

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO HENRIQUE BENDER PACOLA

ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE
ÓLEO DE SOJA COM N-HEXANO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2018

EDUARDO HENRIQUE BENDER PACOLA

**ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM N-HEXANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Ana Paula de Oliveira.

FRANCISCO BELTRÃO

JUNHO DE 2018



TERMO DE APROVAÇÃO
Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

**Avaliação cinética e termodinâmica do processo de extração de óleo de soja
com n-hexano**

por

Eduardo Henrique Bender Pacola

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 09 horas e 30 min., do dia 15 de junho de 2018, como requisito para aprovação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho _____.

Banca Avaliadora:

Dr. André Zuber

Coordenador(a) do Curso

Dra. Ana Paula de Oliveira

Professor(a) Orientador(a)

Dr. André Zuber

Membro da Banca

Dr. Vilmar Steffen

Membro da Banca

Dra. Michele Di Domenico

Professora do TCC2

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Registro meu agradecimento a meus pais, que não pouparam esforços para auxiliar-me nesta longa e árdua caminhada. Somente um agradecimento seria pouco, pois o uso de palavras é uma forma limitada de relato de tudo que fizeram para mim nesse período.

Agradeço aos meus amigos, pois sempre foram agentes de auxílio, experiência, carinho e crescimento durante a graduação.

Agradeço a equipe de profissionais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão, por toda a estrutura, serviços e apoio que me forneceram durante a graduação.

Um obrigado a todos os meus professores, sem exceções. Dentro e fora sala de aula sempre atuaram como profissionais que buscam o compartilhamento de conhecimento e experiência para a construção de um mundo melhor.

Aos laboratoristas da COEXP, que me forneceram todo o tipo de ajuda necessária sempre que algum problema ou dúvida surgia. Sem eles, minhas análises e coleta de resultados não seria possível.

Fica registrado um agradecimento especial a minha orientadora, Profa. Dra. Ana Paula de Oliveira, que me forneceu auxílio e apoio, sempre com paciência e atenção sem igual, em todas as etapas da construção desse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. André Zuber, que atuou como amigo, profissional e conselheiro durante o período de Iniciação Científica realizada por nós. Não meço esforços para certificar todo auxílio que esse grande educador teve em minha formação.

Não posso esquecer também do Julio, da Dip Frangos, que me forneceu uma visita às instalações da indústria de processo de óleo de soja bruto e materiais para a referencial teórico deste trabalho. Foi uma grande experiência obtida conhecer todas as etapas do processo do óleo vegetal, desde o recebimento das sementes

até as fases finais de separação do solvente. Sempre lembrarei da oportunidade que me foi dada para engrandecer esse trabalho e minha experiência como futuro profissional de Engenharia Química.

Por conseguinte, agradeço a todos que esqueci de citar que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui. Muito obrigado.

RESUMO

PACOLA, Eduardo H. B.. **Análise cinética e termodinâmica do processo de extração de óleo de soja com n-hexano**. 2018. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

A soja é um dos alimentos básicos de consumo no Brasil e no mundo. Ela é utilizada na produção de alimentos de base proteica, farinhas e óleos. O óleo constituinte da semente representa aproximadamente 20% de sua massa e é obtido a partir do processo de extração líquido-sólido. Para a extração, é necessário o uso de um solvente com determinadas características que forneça boas taxas de remoção de óleo da semente. Neste trabalho, avaliou-se os parâmetros de cinética e termodinâmica envolvidos na extração do óleo de soja com o uso do n-hexano como solvente. O estudo fornece parâmetros que envolvem a transferência de massa do processo, medindo sua eficiência a diferentes temperaturas (66, 68 e 70 °C). O processo de extração foi realizado em modo batelada com extrator Soxhlet, utilizando um modelo cinético de duas etapas, enxágue e difusão interna, para descrever o fenômeno. Parâmetros como constante de transferência de massa, energia de ativação e variação de entalpia foram avaliados. Com base nos resultados obtidos, verificou-se uma relação entre aumento do rendimento de óleo de soja em função do tempo com a elevação da temperatura. O processo se mostrou espontâneo em todas as temperaturas de operação avaliadas mediante os valores de energia livre Gibbs determinados. Por conseguinte, a difusão interna do solvente foi indicada como etapa limitante do processo de extração sólido-líquido.

Palavras-chave: Extração. Óleo de Soja. N-hexano. Cinética. Termodinâmica.

ABSTRACT

PACOLA, Eduardo H. B.. **Kinetics and thermodynamics analysis of the extraction process of soybean oil with n-hexane**. 2018. 54 p. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

The soybean is one of basic food of consumption in Brazil and the world. It's used in the production of protein base foods, flours and oils. The constituent oil of seeds represents about 20% of the seed's mass and it is obtained from the extraction liquid-solid process. For the extraction, it is necessary the use of a solvent with certain characteristics that give good rates of the oil removal from the seed. In this work, it was done the evaluation of the kinetics and thermodynamics involved on extraction of soybean oil with the use of n-hexane as solvent. The study offers parameters that involves the mass transfer process, measuring its efficiency on different temperatures (66, 68 and 70 °C). The extraction process was lead in batch mode with Soxhlet extractor, using a kinetic model of two steps, washing and intern diffusion, to describe the phenomenon. Parameters like mass transfer constant, activation energy and enthalpy variation were availed. As results, the study provided a relation between the increase of the soybean oil in function of time with the rise of temperature. The process shows spontaneity in every availed temperature of operation through the measured Gibbs free energy values. Therefore, the internal diffusion of solvent has been indicated as the limiting step of the extraction solid-liquid process.

