração, foram ajustados modelos de primeira e segunda ordem, além de um modelo baseado na transferência de massa por difusão em placa plana infinita. As constantes obtidas para cada modelo e os resultados estatísticos estão apresentados nas (TABELAS 7 a 10).

TABELA 7. PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PRIMEIRA ORDEM E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL

<i>Modelo cinético de primeira ordem</i>						
T (°C)	Solvente	C_{∞} ^{a, b} (g _{slt} g _s ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R^2	DA (%)	DQM ^b (g _{slt} g _s ⁻¹)
25	EtOH	0,1458 ± 0,0022	0,2849 ± 0,0205	0,9450	7,73	0,04
	Et5B	0,1635 ± 0,0029	0,2284 ± 0,0183	0,9374	9,48	0,05
	Et10B	0,1905 ± 0,0044	0,1271 ± 0,0107	0,9224	14,99	0,09
40	EtOH	0,2072 ± 0,0039	0,1998 ± 0,0162	0,9148	11,33	0,10
	Et5B	0,2148 ± 0,0056	0,1848 ± 0,0178	0,9030	12,80	0,10
	Et10B	0,2362 ± 0,0044	0,1603 ± 0,0122	0,9264	12,79	0,11
55	EtOH	0,2437 ± 0,0039	0,2570 ± 0,0202	0,9038	10,24	0,12
	Et5B	0,2439 ± 0,0056	0,2661 ± 0,0253	0,8572	11,34	0,14
	Et10B	0,2462 ± 0,0048	0,3505 ± 0,0358	0,8814	9,71	0,09

^a C_{∞} é a concentração de equilíbrio.

^b g_{slt} e g_s correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente. Os valores são os parâmetros (C_{∞} e k) ± desvio padrão.

TABELA 8. PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL

<i>Modelo cinético de segunda ordem</i>						
T (°C)	Solvente	C_{∞} ^{a, b} (g _{slt} g _s ⁻¹)	k (g _s g _{slt} ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	DA (%)	DQM ^b (g _{slt} g _s ⁻¹)
25	EtOH	0,1563 ± 0,0013	2,6693 ± 0,1340	0,9879	3,27	0,02
	Et5B	0,1762 ± 0,0013	1,8910 ± 0,0804	0,9922	3,38	0,02
	Et10B	0,2085 ± 0,0033	0,8617 ± 0,0692	0,9741	8,14	0,05
40	EtOH	0,2236 ± 0,0021	1,3221 ± 0,0728	0,9831	4,80	0,04
	Et5B	0,2375 ± 0,0045	1,0967 ± 0,1044	0,9640	7,39	0,06
	Et10B	0,2524 ± 0,0027	0,9610 ± 0,0571	0,9819	5,86	0,05
55	EtOH	0,2594 ± 0,0021	1,4890 ± 0,0779	0,9710	3,73	0,05
	Et5B	0,2603 ± 0,0037	1,5638 ± 0,1244	0,9539	5,40	0,08
	Et10B	0,2622 ± 0,0033	2,0242 ± 0,1738	0,9639	4,85	0,05

^a C_{∞} é a concentração de equilíbrio.

^b g_{slt} e g_s correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente. Os valores são os parâmetros (C_{∞} e k) ± desvio padrão.

TABELA 9. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL ANIDRO E SUAS MISTURAS COM BIODIESEL

<i>Modelo cinético de transferência de massa (n = 0) - MCTM</i>						
T (°C)	Solvente	C_{∞} ^{a, b} (g _{slt} g _s ⁻¹)	k ^c (min ⁻¹)	R^2	DA (%)	DQM ^b (g _{slt} g _s ⁻¹)
25	EtOH	0,1491 ± 0,0014	0,0745 ± 0,0037	0,9827	3,13	0,02
	Et5B	0,1682 ± 0,0015	0,0579 ± 0,0027	0,9855	3,20	0,03
	Et10B	0,1971 ± 0,0029	0,0320 ± 0,0020	0,9724	7,18	0,05
40	EtOH	0,2142 ± 0,0021	0,0495 ± 0,0023	0,9801	4,50	0,05
	Et5B	0,2255 ± 0,0034	0,0450 ± 0,0028	0,9746	6,85	0,05
	Et10B	0,2424 ± 0,0020	0,0417 ± 0,0016	0,9866	3,86	0,05
55	EtOH	0,2505 ± 0,0025	0,0633 ± 0,0035	0,9659	4,63	0,07
	Et5B	0,2527 ± 0,0036	0,0636 ± 0,0043	0,9491	6,02	0,08
	Et10B	0,2545 ± 0,0032	0,0878 ± 0,0065	0,9606	5,580	0,05

^a C_{∞} é a concentração de equilíbrio.

^b g_{slt} e g_s correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente.

^c o parâmetro k para o MCTM corresponde a D/L^2 na (EQUAÇÃO 17), para $L = 0,110$ mm.

Os valores são os parâmetros (C_{∞} e k) ± desvio padrão.

Quanto menores os valores de DA e DQM e maior o valor de R^2 , melhor o modelo representa os dados experimentais. O modelo de transferência de massa foi ajustado aos dados experimentais até o quarto termo da equação, a partir do qual não houve mais diferença nos parâmetros e erros obtidos. No entanto, quanto maior a quantidade de termos na equação, maiores desvios foram observados (dados não apresentados). Desta forma, optou-se pelo uso da equação de transferência de massa truncada no primeiro termo ($n = 0$).

Os modelos que melhor representaram os dados experimentais foram os modelos de 2ª ordem e de transferência de massa. A diferença entre ambos os modelos foi considerada muito pequena, uma vez que os valores médios de R^2 foram de 0,9734 e 0,9693, e os valores de DA foram em média 5,32% e 5,25% para os modelos de 2ª ordem e de transferência de massa, respectivamente. Estes valores médios foram obtidos levando em conta todas as cinéticas avaliadas envolvendo biodiesel e acetato de etila em etanol anidro. Como o modelo de transferência de massa possui embasamento teórico ligado ao fenômeno da difusão, ele foi escolhido para ser ajustado graficamente, como pode ser observado nas (FIGURAS 20-27).

TABELA 10. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE PRIMEIRA ORDEM, DE SEGUNDA ORDEM E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM MISTURAS DE ETANOL ANIDRO E ACETATO DE ETILA

T (°C)	Solvente	C_{∞} ^{a, b} ($g_{slt} g_s^{-1}$)	k ^c (min^{-1})	R^2	DA (%)	DQM ^b ($g_{slt} g_s^{-1}$)
<i>Modelo cinético de primeira ordem</i>						
25	Et5A	0,1750 ± 0,0058	0,1679 ± 0,0228	0,8847	14,42	0,07
	Et10A	0,2016 ± 0,0077	0,1446 ± 0,0218	0,8551	16,57	0,09
40	Et5A	0,2315 ± 0,0055	0,1677 ± 0,0178	0,9237	11,41	0,08
	Et10A	0,2334 ± 0,0097	0,3321 ± 0,0778	0,8587	11,55	0,08
55	Et5A	0,2382 ± 0,0049	0,3844 ± 0,0371	0,9309	7,41	0,06
	Et10A	0,2410 ± 0,0053	0,4646 ± 0,0525	0,8709	7,51	0,07
<i>Modelo cinético de segunda ordem</i>						
25	Et5A	0,1887 ± 0,0036	1,3571 ± 0,1463	0,9703	7,02	0,03
	Et10A	0,2172 ± 0,0059	1,0374 ± 0,1544	0,9454	9,84	0,05
40	Et5A	0,2471 ± 0,0031	1,0457 ± 0,0796	0,9831	5,34	0,04
	Et10A	0,2541 ± 0,0062	1,5926 ± 0,2473	0,9637	5,31	0,04
55	Et5A	0,2578 ± 0,0021	2,0719 ± 0,1000	0,9926	2,46	0,02
	Et10A	0,2563 ± 0,0029	2,6455 ± 0,2042	0,9735	3,03	0,03
<i>Modelo cinético de transferência de massa (n = 0) - MCTM</i>						
25	Et5A	0,1822 ± 0,0030	0,0403 ± 0,0031	0,9743	5,36	0,03
	Et10A	0,2105 ± 0,0041	0,0345 ± 0,0030	0,9678	7,11	0,04
40	Et5A	0,2374 ± 0,0025	0,0433 ± 0,0023	0,9864	3,72	0,03
	Et10A	0,2410 ± 0,0064	0,0520 ± 0,0070	0,9593	7,36	0,04
55	Et5A	0,2440 ± 0,0038	0,0999 ± 0,0084	0,9666	4,83	0,04
	Et10A	0,2459 ± 0,0043	0,1202 ± 0,0126	0,9278	5,38	0,05

^a C_{∞} é a concentração de equilíbrio.

^b g_{slt} e g_s correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente.

^c o parâmetro k para o modelo de segunda ordem corresponde a ($g_s g_{slt}^{-1} min^{-1}$).

^c o parâmetro k para o MCTM corresponde a D/L^2 na (EQUAÇÃO 17), para $L = 0,110$ mm.

Os valores são os parâmetros (C_{∞} e k) ± desvio padrão.

Ao transformar os dados de equilíbrio (*MCTM*) em fração mássica, e supondo que a miscela seja composta somente de óleo de soja, co-solvente e etanol, verifica-se que existe um desvio do que seriam os pontos de ELL destas misturas quando aos dados de ELL obtidos neste trabalho com os componentes puros (FIGURAS 20 e 21). Esse desvio - evidenciado em ambas as figuras - está relacionado à presença de componentes diversos extraídos da soja, atribuindo-se mais uma vez à água o papel de principal interferente.

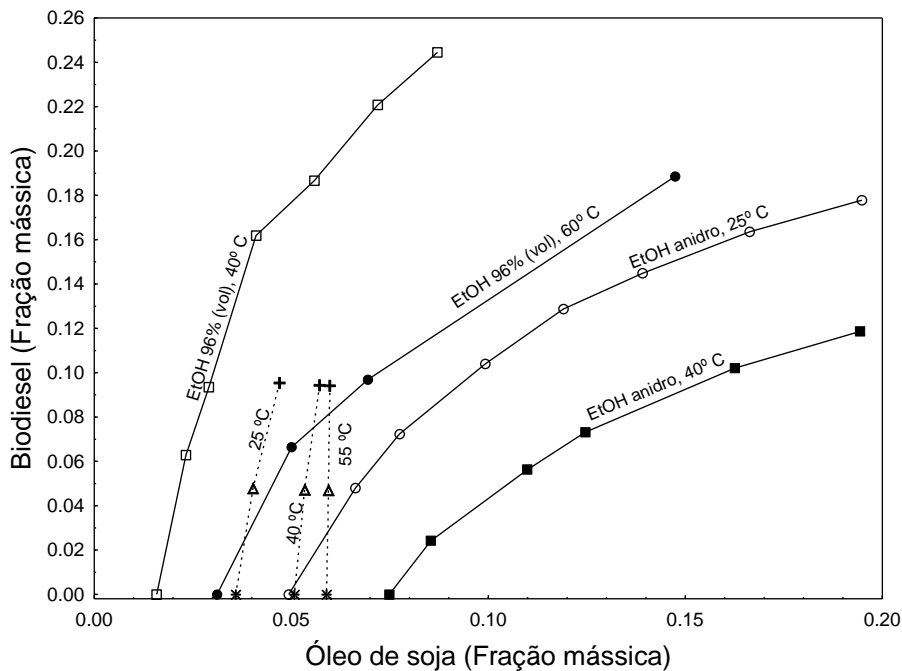


FIGURA 20. DADOS DE EQUILÍBRIO (EtOH (*), Et5B (△) E Et10B (+), *MCTM*) COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, BIODIESEL E ETANOL A 25 °C, 40 °C E 55 °C. DADOS DE ELL: EtOH 96% (vol) A 40 °C (□) E 60 °C (●) (FIGURA 14), E EtOH ANIDRO A 25 (○) E 40 °C (■) (FIGURA 13).

