

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Thalita Campos Almeida

Análise da extração de óleo de soja com solventes verdes para produção de biodiesel, uma alternativa para substituição do hexano

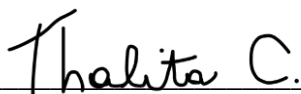
Santo André
2023

Thalita Campos Almeida


Análise da extração de óleo de soja com solventes verdes para produção de biodiesel, uma alternativa para substituição do hexano

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Santos de Jesus



Thalita Campos Almeida



Sérgio Santos de Jesus

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço o Professor Dr. Sérgio Santos pelos ensinamentos durante a pesquisa científica e suporte na realização prática e escrita deste trabalho.

Ao professor Dr. Rubens Maciel Filho da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, pelo aporte financeiro através do Projeto BIOEN da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo 2015/20630-4.

Agradeço aos técnicos do laboratório 406-3 da Universidade Federal do ABC pela ajuda na realização da parte prática deste trabalho e também ao Professor Dr. Bruno Guzzo pelo empréstimo do laboratório de pesquisa 407-3.

À minha mãe Ana, minha avó Idalice e meu avô Antônio pelo suporte emocional e sacrifícios financeiros ao longo de todos os anos de graduação, por nunca terem medido esforços para me proporcionar um ensino de qualidade. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus amigos proporcionados pela UFABC, com quem convivi intensamente durante os últimos anos, pelo companheirismo e pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como pessoa, mas também como formanda. Com vocês, os dias foram mais leves.

Por fim, agradeço ao meu namorado Felipe pela ajuda, parceria e pelos finais de semana focados neste trabalho. Obrigada por acreditar em mim quando eu mesma duvidei.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor de soja do mundo, ultrapassando os Estados Unidos na safra referente ao período de 2018/2019. Para a safra 2022/23 a produção dessa leguminosa está estimada em 151,4 milhões de toneladas. Em 2020, estimou-se que 57% (25 milhões de toneladas) da soja produzida no mercado interno foram utilizadas para a produção de biodiesel. A produção industrial de biodiesel de óleo de soja tem como início a extração dos grãos com hexano, que, apesar da sua excelente capacidade, é considerado um solvente altamente tóxico tanto para o meio ambiente, como para a saúde humana, sendo a sua substituição por um solvente menos nocivo, altamente recomendada pela União Europeia. Uma forma de tornar o processo de extração mais sustentável seria a substituição do hexano por um solvente menos tóxico, como o ciclopentil metil éter (CPME) e 2-metiltetrahidrofurano (2-METHF), que são classificados como solventes verdes. Este trabalho de conclusão de curso consistiu em avaliar, através de dados experimentais, o impacto econômico gerado pela substituição do hexano pelos solventes verdes CPME e 2-METHF. Os experimentos foram realizados com soja expandida preparada previamente, onde foram obtidos, para os três solventes estudados, o percentual de óleo extraído e o perfil de ácidos graxos contidos na amostra. Os resultados experimentais revelaram que os solventes verdes têm maior poder de extração e de reaproveitamento frente ao hexano. Uma análise técnico-econômica simplificada também foi avaliada neste trabalho com o intuito de verificar o impacto econômico gerado pela substituição do hexano por um dos solventes verdes estudados, para tal, foi considerada uma pequena unidade de extração de óleo de soja com capacidade de produção de 1,00 ton/h. Os resultados revelaram que, do ponto de vista ambiental e de saúde, sua substituição é viável pois houve um decréscimo considerável no uso de solventes para processamento do óleo de soja. Porém, do ponto de vista econômico, a substituição por um desses solventes neutéricos ainda é proibitivo, sendo necessária uma redução de 46,4% do valor atual de venda para o CPME e 40,7% para 2-METHF.

Palavras-chave: Biodiesel, Extração, Solventes verdes, Soja, Análise técnico-econômica.

ABSTRACT

Brazil is the largest soybean producer in the world, surpassing the United States in the 2018/2019 harvest. For the 2022/23 harvest, the production of this legume is estimated at 151.4 million tons. In 2020, it was estimated that 57% (25 million tons) of soy produced in the domestic market was used for biodiesel production. The industrial production of biodiesel from soybean oil begins with the extraction of the grains with hexane, which, despite its excellent applicability, is considered a highly toxic solvent for both the environment and human health, and its replacement by a less harmful solvent, highly recommended by the European Union. One way to make the extraction process more sustainable would be to replace hexane with a less toxic solvent, such as cyclopentyl methyl ether (CPME) and 2-methyltetrahydrofuran (2-METHF), which are classified as green solvents. This undergraduate thesis consisted of evaluating, through experimental data, the economic impact generated by the replacement of hexane by the green solvents CPME and 2-METHF. The experiments were carried out with previously prepared expanded soybean, where the percentage of extracted oil and the profile of fatty acids contained in the sample were obtained for the three solvents studied. Experimental results revealed that green solvents have greater extraction and reuse capacity compared to hexane. A simplified technical-economic analysis was also evaluated in this thesis to verify the economic impact of replacing hexane with one of the green solvents studied. For this purpose, the analysis projected a small soybean oil extraction unit with a production capacity of 1.00 ton/h. The results revealed that, from an environmental and health point of view, its replacement is feasible as there has been a considerable decrease in the use of solvents for processing soybean oil. However, from an economic point of view, the replacement by one of these neoteric solvents is still prohibitive, requiring a reduction of 46.4% of the current sales value for CPME and 40.7% for 2-METHF.

Keywords: Biodiesel, Extraction, Green solvents, Soybean, Techno-economic analysis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	Objetivos gerais	8
1.2	Objetivos específicos	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	Soja	9
2.1.1	Produção industrial e em laboratório do óleo de soja.....	10
2.1.2	Óleo de soja como combustível.....	13
2.2	Química Verde	13
2.2.1	Princípios da Química Verde.....	14
2.2.2	Solventes verdes de origem fóssil	15
2.2.3	Solventes verdes de origem da biomassa	16
2.3	Parâmetros de solubilidade de Hansen	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Matéria-prima e pré-tratamento	20
3.2	Extração de lipídios	21
3.2.1	Metodologia experimental	21
3.2.2	Análise de percentual de proteína no farelo de soja	21
3.2.3	Análise de ácidos graxos	22
3.2.4	Análise técnico-econômica.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Características do óleo extraído	23
4.2	Parâmetros de solubilidade de Hansen	23
4.3	Análise de ácidos graxos	26
4.4	Análise do teor de proteínas no farelo da soja	28
4.5	Análise técnico-econômica (aproximação).....	29
4.5.1	Recuperação do solvente após processo de extração.....	29
4.5.2	Planta de extração do óleo de soja.....	31
4.5.3	Aproximações termodinâmicas	33
4.5.4	Análise Técnico-Econômica.....	33
5	CONCLUSÕES.....	37
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel é amplamente utilizado como combustível no Brasil no transporte rodoviário em veículos pesados, em geradores de energia elétrica, equipamentos agrícolas, como tratores, no transporte ferroviário e em aviões militares e de pequeno porte. Na geração de energia elétrica, o óleo diesel é usado em usinas termelétricas, geralmente em momentos de pico de demanda ou em regiões remotas sem acesso à rede elétrica. Esse combustível fornece grande potência e possui alto poder calorífico e eficiência energética (PETROBRAS, 2021).

Em 2021, as distribuidoras venderam 41 bilhões de litros de janeiro a agosto e ainda foi necessária a importação de mais 9 bilhões de litros para suprir a necessidade interna (G1, 2021). No entanto, o uso desse combustível oriundo do petróleo levanta preocupações em relação aos seus impactos ambientais, pois a queima desse combustível emite uma grande quantidade de gases de efeito estufa e poluentes atmosféricos, como dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e material particulado, contribuindo para a poluição do ar e para as mudanças climáticas (GUIMARÃES, 2004).

Além das questões ambientais e de saúde humana, a instabilidade econômica na comercialização do barril de petróleo e as tensões provocadas pelos maiores produtores mundiais, principalmente a guerra de preços entre Arábia Saudita e Rússia, trazem à tona o alerta da dependência desse recurso energético. Além disso, a acessibilidade aos combustíveis fósseis se reafirmou mais uma vez, recentemente, com a guerra entre a Rússia e a Ucrânia. A Rússia, como uma das maiores produtoras de petróleo do mundo, sofreu sanções devido à guerra, resultando em uma aversão contra o país, prejudicando a compra do petróleo do país pelas refinarias (ZANATTA, 2022). Com isso, a substituição total ou parcial desse tipo de combustível é acentuada.

O biodiesel se apresenta como uma alternativa ao diesel, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e poluentes atmosféricos. No entanto, para que esse biocombustível se torne competitivo economicamente, alguns problemas técnicos devem ser superados, como os problemas relacionados com o processo de extração do óleo utilizado na produção desse combustível alternativo. Esse óleo pode ser proveniente da canola, dendê, mamona, girassol e também da soja (LÉLIS, 2007).

O Brasil é o maior produtor mundial de soja, ultrapassando os Estados Unidos na safra 2018/2019. Estimou-se que em 2020, cerca de 57% (25 milhões de toneladas) de soja destinada ao mercado interno foi utilizada para a produção de biodiesel (ZAFALON,

2019). Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel de soja representa mais de 82% do biodiesel produzido no Brasil (MANDARINO; ROESSING, 2011).

A extração industrial do óleo de soja atualmente é realizada com hexano. O processo engloba várias etapas como pré-limpeza, descascamento, trituração, cozimento e finalmente a extração do óleo (MANDARINO; ROESSING, 2011). Proveniente do processo de extração do óleo, o farelo da soja, que pode ser usado na fabricação de ração para a alimentação animal, agrega valor à cadeia. No entanto, o aumento na produção de biodiesel de soja leva ao agravamento do uso do hexano como solvente para a extração. Estudos de extração com etanol mostraram-se ser desvantajosos, assim como a extração do óleo de soja com CO₂ supercrítico ser economicamente inviável (DE JESUS et al., 2018).

A utilização do hexano e de outros solventes orgânicos de origem fóssil na indústria química vem se tornando um problema ambiental e de saúde que se agrava ao longo dos anos. Esse solvente é um composto de origem petroquímica estritamente regulada pelo Regulamento Europeu de Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (REACH), sendo altamente recomendada sua substituição por um solvente menos tóxico (YARA-VARÓN et al., 2016), além disso, a exposição desse solvente pode causar efeitos neurotóxicos no ser humano (NELSON, 1991; TANZI et al., 2012; PROBST et al., 2017).

Muitos desses solventes são classificados como compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou poluentes atmosféricos perigosos (HAPs) e são inflamáveis, tóxicos ou carcinogênicos, mesmo assim, são utilizados em grandes volumes para a síntese, processamento e separação de substâncias químicas (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002; CAPELLO; FISCHER; HUNGERBÜHLER, 2007).

Dada a problemática, pesquisas vêm centrando esforços na síntese ou mesmo na utilização de solventes mais ecológicos e que podem ser utilizados em processos de extração e que sejam tão eficazes quanto aos solventes tóxicos utilizados atualmente. Recentemente, surgiram no mercado alguns solventes que seguem a maioria dos doze princípios da química verde proposto por Anastas e Kirchhoff (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002), sendo o ciclopentil metil éter (CPME) e 2-metiltetrahydrofurano (2-METHF) dois dos mais promissores por serem solventes pouco miscíveis em água, não formando azeótropo considerável, além de possuir baixo calor latente de vaporização (DE JESUS et al., 2019b). Os denominados “solventes verdes” já provaram sua eficácia

para outros fins, como na extração de ácidos graxos, carotenoides e proteínas (TENNE et al., 2013; SICAIRE et al., 2015; DAMERGI et al., 2017; CASCANT et al., 2017; DE JESUS et al., 2019a). Esses solventes são classificados como neutéricos, ou seja, pertencem a uma nova classe de solventes que foram desenvolvidos nesse século e que são sustentáveis.