Keywords: Leaching. Soybean oil. N-hexane. Kinetics. Thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados de produção mensal de soja em toneladas no período de 2013 a 2017	18
Figura 2 - Balanço de oferta e demanda da média anual de soja de 2013 a 2017 19	
Figura 3 - Infográfico dos destinos da soja brasileira	19
Figura 4 – Saída de óleo através dos grãos laminados e cozidos	27
Figura 5 - Fluxograma ilustrado do processamento de óleo de soja bruto.....	28
Figura 6 - Ilustração de um extrator rotocell em funcionamento com parte interna visível	31
Figura 7 - Instalação de extrator rotocell	31
Figura 8 - Mecanismo de extração de óleo de soja por solvente	33
Figura 9 - Aparato Soxhlet empregado para a extração do óleo de soja	41
Figura 10 – Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 66 °C	46
Figura 11 - Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 68 °C	46
Figura 12 - Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 70 °C	47
Figura 13 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 66 °C	50
Figura 14 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 68 °C	51
Figura 15 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 70 °C	51
Figura 16 - Distribuição da constante de equilíbrio líquido-sólido em função da temperatura.....	52
Figura 17 - Distribuição de temperatura do processo de extração de óleo de soja com n-Hexano a partir da equação de van't Hoff	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas do n-hexano.....	25
Tabela 2 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 66 °C.....	44
Tabela 3 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 68 °C.....	44
Tabela 4 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 70 °C.....	44
Tabela 5: Constantes cinética de extração considerando as etapas de enxágue e difusão interna.....	48
Tabela 6: Constantes cinética de extração considerando somente a etapa de difusão interna.....	48
Tabela 7 - Distribuição da constante de equilíbrio sólido-líquido da extração de óleo de soja com n-hexano em função da temperatura	53
Tabela 8 - Valores de energia envolvidas no processo de extração sólido-líquido de óleo de soja com n-hexano	54
Tabela 9 - Comparação de valores de Entalpia, Entropia e Energia livre de Gibbs para diferentes processos de extração sólido-líquido	55

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
T	Temperatura absoluta
ΔS	Variação de entropia
M	Massa da solução
t	Tempo
k'	Coeficiente de difusão de transferência de massa
A	Área da interface sólido-líquido
c_s	Concentração saturada da solução em contato com as partículas sólidas
c	Concentração do extrato no seio da fase líquida em no tempo t
b	Espessura do filme líquido em volta da partícula sólida
V	Volume do sólido
k_c	Coeficiente de transferência de massa
a	Área específica da interface sólido-líquido
c_1	Concentração da solução da etapa de enxágue
c_2	Concentração da solução da etapa de difusão interna
c_{s_1}	Concentração saturada da solução da etapa de enxágue
c_{s_2}	Concentração saturada da solução da etapa de difusão interna
f	Constante de fração de óleo extraída por enxágue
L	Volume da fase líquida
S	Massa de sementes

q	Rendimento de óleo de soja no tempo t
q_{∞}	Rendimento do óleo de soja obtido na saturação
k_1	Coefficiente de extração da etapa de enxágue
k_2	Coefficiente de extração da etapa de difusão interna
FO	Função objetivo
$q_{exp,i}$	Rendimento experimental de óleo de soja obtido em um tempo i
$q_{calc,i}$	Rendimento calculado de óleo de soja em um tempo i
$DRMP$	Desvio relativo médio percentual
n	Número de amostras analisadas
$y_{exp,i}$	Variável experimental obtida na análise em um tempo i
$y_{calc,i}$	Variável calculada pelo modelo matemático do processo em um tempo i
R^2	Coefficiente de determinação
y_m	Média das variáveis experimentais coletadas
K	Constante do equilíbrio sólido-líquido
q_R	Rendimento de óleo restante
q_{120}	Rendimento de óleo obtido no tempo de 120 minutos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVOS.....	15
1.1.1. Objetivo Geral.....	15
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2. REVISÃO TEÓRICA	17
2.1. ASPECTOS ECONÔMICOS DA SEMENTE DE SOJA	17
2.2. ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	20
2.2.1. Extração sólido-líquido	20
2.2.2. Mecanismo de extração	20
2.2.3. Teoria da dissolução	21
2.2.4. Parâmetros de influência no processo de extração.....	22
2.2.5. n-Hexano.....	25
2.2.6. Produção do óleo de soja.....	26
2.2.7. Equipamentos utilizados na extração sólido-líquido	28
2.2.8. Transferência de massa do processo de extração do óleo de soja...	32
2.2.9. Propriedades termodinâmicas.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. MATERIAIS.....	40
3.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	40
3.3. AVALIAÇÃO MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA DOS MODELOS	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. CINÉTICA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	44
4.1.1. Rendimento do óleo de soja extraído em função do tempo	44
4.1.2. Modelagem matemática	47
4.2. AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA .	52
4.2.1. Constante de equilíbrio do sistema sólido-líquido	52
4.2.2. Avaliação energética do processo de extração do óleo de soja	53
5. CONCLUSÃO	56
6. REFERÊNCIAS	58
7. ANEXOS	62

7.1. Dados de rendimento para minimização da Função Objetivo do modelo cinético de enxágue e difusão	62
7.2. Dados de rendimento para a minimização da Função Objetivo do modelo cinético considerando somente difusão.....	63

1. INTRODUÇÃO

A soja é uma semente leguminosa natural da China, encontrada pela primeira vez há 5 mil anos. Com lenta disseminação, ela chegou na Europa no século XVI e somente no século XVIII iniciaram-se os primeiros estudos em extração do óleo da semente. No Brasil, data-se seu aparecimento próximo a 1910 e sua expansão nacional começou na década de 70 com desenvolvimento da indústria do óleo e procura do mercado exterior (MÖHLER, 2010).