De acordo com os dados obtidos para as cinéticas de extração envolvendo etanol anidro e biodiesel/acetato de etila (*MCTM*) nas (TABELAS 9 e 10) e (FIGURAS 20 e 21), verifica-se que a máxima extração ocorreu a 55 °C. Por meio destas figuras pode-se inferir que utilizar frações acima de 10% tanto de biodiesel quanto acetato de etila resultaria que em algum momento a extração atingiria a mesma linha de extração máxima obtida a 55 °C, e que esta fração deve ser próxima a 15% e 11% de co-solvente para extrações a 25 °C e 40 °C, respectivamente.

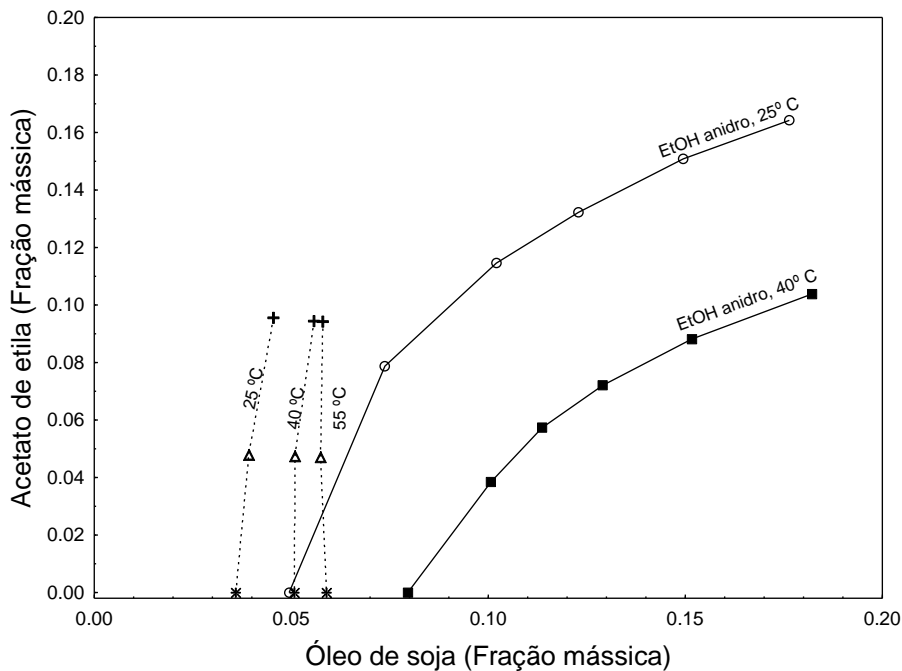


FIGURA 21. DADOS DE EQUILÍBRIO (EtOH (*), Et5A (Δ) E Et10A (+), *MCTM*) COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, ACETATO DE ETILA E ETANOL A 25 °C, 40 °C E 55 °C. DADOS DE ELL: EtOH ANIDRO A 25 (○) E 40 °C (■) (FIGURA 15).

A (FIGURA 22) apresenta as curvas cinéticas para as extrações com etanol anidro (EtOH) e suas misturas com 5% (Et5B) e 10% (Et10B) de biodiesel a 25 °C. Observa-se que a capacidade de extração dos solventes é muito similar até 15 minutos de contato. Após este tempo fica evidente a existência de menor solubilidade dos solutos em EtOH, seguido de Et5B e finalmente Et10, os quais foram capazes de extrair cerca de 15,2%, 17,1% e 19,8% de solutos da soja laminada.

Resultados similares foram obtidos para as cinéticas a 25 °C envolvendo acetato de etila. Na (FIGURA 23) estão representadas as curvas cinéticas das extrações com etanol anidro (EtOH) e suas misturas com 5% (Et5A) e 10% (Et10A) de acetato de etila. Neste caso, a capacidade de extração dos solventes foi similar até pouco mais de 10 minutos de contato entre solvente e soja. A extração total no equilíbrio obtida pelas misturas (solvente + co-solvente) foi maior que aquelas de mesma proporção mássica utilizando biodiesel como co-solvente, correspondendo a de 18,8% e 21,6% para Et5A e Et10A, respectivamente.

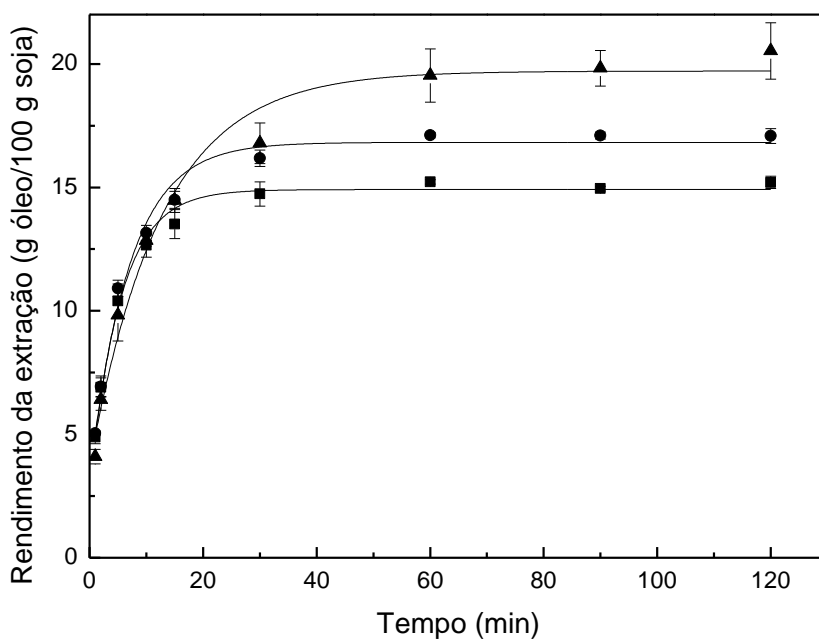


FIGURA 22. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO. CINÉTICAS REALIZADAS A 25 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL (●) E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

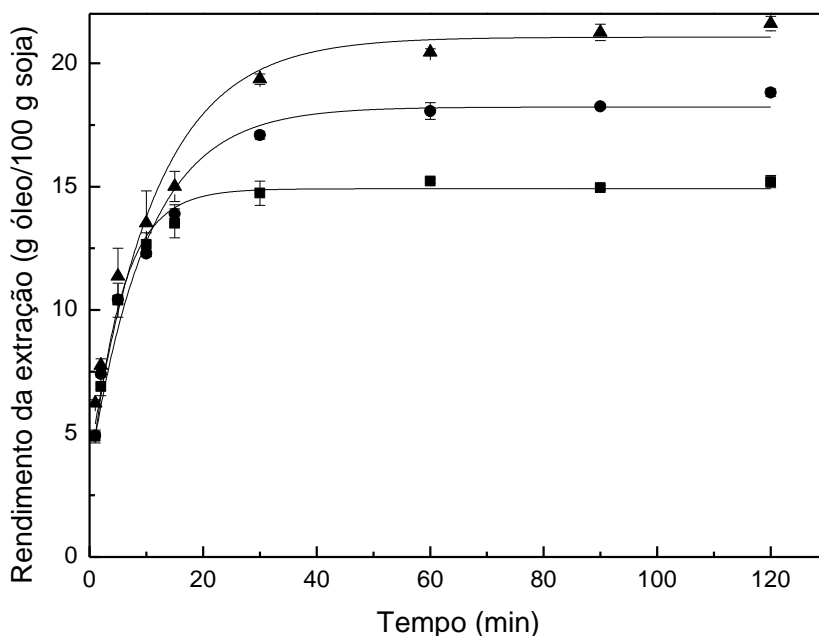


FIGURA 23. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO. CINÉTICAS REALIZADAS A 25 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA (●) E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

As (FIGURAS 24-27) mostram os resultados das cinéticas de extração nas mesmas condições citadas no parágrafo acima a 40 e 55 °C. O rendimento em soluto no equilíbrio aumentou juntamente com o aumento da temperatura de extração para um mesmo tipo de solvente. Com relação ao emprego de biodiesel ou acetato de etila como co-solvente, foi possível verificar (FIGURAS 24 e 25) o mesmo comportamento observado nas curvas cinéticas a 25 °C (FIGURAS 22 e 23), ou seja, extração similar até cerca de 10 a 15 minutos de contato entre todos os solventes e maior extração total nas cinéticas que continham ésteres a partir deste instante até o equilíbrio. No entanto, nota-se uma menor diferença na capacidade extrativa entre as cinéticas envolvendo EtOH e sua mistura com co-solventes do que a observada anteriormente a 25 °C. Já a 55 °C (FIGURAS 26 e 27) observa-se não existir uma diferença significativa quanto ao uso de etanol anidro ou sua mistura com biodiesel ou acetato de etila na extração de óleo bruto de soja laminada.

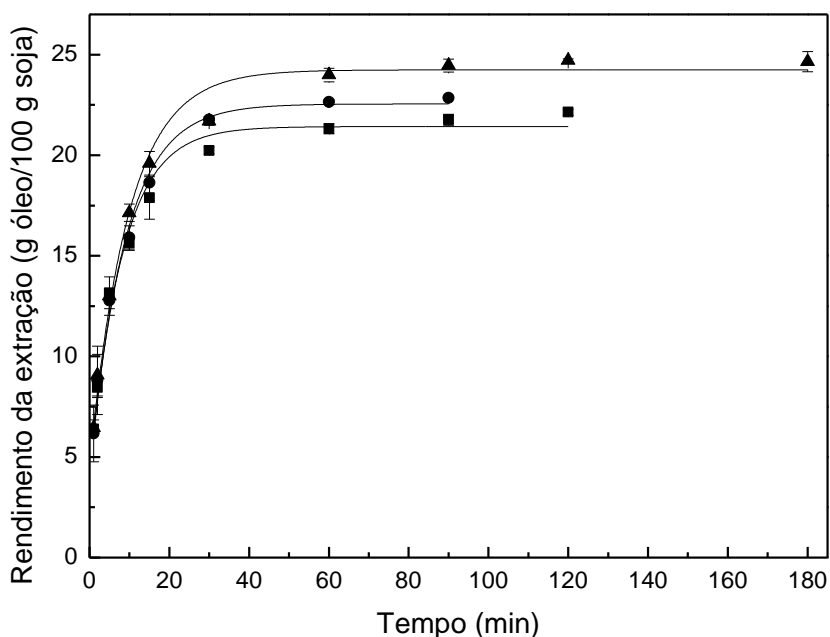


FIGURA 24. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 40 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL (●) E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