Embora seja considerado um solvente verde, o ciclopentil metil éter é um solvente obtido pela síntese da fração C5 proveniente do resíduo da destilação do petróleo (DE JESUS et al., 2019b). Por outro lado, 2-metiltetrahydrofurano é um solvente verde de origem orgânica que pode ser sintetizado através da hidrogenação do furfural proveniente de biomassa como cana-de-açúcar ou sabugo do milho (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020). A produção anual desses solventes ainda é reduzida, principalmente quando comparado com o hexano, fato que reflete no seu alto preço de mercado o que torna proibitiva a sua utilização em grande escala.

Estudos comparativos mostraram um maior rendimento na extração de lipídios, principalmente de ácidos graxos, em relação principalmente ao hexano, o que mostra o grande potencial desses solventes como substituto nos processos de extração de óleos. Até o presente momento, nenhum estudo técnico-econômico foi realizado com o objetivo de avaliar o preço que estes solventes deveriam ser comercializados em escala industrial para que se tornassem competitivos frente ao hexano (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020).

Estudos de extração de óleo de microalgas contendo 65% de umidade mostraram uma eficiência de extração de 1,20 e 1,07 mg de ácidos graxos/mL de solvente quando foi extraído com CPME e 2-METHF respectivamente, frente a 0,75 mg de ácidos graxos/mL de solvente para hexano (DE JESUS et al., 2019b), o que mostra a eficácia desses solventes como substituto do hexano. No entanto, o sucesso desses solventes estão definitivamente atrelados ao aumento produtivo e conseqüentemente na redução de preço ao mercado. A importância de um estudo técnico-econômico utilizando uma planta padrão de extração de óleo de soja, adaptada para extração com CPME e 2-METHF, tem como objetivo obter o preço ótimo de venda desses solventes para que estes se tornem competitivos industrialmente.

1.1 Objetivos gerais

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se obter dados experimentais de extração do óleo de soja com os solventes ciclopentil metil éter, 2-

metiltetrahidrofurano e hexano para fins comparativos, e, através dos dados experimentais, foi realizada uma análise técnico-econômica simplificada do processo de extração.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistiram em:

- Obter dados experimentais, em laboratório, do processo de extração do óleo de soja com os solventes ciclopentil metil éter e 2-metiltetrahidrofurano e hexano para fins comparativos, de modo que seja possível obter dados suficientes para estudos de análise técnico-econômica;
- Analisar o impacto econômico gerado no processo extração do óleo de soja com os solventes ciclopentil metil éter e 2-metiltetrahidrofurano. Com os resultados obtidos, procurou-se avaliar o uso desses solventes neotéricos como potenciais substituintes do hexano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, apresenta-se a revisão da literatura sobre o tema estudado, abordando os principais aspectos da soja, o processo industrial de extração do óleo, os princípios da química verde com destaque aos solventes verdes ciclopentil metil éter (CPME) e 2-metiltetrahidrofurano (2-METHF).

2.1 Soja

A *Glycinemax (L.) Merrill* é uma leguminosa de ciclo anual (90-150 dias), que atinge o ponto de maturação para colheita entre os meses de fevereiro e abril, de porte ereto, com altura final das plantas variando de 45 a 120 cm. Sua produtividade em condições normais apresenta um rendimento em grãos de 2.700 a 4.000 kg/ha (AGUIAR et al., 2014).

No Brasil, esta cultura representa um dos produtos agrícolas de maior relevância para a economia. A estimativa para a safra 2022/23 indica uma produção de 151,4 milhões de toneladas, 20,6% ou 25,8 milhões de toneladas superior à obtida em 2021/22, o que coloca o país como líder na produção mundial dessa leguminosa (CONAB, 2023). A soja apresentou a produção de grãos que mais cresceu de 1970 a 2007, na ordem de mais de 800% (HIRAKURI et al., 2021).

Esta leguminosa desperta grande interesse devido ao seu alto teor de óleo, sendo empregado principalmente na produção de óleos comestíveis e biodiesel. Além disso, o farelo obtido como resíduo do processo de extração do óleo apresenta alto valor agregado pois sua composição apresenta elevado teor de proteína, sendo comercializado como ração para animais. O óleo vegetal, além de ser consumido pela população do mundo inteiro, é utilizado como biocombustível (biodiesel e H-Bio, que também é uma alternativa de combustível mais sustentável) que utilizam fontes renováveis na sua composição, mercado que só tende a crescer devido à escassez de combustíveis fósseis.

2.1.1 Produção industrial e em laboratório do óleo de soja

Para que o óleo vegetal possa ser extraído da soja, são necessárias etapas que garantam que ocorra uma extração bem sucedida. Primeiro, para isso, é necessário um correto armazenamento e pré-tratamento da semente de soja. A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Soja) recomenda que a soja seja armazenada em local que evite o seu aquecimento, e com umidade abaixo de 13%, podendo, assim, ser mantida em congelamento. A etapa de pré-tratamento pode ser dividida em: pré-limpeza, descascamento, trituração e laminação, e, por fim, cozimento (MANDARINO et al., 2015).

A pré-limpeza, no caso de grandes quantidades dos grãos, pode ser feita por meio de máquinas com peneiras vibratórias que separam sujidades e impurezas maiores que a soja. Após a pré-limpeza, ocorre o descascamento da soja. Novamente, em larga escala é possível separar com facas giratórias, mas também pode-se descascar manualmente, se atentando para não comprimir o grão, pois o óleo pode passar para a casca. Então, a polpa da soja, agora separada de sua casca, pode ser aquecida por volta dos 60°C e triturada, por meio do equipamento moinho de facas, para que os tecidos e paredes celulares sejam rompidos, aumentando a área de saída do óleo do centro (MANDARINO et al., 2015).

O cozimento dos cotilédones, que é como são chamadas as polpas, acontece com equipamentos que cozem a vapor, que elevam a temperatura entre 70 e 105°C, com o grão de soja a 20% de umidade, o que, alinhado com o rompimento das paredes celulares, facilita a saída do óleo da soja (MANDARINO et al., 2015).

Após o pré-tratamento, ocorre a extração do óleo de soja com auxílio de solventes. Neste processo, o hexano é o solvente comumente empregado, o qual leva à separação do óleo da matriz vegetal. O hexano é um solvente volátil proveniente do processo de destilação do petróleo e, devido a sua natureza apolar, tem como vantagem a

miscibilidade do óleo presente nas células de soja, não afetando outros componentes celulares. Outras características relevantes incluem a imiscibilidade em solução aquosa (não formando uma mistura azeotrópica, ou seja, uma mistura de substâncias com pontos de ebulição diferentes entre si), e possui uma faixa estreita de temperatura de ebulição. Por outro lado, é considerado um solvente perigoso à saúde, por ser inflamável e mutagênico se inalado durante grandes períodos, e ao meio ambiente, por evaporar facilmente, é responsável pela contaminação da atmosfera, sendo sua substituição recomendada pela European Regulation e pela Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) (LENARDÃO, 2003; DO PRADO, 2014; DE JESUS et al., 2019b).

Outro método comumente utilizado consiste na prensa a frio. É um método de extração mecânico que produz um óleo de soja de alta qualidade, com um sabor mais intenso do que o óleo de soja refinado e sem utilizar solventes orgânicos. Porém, é um processo mais lento e menos eficiente do que a extração por solvente, resultando em um produto mais caro, visto que são alcançados menores rendimentos no processo de extração (ÇAKALOGLU et al., 2018).

No Brasil, em escala industrial, a extração com hexano do óleo de soja começa pelo processo de extrusão, que é um processo mecânico onde o material é forçado através de uma matriz, assumindo a sua forma pré determinada, tornando-a porosa e permeável, levando ao melhoramento da penetração do solvente nas células que compõem a estrutura do grão. Além disso, a extração ocorre em altas temperaturas por percolação, o termo usado para caracterizar uma extração de componentes solúveis passando solventes por materiais porosos, levando ao farelo úmido. Então, são usados equipamentos para que o solvente evapore e retorne ao processo. Por fim, chega-se a um óleo que, após a degomagem, pode ser comercializado ou estocado até o momento do refino. A degomagem é a etapa para remoção dos fosfolipídios e gomas (DO PRADO, 2014; NETO, 2010; BARBOSA; SAMPAIO, 2018; D'ARCE, 2006). (Figura 1).

2.1.2 Óleo de soja como combustível

O óleo extraído das sementes de soja é usado em larga escala na indústria para a produção de alimentos, como margarinas, óleo para saladas e frituras, e também na fabricação de sabões, tintas, verniz e desinfetantes, por exemplo. Ademais, discussões recentes apontam o uso do óleo de soja como biocombustível como alternativa ao uso de outras culturas oleaginosas como canola, dendê, mamona e girassol, fato que desperta interesse devido à larga produção do grão no Brasil (LÉLIS, 2007).

Devido às problemáticas na oferta de combustíveis fósseis, a atenção se volta para a obtenção de combustíveis que sejam de mais fácil acesso, sem entraves políticos e econômicos, além da preocupação com o meio ambiente. Segundo a Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2022), o biodiesel é “um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais”, e pode substituir o diesel de petróleo em motores de automóveis. O Brasil possui o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) há quase 20 anos, que garante o avanço da pesquisa sobre o tema.

Para a produção desse combustível renovável, é usado o óleo da soja, que é composto de triglicerídeos (uma molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo), juntamente com um catalisador e um álcool, onde, na etapa chamada de transesterificação, acontece a conversão do óleo em moléculas menores de ésteres metílicos de ácidos graxos (em inglês, Fatty acid methyl ester - FAME) que constituem o biodiesel. Essa reação sofre influência da temperatura e da proporção molar do óleo/álcool (TEBAS et al., 2017).

O biodiesel de soja, além de ser usado como biocombustível, por ser um composto biodegradável, pode ser utilizado na formulação da porcentagem obrigatória no diesel fóssil, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Atualmente, é obrigatório que 12% do diesel no Brasil seja proveniente do biodiesel e a estimativa até 2026 é de que o percentual do combustível biodegradável adicionado ao diesel no Brasil chegue a 15%, reforçando ainda mais a necessidade da produção de um biodiesel o mais sustentável possível (GOVERNO DO BRASIL, 2023).

2.2 Química Verde

A Química Verde engloba princípios que orientam a inovação dos aspectos de processos de extração sólido-líquido em relação ao uso de recursos vegetais renováveis e solventes alternativos, além de evitar a produção de resíduos, abordando procedimentos

mais seguros e controlados e sem contaminantes (ZHUANG et al., 2018). Esse pensamento busca diminuir o uso de poluentes, focando na qualidade do meio ambiente, podendo aplicar o pensamento em qualquer parte do ciclo, desde a fase de matéria-prima, até o fim da sua vida útil (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002).

Com isso, surgiu a necessidade do estudo e substituição dos solventes petroquímicos por solventes alternativos, os chamados solventes verdes, visando melhorar a segurança ambiental e humana, além de fatores econômicos (ZHUANG et al., 2018). Os solventes verdes são de grande importância para a química verde e para o meio ambiente, o impactando diretamente na qualidade da saúde humana, porém sem esquecer na redução nos custos dos processos industriais (CAPELLO; FISCHER; HUNGERBÜHLER, 2007).

Para um solvente ser considerado verde, ele deve atender a maioria dos 12 princípios fundamentais da química verde. Os doze princípios fornecem uma base para pesquisadores da academia e da indústria que querem desenvolver novos solventes e novos experimentos mais ambientalmente aceitáveis (TANZI et al., 2012).

2.2.1 Princípios da Química Verde

Os doze princípios da Química Verde, que são os doze tópicos a serem perseguidos quando se pretende implementar a Química Verde em um processo de produção, estudo ou pesquisa, aborda objetivos do uso preciso de substâncias auxiliares, como os solventes, tornando a busca por solventes verdes ainda mais importante.