O grande interesse pelo grão de soja é devido ao alto valor nutricional somado a uma grande concentração de proteínas, sendo utilizada para a nutrição animal e humana (MÖHLER, 2010). Pesquisas apontam que ele auxilia na produção de anticorpos e na contração dos músculos e vasos sanguíneos, que normalizam a pressão sanguínea (TRINDADE, 2013).

Para a indústria, a soja tem dois principais destinos: a produção de farelo e óleo. O farelo da soja é utilizado como ração animal, devido aos altos teores de aminoácidos, vitaminas e minerais. Já o óleo é principalmente utilizado para consumo humano (THOMAS, 2003).

De acordo com Möhler (2010), aproximadamente 20% do grão de soja é composto por óleo. A fim de se obter esse componente, as sementes são tratadas para promover a separação da espécie desejada através da difusão da fase sólida para a fase líquida. Esse tratamento é realizado a partir da extração sólido-líquido (GEANKOPLIS, 2009).

A extração está fortemente presente nas indústrias alimentícias de processamento. Na produção de óleos vegetais, por exemplo, a extração do óleo de soja, girassol e mamona é realizada a partir de solventes orgânicos, como o hexano, acetona e éter. A indústria farmacêutica também utiliza desse método na produção de remédios a partir da extração em folhas, raízes e caules de plantas. Outro caso é a indústria mineradora e siderúrgica, que aplica esse método de separação para obtenção de ouro, cobre, cobalto, níquel, que são extraídos como sais solúveis de misturas de sólidos (GEANKOPLIS, 2009).

Diversos fatores influenciam no processo de produção do óleo de soja por meio do processo de extração líquido-sólido. O solvente utilizado, a temperatura de operação, razão semente/solvente e o extrator em que o processo é conduzido são algumas das variáveis que caracterizam a qualidade e a quantidade de óleo de soja produzida. Assim, a definição adequada de cada uma dessas características é vital para uma condução ótima de operação.

O estudo da cinética e termodinâmica do processo de extração de óleo de soja são de grande importância para obter informações a respeito do processo, possibilitando a melhora do mesmo. Conhecendo os parâmetros da transferência de massa presentes na extração do óleo de soja com certo solvente é possível determinar a velocidade de difusão do óleo do interior da semente para a fase líquida do extrator. Logo, esses mesmos parâmetros determinam a espontaneidade da separação, já que se trata de uma mistura com mais de uma espécie química.

No presente trabalho, estudou-se os parâmetros de transferência de massa e termodinâmicos no processo de extração de óleo de soja. Para isso, realizou-se experimentos em diferentes temperaturas, com o acompanhamento concomitante da cinética de extração. A partir dos dados experimentais obtidos, fez-se sua avaliação por modelo matemático que visa a descrição do processo de extração sólido-líquido do estudo em questão.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo cinético e termodinâmico da extração de óleo de soja com n-hexano, utilizando o extrator sólido-líquido tipo Soxhlet, a partir de coleta de dados a diferentes tempos e temperaturas, respectivamente, empregando modelos matemáticos que descrevam a transferência de massa na operação.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Revisar a literatura para fornecer uma base clara para o entendimento do processo de extração sólido-líquido, estudando o processo industrial e os fenômenos da transferência de massa da operação;
- Realizar a extração do óleo de soja com n-hexano a diferentes tempos e temperaturas de operação;
- Medir o rendimento da amostra a partir da comparação de massa de óleo obtido com a massa de sementes de soja utilizadas nas diferentes condições de extração;
- Aplicar os dados de rendimento de extração nos modelos matemáticos de cinética e termodinâmica para a avaliação de suas respectivas constantes;
- Realizar ajuste de parâmetros para avaliação das constantes cinéticas e termodinâmicas obtidas;
- Consultar a literatura para obtenção de dados de outros processos de extração sólido-líquido para comparação.

2. REVISÃO TEÓRICA

Nesta seção, serão discutidos os aspectos econômicos e as características que envolvem o processo de extração sólido-líquido. Nos aspectos econômicos, são apresentados indicadores de produção da semente, seguido dos destinos para a área de processamento, processamento de óleo vegetal e participação do mercado interno no seu consumo. Já na seção de características da extração, é apresentada a extração sólido-líquido, a teoria da dissolução, parâmetros de influência no processo de extração, uma discussão geral sobre os equipamentos utilizados nas indústrias com seus respectivos funcionamentos e um dos modelos matemáticos empregado para a caracterização do fenômeno de transferência de massa que ocorre na extração.