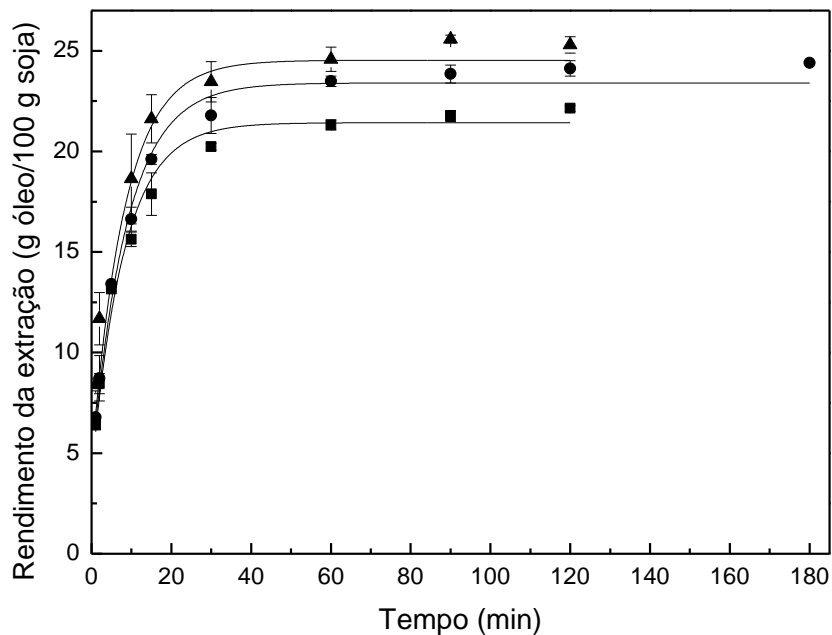


FIGURA 25. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 40 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA (●) E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

Na extração a 55 °C pôde-se verificar que houve aumento de cerca de 2% no rendimento de todas as extrações, comparadas ao teor total de óleo bruto obtido por Soxhlet utilizando éter de petróleo. Isto confirma que o uso de etanol faz com que sejam extraídos outros componentes, além daqueles solúveis em éter de petróleo ou n-hexano. Ao mesmo tempo, o uso de biodiesel ou acetato de etila (nas proporções estudadas), parece não influenciar (ou influenciam muito pouco) na extração destes compostos não lipídicos, uma vez que as extrações a 55 °C foram muito similares em todas as cinéticas estudadas. Resultados similares foram obtidos por Arnold e Choudhury (1962) na extração de óleo de soja por etanol com diferentes níveis de hidratação. Os autores verificaram que quanto maior o nível de hidratação, menor a quantidade de óleo extraída e maior a quantidade de componentes não lipídicos extraídos. Kwiatkowskib e Cheryana (2002) realizaram a extração de óleo de milho com etanol anidro em três etapas, onde se verificou que conforme o etanol foi sendo utilizado, a umidade foi sendo absorvida do milho de forma linear pelo etanol nos sucessivos estágios. Com isso, a capacidade de extração de óleo diminuiu, ocorrendo o aumento da extração de composto não lipídicos.

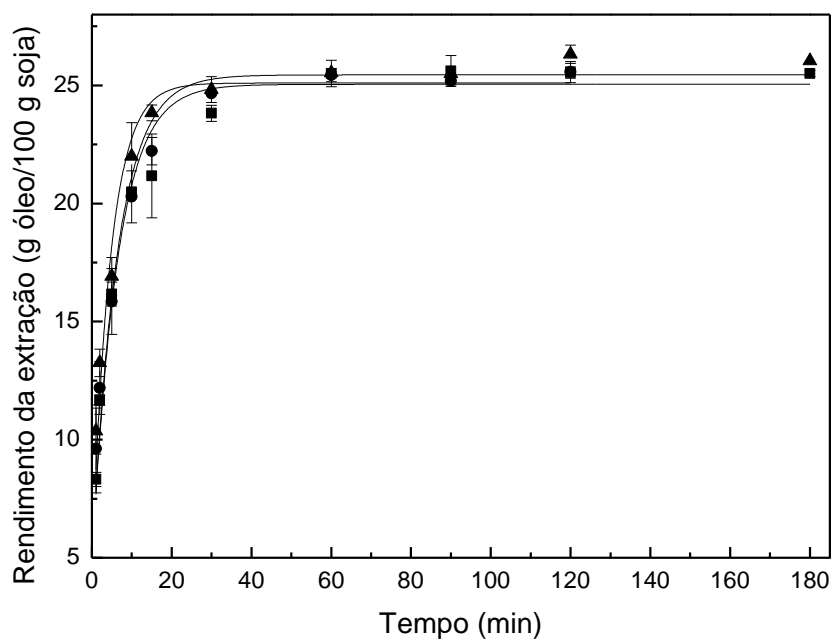


FIGURA 26. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 55 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% BIODIESEL (●) E ETANOL ANIDRO + 10% BIODIESEL (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

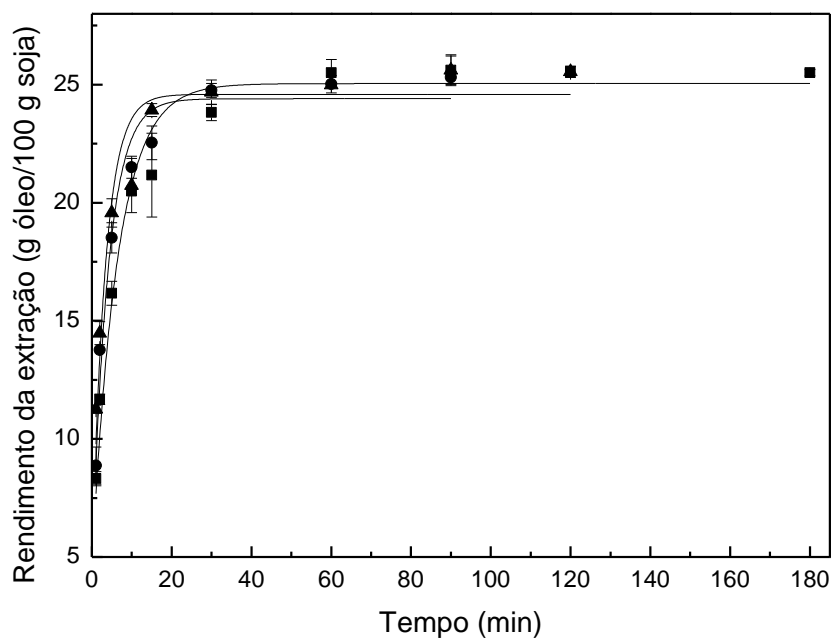


FIGURA 27. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO COMO FUNÇÃO DO TEMPO A 55 °C E PROPORÇÃO SOLVENTE:SOJA IGUAL A 4:1. ETANOL ANIDRO (■), ETANOL ANIDRO + 5% ACETATO DE ETILA (●) E ETANOL ANIDRO + 10% ACETATO DE ETILA (▲). A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO.

Os resultados das cinéticas nas três temperaturas analisadas corroboram com os dados obtidos no estudo de ELL, indicando que o processo de extração foi limitado principalmente pela solubilidade do etanol em óleo, e não pela transferência de massa. Após 20 a 30 min a taxa de extração diminuiu de forma acentuada e logo atingiu o equilíbrio. Conseqüentemente, todo o processo de extração ocorreu nos primeiros 40-60 min. Esta situação envolvendo uma alta taxa de extração seguida de seu rápido decréscimo nos leva a assumir a existência de uma baixíssima resistência à transferência de massa. Visualmente, foi possível verificar o turvamento das amostras coletadas durante a extração (devido à diminuição de temperatura), seguido pela separação em duas fases. Logo, confirma-se que o uso de ésteres na extração por etanol, nas proporções estudadas, não é responsável direto por extrair mais solutos ou diferentes solutos (uma vez que a taxa inicial de extração foi sempre a mesma nas mesmas temperaturas estudadas), mas serve de promotor a solubilidade do etanol. Além disso, as taxas de extração a temperaturas fixas de 25 e 40 °C mostraram não haver diferença entre os solventes analisados até cerca de 20 minutos de extração. Sendo assim, a utilização dos ésteres em etanol anidro para a extração de óleo bruto, nas faixas estudadas, seria de interesse em processos em batelada e a temperaturas menores que 55 °C (temperatura onde não houve diferença nem na taxa inicial nem na quantidade final extraída entre solventes).

Os resultados obtidos no estudo de equilíbrio de fases mostraram que a solubilidade do óleo de soja é severamente reduzida em sistemas com etanol hidratado, ou seja, quanto maior o conteúdo de água no sistema, menor a solubilidade do óleo. Uma solubilidade mútua reduzida entre o óleo e a fase solvente implica em uma menor capacidade de extração uma vez que a saturação da fase solvente é alcançada com menores conteúdos de soluto.

De forma a verificar a viabilidade de utilizar etanol hidratado na extração de óleo de soja bruto, ensaios foram realizados usando etanol 96% (vol.) a 55 °C a uma razão mássica de solvente:soja igual a 4:1. Nestes experimentos, o tempo de extração aplicado foi de 3 h usando diferentes quantidades de biodiesel no etanol hidratado. Estes resultados estão apresentados na (FIGURA 28).

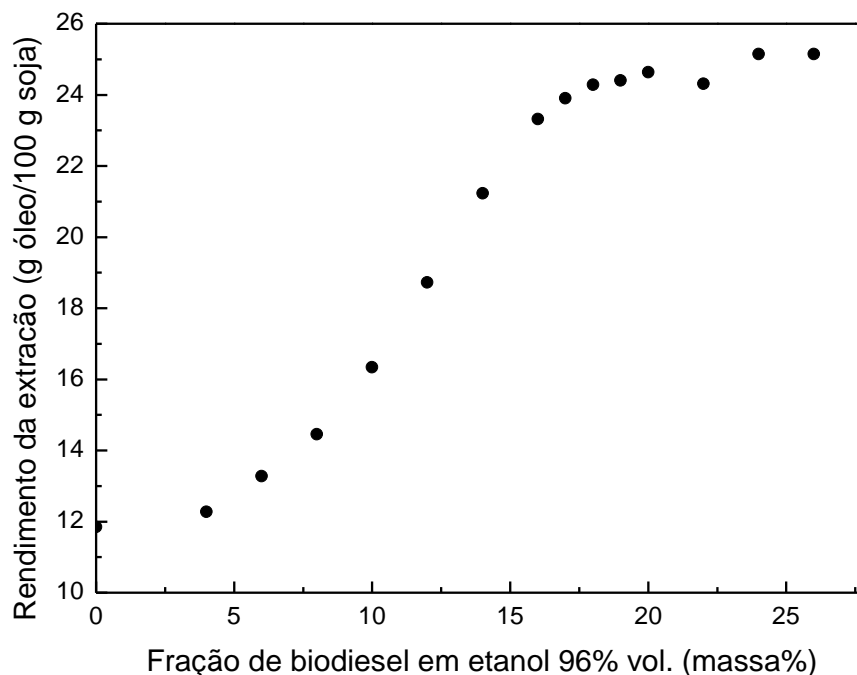


FIGURA 28. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE BODIESEL USADA COM ETANOL 96% (VOL.) COMO A FASE SOLVENTE A 55 °C E UMA RAZÃO MÁSSICA DE SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1.

Em relação às cinéticas de extração com etanol anidro a 55 °C com razão mássica de solvente para soja de 4:1, como apresentado na (FIGURA 26), a quantidade total de óleo bruto extraída foi a mesma para as três diferentes condições solvente/co-solvente (EtOH, Et5B e Et10B). Neste caso, não foi observada influência da adição de biodiesel sobre a extração de óleo de soja bruto. No entanto, diferentes resultados foram obtidos quando etanol hidratado foi usado como solvente nestas mesmas condições, como pode ser observado na (FIGURA 28). Para a extração com etanol hidratado foi obtido um rendimento de cerca de 12% nestas condições, sendo que o rendimento foi aumentado conforme maior a proporção de biodiesel no solvente. Além disso, o comportamento da extração mostrou seguir uma função sigmoideal. Proporções de biodiesel acima de aproximadamente 20% em etanol hidratado não mostraram diferença significativa na quantidade total de óleo bruto extraída.