Os doze princípios da Química Verde são: 1- Prevenção (evitar o uso dos resíduos tóxicos é melhor do que tratá-los depois); 2- Eficiência atômica; 3- Síntese segura; 4- Desenvolvimento de produtos seguros; 5- Uso de solventes e auxiliares seguros (quando não puder ser evitadas, que sejam inócuas ou facilmente reutilizadas); 6- Busca pela eficiência de energia (priorizar processos que ocorram à pressão e temperaturas ambientes); 7- Uso de fontes de matéria-prima renováveis; 8- Evitar a formação de derivados; 9- Catálise (uso de catalisadores em substituição aos reagentes estequiométricos); 10- Produtos degradáveis; 11- Análise em tempo real para a prevenção da poluição (a possibilidade de formação de substâncias tóxicas deve ser detectada antes de sua geração) e 12- Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes.

Esses princípios, que ditam a preferência para o uso de matéria-prima renovável, foram estudados e compilados pela empresa GlaxoSmithKline (GSK). Neste estudo, os solventes foram pontuados em uma escala de 1 a 10, com as cores vermelha e verde,

respectivamente, com base em seus dados e em suas propriedades físicas observadas (HENDERSON et al., 2011).

2.2.2 Solventes verdes de origem fóssil

O ciclopentil metil éter é um solvente derivado do petróleo, produzido através da adição de metanol ao ciclopenteno, um derivado da fração C5 do processo de destilação do petróleo, não produzindo subprodutos (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020). Do ponto de vista ambiental, o CPME é considerado um solvente verde, porém violando o princípio nº 7, na qual os solventes verdes deverão ser provenientes de fontes renováveis (ANASTAS; KIRCHHOFF, 2002).

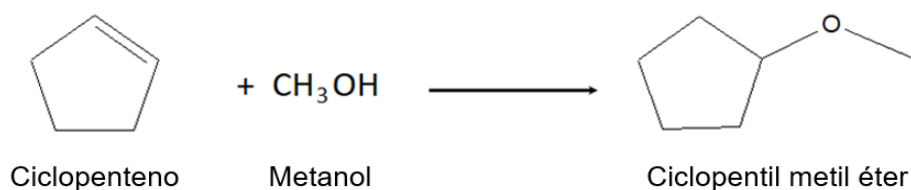
O ciclopentil metil éter é um solvente que pode ser usado como um agente extrativo ou como um chamado “incorporador”. Possui características como a alta hidrofobicidade, fornecendo maior seletividade em água; estabilidade relativa sob condições ácidas e alcalinas e dificuldade em gerar peróxido; baixo calor latente de evaporação levando à uma maior eficiência energética durante a destilação azeotrópica; e uma faixa de liquidez ampla e de explosão estreita (ZHANG, 2015).

Por apresentar uma miscibilidade extremamente baixa com água, apresentando uma polaridade média (Tabela 1), resulta em uma separação muito clara da fase orgânica e fase aquosa facilitando a sua recuperação. O CPME pode ser usado como solvente de reação e também como solvente de extração (SAKAMOTO, 2010).

Em comparação com o tetrahidrofurano (THF), que é um solvente miscível em água e gera consideráveis resíduos de água e solvente, o CPME reduz a quantidade de água e solventes residuais por sua baixa miscibilidade (SAKAMOTO, 2010).

Por apresentar um ponto de ebulição mais alto e o menor calor de vaporização (Tabela 1), o CPME economiza energia de recuperação na reciclagem do solvente. As propriedades do CPME também proporcionam uma alta taxa de recuperação do mesmo, podendo alcançar até 90% de recuperação em reações de síntese orgânica (SAKAMOTO, 2010). A reação para produção do CPME é ilustrada na Figura 2.

Figura 2: Reação de produção do CPME



Retirado de: DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020.

2.2.3 Solventes verdes de origem da biomassa

Os solventes derivados de matéria-prima renovável, ou seja, solventes de origem vegetal, é uma classe de solvente relativamente nova e, no geral, atendem aos doze princípios de Química Verde. Os solventes são obtidos a partir de biomassa, como celulose e amido, e contêm oxigênio em sua estrutura química, sendo geralmente álcoois, éteres e ésteres (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020).

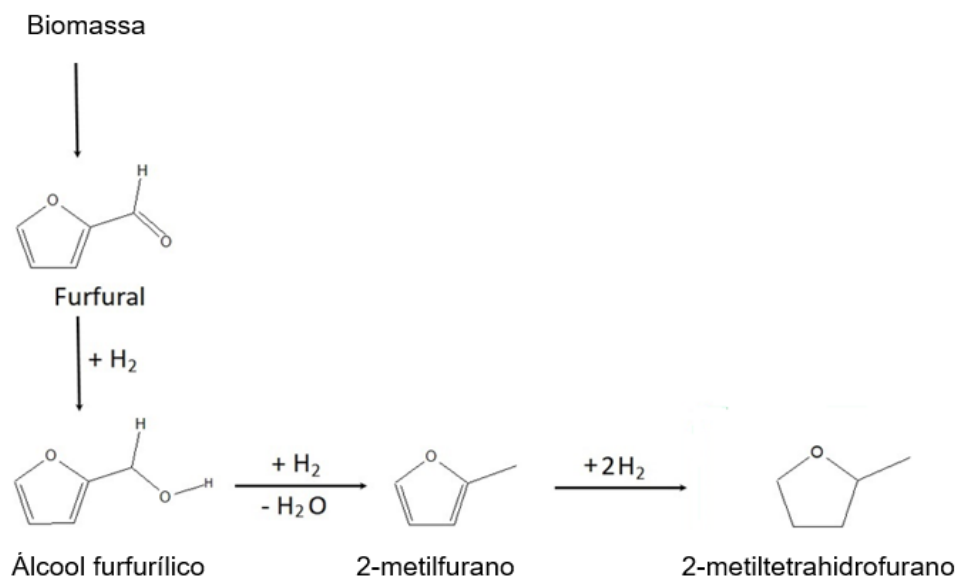
Nessa classe de solventes, podemos citar o etanol, que é um solvente proveniente de matérias primas sacaríneas e amiláceas via processo fermentativo, apresentando alta miscibilidade em água e alta polaridade. É um solvente ecológico, porém, não apresenta uma alternativa economicamente viável para a substituição do hexano em processos industriais de extração de óleo de soja, principalmente pelo seu baixo poder de extração de lipídios (POTRICH et al. 2020).

O 2-metiltetrahydrofurano apresenta algumas vantagens, tais como: baixa volatilidade, alta estabilidade em relação a ácidos e bases e baixa solubilidade em água, além disso, o 2-METHF apresenta uma propriedade bem característica que está relacionada com a diminuição de sua polaridade com o aumento da temperatura, o que proporciona uma separação de fases mais fácil e limpa, ideal para extração de proteínas e lipídios. Por possuir uma baixa toxicidade e alta biodegradabilidade e reciclabilidade, o 2-METHF é considerado um composto ecologicamente correto e seu uso é defendido pela “ACS Green Chemistry Pharmaceutical Round table”, que é uma organização líder dedicada a integrar a química verde e a engenharia na indústria farmacêutica (SMOLEN; KEDZIOREK; GRELA, 2014).

A síntese desse solvente é obtida a partir do furfural por hidrogenação, onde o furfural é obtido a partir do sabugo de milho e cana-de-açúcar, ou seja, de recursos renováveis e naturais, pela ciclização intramolecular de pentoses. Ele se apresenta como um forte substituto ao THF, que, por sua vez, é obtido a partir do 1,4-butanodiol, uma substância derivada do petróleo (AUL; COMANITA, 2007). A recuperação do 2-METHF

é facilitada pela sua miscibilidade parcial em água (Tabela 1) e pela sua fácil secagem, podendo atingir uma taxa de 70% em reações de síntese orgânica (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2022). Sua polaridade é explorada em reações bifásicas. A reação de síntese do 2-METHF é ilustrada na Figura 3.

Figura 3: Reação de síntese do 2-METHF



Retirado de: DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos solventes Hexano, CPME e 2-METHF

Propriedades	Peso molecular (g/mol)	Densidade à 25°C (g/cm)	Constante dielétrica à 25°C	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Viscosidade (mPa.s)	Calor específico (J/C.kg)	Calor latente de vaporização (J/C.kg)	Momento dipolo (D)	Solubilidade em água (g/100 g, 20°C)	LD50 Oral (mg/kg)
Hexano	86,18	0,66	1,89	-94	69	0,326	2.270	366.760	0,00	0,01	2.5000
CPME	100,16	0,86	4,76	-140	106	0,55	1.820	289.730	1,27	1,10	1.000-2.000
2-METHF	85,13	0,85	6,97	-136	80	0,60	1.785	373.040	1,38	14,00	4.500

Fonte: Retirado de DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020; DE JESUS et al., 2019b.

2.3 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) são utilizados para verificar e propor a afinidade do solvente na extração de lipídios. Sabe-se que semelhante dissolve semelhante, e, observando tais características, é possível analisar se a miscibilidade de um solvente é alta ou baixa e também o custo de energia envolvido no processo.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen são dados em termos do parâmetro de solubilidade δ , sendo $\delta^2 = E/V_m$, onde E é a energia coesiva de um solvente, ou seja, a quantidade de energia necessária para separá-lo em moléculas de gás, e V_m é o volume molar. O parâmetro δ_t total é dividido em δ_D , δ_P e δ_H para dispersão, polar e ligação de hidrogênio, respectivamente, fornecendo, assim, os Parâmetros de Solubilidade de Hansen, sendo dado pela Equação 1 abaixo:

$$\delta_t^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2 \quad (1)$$

onde a unidade dos parâmetros de solubilidade é dada em $\text{MPa}^{1/2}$.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen são baseados em densidade de energia coesiva. O aumento da temperatura diminui a densidade e os valores de HSP também diminuem. O efeito depende de ΔT , a mudança de temperatura a partir de 25°C , e do coeficiente de expansão térmica, α , que, por simplicidade, neste trabalho foi definido $\alpha = 0,0007/\text{K}$ (HANSEN, 2007), onde K é a temperatura de ebulição do solvente em Kelvin. A relação é apresentada nas Equações 2-4 abaixo.

$$\delta_{DT} = \delta_D \times (1 - \Delta T \times \alpha \times 1,25) \quad (2)$$

$$\delta_{PT} = \delta_P \times (1 - \Delta T \times \alpha/2) \quad (3)$$

$$\delta_{HT} = \delta_H \times [1 - \Delta T \times (0,00122 + \alpha/2)] \quad (4)$$

A distância entre duas moléculas, convencionalmente chamada Ra , é a medida de como elas são parecidas. Quanto menor o Ra , maior a probabilidade de serem compatíveis. Ra é dado pela Equação 5.

$$Ra^2 = 4 \times (\delta_{DS} - \delta_{DP})^2 + (\delta_{PS} - \delta_{PP})^2 + (\delta_{HS} - \delta_{HP})^2 \quad (5)$$

onde S é o solvente e P é o soluto.

Ra pode ser visto como uma representação esférica onde os parâmetros de solubilidade de Hansen do soluto estão no centro da esfera de solubilidade e, o raio da esfera de solubilidade (Ro) indica a extensão da interação para que ocorra a solubilização. Quanto menor o Ra , maior a probabilidade de serem compatíveis, ou seja, os melhores

solventes estão dentro da esfera de solubilidade e os ruins estão fora (HANSEN, 2007). Se $Ra < Ro$, o solvente está dentro da esfera de solubilidade, e o soluto é solúvel no solvente. A Diferença de Energia Relativa (RED) indica essa representação numérica e quanto menor o valor de RED, melhor o solvente se dissolve no soluto, conforme indicado na Equação 6.

$$RED = \frac{Ra}{Ro} \quad (6)$$

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de solubilidade de Hansen para os solventes e soluto estudados neste trabalho.