2.1. ASPECTOS ECONÔMICOS DA SEMENTE DE SOJA

A produção de soja vem apresentando perceptível crescimento nos últimos cinco anos (IBGE, 2017). Com o equivalente a 41% das áreas disponíveis para o plantio agrícola, um dos motivos do crescimento do cultivo da soja deve-se ao crescimento da área total disponível para a agricultura. Em 2013, produziu-se aproximadamente 81,6 milhões de toneladas de soja por mês. O ano seguinte registrou uma média mensal de 87,1 milhões toneladas de semente colhidas, um aumento de 6,7%. Já em 2015, ocorre um crescimento ainda maior, 96,7 milhões de toneladas de soja em média mensalmente produzidas, acréscimo de 10,5%. Em 2016, houve um aumento na média de produção mensal para 97,7 milhões de grãos. Após esse enfraquecimento do crescimento, no ano de 2017 houve um crescimento médio de 15,7% na produção, contabilizando uma média mensal de 113,1 milhões de toneladas de soja colhidas. Na Figura 1, apresentam-se os dados de produção mensal média de soja desse período.

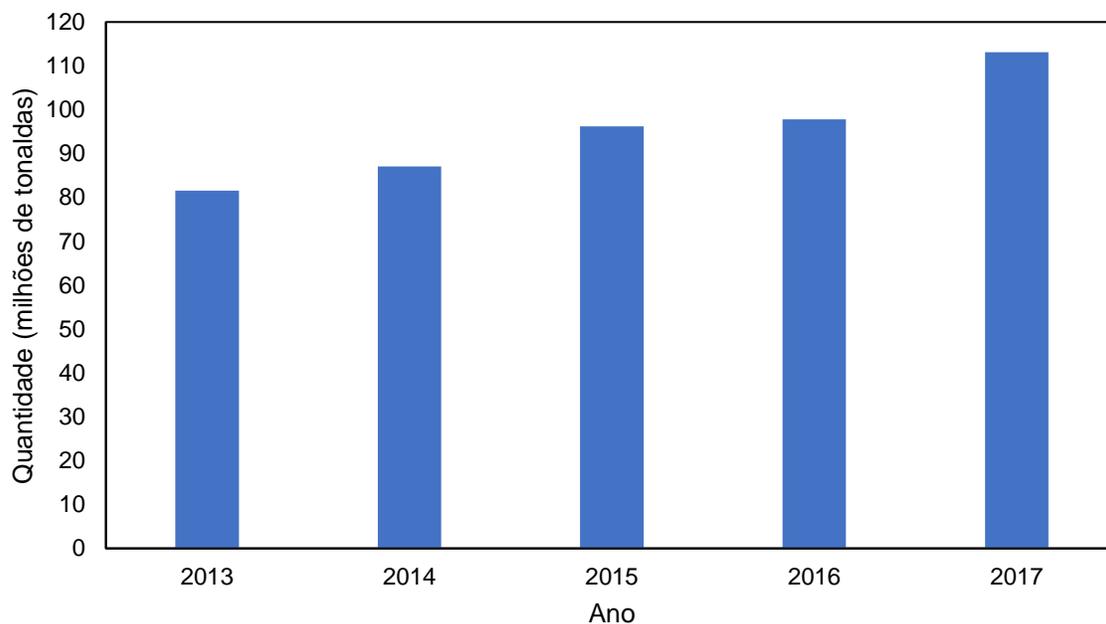


Figura 1 - Dados de produção mensal de soja em toneladas no período de 2013 a 2017
Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2018).

Dos 113,1 milhões de toneladas de soja produzidas em 2017, 41 milhões foram destinadas ao processamento industrial. Esse processamento é caracterizado por dois principais destinos: a produção de farelo, que corresponde a 79%, e a processamento de óleo, 21% (APROSOJA, 2018). A produção de óleo de soja, que representa entre 75% a 79% do setor de óleos vegetais, registrou uma produção de 8,4 milhões de toneladas em 2017, com 84,1% destinados para o consumo nacional (7,1 milhões). Esse parâmetro tem crescido nos últimos cinco anos, com aumento de 5,7 milhões em 2013 para 6,1 milhões em 2014 (6,7%), 6,5 milhões para 2015 (6,7% comparado à 2014), 6,8 milhões em 2016 (0,9% de aumento) e os 7,1 milhões registrados em 2017 (8,8% comparados com o ano anterior). Para 2018, a indústria mantém perspectiva positiva com os resultados obtidos nos anos anteriores, esperando um crescimento de 11,3% (ABIOVE, 2017).

Na Figura 2, apresentam-se os dados de produção da semente, processamento, produção de óleo e consumo do óleo de soja desse período. Na Figura 3, apresenta-se um infográfico dos destinos percentuais da semente de soja.