Para verificar a cinética de extração usando etanol hidratado, duas condições experimentais foram escolhidas: **C** (25 °C, etanol 96%) e **D** (55 °C, etanol 96% + 20% biodiesel, em massa). Estas foram a pior e a melhor condição considerada dentro dos limites estudados neste trabalho. A (TABELA 11) mostra os parâmetros e erros das extrações das condições **C** e **D** usando etanol hidratado, enquanto a (FIGURA 29)

mostra as médias e os ajustes dos modelos de segunda ordem e de transferência de massa ($n = 0$), representados pelas linhas pontilhada e sólida, respectivamente. Nestas cinéticas, a condição **C** mostrou alta correlação com o modelo cinético de segunda ordem ($R^2 = 0,9865$), enquanto a condição **D** mostrou alta correlação com o modelo de transferência de massa ($R^2 = 0,9915$). A quantidade máxima de óleo bruto extraído na condição **C** foi ligeiramente maior do que 6%, o que representa aproximadamente 40% da quantidade máxima extraída utilizando etanol anidro (15,2%) nas mesmas condições. Por outro lado, os resultados obtidos na condição **D** (etanol hidratado com 20% de biodiesel adicionado como co-solvente) foram muito semelhantes àquelas onde se utilizou etanol anidro (EtOH) e suas misturas com o biodiesel (Et5B e Et10B) a 55 °C, onde foi possível realizar a completa extração do óleo de soja bruto. Entretanto, se fossem usados conteúdos de biodiesel inferiores a 20% na condição **D**, menores taxas e rendimentos de extração seriam alcançados.

TABELA 11. PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE PRIMEIRA ORDEM, DE SEGUNDA ORDEM E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (*MCTM*) E DESVIOS PADRÃO AJUSTADOS PARA A EXTRAÇÃO COM ETANOL HIDRATADO (96%) E SUA MISTURA COM BIODIESEL: CONDIÇÕES C (25 °C, ETANOL 96%) E D (55 °C, ETANOL 96% + 20% BIODIESEL).

Condição	Modelo cinético	C_{∞} ^{a, b} (g _{slt} g _s ⁻¹)	k ^c (min ⁻¹)	R^2	DA (%)	DQM ^b (g _{slt} g _s ⁻¹)
C	1 ^a ordem	0,0595 ± 0,0021	0,3583 ± 0,0621	0,8858	8,96	0,01
	2 ^a ordem	0,0639 ± 0,0009	7,8954 ± 0,6946	0,9865	2,81	0,00
	MCTM ^c	0,0612 ± 0,0016	0,0880 ± 0,0128	0,9461	6,04	0,01
D	1 ^a ordem	0,2417 ± 0,0078	0,2487 ± 0,0368	0,9294	9,13	0,05
	2 ^a ordem	0,2587 ± 0,0048	1,4600 ± 0,1638	0,9819	4,30	0,02
	MCTM ^c	0,2478 ± 0,0030	0,0649 ± 0,0040	0,9915	2,96	0,02

^a C_{∞} é a concentração de equilíbrio.

^b g_{slt} e g_s correspondem às unidades em massa de soluto (óleo bruto) e soja, respectivamente.

^c o parâmetro k para o modelo de segunda ordem corresponde a (g_s g_{slt}⁻¹ min⁻¹).

^c o parâmetro k para o MCTM corresponde a D/L^2 na (EQUAÇÃO 17), para $L = 0,110$ mm.

Os valores são os parâmetros (C_{∞} e k) ± desvio padrão.

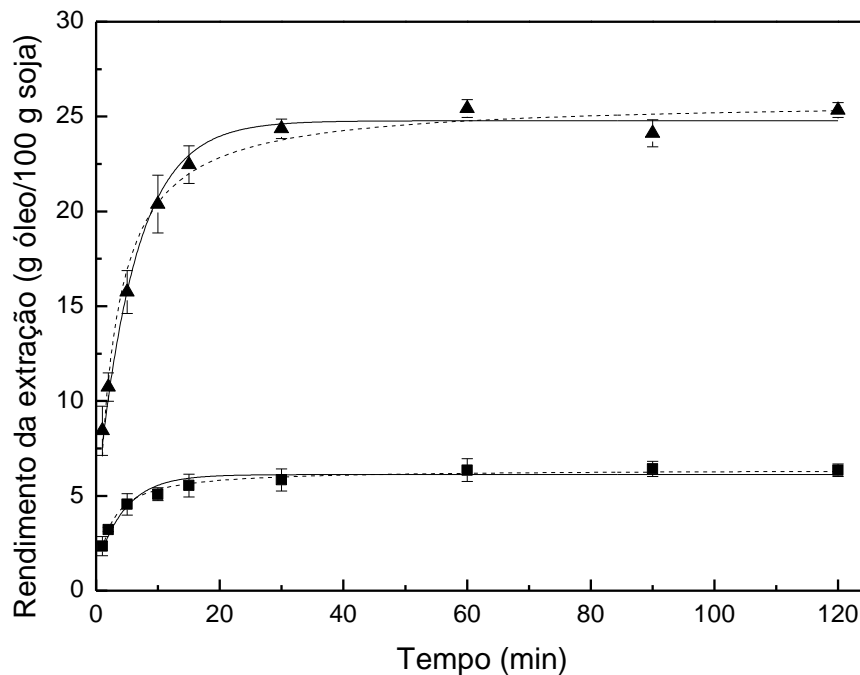


FIGURA 29. RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO A DIFERENTES CONDIÇÕES. ETANOL 96%, 25 °C, RAZÃO MÁSSICA SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1 (■); 80% (ETANOL 96%) + 20% BIODIESEL, 55 °C, RAZÃO MÁSSICA SOLVENTE PARA SOJA DE 4:1 (▲). A LINHA PONTILHADA CORRESPONDE AO MODELO CINÉTICO DE SEGUNDA ORDEM. A LINHA SÓLIDA CORRESPONDE AO MODELO CINÉTICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA, (EQUAÇÃO 17), TRUNCADA NO PRIMEIRO TERMO ($n = 0$).

A (FIGURA 30) apresenta os dados de rendimento da extração utilizando etanol hidratado com diferentes frações de biodiesel como co-solvente (FIGURA 28) e os dados de equilíbrio das condições **C** e **D** como frações mássicas teóricas de componentes puros. Neste caso, verifica-se para a curva de rendimento da extração em função da fração de biodiesel ($\cdot\cdot+\cdot\cdot$) um comportamento similar ao observado nas (FIGURAS 20 e 21), onde há uma diminuição na solubilidade do sistema devido ao arraste de compostos da soja para a miscela. No entanto, o ponto **C** (25 °C) apresentou comportamento distinto, sendo que sua solubilidade foi muito próxima daquela com EtOH 96% a 40 °C (ELL).

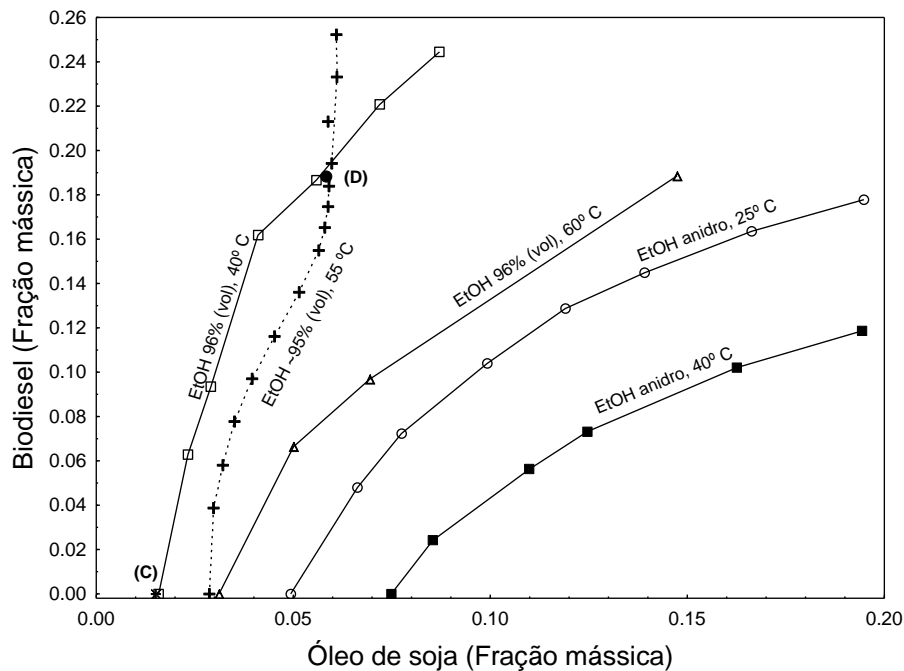


FIGURA 30. DADOS DE EQUILÍBRIO: PONTOS C (*), D (●) (MCTM) E (EtOH ~95% (vol), 55 °C, DIFERENTES FRAÇÕES DE BIODIESEL (+)) COMO FRAÇÃO MÁSSICA DAS MISCELAS CONSIDERANDO COMO COMPONENTES APENAS ÓLEO DE SOJA, BIODIESEL E ETANOL HIDRATADO. DADOS DE ELL: EtOH 96% (vol) A 40 °C (□) E 60 °C (●), E EtOH ANIDRO A 25 °C (○) E 40 °C (■).

4.4.2. Análise termodinâmica

O modelo de transferência de massa (MCTM) ajustado à cinética experimental foi usado para o cálculo do coeficiente de distribuição (K). A (TABELA 12) apresenta os resultados da análise termodinâmica das extrações envolvendo etanol anidro e suas misturas com biodiesel em termos de K , ΔH° , ΔS° e ΔG° , bem como o coeficiente de determinação encontrado no ajuste da equação de Van't Hoff (EQUAÇÃO 30).

Todas as variações de entalpia encontradas foram positivas, indicando que o processo de extração é endotérmico e requer energia durante o processo. Valores ligeiramente maiores de ΔH° foram obtidos conforme maior a proporção de biodiesel no solvente. Já nas extrações envolvendo acetato de etila como co-solvente (TABELA 13) os resultados da variação de entalpia seguiram comportamento contrário. Neste caso, a ΔH° requerida para a extração diminuiu conforme maior a quantidade de acetato de etila utilizada no processo, o que representa uma vantagem no consumo energético.

TABELA 12. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS (ΔH° , ΔS° E ΔG°) PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DE SOJA LAMINADA USANDO ETANOL ANIDRO E MISTURAS (ETANOL ANIDRO + BIODIESEL).

Solvente	Temperatura (K)	K	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	R ²
EtOH	298,15	1,40	95,01 ± 16,92	320,02 ± 54,14	-0,41	0,969
	313,15	5,15			-5,21	
	328,15	47,26			-11,61	
Et5B	298,15	1,92	101,11 ± 19,06	342,95 ± 61,00	-1,14	0,966
	313,15	7,44			-6,28	
	328,15	81,52			-13,14	
Et10B	298,15	3,36	109,86 ± 13,96	377,36 ± 44,68	-2,65	0,984
	313,15	18,09			-8,31	
	328,15	195,77			-15,86	

EtOH: etanol anidro

Et5B: 95% etanol anidro + 5% biodiesel

Et10B: 90% etanol anidro + 10% biodiesel

Os valores positivos de entropia, obtidos em todas as cinéticas analisadas, indicam que o processo de extração é irreversível. O desvio padrão dos valores de variação da energia livre de Gibbs foram maiores que os próprios valores de ΔG° . Em média, estes desvios foram de $\pm 33,36$ enquanto os valores de ΔG° não foram maiores (em valores absolutos) que 15,86 para as extrações com biodiesel e 11,61 para aquelas com acetato de etila. Ambos os parâmetros ΔH° e $T \cdot \Delta S^\circ$ aumentaram estes erros com grandezas similares em tamanho. Apesar disso, os valores de ΔG° para as extrações foram disponibilizadas nas TABELAS 11 e 12 para servirem de base para trabalhos que venham a ser desenvolvidos na área, ou que possam vir a contribuir com a comparação de dados que apresentem menores erros. Variações negativas da energia livre de Gibbs demonstram que o processo é espontâneo e produto-favorecido.