Tabela 2: Parâmetros de solubilidade de Hansen a 25°C

Parâmetros de solubilidade de Hansen (MPa ^{1/2})	Hexano*	2-MeTHF*	CPME*	Óleo de soja**
δ_{total}	14,90	17,70	17,77	16,84
δ_d	14,90	16,40	16,70	16,50
δ_p	0	4,80	4,30	2,00
δ_H	0	4,60	4,30	2,70

* Retirado de: DE JESUS et al., 2019a.

** Retirado de: ROGERS, 2018.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima e pré-tratamento

Grãos de soja foram comprados em um supermercado local da cidade de Santo André, São Paulo. Os grãos foram descascados e triturados em um moinho de facas (modelo SL 31 Solab, Brasil), obtendo um farelo homogêneo. A casca da soja representou $7,98 \pm 0,001\%$ do peso total do grão. A soja triturada foi cozida a 100°C por aproximadamente 15 minutos, com objetivo de promover o rompimento das paredes celulares, facilitando posteriormente a saída do óleo. A soja úmida foi seca a 100°C por 24 horas, na qual foi obtida a soja expandida com um teor de umidade de $0,77 \pm 0,13\%$.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2 Extração de lipídios

3.2.1 Metodologia experimental

A extração do óleo de soja foi realizada pelo método de Soxhlet (SOXHLET, 1879), onde foi utilizado aproximadamente 10 g de amostra transferidas para um cartucho de celulose de 33 × 80 mm (Unifil, Brasil) e colocado na câmara de extração com aproximadamente 150 g de solvente (CPME, 2-METHF ou hexano). O sistema foi aquecido sob refluxo a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente (Tabela 1) durante 4 horas (18-22 ciclos/h) (Figura 4).

Figura 4: Processo de extração de óleo de soja em laboratório



Após a extração, o cartucho de celulose foi transferido para um dessecador e resfriado até atingir a temperatura ambiente. A fração lipídica foi seca a peso constante em uma estufa a vácuo a 60°C (Vacuoterm 6030A, Brasil). O solvente recuperado após o processo de extração foi medido e reutilizado em outros experimentos.

A extração com os três solventes foram realizadas em triplicata.

O percentual de lipídio total contido na soja foi calculado de acordo com a Equação 7, que é dado por:

$$\text{Lipídios (\%)} = \frac{\text{Massa de lipídio após a extração (g)}}{\text{Massa de soja (g)}} \times 100\% \quad (7)$$

3.2.2 Análise de percentual de proteína no farelo de soja

O percentual de proteína contido no farelo de soja após o processo de extração de lipídios foi determinado pelo método de Micro-Kjeldahl, conforme descrito pela American Association of Cereal Chemists (AACC), pelo método 46-13. Neste método, o nitrogênio total é determinado em amostras muito pequenas de farinha ou material moído.

Os farelos de soja foram inicialmente digeridos em ácido sulfúrico concentrado na presença de sulfato de cobre e a uma temperatura de aproximadamente 400°C, sendo destiladas em seguida na presença de hidróxido de sódio, fazendo com que os nitrogênios presentes fossem convertidos em amônia. Finalmente, a amônia presente foi titulada com uma solução de ácido clorídrico padrão usando verde de bromocresol como indicador. O teor de proteína foi calculado multiplicando o teor de nitrogênio pelo fator de conversão de 5,52.

Os ensaios foram realizados em triplicata pelo Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.3 Análise de ácidos graxos

Os ácidos graxos foram identificados de acordo com a metodologia de Hartmann e Lago (HARTMANN; LAGO, 1973). A composição de ácidos graxos foi determinada usando um cromatógrafo a gás (GC/FID Agilent 68650, EUA) equipado com coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil e 50% metilpolissiloxano), com 60 m de diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 mm. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo de gás de arraste (He) de 1 mL/min, velocidade linear de 24 cm/s, temperatura do detector de 280°C, temperatura do injetor de 250°C, temperatura do forno de 110-215°C (5°C/min de aquecimento), 215°C por 24 min, 1,0 µL de volume de injeção e proporção de divisão de 1:50.

Para identificação e quantificação, foram usadas uma mistura padrão FAME (componente Supelco® 37 FAME mix, Sigma, Alemanha) e um padrão interno C17:0 (Heptadecanóico, Sigma, Alemanha).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Óleos e Gorduras, do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.4 Análise técnico-econômica

Foi realizado um breve estudo de viabilidade técnico-econômica que consistiu em analisar o volume de solvente e o gasto energético em uma planta simplificada constituída apenas de uma pequena unidade de extração com um destilador com reciclo de solvente, dois trocadores de calor e um evaporador.

Foram realizadas aproximações termodinâmicas para o cálculo da energia necessária para a evaporação do solvente que entra na unidade de destilação e o cálculo do calor total foi realizado utilizando o modelo Non-random two-liquid model (NRTL) implementado no simulador Aspen Plus versão V10.

Para os cálculos da análise técnico-econômica em si, foi utilizado o programa Microsoft Excel 2013 e foram consideradas as seguintes variáveis: preço médio de venda dos solventes; o preço da energia por kWh; o valor de compra da soja e os valores de venda do óleo bruto, do farelo de soja e da casca da soja.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características do óleo extraído

O óleo obtido após o processo de extração apresentou algumas características, tanto na sua apresentação quanto na sua viscosidade. Enquanto o óleo extraído com hexano apresentou uma coloração amarelo translúcido, os óleos obtidos a partir da extração com os solventes verdes apresentaram uma coloração mais escura. Segundo Cascant et al., 2017, a coloração mais escura é devido ao processo de degradação de alguns compostos como a clorofila presente em óleos vegetais e microbianos, principalmente microalgas. Além disso, os óleos extraídos com os solventes verdes são aparentemente mais viscosos que o óleo extraído com hexano. Embora essas características não afetem significativamente o processo de produção de biodiesel, para um processo visando a obtenção de um óleo para fins alimentícios, a etapa de degomagem se torna mais onerosa, o que impactará diretamente nos custos de produção.

4.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) foram utilizados neste trabalho com o objetivo de determinar a afinidade dos solventes com o óleo no processo de extração, para tal, foi realizada uma análise de compatibilidade para prever e comparar com os resultados experimentais. Os parâmetros de solubilidade de Hansen proporcionam uma maneira eficiente de caracterizar as interações entre o solvente e o soluto, contando com o princípio de que semelhante dissolve semelhante.

Um alto valor de RED representa uma menor afinidade do solvente com o soluto. Essa afinidade pode ser estimada pela diferença de energia relativa, obtida pelas forças de dispersão (δd), momentos de dipolo (δp) e ligações de hidrogênio (δH) (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020). Os parâmetros de solubilidade de Hansen, apresentados na Tabela 4, foram obtidos em função da temperatura de ebulição de cada solvente e de acordo com as Equações 2-4 e das Tabelas 1 e 2.

Tabela 4: Parâmetro de solubilidade de Hansen para hexano, 2-METHF e CPME no óleo de soja em função da temperatura de ebulição de cada solvente

Extração do óleo de soja a temperatura de ebulição do solvente						
Parâmetros de solubilidade de Hansen						
	δd (MPa ^{1/2})	δp (MPa ^{1/2})	δH (MPa ^{1/2})	δ_{total} (MPa ^{1/2})	Ra (MPa ^{1/2})	RED
Hexano*	14,33	0,00	0,00	14,33	4,10	-
2-METHF*	15,61	4,71	4,39	16,88	3,76	-
CPME*	15,52	4,18	3,75	16,50	3,03	-
Óleo de soja extraído com hexano	15,86	1,97	1,86	16,09	-	0,12
Óleo de soja extraído com 2-METHF	15,71	1,96	1,83	15,93	-	0,12
Óleo de soja extraído com CPME	15,33	1,94	1,75	15,55	-	0,10

Fonte: *Adaptado de DE JESUS et al., 2019a.

Para o cálculo de RED, os valores de Ro foram levados em consideração a temperatura de ebulição de cada solvente, na qual considerou-se os valores de 33,05 (58,7°C), 31,80 (79,0°C) e 30,54 (100,9°C) MPa^{1/2} para hexano, CPME e 2-METHF, respectivamente, indicando a margem de solubilidade do soluto no solvente (KING, 1995).

De acordo com a Tabela 4, os três solventes estudados apresentaram valor de RED inferior a 1,00, o que indica que os solventes estudados são solúveis em óleo de soja e fortes candidatos como solventes de extração. Os resultados calculados revelaram valores

de RED muito próximos entre si. No entanto, o hexano apresenta momento dipolar nulo (Tabela 1), significando que este solvente é apolar, diferentemente dos solventes verdes estudados, que apresentam momento dipolar de 1,27 e 1,38 para CPME e 2-METHF, respectivamente (Tabela 1). Cabe pontuar que o hexano é um solvente altamente seletivo e apresenta menor poder de solubilização em relação aos lipídios de membrana, como os fosfolipídeos, que são moléculas anfipáticas e que corresponde a 1,5-2,5% da composição do óleo de soja bruto (REVERCHON et al., 2020). Cabe ressaltar também que os éteres são compostos orgânicos que apresentam boa miscibilidade em lipídios, entre eles os fosfolipídios.

Além disso, o 2-METHF apresenta uma propriedade importante que está relacionada com aumento de sua solubilidade em compostos apolares conforme o aumento da temperatura. Estas características explicam em parte os valores de RED ligeiramente inferiores quando comparados com o hexano. Porém, a metodologia de Hansen, apresenta algumas limitações como a falta de valores experimentais de R_o para o óleo de soja na temperatura exata utilizadas nos experimentos de extração. Além disso, a HSP pode ser aplicada apenas para soluções associadas (isto é, elas só podem prever desvios positivos da lei de Raoult): elas não podem explicar desvios negativos da lei de Raoult que resultam de efeitos como solvatação ou a formação de complexos doadores de elétrons (STEFANIS; PANAYIOTOU, 2008). Uma abordagem mais rigorosa pode ser obtida através da metodologia de COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) que pode prever melhor a capacidade de extração de um solvente e a dissolução de lipídios. O software apresenta dados proveniente da química quântica com a termodinâmica química que podem prever a solubilidade e outros dados termodinâmicos de solventes (CASCANT et al., 2017).

De acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.1 do Capítulo Materiais e Métodos a extração do óleo de soja foi realizada na temperatura próxima ao ponto de ebulição de cada solvente estudado em um período de 4 horas, o que resultou em maiores percentuais de extração com os solventes verdes (Tabela 5). Como previsto pela metodologia HSP, os valores superiores encontrados experimentalmente, mostraram que a os parâmetros de Hansen, em um primeiro momento, podem prever e auxiliar na escolha de um solvente que seja compatível com o soluto através de cálculos simples. No entanto, outros fatores podem ter contribuído para maiores percentuais de material extraído, como alguns compostos apolares solúveis em éter e em menor concentração.

Tabela 5: Porcentagem de lipídio na amostra extraída com diferentes solventes

	Hexano	CPME	2-METHF
(%) Lipídio	26,61 ± 0,00	28,51 ± 0,01	28,92 ± 0,01

4.3 Análise de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo pode variar dependendo do cultivar da soja, do processamento e também do armazenamento do óleo. Em relação ao óleo de soja destinado a produção de biodiesel, a presença de ácidos graxos específicos pode melhorar a capacidade oxidativa do biodiesel, que é sua capacidade de resistir à deterioração causada pela exposição ao oxigênio. Em relação a compostos lipídicos, essa estabilidade é muito importante pois a sua oxidação pode levar à formação de radicais livres, por exemplo, prejudicando a qualidade do combustível. A oxidação pode ocorrer devido à exposição à luz e ao calor e devido ao tempo e a qualidade do armazenamento.