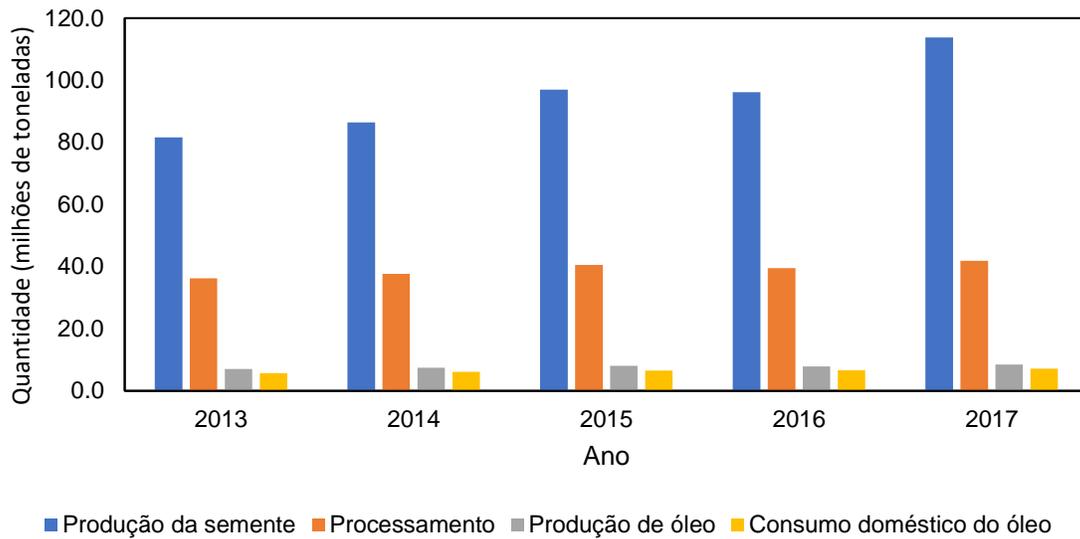


Figura 2 - Balanço de oferta e demanda da média anual de soja de 2013 a 2017
 Fonte: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (2018).

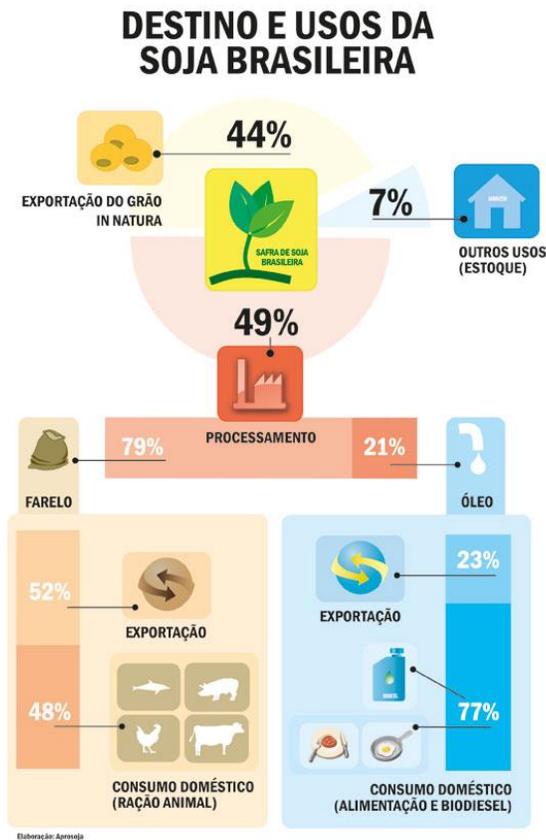


Figura 3 - Infográfico dos destinos da soja brasileira
 Fonte: APROSOJA BRASIL (2018).

2.2. ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

2.2.1. Extração sólido-líquido

Como reportado por Wakeman (2002), a extração líquido-sólido é uma operação unitária com usos conhecido desde a Roma Antiga e que é aplicada em indústria de larga escala. Era conhecido inicialmente como lixiviação, que descrevia a extração de sais alcalinos de árvores e outras plantas. Em seguida, ela foi definida como processo de percolação de um líquido (penetração nos poros ou através da superfície) em um material sólido. Assim, o material solúvel, uma substância desejada ou um soluto indesejado, então é removido do sólido nesse processo. Na extração sólido-líquido, quando um componente indesejado é removido com água do material sólido, o processo é chamado de enxágue (GEANKOPLIS, 2009).

Muitos produtos da indústria de processamento biológico e alimentício são obtidos a partir da extração sólido-líquido. Um exemplo simples é o café instantâneo, que é obtido através do enxágue de água quente em sementes de café moídas. Alguns medicamentos são obtidos da extração em raízes de plantas, folhas e caules. No caso de óleos, estes são separados de sementes de soja, girassol, amendoim e algodão com solventes como hexano, acetona e éter (WAKEMAN, 2002).

2.2.2. Mecanismo de extração

Segundo Coulson e Richardson (2002), a fração de material solúvel presente no sólido determina o método a ser utilizado para a extração. Se o soluto está uniformemente disperso no sólido, o material próximo da superfície será dissolvido primeiro, deixando resíduo sólido. Dessa forma, o solvente deve penetrar inicialmente a camada externa e então percolar o soluto, dificultando o processo e diminuindo as taxas de extração. Um pequeno depósito de resíduo insolúvel é

obtido se o soluto representar grande proporção do sólido, representado pela estrutura porosa interna do sólido que é quebrada com a passagem do solvente.

Coulson e Richardson (2002) definem o processo de extração sólido-líquido em três etapas:

- I. Dissolução da espécie solúvel;
- II. Separação do resíduo sólido insolúvel da solução recém-formada;
- III. Enxágue do sólido para obter o máximo de soluto possível como produto.

Uma dessas etapas pode limitar a velocidade de extração. Para materiais que possuem parede celular, haverá uma resistência adicional que diminuirá a taxa de extração, como no caso do açúcar extraído da beterraba. No caso de óleos vegetais, o soluto presente nas sementes é líquido.

2.2.3. Teoria da dissolução

Uma mistura molecular é formada por duas substâncias diferentes, o soluto e o solvente. Uma mudança negativa na energia de Gibbs (ΔG), que mede a espontaneidade de uma reação, sempre acompanha uma dissolução. Essa energia é mensurada a partir da variação de entalpia (ΔH), temperatura absoluta (T) e variação da entropia (ΔS), conforme descrito na Equação (1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

De acordo com Johnson e Lusas (1983), dois processos endotérmicos e um processo exotérmico estão presentes na dissolução. O primeiro processo endotérmico consiste na energia requerida para as moléculas de soluto serem separadas. O segundo processo está associado com a energia requerida para as moléculas de soluto separadas sejam acomodadas no solvente. O processo exotérmico é caracterizado pelas interações do soluto com o solvente.