TABELA 13. CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (K) E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS (ΔH° , ΔS° E ΔG°) PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO BRUTO DE SOJA LAMINADA USANDO ETANOL ANIDRO E MISTURAS (ETANOL ANIDRO + ACETATO DE ETILA).

Solvente	Temperatura (K)	K	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	R ²
EtOH	298,15	1,40	95,01 ± 16,92	320,02 ± 54,14	-0,41	0,969
	313,15	5,15			-5,21	
	328,15	47,26			-11,61	
Et5A	298,15	2.48	58,02 ± 16,86	203,56 ± 53,95	-2,67	0,922
	313,15	12.90			-5,72	
	328,15	20.68			-9,79	
Et10A	298,15	4.65	45,78 ± 11,75	167,30 ± 37,63	-4,10	0,938
	313,15	16.28			-6,61	
	328,15	24.84			-9,96	

EtOH: etanol anidro

Et5A: 95% etanol anidro + 5% acetato etila

Et10A: 90% etanol anidro + 10% acetato etila

5. CONCLUSÃO

O rendimento da reação de transesterificação etílica homogênea de óleo neutro de soja com catalisador alcalino em ésteres etílicos foi maior que 97%. Este rendimento é considerado alto, tendo em vista que o etanol apresenta menor reatividade que o metanol na mesma reação. Desta forma, considerou-se que os ésteres etílicos obtidos constituíram matéria-prima apropriada para os estudos posteriores.

Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários {(etanol + água) + óleo de soja + biodiesel} e {etanol anidro + óleo de soja + acetato de etila ou biodiesel} a $T = (25, 40 \text{ e } 60 \text{ }^\circ\text{C})$ foram apresentados, bem como dados de solubilidade do etanol em óleo usando etanol com diferentes níveis de hidratação. Temperaturas mais altas proporcionaram o aumento na faixa de solubilidade dos sistemas. Ao aumentar a fração de água no etanol, a solubilidade do óleo e biodiesel na fase alcoólica diminuiu. Da mesma forma, para os sistemas contendo {(etanol + água) + óleo de soja} uma maior solubilidade foi encontrada para maiores temperaturas e menores conteúdos de água. O modelo de coeficiente de atividade NRTL resultou em boas correlações para os sistemas estudados, apresentando baixos valores de desvio quadrático médio e desvio absoluto entre os dados experimentais e calculados. O sistema utilizando acetato de etila apresentou maior solubilidade que aquele utilizando biodiesel, muito provavelmente devido à maior fração molar deste componente ao comparar frações mássicas. Os dados foram úteis para a predição das condições de operação utilizadas no processo de extração.

Biodiesel e acetato de etila foram considerados bons agentes solubilizantes para misturas {etanol + óleo de soja}. À vista disso, a presença de biodiesel neste tipo de sistema revela grande potencial em processos de transesterificação de óleos, sendo promotor do contato entre os reagentes. Adicionar biodiesel (produto) ao próprio meio reacional (álcool + óleo) promoveria a formação de uma única fase líquida no reator, o que poderia resultar numa diminuição de gastos com agitação e aquecimento. Além disso, tornou-se evidente também seu potencial como co-solvente em operações de extração de óleos utilizando etanol como solvente, uma vez que o limite de solubilidade óleo em etanol foi aumentado na presença do biodiesel. Já o uso de acetato de etila como co-solvente neste processo pode ser promissor na obtenção de óleo bruto de soja para consumo, já que poderia ser removido por destilação juntamente com o etanol.

Cinéticas de extração de óleo de soja bruto utilizando como solvente etanol anidro e hidratado e suas misturas envolvendo (etanol + biodiesel) além de misturas (etanol + acetato de etila) a três níveis de temperatura foram apresentadas. Com o aumento da temperatura, maiores taxas de extração e quantidades de soluto finais (no equilíbrio) foram obtidas, para todos os solventes. Para menores temperaturas, o efeito do uso de biodiesel ou acetato de etila como co-solventes foi mais pronunciado na extração de óleo de soja bruto, ou seja, apresentou maior capacidade de extrair os solutos do que o etanol puro. A extração de óleo bruto no equilíbrio aumentou com o aumento da fração de solvente. Para a melhor condição do estudo com biodiesel {55 °C, (90% etanol anidro + 10% biodiesel)} houve um aumento na extração em toda a faixa estudada (2 a 8 g solvente/g soja), enquanto para a pior condição {25 °C, etanol anidro} houve aumento na quantidade total extraída quando até 7 g solvente/g soja foram utilizados, permanecendo estagnada deste ponto em diante.

Dentre os modelos cinéticos utilizados, os modelos de 2ª ordem e de transferência de massa para placa plana infinita foram os que melhor ajustaram os dados experimentais. Na análise da termodinâmica de equilíbrio para os sistemas de extração por etanol anidro e co-solventes foi encontrado que ΔH° e ΔS° são positivos e ΔG° é negativo, indicando que estes processos são endotérmicos, irreversíveis e espontâneos.

O uso de biodiesel ou acetato de etila para obtenção de óleo bruto de soja parece promissor no sentido da diminuição da energia necessária ao processo, uma vez que seu efeito se torna maior a menores temperaturas. No entanto as condições ótimas de operação devem ser escolhidas através de análises técnico-econômicas do processo de extração. Estima-se que a 25 °C e 40 °C sejam necessários cerca de 15% e 11% de biodiesel ou acetato de etila em etanol anidro para atingir a extração máxima de óleo bruto de soja utilizando-se os parâmetros empregados neste trabalho. Sugere-se, como objeto de pesquisas futuras, utilizar estas frações de ésteres em etanol para verificar se realmente existiria este comportamento no processo extrativo. Além disso, sugere-se realizar estudos relacionados à qualidade do óleo bruto obtido. A partir destes dados, pode-se verificar a viabilidade de transesterificar o óleo obtido pela extração com etanólica com biodiesel, a fim de produzir biodiesel diretamente com a própria miscela. De forma a evitar todos os problemas relacionados à presença de água no sistema, sugere-se também utilizar soja laminada com baixíssimos teores de umidade ou secas, se possível. Desta forma, acredita-se que a solubilidade e a taxa de extração de óleo bruto poderiam ser aumentadas de forma expressiva.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Resolução ANP nº 14, de 11/05/2012.**

Disponível em:

<<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

AKOH, C. C.; CHANG, S. W.; LEE, G. C.; SHAW, J. F. Enzymatic approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 8995–9005, 2007.

AL-JUHAIMI, F.; SAGLAM, C.; ÖZCAN, M. M. Antioxidant properties and total phenolic content of two solvent extraction extracts of some plants belong to *labiatae* family. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 3011-3013, 2013.

AMARAL, L.; JAIGOBIND, S. J.; JAIGOBIND, A. G. A. **Óleo de soja**. SBRT, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. TECPAR, Instituto de Tecnologia, 2006. 34 p.

AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751**: standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. USA, 2003.

ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. In: SHAHIDI, F. (ed) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6ª ed. New York: Wiley-Interscience, v. 5, 2005. p. 1-56.

ANDRADE, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R.; CORAZZA, M. L. (Liquid + liquid) equilibrium for the system {ethyl stearate(1) + ethanol(2) + glycerol(3)}. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v 47, p. 213–218, 2012.

AOAC. **Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist**. Washington DC, USA, 1980. 1015 p.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5ª ed. Champaign: AOCS Press, 2001.

ARNOLD, L. K.; CHOUDHURY, R. B. R. Ethanol Extraction of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 39, n. 8 p. 379-380, 1962.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, 2012.

BARBOSA, M. Z.; FREITAS, S. M. de.; FRANCA, T. J. F. Considerações sobre os desafios da cadeia de produção de óleo de soja no Brasil. **Óleos e Grãos**, p. 44, 1998.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. **Biodiesel science and technology**. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited; Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2010. 840 p.

BERNARD, R. L.; JUVIK, G. A.; HARTWIG, E. E.; EDWARDS, C. J. Jr. **Origins and Pedigrees of Public Soybean Varieties in the United States and Canada**. U.S. Department of Agriculture Technical Bulletin 1746. Washington, DC: U.S. Gov. Print. Office, 1988. 68 p. Boletim técnico.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTIN, M. A.; MARTIN, M. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2383-2388, 2007.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. **Biomass and Bioenergy**, v.11, n.1, p. 43-50, 1996.

BOOCOCK, D. G. V.; KONAR, S. K.; ZHOU, W. Ethyl esters from the single-phase basecatalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 4, p. 367–371, 2003.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2000.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria n. 3214, de 08 de junho de 1978. Aprova as normas regulamentadoras (NR) V, título II, da consolidação das leis do trabalho, relativas a segurança e medicina do trabalho. NR 15 – Atividades e operações insalubres, ANEXO n. 11- Agentes Químicos Cujas Insalubridade é Caracterizada por Limite de Tolerância e Inspeção no Local de Trabalho. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, D.F., 06 de julho de 1978.

BRITO, Y. C. **Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexos de Titânio e Zircônio**. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A critical analysis of the Hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 2(1), p. 39-47, 1978.

CARVALHO, L. C. C. Álcool do Brasil: energia limpa e renovável. **Agroanalysis**, v. 21, n. 9, 2001.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. Van. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

CAVALETT, O. **Análise do ciclo de vida da soja**. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CHAN, C.; YUSOFF, R.; NGOH, G. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 6, p. 1169-1186, 2014.

CHAZIN, E. L. Acetato de etila (CAS No. 141-78-6). **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, 2012.

CONAB – Companhia Nacional de abastecimento: **Séries históricas relativas às safras 1976/77 a 2013/2014 de área plantada, produtividade e produção brasileira**. Disponível em <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1028&t=2>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2^a ed. Londres: Oxford University Press, 1975.

CRAVOTTO, G.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; PEREGO, P.; AVOGADRO, M.; CINTAS, P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 5, p. 898-902, 2008.

CUSTÓDIO, A. F. **Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação**. 247 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

DAHLSTROM, D. A.; BENNETT, R. C.; EMMETT, R. C.; HARRIOTT, P.; LAROS, T.; LEUNG, W.; MCCLEARY, C.; MILLER, S. A.; MOREY, B.; OLDSHUE, J. Y.; PRIDAY, G.; SILVERBLATT, C. E.; SLOTTEE, J. S.; SMITH, J. C.; TODD, D. B. Liquid-solids operation and equipment. In: PENY, R. H.; GREEN, D. W. (eds) **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 7^a ed. Nova York: McGraw Hill, 1997, p. 1-59.

DAMASCENO, M. P. S.; DOMINGUES, M. S. **Análise da utilização das oleaginosas – Dendê, mamona e soja para viabilidade de implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB**. 121 f. Monografia (Pós-Graduação em Gestão Ambiental e Negócios) – Instituto de Eletrotécnica e Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

DASARI, S. R.; GOUD, V. V. Comparative Extraction of Castor seed Oil Using Polar and Non polar Solvents. **International Journal of Current Engineering and Technology**, edição especial 1, p. 121-123, 2013.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **EN14214**: automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Alemanha, 2003.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 181 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DRAPCHO, C. M.; NHUAM, N. P.; WALKER, T. H. **Biofuels Engineering Process Technology**. New York: McGraw-Hill Professional, 2008, p. 371.