Segundo os dados apresentados na Tabela 6, os principais ácidos graxos identificados foram C16:0, C18:1 e C18:2. Nas extrações com o hexano e com os solventes verdes, os maiores percentuais de ácidos graxos extraídos corresponderam ao ácido linoléico e ao ácido oléico, respectivamente. Em todas as situações, foi observada majoritariamente a presença de ácidos graxos poli-insaturados. Através da Tabela 6, podemos observar também, que os perfis dos ácidos graxos extraídos com os solventes estudados apresentaram composições similares, mostrando que não ocorre nenhuma seletividade marginal dos solventes estudados por algum ácido graxo específico.

Tabela 6: Composição de ácidos graxos de lipídios extraídos com os três solventes estudados

Ácidos Graxos (%)	Hexano	CPME	2-METHF
C14:0	0,14 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,46 ± 0,22
C16:0	12,63 ± 0,09	11,82 ± 0,31	12,35 ± 0,13
C16:1	0,22 ± 0,06	0,19 ± 0,06	0,35 ± 0,06
C18:0	3,90 ± 0,12	3,44 ± 0,20	3,76 ± 0,22
C18:1 trans	0,23 ± 0,33	0,07 ± 0,13	0,00 ± 0,00
C18:1	32,25 ± 0,08	31,30 ± 0,77	31,32 ± 0,11
C18:2 trans	0,75 ± 0,41	0,38 ± 0,34	0,51 ± 0,07
C18:2	43,84 ± 0,36	46,46 ± 1,55	45,07 ± 0,20
C18:3 trans	0,34 ± 0,27	0,21 ± 0,14	0,24 ± 0,04
C18:3	4,60 ± 0,04	4,94 ± 0,10	4,82 ± 0,03
C20:0	0,37 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,36 ± 0,03
C20:1	0,27 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,01
C22:0	0,47 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,49 ± 0,04
SFA (%)	17,51 ± 0,26	16,20 ± 0,55	17,42 ± 0,64
MUFAs (%)	32,97 ± 0,49	31,81 ± 0,98	31,92 ± 0,18
PUFAs (%)	49,53 ± 1,08	51,99 ± 2,13	50,64 ± 0,34

onde: C14:0 - Ácido mirístico; C16:0 - Ácido palmítico; C16:1 - Ácido palmitoleico; C18:0 - Ácido esteárico; C18:1 trans - Ácido elaídico trans; C18:1 - Ácido oléico; C18:2 trans - Ácido linoleico trans; C18:2 - Ácido linoléico; C18:3 trans - Ácido linolênico trans; C18:3 - Ácido linolênico; C20:0 - Ácido araquídico; C20:1 - Ácido eicosenoico; C22:0 - Ácido behênico; SFA - Ácidos graxos saturados; MUFA - Ácidos graxos monoinsaturados; PUFA - Ácidos graxos poli-insaturados.

Em relação à extração de óleo de soja para a produção de biocombustíveis como o biodiesel, estudos mostram que os ácidos graxos mais comumente encontrados são o C16:0, C18:0, C18:1 e C18:3 (DE JESUS et al., 2018 *apud* LEE et al., 2010). A composição lipídica deve conter ácidos graxos de cadeia longa com baixo grau de insaturação, de preferência contendo os ácidos C14:0, C16:0, C16:1 e C18:1, que melhoraram as propriedades do biodiesel e podem diminuir as emissões tóxicas sem

comprometer características físico-químicas importantes como a viscosidade e a lubrificidade (DE JESUS et al., 2016).

Dos ácidos graxos encontrados em maior quantidade no óleo extraído em laboratório, o C16:0 e o C18:1 podem contribuir para uma melhora na qualidade do biodiesel produzido a partir desse óleo. Porém, mesmo que os ácidos graxos encontrados não sejam, em sua totalidade, os ácidos graxos recomendados para um produto de maior qualidade, pode-se observar, por meio da Tabela 6, que não houveram grandes variações nos perfis dos ácidos graxos extraídos com os solventes estudados, mostrando que não ocorre nenhuma seletividade marginal dos solventes estudados por algum ácido graxo específico.

4.4 Análise do teor de proteínas no farelo da soja

O farelo de soja é a principal fonte de proteína utilizada nas rações avícolas, resultante da moagem dos grãos de soja para extração do óleo. Quando processado adequadamente, apresenta em sua composição diversas características favoráveis à alimentação de aves, dentre elas: proteína de alta qualidade com bom balanço de aminoácidos, boa digestibilidade e baixo teor de fibras (ROSTAGNO et al., 2017). O farelo da soja reduz a degradação ruminal da proteína o que aumenta sua eficiência metabólica, e sua composição em proteína varia de 44% a 48% nos lotes comerciais, apresentando-se, muitas vezes, como fonte única de proteína em rações (THIAGO; DA SILVA, 2003).

O farelo de soja corresponde à maior receita do processamento da soja, porém, o teor de proteína é o principal fator a ser analisado após o processo de extração do óleo devido ao seu valor nutricional como importante fonte de proteína vegetal e o seu impacto no preço final, sendo o produto com maior valor de mercado aquele que possui um maior teor de proteína. Além disso, também pode-se garantir a qualidade do produto, analisando a presença de impurezas ou aditivos que podem afetar a qualidade da proteína, reduzindo assim o valor nutricional do produto.

Neste trabalho, foi quantificado o percentual de recuperação (em massa) do farelo e o teor de proteínas presentes em cada processo de extração (Tabela 3).

Tabela 3: Percentual de recuperação e teor de proteínas das amostras de farelo de soja

Amostra	Recuperação do farelo (%)	Proteínas (%)
Hexano	71,39 ± 0,01	44,61 ± 0,54
CPME	68,83 ± 0,01	45,35 ± 0,54
2-METHF	68,03 ± 0,01	45,35 ± 0,32

Os resultados apresentados mostraram que o processo de extração com CPME e 2-METHF não influenciaram nos percentuais de recuperação do farelo de soja e de proteína, indicando que, independentemente das suas diferentes propriedades físico-químicas, o percentual proteico do farelo da soja não foi afetado. Porém, cabe ressaltar que neste trabalho foi analisado apenas o teor de proteína bruta, não sendo possível verificar o percentual de proteína solúvel, bem como possíveis alterações a níveis estruturais.

4.5 Análise técnico-econômica (aproximação)

4.5.1 Recuperação do solvente após processo de extração

A reciclagem ou recuperação do solvente é um importante parâmetro do ponto de vista econômico e ambiental que sempre deve ser analisado em um processo químico. A reutilização do solvente após cada ciclo de extração tem um impacto positivo na análise técnico-econômica, significando uma economia na compra do solvente, o que diminui os custos do processo.

O processo de destilação pode ter uma taxa de eficiência muito variável. Em alguns casos, pode ser possível recuperar mais de 90% do solvente, com o mínimo de resíduos. Em outras, este nível de eficiência pode não ser possível devido a fatores como contaminação e dano provocado pelo calor, por exemplo. Por outro lado, sendo os solventes orgânicos compostos orgânicos voláteis (VOCs), a diminuição de seu lançamento à atmosfera tem um grande impacto ambiental. Muitas vezes, quantidades significativas de solventes residuais são lançados sem tratamento em rios, gerando desastres ambientais imensuráveis.

Neste trabalho, foi analisado o percentual (em massa) de solvente que poderá ser recuperado após cada ciclo de extração. Como comparativo, foi realizada a recuperação

do processo de extração do óleo de soja com hexano. Segundo Cai, et al. (2011), o percentual de recuperação de hexano em um processo industrial pode variar de 70-75%, sendo que este percentual está diretamente relacionado com as instalações industriais, condução e controle do processo.

O percentual de hexano obtido após cada batelada foi de $72,17 \pm 0,05\%$, dentro dos limites estabelecidos descritos por Cai et al. (2011). Por outro lado, a utilização dos solventes verdes CPME e 2-METHF como potenciais substituintes do hexano no processo industrial de extração de óleo de soja ainda não foram estudados, sendo os dados de recuperação destes solventes escassos e provenientes de processos de síntese em laboratório de outros compostos orgânicos. Neste trabalho, o percentual de recuperação alcançou $84,43 \pm 0,01\%$ e $81,61 \pm 0,02\%$ para CPME e 2-METHF, respectivamente.

Como mencionado anteriormente, o percentual de recuperação em síntese orgânica pode atingir uma taxa de 90% para o CPME e 70% para o 2-METHF (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2022). No entanto, cabe destacar que o processo de extração com solventes é um processo meramente físico, enquanto que o processo de síntese é um processo químico. Para a recuperação do solvente do meio reacional, outros fatores devem ser avaliados, principalmente em relação à natureza do produto e dos subprodutos que podem estar dissolvidos ou precipitados no meio reacional.

Em processos de síntese orgânica, a alta taxa de recuperação do CPME está diretamente ligada a sua baixa solubilidade em água, o que proporciona uma separação clara da fase orgânica e da fase aquosa. O valor do seu alto ponto de ebulição (Tabela 1) também auxilia na separação, economizando tempo de reação na reciclagem do solvente (SAKAMOTO, 2010). Já o 2-METHF, pode ser recuperado por destilação convencional devido à sua baixa solubilidade em água e a formação de um azeótropo favorável entre os dois compostos, o que facilita o processo de separação, tornando-o um candidato para processos em escala industrial que envolvam reações e/ou extrações (SICAIRE et al., 2014). Além disso, sua solubilidade em água diminui conforme a temperatura da reação aumenta, tornando favorável o seu uso em extrações (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2022).

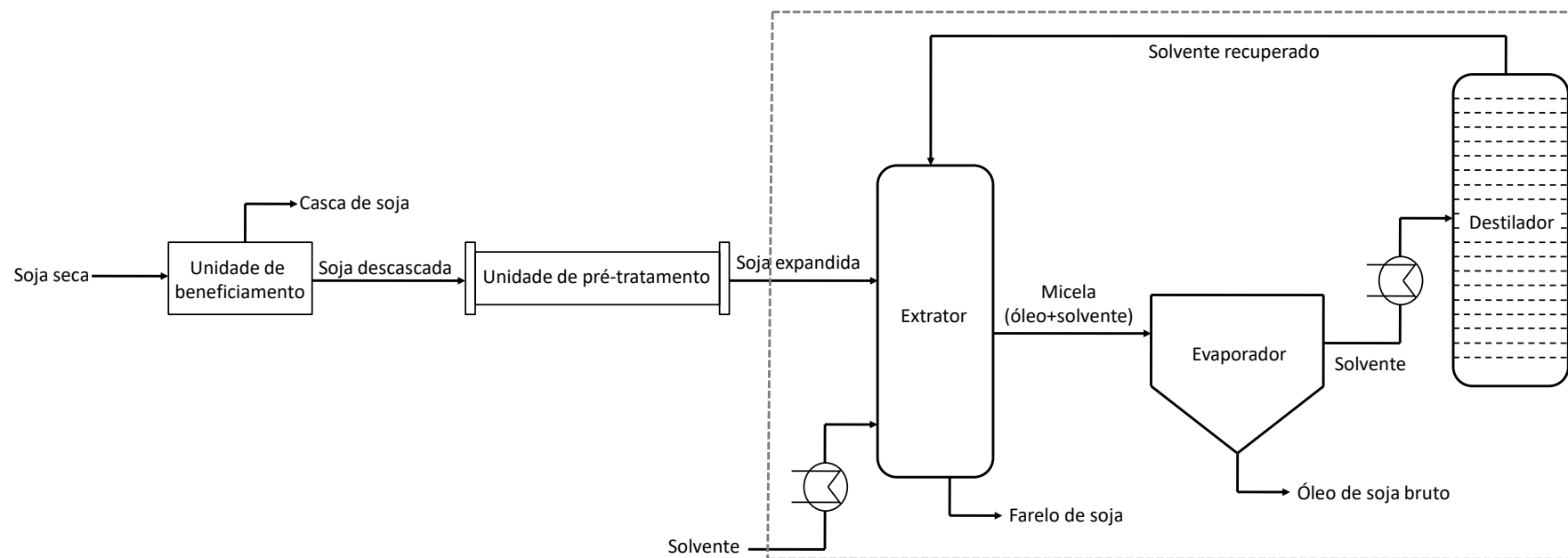
Os resultados obtidos mostraram que a substituição do hexano por um dos solventes verdes estudados pode ter um impacto positivo no meio ambiente, no entanto, em relação aos aspectos econômicos uma análise mais detalhada poderá indicar se a compra desses solventes a um curto prazo pode diminuir de forma significativa os custos do processo de extração. Portanto, para fins comparativos, foi feita uma breve análise

técnico-econômica envolvendo o custo do solvente e a energia necessária para a sua evaporação, o custo de mercado da soja, da casca, do óleo e do farelo da soja.