Dessa forma, a espontaneidade está diretamente ligada com a polaridade do soluto e do solvente. Forças intermoleculares mais fracas requerem menos energia

para serem rompidas. Logo, a ordem de força para que a extração ocorra é dada por: soluto e solventes apolares < ou soluto ou solvente polar < soluto e solvente polares < ligação de hidrogênio (ATKINS; PAULA, 2014).

Logo, a variação total de entalpia será negativa e caracterizará um processo exotérmico se o ganho energético nas interações soluto-solvente for menor que as perdas de energia das interações soluto-soluto e solvente-solvente. A solubilidade de moléculas fortemente interligadas, tanto para solutos quanto solventes, somente ocorre quando as interações soluto-solvente também são fortes (JOHNSON; LUSAS, 1983).

2.2.4. Parâmetros de influência no processo de extração

A necessidade de tempo suficiente de contato entre o soluto e o solvente na extração faz-se necessário para uma boa eficiência do processo. Mediante essa necessidade para que ocorram as etapas de transferência de massa, a manutenção de temperatura, pressão, vazão de líquido são fatores importantes para que a operação ocorra de maneira correta. Além dessas variáveis de processo, há outros elementos que condicionam o processo, conforme apresentado a seguir (WAKEMAN, 2000).

2.2.4.1. Tamanho da partícula

De acordo com Coulson e Richardson (2002), o tamanho da partícula afeta a taxa de extração de diversas maneiras. O tamanho da partícula é inversamente proporcional a área interfacial entre o soluto e o solvente. Dessa forma, quanto menor partícula, maior a área interfacial, menor será a distância de difusão do soluto no sólido de extração e maior será a taxa de transferência de massa envolvida na extração. Entretanto, segundo Wakeman (2000), quanto menores forem as partículas de sólido, há uma tendência de ocorrer baixas taxas de drenagem do

resíduo sólido, que podem criar problemas na circulação dos sólidos em equipamentos de extração de funcionamento contracorrente.

Dessa forma, é necessário a seleção de um tamanho de partícula que seja pequeno, forneça boa velocidade de extração e não atrapalhe o fluxo de solvente e sólidos nas operações em contracorrente.

2.2.4.2. Solvente

Apesar de não haver um solvente ideal, é possível encontrar um solvente que forneça melhores condições para a extração sólido-líquido específica. A sua escolha depende dos objetivos a serem alcançados com o processo. Se há risco explosões na planta de extração, indica-se o uso um solvente que não seja inflamável. Caso haja um controle ambiental mais rígido na área em que a planta industrial esteja instalada, um solvente adequado será aquele propicie menos poluição. Entretanto, nem sempre é possível a utilização do solvente desejado devido à custos operacionais inerentes do processo (JOHNSON; LUSAS, 1983).

As principais características que envolvem a escolha de um bom solvente são a polaridade e a viscosidade. De acordo com a teoria da dissolução, semelhante dissolve semelhante. Logo, é necessário conhecer a estrutura química do solvente e do soluto para uma seleção adequada. Em geral, no início do processo é utilizado solvente puro e no decorrer do processo, a concentração do soluto tende a aumentar e a taxa de extração tende a diminuir. Isso ocorre devido a uma redução no gradiente de concentração e a solução tornar-se mais viscosa (COULSON; RICHARDSON, 2002). A viscosidade do solvente é fator importante devido a necessidade de agitação necessária para que se tenha fluxo suficiente para bom enxágue e difusão interna no soluto.

De acordo com Wakeman (2002), a seletividade é outro critério que deve ser considerado para uma escolha mais eficaz. Esta propriedade está ligada com a pureza do extrato recuperado, de forma que operações de separação e purificação, que possuem custo elevado, são facilitadas com o aumento da pureza do solvente.

Um controle mais rígido da seletividade é conduzido com uso de solventes orgânicos. Outro fator é a estabilidade térmica, de modo a evitar perdas na transferência de calor, na transferência de massa do processo de extração e na recuperação de solvente.

Além dessas características, Johnson e Lusas (1983) comentam outros fatores para a seleção do solvente. Dessa forma, é necessário considerar a toxicidade que o solvente possui, pois ele pode ser letal, mutagênico, carcinogênico e narcótico para os operadores do processo e para os animais e humanos que se alimentam do produto. Outro fator importante é a fácil recuperação, que pode ser estimada a partir de propriedades físicas, como calor específico, calor latente de vaporização, solubilidade do óleo e ponto de ebulição. A baixa ou não inflamabilidade é sempre desejável para evitar os perigos de explosões. Ele também não deve reagir com o sólido, soluto extraído e o equipamento, a fim de evitar corrosões e solubilização de metais das paredes dos tanques. Por conseguinte, o solvente deve ser obtido em quantidades adequadas a preços baixos, de forma que ele precisa ser repostado devido à perdas e resíduos no sólido e no soluto extraído.

2.2.4.3. Temperatura

Segundo Richardson e Coulson (2002), o aumento da temperatura geralmente garante uma maior solubilidade do material extraído. Assim, espera-se uma maior taxa de extração, com um consequente aumento do coeficiente de difusão. Em alguns casos, o limite máximo de temperatura de um processo é determinado por fatores secundários, como faixa ótima de operação de enzimas. Entretanto, é sempre necessário conhecer a faixa de ebulição do solvente para evitar acidentes na operação.