DROS, J. M. **Administrando os avanços da soja: dois cenários de expansão do cultivo de soja na América do Sul**. Amsterdã: AIDEnvironment, 2004. 71p.

DUTIA, P. Ethyl Acetate: A Techno-Commercial Profile. **Chemical Weekly**, v. 184, 2004.

ERICKSON, D. R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization**. St. Louis MO: AOCS Press, 1995. 564 p.

FDA – **Food and Drug Administration: Guidance for Industry, Q3C - Tables and List**. Disponível em <http://www.fda.gov/downloads/drugs/guidancecomplianceregulatoryinformation/guidances/ucm073395.pdf>. Acesso em: 30 de janeiro de 2015.

FERRARI, J. C.; NAGATANI, G.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid–liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1-2, p. 110–119, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, S. M.; OLIVEIRA, E. de; DUARTE, U. Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura após a simulação de um vazamento em colunas de laboratório. **Geologia USP. Série Científica**, v. 4, n. 2, p. 91-102, 2004.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; DA SILVA, C. A. S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Mutual solubility of pseudobinary systems containing vegetable oils and anhydrous ethanol from (298.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, n. 8, p. 2750–2756, 2010.

FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, v. 31, p. 485-490, 1974.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 369-375, 2003.

GERPEN, J. Van; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology**. National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510- 36244. Golden, CO, 2004. 110 p. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/biblio/15008801>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015. Boletim técnico.

GERPEN, J. Van.; KNOTHE, G. Basics of the transesterification reaction. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. Van. (eds) **The Biodiesel Handbook**. Illinois: AOCS Press, 2005. p. 26-41.

GOERING, C. E.; SCHWAB, A. W.; DAUGHERTY, M. J.; PRYDE, E. H.; HEAKIN, A. J. Fuel properties of eleven oils. *Trans. American Society of Agricultural and Biological Engineers*, v. 25, n. 6, p. 1472-1483, 1982.

GUEDES, A. M. M. **Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

HAMAMOTO, M. V. **A influência das micro-ondas na produção de biodiesel**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HAMMOND, E.G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean oil. In: SHAHIDI, F. (ed.) **Bailey's industrial oil and fat products**. 6^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

HELWANI, Z.; OTHMAN M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, C. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009.

HOJNIK, M.; ŠKERGET, M.; KNEZ, Ž. Extraction of lutein from Marigold flower petals - Experimental kinetics and modeling. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 2008-2016, 2008.

JASELSKIS, B.; STEMM, N. L.; JOHNSTON, W. D. Determination of the fatty-acid composition of soybean oil by high-pressure liquid chromatography. **Talanta**, v. 29, n. 1, p. 54–56, 1982.

JESUS, L. B. **Aplicação de *Simulated Annealing* para Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

JOKIĆ, S.; SVILOVIĆ, S.; ZEKOVIĆ, Z.; VIDOVIĆ, S.; VELIĆ, D. Solubility and kinetics of soybean oil and fatty acids in supercritical CO₂. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 5, p. 644–651, 2011.

KALOGERAKIS, N.; POLITI, M.; FOTEINIS, S.; CHATZISYMEON, E.; MANTZAVINOS, D. Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: A viable solution that promotes their overall sustainable management. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 749-758, 2013.

KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1) + ethanol(2) + glycerol (water)(3). **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, p. 147-155, 2013.

KEMPER, T. G. Oil Extraction. In: SHAHIDI, F. (ed) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6^a ed. Nova York: Wiley-Interscience, v. 5, 2005. p. 57-98.

KEMPER, T. G. Extraction Principles and Extractor Design. In: WAN, P. J.; WAKELYN, P. J. (eds) **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**. Champaign: AOCS Press, 1997. p. 137–141.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. Van.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798-2806, 2008.

KRAWCZYK, T. Biodiesel - Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **INFORM 7**, p. 801-829, 1996.

KRISNANGKURA, K.; SIMAMAHARNNOP, R. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 2, p. 166-169, 1992.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2004.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 10, p. 2027-2033, 2007.

KWIATKOWSKIB, J. R.; CHERYANA, M. Extraction of Oil from Ground Corn Using Ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 825-830, 2002.

LAJARA, J. R. Solvent Extraction of Oil from Oilseeds: The Real Basics. In: ERICKSON, D. R. (ed.) **Edible Fats and Oils Processing**. Champaign: AOCS Press, 1989. p. 49–55.

LANÇAS, F. M.; QUEIROZ, M. E. C.; SILVA, I. C. E. Simplex optimization of extraction of soybean oil by supercritical pentane. **Chromatographia**, v. 40, n. 7-8, p. 421-424, 1995.

LEE, K. J.; SONG, N.; OH, Y. C.; CHO, W.; MA, J. Y. Isolation and bioactivity analysis of ethyl acetate extract from *Acer tegmentosum* using in vitro assay and on-line screening HPLC-ABTS+ system. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2014, p. 1-15, 2014.

LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. **Chemical Engineering Journal**, v. 87, n. 2, p. 149-156, 2002.

LIN, J. H.; LIU, L. Y.; YANG, M. H.; LEE, M. H. Ethyl acetate/ethyl alcohol mixtures as an alternative to folch reagent for extracting animal lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 16, p. 4984-4986, 2004.

LEUNG, D.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 883–890, 2006.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Jr.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, n. 1-2, p. 132-140, 2006.

LOPES, K. S. da. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja**. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Jr. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

LOU, Z.; WANG, H.; ZHANG, M.; WANG, Z. Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 1, p. 13-18, 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MAN, H. C.; HAMZAH, M. H.; JAMALUDIN, H.; ABIDIN, Z. Z. Preliminary study: Kinetics of oil extraction from citronella grass by ohmic heated hydro distillation. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 124-128, 2012.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001. p. 40 (n. 171).

MARION, W.; WALTER, V.; BERND, L. Microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction with ethyl acetate–cyclohexane before determination of organochlorines in fish tissue by gas chromatography with electron-capture detection. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 6, p. 1334-1343, 2000.

MATTHÄUS, B. Oil Technology. In: GUPTA S. K. (ed.), **Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 2: Perspectives**. Nova York (NY): Springer Science + Business Media, LLC, 2012, p. 23-92.

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. -Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. **Journal of Catalysis**, v. 219, n. 2, p. 329-336, 2003.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; PARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5^a ed. Nova York: McGraw-Hill, 1993, 1130 p.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1392–1397, 2006.

MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 23, n. 3, p. 257-265, 2002.

MISSÃO, M. R. Soja, origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Maringá Management**, v. 3, n. 1, p. 7-15, 2006.

MOHSEN-NIA, M.; DARGAHI, M. Liquid-liquid equilibrium for systems of (corn oil plus oleic acid plus methanol or ethanol) at (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 3, p. 910-914, 2007.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1ª ed. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

NAIK, M.; MEHER, L. C.; NAIK, S. N.; DAS, L. M. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 4, p. 354–357, 2008.

NAVIGLIO, D. Naviglio's Principle and Presentation of an Innovative Solid–Liquid Extraction Technology: Extractor Naviglio®. **Analytical Letters**, v. 36, p. 1647-1659, 2003.

NIOSH - The National Institute for Occupational Safety and Health. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

NRC - National Research Council. **Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Disposing of Chemicals**. Washington, D.C.: National Academy Press, 1995.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. 744 p.

OLIVEIRA, C. G. de **Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – Experimentos cinéticos e simulação do processo industrial**. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

ORF, J. Introduction. In: BILYEU, K.; RATNAPARKHE, M. B.; KOLE, C. (eds.) **Genetics, genomics and breeding of crop plants**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

OSHA - Occupational Safety and Health Guideline for n-Hexane. Disponível em: <<https://www.osha.gov/law-regs.html>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

OTHMER, D. F.; WHITE, R. E.; TRUEGER, E. Liquid-liquid extraction data. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 1240-1248, 1941.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie-line correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 693–696, 1942.

PARAÍSO, P. R.; ZEMP, R. J. **Modelagem e Análise do Processo de Obtenção do Óleo de Soja**. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PATTANAIK, B. N.; MANDALIA, H. C. Ethyl acetate: properties, production processes and applications - a review. **International Journal of Current Research and Review**, v. 3, n. 12, 2011.

PEDROZO, T. H. Ésteres etílicos epoxidados do óleo de milho como plastificante alternativo para o PVC. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2009.

PEMBERTON, R.C.; MASH, C. J. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 10, n. 9, p. 867-888, 1978.

PICÓ, Y. Organophosphate Pesticide Residues in Food. In: NOLLET, L. M. L. **Handbook of Food Analysis: Residues and other food component analysis**, 2^a ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. DE P; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 16, n. 6b, 1313-1330, 2005.

PRABHUDESAI, R. K. Leaching. In: SCHWEITZER, P. A. (ed.) **Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers**. 3^a ed. New York: Mc-Graw-Hill, 1997.

PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. **Numerical Recipes in FORTRAN 77**. 2^a ed., New York: Cambridge University Press, p. 704–705, 1992.

PURI, M.; SHARMA, D.; BARROW, C. J. Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants. **Trends in biotechnology**, v. 30, n. 1, Pages 37–44, 2012.

QIU, L.; CHANG, R.; SUN, J.; LI, X.; CUI, Z.; LI, Z. The history and use of primitive varieties in chinese soybean breeding. In: H.E. Kauffman (ed.), **Proceedings World Soybean Research Conference VI**. Champaign, IL: Superior Printing, 1999. p. 165–172.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotechnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotechnologia.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf>>.

RAMOS, P. **Agroindústria canavieira e propriedade fundiária no Brasil**. São Paulo: Hucitec, 1999. 245 p.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Extração e refino de óleos vegetais. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole, 2006. cap. 7, p. 300-351.

RENON, H.; PRAUSNITZ, M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

REZENDE, D. F.; MACIEL FILHO, R. **Estudo Exploratório de Aplicabilidade dos Meios Supercríticos para Extração e Processamento de Óleos Vegetais com Ênfase em Controle Aplicado à Unidade Extratora**. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RODRIGUES, C. E. da C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 171 f. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

SAAD, E. B. **Etanólise do Óleo de Milho Empregando Catalisadores Alcalinos e Enzimáticos**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2005.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

SAXENA, D. K.; SHARMA S. K.; SAMBI S. S. Comparative extraction of cottonseed oil by n-hexane and ethanol. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 1, p. 84-89, 2011.

SAYYAR, S.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; MUHAMMAD, A. Extraction of Oil from Jatropha Seeds-Optimization and Kinetics. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 7, p. 1390-1395, 2009.

SCHNEPF, R. D.; DOHLMAN, E.; BOLLING, C. **Agriculture in Brazil and Argentina: Developments and Prospects for Major Field Crops**. Market and Trade Economics Division, Economic Research Service, U.S. Department of Agriculture (USDA), Agriculture and Trade Report. WRS-01-3. Washington, DC, 2001. 77 p. Disponível em: <<http://www.ers.usda.gov/publications/wrs-international-agriculture-and-trade-outlook/wrs013.aspx#.U4jSsnbK32k>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2015.

SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SINGH, B. P. N. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, v. 97, n. 2, p. 209-217, 2007.