4.5.2 Planta de extração do óleo de soja

A análise técnico-econômica foi realizada para uma pequena unidade de extração de óleo de soja com capacidade de processar até 1000 kg/h de óleo bruto (Figura 5). A planta de processo utilizada neste trabalho foi adaptada dos trabalhos publicados por Cheng e Rosentrater (2017) e Potrich et al. (2020) e consistiu de dois trocadores de calor (modelo não especificado), uma coluna de extração, um evaporador e uma coluna de destilação com reciclo de solvente, não havendo perda de calor durante o processo, principalmente nas correntes de entrada e saída de solvente em cada equipamento. O balanço de massa foi realizado no volume de controle (linhas em tracejado) de acordo com a Figura 5 na qual permitiu, de forma simplificada, obter o retorno econômico mensal do processo de beneficiamento da soja, incluindo a venda do óleo de soja bruto, farelo de soja e a casca. Para os cálculos foram utilizados os dados experimentais apresentados nas seções anteriores, a planta opera de forma contínua, sendo o tempo de extração fixado em 4 horas, o que resultou no primeiro dia de processo um total de 21 ciclos de extração, e, nos demais dias, a planta opera com 24 ciclos.

Figura 5: Fluxograma simplificado do processo de extração de óleo de soja bruto



*Adaptado de CHENG; ROSENTRATER, 2017 e POTRICH et al., 2020.

4.5.3 Aproximações termodinâmicas

Para calcular a energia necessária para a evaporação do solvente que entra na unidade de destilação foram feitas as seguintes simplificações: o trocador de calor é ideal e seu modelo também é ideal para este tipo de processo.

Para o cálculo energético foram considerados os dados apresentado na Tabela 1 e as Equações 8 e 9:

$$Q_{total} = Q_{sensível} + Q_{latente} \quad (8)$$

$$Q_{sensível} = m \times C_p \times \Delta T \quad (9)$$

onde: Q_{total} = quantidade de calor total (J); $Q_{latente}$ = quantidade de calor latente de vaporização (J); $Q_{sensível}$ = quantidade de calor sensível (J); m = massa (kg); C_p = calor específico (J/kg°C); ΔT = variação de temperatura (°C).

Para a obtenção do Q_{total} foi considerado que o solvente (puro) entra em um trocador a uma temperatura de 25°C, a uma pressão de 1 atm e com uma vazão de 1 kg/s. O trocador de calor opera a uma pressão de 1 atm e com fração de vapor igual a 1,0. A temperatura de saída no trocador de calor corresponde à temperatura de ebulição do solvente puro (Tabela 1). O cálculo de Q_{total} foi realizado utilizando o modelo Non-random two-liquid model (NRTL) implementado no simulador Aspen Plus versão V10 (Tabela 7).

Tabela 7: Quantidade de calor total (Q_{total}) necessários para evaporação do solvente

Solvente	Hexano	2-METHF	CPME
Calor (J)	442.539,0	464.447,0	487.655,0

4.5.4 Análise Técnico-Econômica

A análise técnico-econômica foi realizada com o intuito de verificar o impacto financeiro que seria gerado pela substituição do hexano, com um dos solventes verdes estudados neste trabalho. Para o cálculo, foi considerado que o óleo bruto obtido após o

processo de extração é isento de impurezas e totalmente transesterificável, o que permite obter um biodiesel de alta qualidade.

Para a obtenção dos valores finais do retorno financeiro oriundos do processo de extração do óleo de soja, foram considerados o preço médio de venda de 1,00 EUR/kg para o hexano, 6,40 EUR/kg para o CPME e 8,00 EUR/kg para o 2-METHF (DE JESUS; MACIEL FILHO, 2020). Em relação à moeda estrangeira, a cotação foi obtida de acordo com o câmbio oficial do Banco Central do Brasil para o dia 31 de março de 2023, na qual 1,00 Euro foi cotado a 5,50 Reais. Além disso, no Brasil, o preço por kWh para a tarifa comercial/industrial no ano de 2022/23 está cotado em R\$ 0,98 kWh (NG SOLAR, 2022). O valor de compra da soja para o mês de maio de 2023 está cotado em R\$ 1.784,67/ton (MANEJE BEM, 2021). Já os valores de venda das commodities variam de cidades e estados, neste trabalho foi considerado o preço do pregão do dia 01 de maio de 2023, sendo o valor do óleo bruto de R\$ 5.900,00/ton, negociado no estado de São Paulo, o preço do farelo de soja foi negociado a R\$ 2.490,00/ton na cidade de Orlandia, São Paulo (CANAL RURAL, 2023), enquanto que, o preço da casca da soja foi de R\$ 1.400,00/ton (ALCANCE PECUÁRIA, 2023).

Para a análise técnico-econômica foram utilizados os dados experimentais obtidos e descritos nas seções anteriores deste trabalho. Como mencionado, a planta opera em contínuo com uma capacidade máxima de produção de 1000 kg/h de óleo bruto, o que levou a diferentes correntes de entradas de soja seca e expandida na linha de processo (Tabela 8). Além disso, foi considerado que a razão soja expandida/solvente foi igual para as três situações estudadas, sendo fixada em 0,80 (POTRICH et al., 2020). Para o cálculo do gasto energético foi utilizado os dados da Tabela 7, onde 1,00 Joule corresponde a $2,78 \times 10^{-8}$ kWh.

Tabela 8: Corrente de entrada e saída dos componentes da soja e entrada de solvente no volume de controle para obtenção de 1000 kg/h de óleo bruto

Solvente	Soja com casca* (kg/h)	Casca de soja* (kg/h)	Soja expandida (kg/h)	Farelo de soja (kg/h)	Consumo de solvente (kg/h)
Hexano	4368,66	348,62	4045,81	2888,30	3005,24
CPME	4080,44	325,62	3778,88	2601,00	2806,97
2-METHF	4020,69	320,85	3723,55	2533,13	2765,87

* Nas vizinhanças do volume de controle.

A partir da Tabela 8 foi possível obter a análise técnico-econômica simplificada da planta de processo de extração do óleo de soja e obter o preço máximo de venda para o CPME e 2-METHF (Tabela 9).

A análise técnico-econômica realizada neste trabalho revelou que o uso de solventes verdes podem reduzir significativamente o consumo de solventes no processo de extração de óleo de soja, este percentual pode alcançar aproximadamente 46 e 41% para CPME e 2-METHF, respectivamente, quando comparável com hexano. Este fato é de grande relevância, pois os três solventes estudados nesse trabalho são classificados como VOCs, significando que menos solvente deverá ser lançado ao meio ambiente. Além disso, o excesso de hexano no ar torna o ambiente explosivo e asfíxiante (SRS International, 2013). Em termos de saúde, o limite máximo de exposição diária, recomendado aos trabalhadores, considerando turnos de 8h, (Threshold Limit Values – Time Weighted Average) é de 50 ppm (BANDEIRANTE BRAZMO, 2014). Apesar do grande potencial, a produção dos solventes verdes ainda é restrita, principalmente, devido ao seu baixo uso a nível industrial, restringindo-se ao seu uso principalmente em laboratórios de análise e pesquisa e desenvolvimento (DE JESUS, MACIEL FILHO 2020).

Tabela 9: Faturamento mensal da planta de processo de extração do óleo de soja estudada neste trabalho

Variáveis (R\$)	Hexano	CPME	2-METHF
Gastos			
Valor de compra de solvente	3.330,23	11.417,94	15.806,17
Valor do consumo de eletricidade	72.944,11	43.061,07	45.418,97
Valor da compra de soja	5.590.179,81	5.221.360,50	5.144.911,76
Retornos			
Venda do óleo bruto	4.230.300,00	4.230.300,00	4.230.300,00
Venda do farelo de soja	5.280.828,86	4.755.545,95	4.631.453,79
Venda da casca de soja	349.944,18	326.856,17	322.070,49
Faturamento mensal	4.194.618,90	4.036.862,61	3.977.687,38

Para que ocorra uma redução significativa de seus custos, será necessário o aumento do seu consumo industrial, o que conseqüentemente levará a um aumento considerável na sua produção. Embora o estudo técnico-econômico desenvolvido neste trabalho tenha mostrado uma redução significativa no uso de solventes, em termos de preço, esses solventes permanecem não competitivos frente ao hexano. Fato que pode ser

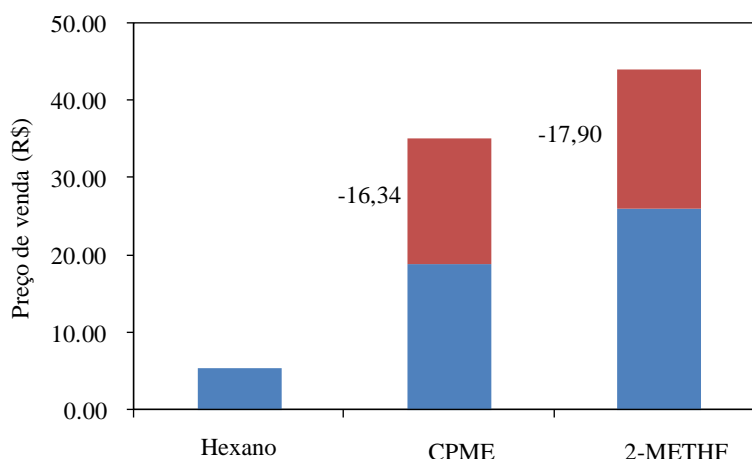
demonstrado pela redução da margem de lucro de 4,16% para CPME e 5,63% para 2-METHF (Tabela 9), em relação ao processo tradicional. Potrich et al. (2020), realizaram um estudo técnico-econômico completo em uma planta de extração do óleo de soja com diferentes tipos de etanol visando a produção de óleo de soja refinado e venda dos outros commodities. Segundo estes autores, a substituição do hexano por etanol, embora seja viável principalmente do ponto de vista ecológico, economicamente o processo com hexano representa uma economia de 10,20% de capital. No entanto, em relação ao processo utilizando etanol como solvente de extração, pode-se dizer também que o etanol, ao contrário dos éteres, é um composto polar com pouco poder de extração de lipídios, que são compostos apolares, além disso, o etanol é um solvente produzido em grande escala e a redução do seu preço torna-se mais difícil, outro agravante está relacionado com o seu processo de produção, no Brasil (segundo produtor mundial) o etanol é obtido por cultivares de cana-de-açúcar, que é uma cultura sazonal, atingindo seu ápice no mês de julho, estando sujeito a variações de preço durante todo o ano.