2.2.4.4. Agitação

A agitação do solvente aumenta a turbulência local e a taxa de transferência do soluto da superfície das partículas para o seio da fase líquida, além de possibilitar um uso mais efetivo da área superficial do sólido (COULSON; RICHARDSON, 2002).

2.2.5. n-Hexano

O n-hexano é uma mistura de hidrocarbonetos produzido a partir da destilação da nafta. Sua faixa de destilação compreende temperaturas entre 62 a 74 °C e é altamente inflamável (PORTANTIOLO, 2011). É caracterizado por um líquido incolor e de odor desagradável, com fácil evaporação (ATSDR, 1999). Na Tabela 1 é apresentado os dados físico-químicos do hexano (MERCK MILIPORE, 2018; PUBCHEM, 2018).

Tabela 1 - Características físico-químicas do n-hexano

Fórmula química	C ₆ H ₁₂
Fórmula molecular	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
Imagem da fórmula estrutural	
Massa molar	86,18 g/mol
Ponto de ebulição (1 atm)	69 °C
Densidade (20 °C)	0,66 g/cm ³
Limite de explosão	1.0 – 8.1%
Ponto de fulgor	- 22 °C
Temperatura de ignição	240 °C
Ponto de fusão	- 94,3 °C
Pressão de vapor (20 °C)	160 hPa
Viscosidade cinemática (20 °C)	0,50 mm ² /s
Solubilidade	0,0095 g/L
Temperatura de armazenagem	5 – 30 °C

O n-hexano possui ampla utilização. Nas tintas, o hexano é utilizado para a dissolução de resinas, evitando o escorrimento do filme líquido. Na agroindústria, ele está presente no segmento da extração de óleos vegetais, possuindo alta capacidade de dissolução, e na desidratação de álcoois, garantindo estabilidade ao processo devido sua pequena faixa de destilação (BRASKEM, 2015). Outro uso do n-hexano é a utilização em separações cromatográficas (NETO; GAMA; BIZZO, 2014).

2.2.6. Produção do óleo de soja

De acordo com Mandarino e Roessing (2001), o processo industrial de obtenção do óleo de soja bruto é realizado em três etapas:

- 1º. Armazenamento dos grãos;
- 2º. Preparação dos grãos;
- 3º. Extração do óleo bruto.

No armazenamento, é importante que as condições adequadas de temperatura e umidade sejam controladas. Problemas como aquecimento da semente (que pode levar à carbonização), aumento da acidez e escurecimento do óleo podem ocorrer caso as exigências para a estocagem correta das sementes não sejam atendidas. Outro fato importante a ser levado em conta na conservação da soja é que a sua colheita é realizada sazonalmente, com época determinada pelo clima da região de plantio. Assim, é necessária uma estratégia eficaz para a destinação do grão em curto período de tempo para o armazenamento de maneira adequada (DORSA, 2000).

A etapa de preparação consiste em um conjunto de subetapas que antecedem a propriamente dita extração. Inicialmente, o grão de soja passa por um processo de secagem, a fim de evitar a deterioração. A secagem é normalmente realizada em secadores verticais tipo cascata, com utilização de gás quente de combustão, a fim de manter o grão com umidade de 9,5% a 10,5%. Em seguida, é

feita uma pré-limpeza por peneiração para a retirada das sujeiras mais grossa, que podem danificar e contaminar os equipamentos posteriores. Assim, os grãos limpos passam por um dessecamento, que visa quebrar o grão em oito partes e separar as cascas da polpa, sendo as cascas destinadas a alimentação animal. Os grãos são quebrados em equipamentos constituídos de dois pares de cilindros ranhurados que giram em sentidos opostos e em diferentes rotações para facilitar a quebra do grão. Pelo atrito, as cascas são separadas e então retiradas do processo em um ciclone. Dessa forma, os cotilédones (polpas) separados recebem um aquecimento entre 55 e 60 °C, que então são triturados e laminados, com o objetivo de diminuir a distância do centro e superfície do grão, que favorece a saída do óleo. Por último, a polpa recebe vapor para o rompimento das paredes celulares para facilitar mais uma vez a saída de óleo. Além disso, é promovido sua expansão e conseqüentemente aumento da área superficial interna para maximizar o posterior contato com o solvente. Essa última etapa é chamada de extrusão. Nesse processo, a temperatura e a umidade dos flocos são elevadas a 150 °C e 20%, respectivamente. A massa é a seguir seca e resfriada por exaustão até a temperatura de 50 °C (MANDARINO; ROESSING, 2001; DORSA, 2000). Na Figura 4 apresenta-se a difusão do óleo através dos grãos laminados.