SHALMASHI, A.; GOLMOHAMMAD, F. Solubility of caffeine in water, ethyl acetate, ethanol, carbon tetrachloride, methanol, chloroform, dichloromethane, and acetone between 298 and 323 K. **Latin American applied research**, v.40, n.3, p. 283-285, 2010.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Fuel**, v. 87, n. 8–9, p. 1740–1742, 2007.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.

SHAY, E. G., Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SILVA, D. I. S. da **Medidas experimentais de equilíbrio de fases de sistemas envolvidos na produção de biodiesel de soja**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

SNYDER, H. E.; KWON, T. W. **Soybean Utilization**. 1st ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987. 345 p.

SRIVASTAVA, A. E.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111–133, 2000.

THOMAS, G. C. **Análise Teórico-Experimental da Extração de Óleo de Soja em Instalação Industrial do Tipo Rotocell**. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

TOMAZIN Junior, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D. C.; CAMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. **Bahia Análise e Dados**, v. 16, n. 1, p. 89-95, 2006.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3^a ed. Londres: McGraw-Hill, 1981.

UQUICHE, E.; JERÉZ, M.; ORTÍZ, J. Effect of pretreatment with microwaves on mechanical extraction yield and quality of vegetable oil from Chilean hazelnuts (*Gevuina avellana* Mol). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, n. 4, p. 495-500, 2008.

USDA – United States Department of Agriculture. **Data and Statistics**. Disponível em: <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome?navid=DATA_STATISTICS>.

Acesso em: 28 de janeiro de 2015a.

USDA - United States Department of Agriculture. **National Nutrient Database for Standard Reference**. Disponível em: <<http://fnic.nal.usda.gov/food-composition>>.

Acesso em: 28 de janeiro de 2015b.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p.297–305, 2004.

WENNERSTEN, R. Extraction of organic compounds. In: RYDBERG, J.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. **Principles and practices of solvent extraction**. New York: Marcel Dekker, 1992. cap. 9, p. 115-356.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. In: SHAHIDI, F. (ed) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6^a ed. Nova York: Wiley-Interscience, v. 5, 2005. p. 57-98.

WILSON, R. F. Soybean: Market Driven Research Needs. In: STACEY, G. (ed.) **Genetics and Genomics of Soybean**. New York: Springer, 2008. v. 2, cap. 1, p. 3-16.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibria. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

WLSNIAK, J.; HILLEL, J.; KATZ, O. Holdup and extraction characteristics of jojoba meal. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 64, n. 9, p. 1352-1354, 1987.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

ANEXOS

Anexo A

TABELA AN.1 – FRAÇÃO MÁSSICA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE POR SILVA (2011) DAS CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + BIODIESEL (w_3)}.

25 °C			50 °C		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.9424	0.0351	0.0225	0.6451	0.2741	0.0807
0.8629	0.0555	0.0816	0.8418	0.1287	0.0296
0.7482	0.1126	0.1393	0.7658	0.1805	0.0536
0.6802	0.1577	0.162	0.5689	0.3394	0.0918
0.5646	0.235	0.2004	0.461	0.4467	0.0924
0.4093	0.3518	0.2389	0.3432	0.581	0.0758
0.3188	0.474	0.2073	0.294	0.6445	0.0615
0.2177	0.6243	0.158	0.2811	0.6684	0.0505
0.1564	0.7561	0.0875	0.2626	0.7114	0.026
0.1378	0.8303	0.0319			

FONTE: SILVA (2011)

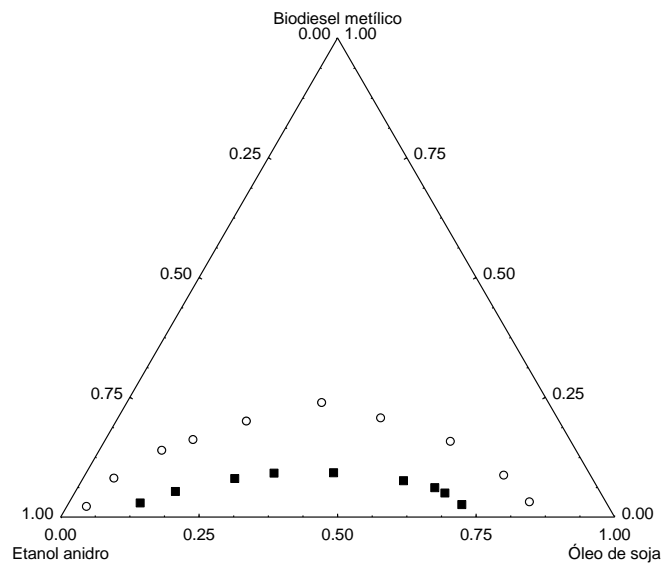


FIGURA 31. DIAGRAMA TERNÁRIO {ETANOL ANIDRO (1) + ÓLEO DE SOJA (2) + BIODIESEL (3)} A 25 °C (○) E 50 °C (■) (TABELA AN.1). FONTE: SILVA (2011).

APÊNDICES

Apêndice A

TABELA A.1 – DADOS DE SOLUBILIDADE MÚTUA (MASSA) DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2)} A VÁRIAS TEMPERATURAS.

etanol 99.93% (1) + óleo de soja (2)				
T (°C)	Fase rica em etanol		Fase rica em óleo	
	w_1	w_2	w_1	w_2
5	0,9808	0,0192	-	-
10	0,9692	0,0308	-	-
15	0,9623	0,0377	0,1067	0,8933
20	0,9557	0,0443	0,1248	0,8752
25	0,9482	0,0518	0,1406	0,8594
30	0,9392	0,0608	0,1607	0,8393
35	0,9270	0,0730	0,1893	0,8107
40	0,9140	0,0860	0,2096	0,7904
45	0,8964	0,1036	0,2406	0,7594
50	0,8737	0,1263	0,2766	0,7234
55	0,8433	0,1567	0,3207	0,6793
60	0,7922	0,2078	0,3913	0,6087
61	0,7800	0,2200	0,4073	0,5927
62	0,7643	0,2357	0,4300	0,5700
63	0,7346	0,2654	0,4750	0,5250
63,5	0,6858	0,3142	0,5320	0,4680

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.2 – DADOS DE SOLUBILIDADE MÚTUA (MASSA) DO SISTEMA {ETANOL 98% (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2)} A VÁRIAS TEMPERATURAS.

T (°C)	etanol 98% (1) + óleo de soja (2)			
	Fase rica em etanol		Fase rica em óleo	
	w_1	w_2	w_1	w_2
10	0,9850	0,0150	0,0640	0,9360
15	0,9804	0,0196	0,0764	0,9236
20	0,9757	0,0243	0,0875	0,9125
25	0,9708	0,0292	0,1044	0,8956
30	0,9662	0,0338	0,1212	0,8788
35	0,9605	0,0395	0,1420	0,8580
40	0,9528	0,0472	0,1601	0,8399
45	0,9447	0,0553	0,1809	0,8191
50	0,9327	0,0673	0,2025	0,7975
55	0,9163	0,0837	0,2288	0,7712
60	0,9022	0,0978	0,2542	0,7458
65	0,8791	0,1209	0,3012	0,6988
70	0,8446	0,1554	0,3436	0,6564
75	0,7984	0,2016	0,4058	0,5942

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.3 – DADOS DE SOLUBILIDADE MÚTUA (MASSA) DO SISTEMA {ETANOL 96% (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2)} A VÁRIAS TEMPERATURAS.

T (°C)	etanol 96% (1) + óleo de soja (2)			
	Fase rica em etanol		Fase rica em etanol	
	w_1	w_2	w_1	w_2
15	0,9893	0,0107	0,0433	0,9567
20	0,9861	0,0139	0,0502	0,9498
25	0,9824	0,0176	0,0599	0,9401
30	0,9792	0,0208	0,0764	0,9236
35	0,9761	0,0239	0,0893	0,9107
40	0,9721	0,0279	0,1043	0,8957
45	0,9676	0,0324	0,1189	0,8811
50	0,9609	0,0391	0,1318	0,8682
55	0,9503	0,0497	0,1533	0,8467
60	0,9407	0,0593	0,1735	0,8265
65	0,9298	0,0702	0,1945	0,8055
70	0,9145	0,0855	0,2264	0,7736
75	0,8940	0,1060	0,2598	0,7402

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.4 – DADOS DE SOLUBILIDADE MÚTUA (MASSA) DO SISTEMA {ETANOL 94,15% (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2)} A VÁRIAS TEMPERATURAS.

T (°C)	etanol 94,15% (1) + óleo de soja (2)			
	Fase rica em etanol		Fase rica em etanol	
	w_1	w_2	w_1	w_2
20	0,9916	0,0084	0,0348	0,9652
25	0,9897	0,0103	0,0454	0,9546
30	0,9876	0,0124	0,0647	0,9353
35	0,9851	0,0149	0,0770	0,9230
40	0,9822	0,0178	0,0925	0,9075
45	0,9789	0,0211	0,1083	0,8917
50	0,9742	0,0258	0,1335	0,8665
55	0,9702	0,0298	0,1468	0,8532
60	0,9634	0,0366	0,1664	0,8336
65	0,9561	0,0439	0,1867	0,8133
70	0,9447	0,0553	0,2125	0,7875

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.5 – DADOS DE SOLUBILIDADE MÚTUA (MASSA) DO SISTEMA {ETANOL 90% (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2)} A VÁRIAS TEMPERATURAS.

T (°C)	etanol 90% (1) + óleo de soja (2)			
	Fase rica em etanol		Fase rica em etanol	
	w_1	w_2	w_1	w_2
20	-	-	0,0089	0,9911
25	-	-	0,0105	0,9895
30	-	-	0,0158	0,9842
35	-	-	0,0256	0,9744
40	0,9974	0,0026	0,0382	0,9618
45	0,9949	0,0051	0,0518	0,9482
50	0,9908	0,0092	0,0650	0,9350
55	0,9880	0,0120	0,0717	0,9283
60	0,9856	0,0144	0,0837	0,9163
65	0,9835	0,0165	0,0952	0,9048
70	0,9799	0,0201	0,1079	0,8921

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.6 – FRAÇÃO MÁSSICA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE DAS CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + BIODIESEL (w_3)}.