Em relação ao faturamento mensal, foi observado que a maior despesa está relacionada com o valor de compra da soja, na qual é responsável por até 98% (custo para o hexano). Sendo a soja um commodity, seu valor está atrelado ao dólar e as flutuações de preço provocado pelo mercado internacional. Em relação ao solvente usado na extração, seu impacto financeiro é insignificante, ficando abaixo de 1% independentemente do solvente utilizado. Segundo Cheng e Rosentrater (2017) enquanto o preço de venda do hexano permaneceu constante desde a década de 1980, o valor de mercado da soja vem aumentando de forma acelerada. A Tabela 9 mostra, também, que comercialização apenas do óleo bruto não geraria lucro para a unidade de extração estudada neste trabalho devido principalmente aos custos da soja, porém, vale ressaltar que o farelo de soja constitui a maior receita de uma unidade de extração de óleos.

Segundo Lemos et al. (2017) a produção e comercialização mundial de farelo de soja corresponderam, no período de 2016/17, 36,6% contra 54,6% para soja em grãos, enquanto que o óleo de soja foi de apenas 8,7%. Em relação à exportações/produção a soja em grão atingiu 41,4%, enquanto que o farelo de soja e seu óleo foram respectivamente 29,9 e 21,6%. Estes dados demonstram que, em termos estatísticos, o uso direto da soja é pouco relevante, de modo que grandes volumes importados dessa oleaginosa representam para o país uma opção de estratégia econômica em favor do investimento em seu processamento, sendo o farelo de soja o produto que gera mais renda. De acordo com estes autores, o farelo de soja tem a China como seu maior produtor,

seguido dos EUA, da Argentina e do Brasil. Em relação à China, é importante observar que: (i) o país consome internamente praticamente toda a sua produção de farelo de soja (97,3%); e (ii) a produção de farelo de soja, que totaliza 68.508 mil toneladas anuais, é mais de cinco vezes superior à produção do grão, que alcançou, na safra 2016/17, apenas 12.900 mil toneladas. Tais números indicam que a cadeia da soja na China tem por finalidade garantir o abastecimento dos seus elos finais. No entanto, os valores finais apresentados na Tabela 9 são uma estimativa que não leva em consideração outros fatores, como pagamento de impostos e mão-de-obra. Finalmente, com os dados obtidos neste estudo foi possível calcular o preço máximo de venda dos solventes estudados neste trabalho. Para que a venda desses solventes sejam competitivos em relação ao processo de extração com solvente tradicional, seria necessária uma redução de 46,4% do valor atual de venda para o CPME e 40,7% para 2-METHF (Figura 6).

Figura 6: Preço máximo de venda para comercialização do CPME e 2-METHF em relação ao hexano



5 CONCLUSÕES

O presente estudo procurou estabelecer, através de dados experimentais de extração do óleo de soja, o impacto ocasionado pela substituição do hexano por um dos solventes verdes utilizados, que foram o ciclopentil metil éter (CPME) e 2-metiltetrahidrofurano (2-METHF).

Com base nos resultados experimentais, foram possíveis obter as seguintes conclusões:

- A utilização de solventes verdes para extração de lipídios aparentemente não influencia na qualidade do óleo e do farelo de soja;

- Em relação ao processo de extração, foi verificado que os solventes verdes têm maior poder de extração e reaproveitamento que o hexano, o que os tornam viável do ponto de vista ecológico e de saúde, podendo levar a uma redução de despejo de vapores tóxicos lançados ao meio ambiente;
- Com base nos estudos da análise técnico-econômica, foi possível concluir que embora o impacto na compra dos solventes não superassem a 1% dos gastos total do processo de extração, o preço de venda atual dos solventes verdes estudados neste trabalho são bem elevados, o que diminui a margem de lucro em 4,16% para CPME e 5,63% para 2-METHF. Para que o processo se torne viável economicamente o valor de venda desses solventes necessitará sofrer uma drástica redução de seus preços praticados no mercado mundial; apontando para este processo especificamente uma redução necessária de 46,4% do valor atual de venda para o CPME e 40,7% para 2-METHF.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e através de observações descritas em outros trabalhos publicados, sugerem-se como trabalhos futuros:

- Realizar um estudo de análise técnico-econômica com as mesmas condições estudadas neste trabalho, porém levando em consideração o percentual de ácidos graxos contido no óleo bruto, visto que, na reação de transesterificação apenas os ácidos graxos são convertidos a biodiesel;
- Realizar uma análise técnico-econômica mais rigorosa abordando uma planta real de extração de óleo de soja adaptada para os solventes verdes estudados neste trabalho, levando em consideração o percentual de ácidos graxos contido no óleo bruto, além disso, a inclusão de outras variáveis de processo como: impostos, mão-de-obra, gasto energético de todas as utilidades de processo, entre outras. Para essa abordagem, será necessária a utilização de modelos mais complexos principalmente na coluna de destilação, na qual podemos citar o modelo termodinâmico UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) o que permite calcular os desvios da idealidade da fase líquida na etapa de evaporação, para esses cálculos serão necessários, a utilização integral de softwares como ASPEN

PLUS ou EMSO para uma análise mais precisa e com menor margem de erro;

- Realizar uma projeção da quantidade de ciclos de extração necessários para que o uso dos solventes verdes seja economicamente viável;
- Analisar o valor residual do solvente no óleo e no farelo e o seu impacto na qualidade dos mesmos e na análise técnico-econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC – American Association of Cereal Chemists. Approved Methods. Saint Paul, 2010.

AGUIAR, A. T. E.; GONÇALVES, C.; PATERNIANI, M. E. A. G. Z.; TUCCI, M. L. S.; CASTRO, C. E. F. Boletim 200 - Instruções para as principais culturas econômicas. 7ª edição. Instituto Agronômico, Campinas, 2014. p. 368-369.

Alcance Pecuária. Casquinha de soja. Disponível em: <<https://www.alcancepecuaria.com.br/produto/casquinha-de-soja/>> Acesso em: 01 abr. 2023.

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**. 35(9):686-94.2002. DOI: 10.1021/ar010065m.

ANTUNES, F. A. F.; TABUCHI, S. C. T.; MILESSI, T. S. S.; PINHEIRO, D. J. L. L.; ESTEVES, T. D.; SILVA, M. B.; DA SILVA, S. S. Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental Plackett Burman. Universidade de São Paulo, Lorena. 2011.

AUL, R.; COMANITA, B. A green alternative to THF. **Manufacturing chemist**, 2007.

Bandeirante Brazmo. Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Hexano. 2014. Disponível em: < <https://ptdocz.com/doc/216269/hexano---safetychem>>. Acesso em: 06 abr. 2023.

BARBOSA, J. S.; SAMPAIO, K. A. Efeito do Processo de Degomagem Enzimática no Rendimento e na Qualidade do Óleo de Soja. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n. 26, 2019. DOI: 10.20396/revpibic262018690.

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Transesterificação. Agroenergia, EMBRAPA, 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/tecnologia/transesterificacao>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

Biodiesel. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/biodiesel>>. Acesso em: 11 abr. 2022.

CAI, W.; SUN, Y.; PIAO, X.; LI, J.; ZHU, S. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by PDMS composite membrane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Vol. 19, p. 575–80, 2011. DOI: 10.1016/S1004-9541(11)60024-4.

CAPELLO, C.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry**, 9, 927-934, 2007. DOI: 10.1039/b617536h.

CASCANT, M. M.; BREIL, C.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M.; FABIANO-TIXIER, A.S.; CHEMAT, F. A green analytical chemistry approach for lipid extraction: computation methods in the selection of green solvents as alternative to hexane. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 409(14):3527-3539, 2017. DOI: 10.1007/s00216-017-0323-9.

CHENG, M. H.; ROSENTRATER, K. A. Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction. **Industrial Crops & Products**, Vol. 108, p. 775-785, 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.07.036.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Safra Brasileira de Grãos. Boletim de 09/03/2023. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos>>. Acesso em: 18 mar. 2023.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Safra de grãos 2021/22 pode chegar a 270,2 milhões de toneladas – Brasília: Conab, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-maior-expectativa-na>>

area-de-milho-producao-de-graos-pode-chegar-a-271-8-milhoes-de-toneladas#:~:text=Conab-,Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20gr%C3%A3os%20na%20safra%202021%2F2022%20pode%20chegar,270%2C2%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas&text=A%20atual%20estimativa%20para%20a,3%25%20sobre%20o%20ciclo%20anterior>. Acesso em: 19 mar. 2023.

Canal Rural. Cotações soja. 2023. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/cotacao/soja/>>. Acesso em: 01 abr. 2023.

ÇAKALOGLU, B.; ÖZYURT, V. H.; ÖYLES, S. Cold press in oil extraction: A review. **Food Technology**, Ukrainian Food Journal, Vol. 7, 2018.

DALL'AGNOL, A.; ROESSING, A. C.; LAZZAROTTO, J. J.; HIRAKURI, M. H.; OLIVEIRA, A. B. O complexo agroindustrial da soja brasileira. Embrapa, Londrina, 2007.

DAMERGI, E.; SCHWITZGUÁBEL, J-P.; REFARDT, D.; SHARMA, S.; HOLLIGER, C.; LUDWIG, C. Extraction of carotenoids from *Chlorella vulgaris* using green solvents and syngas production from residual biomass. **Algal Research**, 25(3):488-495, 2017. DOI:10.1016/j.algal.2017.05.003.

D'ARCE, M. A. B. R. O processamento industrial do óleo vegetal e do farelo. Visão Agrícola. Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <<https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/va05-agronegocio04.pdf>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

DE CASTRO, M. D. L.; GARCÍA-AYUSO, L.E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**, Vol. 369, p. 1-10, 1998. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00233-5.

DE JESUS, S. S.; SANTANA, A.; PONCE, G. H. S. F.; MACIEL FILHO, R. Potential use of vegetable waste for biofuel production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Vol. 92, p. 90–99, 2016. DOI: 10.1002/jctb.5002.

DE JESUS, S. S.; FERREIRA, G. F.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL FILHO, R. Laboratory extraction of microalgal lipids using sugarcane bagasse derived green solvents. **Algal Research**, Vol. 35, p. 292-300, 2018. DOI: 10.1016/j.algal.2018.09.001.

DE JESUS, S. S.; FERREIRA, G. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Biodiesel purification by column chromatography and liquid-liquid extraction using green solvents. **Fuel**, Vol. 235, p. 1123–1130, 2019a. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.107.

DE JESUS, S. S.; FERREIRA, G. F.; MOREIRA, L. S.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Comparison of several methods for effective lipid extraction from wet microalgae using green solvents. **Renewable Energy**, Vol. 143, p. 130-141, 2019b. DOI: 10.1016/j.renene.2019.04.168.

DE JESUS, S. S.; MACIEL FILHO, R. Recent advances in lipid extraction using green solvents. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 133, 110289, 2020. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110289.

DE JESUS, S. S.; MACIEL FILHO, R. Are ionic liquids eco-friendly?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 157, 112039, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2021.112039.

DO PRADO, R. Avaliação Comparativa Entre a Extração de Óleo de Soja com Hexano e com Álcool Anidro e as Diferenças Físico-Químicas no Farelo. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2014. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/16724/1/PG_COALM_2014_1_08.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2022.

EMBRAPA SOJA. Soja em números (safra 2020/21). Embrapa, 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em: 03 jun. 2022.

Éter ciclopentil metílico CAS #: 5614-37-9. ChemWhat. Disponível em: <<https://www.chemwhat.pt/cyclopentyl-methyl-ether-cas-5614-37-9/>>. Acesso em: 17 mai. 2022.

European Parliament, Council of the European Union. Directive of the European Parliament and of the Council on the approximation of the laws of the Member States on extraction solvents used in the production of foodstuffs and food ingredients. 2008.

Ficha de Informação de produto Químico. Hexano. CETESB. Disponível em: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HEXANO>. Acesso em: 17 mai. 2022.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ). Hexano. Merck Group, 2016. Disponível em: <<https://www.farmacia.ufmg.br/wp-content/uploads/2018/10/FISPQ-Hexano-6.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2022.

G1. Apesar do preço elevado, consumo de óleo diesel no Brasil é o mais alto da história. Jornal Nacional, 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2021/10/21/apesar-do-preco-elevado-consumo-de-oleo-diesel-no-brasil-e-o-mais-alto-da-historia.ghtml>>. Acesso em: 19 mar. 2023.

GOVERNO DO BRASIL. Governo oficializa ampliação da mistura de biodiesel no diesel vendido no país. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2023/03/governo-oficializa-ampliacao-da-mistura-de-biodiesel-no-diesel-vendido-no-pais>>. Acesso em: 23 abr. 2023.

GUIMARÃES, J. R. P. F. Toxicologia das emissões veiculares de diesel: um problema de saúde ocupacional e pública. **Revista de Estudos Ambientais**, p. 82-94, 2004. Disponível em: <https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_toxicologia.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2023.

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. **Biotechnology Advances**, Vol. 30, p. 709-732, 2012. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2012.01.001.

HANSEN-SOLUBILITY PARAMETERS. HSP Basics. Disponível em: <<https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/basics.php>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2ª edição. CRC Press, Boca Raton, 2007. DOI: 10.1201/9781420006834.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters. **Laboratory Practice**, Vol. 22, n. 6, p. 475-494, 1973.

HENDERSON, R. K; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; CONSTABLE, D. J. C.; ALSTON, S. R.; INGLIS, G. G. A.; FISHER, G.; SHERWOOD, J.; BINKS, S. P., CURZONS, A. D. Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry. **Green Chemistry**, 13:854–62,2011.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J.; DE OLIVEIRA, A. B.; DALL'AGNOL, A. Soja - Evolução. Embrapa Soja, 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/soja/pre-producao/socioeconomia/evolucao>>. Acesso em: 18 mar. 2023.

JABLAOUI, C.; BESOMBES, C.; JAMOUSSE, B.; RHAZI, L.; ALLAF, K. Comparison of expander and Instant Controlled Pressure-Drop DIC technologies as thermomechanical pretreatments in enhancing solvent extraction of vegetal soybean oil. **Arabian Journal of Chemistry**, Vol. 13, p. 7235-7246, 2020. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.08.005.

KING, J.W. Determination of the solubility parameter of soybean oil by inverse gas-chromatography. **Food Science Technology-Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**, 28, 190-195, 1995.

LEE, J.; YOO, C.; JUN, S.; AHN, C.; OH, H. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. **Bioresource Technology**, Vol. 101, p. S75-S77, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.03.058.

LÉLIS, M. M. **Produtividade e teor de óleo para genótipos de soja em três épocas de semeadura**. Dissertação (Mestre em Fitotecnia) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry”: Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, Vol. 26, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100020.

LEMOS, M.L. F.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. S.; AMARAL, G. F. Agregação de valor na cadeia da soja. *Agroindústria*, BNDES Setorial 46, 167-217, 2017.

Maneje Bem. Preço da soja. 2021. Disponível em: <<https://www.manejebem.com.br/publicacao/novidades/preco-da-soja#:~:text=A%20tonelada%20de%20soja%20vale,46%20x%205%2C32>>. Acesso em: 01 abr. 2023.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2ª Edição. Embrapa Soja, Londrina, 2015.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Embrapa Soja, Londrina, 2011.

NELSON, J.G. Isolation and purification of lipids from biological matrices, in: E.G. Perkins. *Analyses of fats, oils and lipoproteins*. Champaign: American Oil Chemists' Society (AOCS), p. 20-59, 1991.

NETO, P. Percolação ou agitação, na química dos complexos sorptivos do solo. *Bragantia* 2, 2010. DOI: 10.1590/S0006-87051942000300002.

NG SOLAR. Preço da energia elétrica CPFL 2022. 2022 Disponível em: <<https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl>>. Acesso em: 18 mar. 2023.

PETROBRAS. Óleo diesel - Informações Técnicas. Rio de Janeiro: Petrobras, 2021. Disponível em <https://petrobras.com.br/data/files/04/93/72/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Manual-de-Diesel_2021.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2023.

PETROBRAS. Óleo diesel Petrobras. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/automotivos/oleo-diesel/#:~:text=Os%20C3%B3leos%20diesel%20s%C3%A3o%20as,em%20m%C3%A1quinas%20para%20diversas%20aplica%C3%A7%C3%B5es.&text=M%C3%A1quinas%20e%20ve%C3%ADculos%20para%20uso,minera%C3%A7%C3%A3o%20e%20em%20obras%20civis>>. Acesso em: 19 mar. 2023.

POTRICH, E.; MIYOSHI, S. C.; MACHADO, P. F. S.; FURLAN, F.; RIBEIRO, M. P. A.; TARDIOLI, P. W.; GIORDANO, R. L. C.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. C. Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 244, 118660, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118660.

PROBST, K.V.; WALES, M. D.; REZAC, M. E.; VADLANI, P. V. Evaluation of green solvents: Oil extraction from oleaginous yeast *Lipomyces starkeyi* using cyclopentyl methyl ether (CPME). **Biotechnology Progress**, Vol. 33, p. 1096-1103, 2017. DOI: 10.1002/btpr.2473.

REVERCHON, E.; POLETTO, M.; OSSÉO, L. S.; SOMMA, M. Hexane elimination from soybean oil by continuous packed tower processing with supercritical CO₂. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Vol. 77, p. 9-14, 2020. DOI:10.1007/s11746-000-0002-z.

ROGERS, M. A. Hansen Solubility Parameters as a Tool in the Quest for New Edible Oleogels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 95, p. 393–405, 2018. DOI: 10.1002/aocs.12050.

ROSTAGNO, H. S.; ALBINO, L. F. T.; HANNAS, M. I.; DONZELE, J. L.; SAKOMURA, N. K.; PERAZZO, F. G.; SARAIVA, A.; TEIXEIRA, M. L.; RODRIGUES, P. B.; OLIVEIRA, R. F.; BARRETO, S. L. T.; BRITO, C. O. Tabelas Brasileiras Para Aves e Suínos: Composição e Alimentos e Exigências Nutricionais. 4ª Edição. Viçosa: Departamento de Zootecnia, Universidade Federal de Viçosa, 2017.

Rotaveaporador. Analítica Web. Disponível em: <<https://www.analiticaweb.com.br/rotaevaporador/>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

Saiba como funciona o Soxhlet e sua importância na extração de lipídeos. Prolab – Materiais para Laboratórios, 2018. Disponível em: <<https://www.prolab.com.br/blog/equipamentos-aplicacoes/saiba-como-funciona-o-soxhlet-e-sua-importancia-na-extracao-de-lipideos/>>. Acesso em: 21 abr. 2022.

SAKAMOTO, S. A new solvent for green chemistry. **Manufacturing Chemist**, 2010. Disponível em: <http://www.manufacturingchemist.com/news/article_page/A_new_solvent_for_green_chemistry/58384>. Acesso em: 24 jan. 2023.

Serviços e Informações do Brasil. Brasil deve bater novo recorde na produção agrícola na atual safra. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2022/06/brasil-deve-bater-novo-recorde-na-producao-agricola-na-atual-safra#:~:text=A%20soja%20e%20o%20milho,e%20pode%20ser%20acessado%20aqui>>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SICAIRE, A.; VIAN, M. A.; FILLY, A.; LI, Y.; BILY, A.; CHEMAT, F. 2-Methyltetrahydrofuran: Main properties, production processes, and application in extraction of natural products. **Alternative Solvents for Natural Products Extraction, Green Chemistry and Sustainable Technology**, 2014. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8__12.

SICAIRE, A.; VIAN, M.; FINE, F.; JOFFRE, F.; CARRÉ, P.; TOSTAIN, S.; CHEMAT, F. Alternative bio-based solvents for extraction of fat and oils: solubility prediction, global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing. **International Journal Molecular Sciences**, Vol. 16, p. 8430-8453, 2015. DOI: 10.3390/ijms16048430.

SMOLEN, M.; KEDZIOREK, M.; GRELA, K. 2-Methyltetrahydrofuran: Sustainable solvent for ruthenium-catalyzed olefin metathesis. **Catalysis Communications**, Vol. 44, p. 80–84, 2014. DOI:10.1016/j.catcom.2013.06.027.

SOXHLET, F. Die gewichts analytis chebestimmung des milchfettes. **Dinglers Polytechnisches Journal**, 232, p. 461-465, 1879.

SRS International. Solvent Extraction. 2013. Disponível em: <<http://www.srsbiodiesel.com/technologies/solvent-extraction/>>. Acesso em: 06 abr. 2023.

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method. **International Journal of Thermophysics**, Vol.29, p. 568-585, 2008. DOI: 10.1007/s10765-008-0415-z.

TANZI, C. D.; VIAN, M. A.; GINIES, C.; ELMAATAOUI, M.; CHEMAT, F. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae. **Molecules**, Vol. 17, p. 8196-8205, 2012. DOI: 10.3390/molecules17078196.

TENNE, S-J.; KINZEL, J.; ARLT, M.; SIBILLA, F.; BOCOLA, M.; SCHWANEBERG, U. 2-Methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether: Two green solvents for efficient purification of membrane proteins like FhuA. **Journal of Chromatography B.**, Vol. 937, p. 13-17, 2013. DOI: 10.1016/j.jchromb.2013.07.021.

TEBAS, S. O. G.; PEREIRA, A. F.; DA SILVA, P. H. A.; PINHEIRO, P. F.; PINHEIRO, C. A.; BARANANO, A. G. Obtenção de Biodiesel. V Semana da Engenharia Química da

Universidade Federal do Espírito Santo, Vol. 4, 2017. DOI: 10.5151/SEQUFES2016-023.

THIAGO, L. R. L. S.; DA SILVA, J. M. Soja na Alimentação de Bovinos. Campo Grande, 2003. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/104635/1/Soja-na-alimentacao-de-bovinos.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2023.

VIANNA, J. F.; PIRES, D. X.; VIANA, L. H. Processo Químico Industrial de Extração de Óleo Vegetal: Um Experimento de Química Geral. **Química Nova**, Vol. 22, 1999. DOI: 10.1590/S0100-40421999000500021.

YARA-VARÓN, E.; FABIANO-TIXIER, A. S.; BALCELLS, M.; CANELA-GARAYOA, R.; BILYC, A.; CHEMAT, F. Is it possible to substitute hexane with green solvents for extraction of carotenoids? A theoretical versus experimental solubility study. **RSC Advances**, Vol. 6, p. 27750-27759, 2016. DOI: 10.1039/C6RA03016E.

ZAFALON, M. 57% da soja a ser moída em 2020 irá para a produção de biodiesel. Folha de São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/soja1/57-da-soja-a-ser-moida-em-2020-ira-para-a-producao-de-biodiesel-081119#:~:text=J%C3%A1%20o%20consumo%20de%20%C3%B3leo,prima%20o%20%C3%B3leo%20de%20soja>>. Acesso em: 07 fev. 2023.

ZANATTA, P. Entenda por que o preço do petróleo disparou com a guerra entre Ucrânia e Rússia. CNN Brasil, 2022. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/economia/entenda-por-que-o-preco-do-petroleo-disparou-com-a-guerra-entre-ucrania-e-russia/>>. Acesso em: 11 abr. 2022.

ZHANG, H. Liquid–liquid phase equilibria of the quaternary system {water (1) + acrylic acid (2) + acetic acid (3) + cyclopentyl methyl ether (4)}: Measurement, correlation, and comparative study. **Fluid Phase Equilibria**, 2015. DOI:10.1016/j.fluid.2015.06.008.

ZHUANG, X.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; LI, Y. The effect of alternative solvents to n-hexane on the green extraction of *Litsea cubeba* kernel oils as new oil sources. **Industrial Crops and Products**, Vol. 126, p. 340-346, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.004.

2-metiltetrahidrofurano. Merck. Disponível em:
<https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/2-Methyltetrahydrofuran,MDA_CHEM-108292>. Acesso em: 17 mai. 2022.