25 °C			40 °C			60 °C		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,9506	0,0494	0,0000	0,9251	0,0749	0,0000	0,8074	0,1926	0,0000
0,8856	0,0663	0,0481	0,8904	0,0854	0,0242	0,7733	0,2164	0,0103
0,8502	0,0775	0,0723	0,8338	0,1099	0,0563	0,7514	0,2338	0,0148
0,7969	0,0992	0,1039	0,8022	0,1246	0,0732	0,7115	0,2670	0,0215
0,7523	0,1190	0,1287	0,7354	0,1626	0,1021	0,6990	0,2777	0,0233
0,7161	0,1391	0,1448	0,6871	0,1943	0,1186	0,6766	0,2979	0,0255
0,6701	0,1664	0,1636	0,6639	0,2112	0,1250	0,6564	0,3174	0,0262
0,6273	0,1948	0,1778	0,6282	0,2388	0,1330	0,6038	0,3692	0,0270
0,5890	0,2227	0,1883	0,5958	0,2661	0,1381	0,5950	0,3778	0,0272
0,5381	0,2629	0,1990	0,5676	0,2909	0,1415	0,5706	0,4015	0,0279
0,4640	0,3259	0,2101	0,5512	0,3047	0,1441	0,5585	0,4131	0,0284
0,4365	0,3502	0,2133	0,5170	0,3349	0,1481	0,5530	0,4201	0,0269
0,4197	0,3648	0,2155	0,4859	0,3627	0,1513	0,5467	0,4267	0,0267
0,3999	0,3834	0,2167	0,4693	0,3780	0,1526	0,5387	0,4350	0,0263
0,3786	0,4068	0,2146	0,4421	0,4117	0,1462	0,5271	0,4466	0,0262
0,3540	0,4348	0,2111	0,4052	0,4505	0,1444	0,5108	0,4635	0,0257
0,3283	0,4641	0,2076	0,3800	0,4778	0,1423	0,4866	0,4880	0,0255
0,2975	0,5027	0,1998	0,3511	0,5108	0,1381	0,4733	0,5024	0,0242
0,2756	0,5339	0,1905	0,3278	0,5399	0,1322	0,4591	0,5187	0,0221
0,2566	0,5637	0,1797	0,2963	0,5837	0,1200	0,4210	0,5614	0,0176
0,2370	0,5978	0,1651	0,2725	0,6241	0,1035	0,4050	0,5817	0,0133
0,2155	0,6408	0,1438	0,2564	0,6534	0,0902	0,3892	0,6021	0,0087
0,1959	0,6832	0,1209	0,2394	0,6884	0,0722	0,3789	0,6156	0,0055
0,1786	0,7310	0,0904	0,2239	0,7235	0,0526	0,3697	0,6276	0,0027
0,1561	0,7971	0,0468	0,2114	0,7571	0,0315	0,3631	0,6369	0,0000
0,1466	0,8368	0,0166	0,1989	0,8011	0,0000			
0,1395	0,8605	0,0000						

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.7 – LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + BIODIESEL (w_3)} A 25, 40 E 60 °C.

Fase rica em etanol (I)			Fase rica em óleo (II)		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
<i>T = 25 °C</i>					
0,9115	0,0741	0,0144	0,1672	0,7848	0,0480
0,8867	0,0853	0,0280	0,1757	0,7465	0,0778
0,8639	0,0904	0,0457	0,1867	0,7102	0,1031
0,7567	0,1321	0,1111	0,2524	0,5592	0,1884
0,7636	0,1272	0,1092	0,2460	0,5680	0,1860
0,7144	0,1521	0,1334	0,2837	0,5170	0,1993
0,6633	0,1776	0,1591	0,3235	0,4599	0,2167
<i>T = 40 °C</i>					
0,8930	0,1020	0,0050	0,2115	0,7554	0,0330
0,8736	0,1072	0,0192	0,2212	0,7216	0,0572
0,8436	0,1252	0,0312	0,2460	0,6868	0,0672
0,8146	0,1377	0,0477	0,2638	0,6474	0,0888
0,7770	0,1551	0,0679	0,2940	0,5986	0,1074
0,7268	0,1871	0,0860	0,3313	0,5424	0,1263
0,6590	0,2300	0,1110	0,3914	0,4680	0,1405
<i>T = 60 °C</i>					
0,7662	0,2289	0,0049	0,3932	0,5909	0,0158
0,7347	0,2514	0,0139	0,4136	0,5649	0,0215
0,6982	0,2844	0,0174	0,4725	0,5054	0,0221

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.8 – FRAÇÃO MÁSSICA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE DAS CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA {(ETANOL + ÁGUA) (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + BIODIESEL (w_3)}.

25 °C			40 °C			60 °C		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,9958	0,0042	0,0000	0,9841	0,0159	0,0000	0,9688	0,0312	0,0000
0,8740	0,0177	0,1083	0,9139	0,0233	0,0628	0,8835	0,0501	0,0664
0,8047	0,0286	0,1667	0,8776	0,0291	0,0934	0,8336	0,0695	0,0969
0,7275	0,0417	0,2308	0,7971	0,0411	0,1619	0,6641	0,1474	0,1885
0,6609	0,0582	0,2809	0,7575	0,0559	0,1866	0,5798	0,2025	0,2178
0,6085	0,0746	0,3170	0,7074	0,0719	0,2207	0,5228	0,2423	0,2350
0,5569	0,0942	0,3489	0,6684	0,0871	0,2445	0,4702	0,2812	0,2486
0,5015	0,1176	0,3808	0,5782	0,1284	0,2933	0,4220	0,3155	0,2625
0,4410	0,1443	0,4147	0,5374	0,1504	0,3122	0,3629	0,3709	0,2663
0,3947	0,1647	0,4405	0,4588	0,1938	0,3474	0,3427	0,3917	0,2656
0,3473	0,1875	0,4652	0,3986	0,2284	0,3730	0,3163	0,4218	0,2619
0,2972	0,2163	0,4864	0,3720	0,2447	0,3833	0,2977	0,4454	0,2568
0,2706	0,2356	0,4939	0,3337	0,2720	0,3943	0,2627	0,5013	0,2360
0,2455	0,2589	0,4956	0,2683	0,3344	0,3972	0,2424	0,5380	0,2197
0,2214	0,2836	0,4951	0,2425	0,3638	0,3937	0,2182	0,5982	0,1835
0,2037	0,3053	0,4910	0,2225	0,3930	0,3846	0,1894	0,6766	0,1340
0,1915	0,3219	0,4866	0,1860	0,4575	0,3565	0,1778	0,7224	0,0998
0,1560	0,3843	0,4597	0,1658	0,5071	0,3272	0,1617	0,7774	0,0608
0,1439	0,4080	0,4481	0,1523	0,5485	0,2992	0,1498	0,8502	0,0000
0,1115	0,5025	0,3860	0,1426	0,5913	0,2661			
0,0953	0,5733	0,3314	0,1311	0,6524	0,2165			
0,0852	0,6152	0,2996	0,1237	0,7099	0,1664			
0,0469	0,9531	0,0000	0,1125	0,8023	0,0851			
			0,0993	0,9007	0,0000			

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.9 – LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS DO SISTEMA {ETANOL (w_1) + ÁGUA (w_2) + ÓLEO DE SOJA (w_3) + BIODIESEL (w_4)} A 25, 40 E 60 °C.

Fase rica em etanol (I)				Fase rica em óleo (II)			
w_1	w_2	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4
$T = 25\text{ °C}$							
0,9016	0,0615	0,0226	0,0143	0,0879	0,0032	0,8470	0,0619
0,8640	0,0596	0,0299	0,0465	0,1046	0,0039	0,7231	0,1684
0,8242	0,0580	0,0380	0,0798	0,1241	0,0054	0,6100	0,2605
0,7915	0,0538	0,0434	0,1114	0,1415	0,0059	0,5214	0,3313
0,7509	0,0518	0,0502	0,1472	0,1647	0,0072	0,4455	0,3826
0,7008	0,0502	0,0594	0,1896	0,1944	0,0109	0,3732	0,4214
0,6297	0,0452	0,0741	0,2509	0,2503	0,0132	0,2840	0,4525
$T = 40\text{ °C}$							
0,8804	0,0618	0,0405	0,0173	0,1243	0,0056	0,7971	0,0730
0,8176	0,0555	0,0471	0,0798	0,1677	0,0077	0,5848	0,2398
0,7303	0,0502	0,0699	0,1496	0,2154	0,0105	0,4311	0,3430
$T = 60\text{ °C}$							
0,8755	0,0588	0,0508	0,0149	0,1682	0,0081	0,7724	0,0514
0,8544	0,0577	0,0548	0,0331	0,1840	0,0089	0,7138	0,0934
0,8165	0,0576	0,0686	0,0572	0,2025	0,0104	0,6425	0,1447
0,8155	0,0555	0,0741	0,0549	0,2044	0,0104	0,6450	0,1402
0,7636	0,0529	0,0870	0,0965	0,2443	0,0128	0,5330	0,2098
0,6955	0,0481	0,1229	0,1336	0,2757	0,0162	0,4719	0,2363

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5\text{ °C}$, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.10 – FRAÇÃO MÁSSICA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE DAS CURVAS BINODAIS PARA O SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + ACETATO DE ETILA (w_3)} A 25, 40 E 60 °C.

25 °C			40 °C			60 °C		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,9505	0,0495	0,0000	0,9204	0,0796	0,0000	0,8049	0,1951	0,0000
0,8475	0,0738	0,0787	0,8608	0,1007	0,0385	0,7836	0,2104	0,0061
0,7834	0,1020	0,1146	0,8290	0,1137	0,0573	0,7635	0,2250	0,0116
0,7450	0,1228	0,1322	0,7989	0,1290	0,0720	0,7404	0,2434	0,0162
0,6997	0,1495	0,1508	0,7602	0,1516	0,0881	0,7144	0,2662	0,0194
0,6594	0,1764	0,1642	0,7139	0,1822	0,1039	0,6757	0,3021	0,0222
0,6172	0,2088	0,1740	0,6878	0,2024	0,1097	0,5744	0,4023	0,0233
0,5867	0,2357	0,1775	0,6709	0,2165	0,1126	0,5263	0,4550	0,0187
0,5527	0,2689	0,1784	0,6262	0,2557	0,1181	0,4881	0,4947	0,0173
0,5190	0,3046	0,1764	0,5906	0,2901	0,1193	0,4718	0,5136	0,0147
0,4911	0,3355	0,1734	0,5557	0,3271	0,1172	0,4354	0,5539	0,0107
0,4713	0,3582	0,1706	0,5274	0,3578	0,1148	0,4151	0,5776	0,0072
0,4366	0,3960	0,1674	0,4976	0,3905	0,1118	0,3994	0,5963	0,0043
0,4128	0,4213	0,1659	0,4727	0,4171	0,1101	0,3795	0,6205	0,0000
0,3950	0,4420	0,1630	0,4299	0,4664	0,1036			
0,3764	0,4642	0,1593	0,4057	0,4944	0,0999			
0,3490	0,4976	0,1534	0,3810	0,5229	0,0961			
0,3295	0,5223	0,1482	0,3603	0,5486	0,0911			
0,3031	0,5573	0,1396	0,3293	0,5887	0,0820			
0,2725	0,6008	0,1266	0,3043	0,6238	0,0719			
0,2443	0,6439	0,1118	0,2814	0,6568	0,0618			
0,2152	0,6924	0,0924	0,2595	0,6902	0,0503			
0,1914	0,7355	0,0731	0,2404	0,7227	0,0369			
0,1655	0,7867	0,0477	0,2218	0,7542	0,0240			
0,1473	0,8243	0,0284	0,2091	0,7756	0,0153			
0,1260	0,8740	0,0000	0,1960	0,8040	0,0000			

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5$ °C, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.

TABELA A.11 – LINHAS DE AMARRAÇÃO EXPERIMENTAIS DO SISTEMA {ETANOL ANIDRO (w_1) + ÓLEO DE SOJA (w_2) + ACETATO DE ETILA (w_3)} A 25 E 40 °C.

Fase rica em etanol (I)			Fase rica em óleo (II)		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
$T = 25\text{ °C}$					
0,8669	0,0761	0,0570	0,1805	0,8078	0,0118
0,8075	0,1025	0,0900	0,1975	0,7583	0,0442
0,8035	0,1036	0,0929	0,2017	0,7452	0,0531
0,7295	0,1372	0,1334	0,2322	0,6813	0,0865
0,6487	0,1923	0,1590	0,2734	0,6124	0,1142
$T = 40\text{ °C}$					
0,8297	0,1267	0,0436	0,2473	0,7345	0,0183
0,7475	0,1658	0,0867	0,2902	0,6611	0,0488
0,6564	0,2259	0,1177	0,3515	0,5708	0,0777

Incertezas: temperatura $u(T) = 0.5\text{ °C}$, fração mássica $u(\%m) \leq 0.05$. A pressão experimental é a pressão atmosférica local.