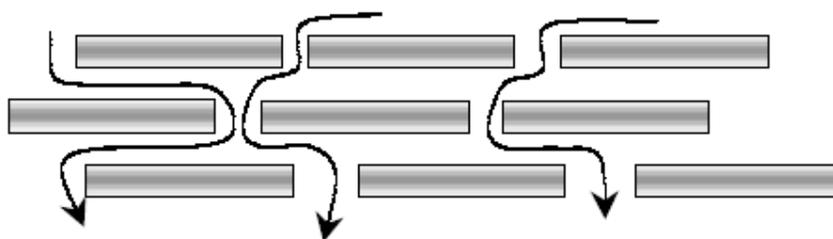


Figura 4 – Saída de óleo através dos grãos laminados e cozidos
Fonte: Thomas (2003)

Pronto para a etapa de extração, a polpa da soja entra no extrator. Em indústrias mais antigas, o óleo é obtido a partir do esmagamento da polpa cozida em prensas mecânicas e enxágue de solvente orgânico. As indústrias mais

modernas possuem extratores com alimentação direta dos flocos de soja e extração direta do solvente. Com o óleo solubilizado no solvente, o produto é destilado em um equipamento chamado dessolventizador tostador e condensado, a fim de recuperá-lo e realimentá-lo no extrator. Por fim, o óleo bruto obtido passa por um processo de degomagem, com o objetivo de remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais (MANDARINO; ROESSING, 2001). Na Figura 5, ilustra-se todo esse processo de extração do óleo de soja.

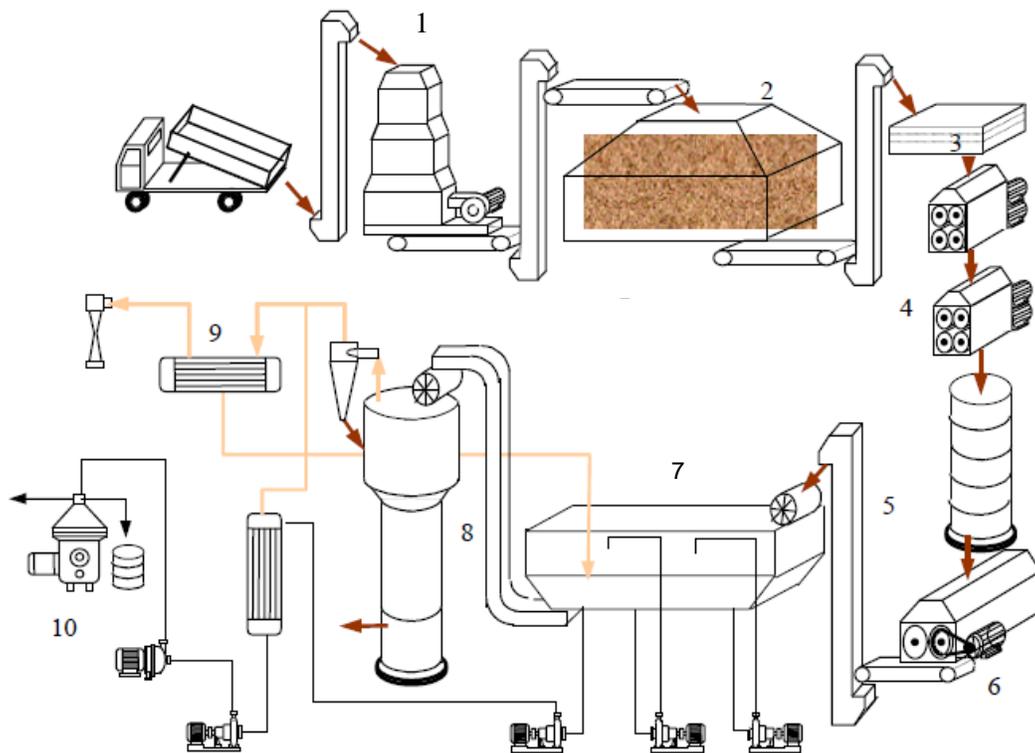


Figura 5 - Fluxograma ilustrado do processamento de óleo de soja bruto.
Legenda: 1 - Secagem; 2 - Armazenagem; 3 - Pré-limpeza; 4 - Dessecamento; 5 -
Condicionamento térmico; 6 - Laminador e extrusor; 7 - Extrator; 8 - Dessolventizador
tostador; 9 - Condensação; 10 - Degomagem.
Fonte: Dorsa (2000).

2.2.7. Equipamentos utilizados na extração sólido-líquido

Os equipamentos para o processo de extração sólido-líquido baseiam-se em vários filtros dispostos em seções de enxágue. Durante a separação, as

propriedades dos grãos alimentados podem mudar consideravelmente e se transformar em polpa ou pasta com a remoção do produto de interesse do sólido (MCCABE et al., 2005).

Para a execução do processo, é necessário determinar com que tipo de sólidos serão trabalhados. Se eles forem do tipo aberto, em que o solvente percorre através de poros dos sólidos da operação, ele pode ser aplicado em um extrator de leito fixo. Caso sejam impermeáveis ou se desintegram durante a extração, os sólidos são dispersos no solvente e só depois são separados. Ambos os métodos podem ocorrer em batelada ou continuamente (MCCABE et al., 2005).

De acordo com Perry e Green (2007), a escolha do equipamento de extração é definida através da seleção de quatro categorias:

- Ciclo de operação: batelada, contínuo ou multibatelada intermitente;
- Direção das correntes: concorrente, contracorrente ou fluxo híbrido;
- Método de contato: percolação pulverizada, percolação imersa ou dispersão de sólidos;
- Número de estágios: único passe, multipasse ou passe diferencial.

A velocidade de operação também é dependente da característica do sólido. Um aumento no fator de razão de área superficial por unidade de área de contato e um decréscimo na distância de percolação do solvente extrator favorecem o processo. Entretanto, sólidos finos são de difícil separação, causando uma baixa velocidade de extração (PERRY; GREEN, 2007).

2.2.7.1. Extração por difusão interna por leitos sólidos fixos

De acordo com McCabe et al. (2005), esse tipo de extrator possui um fundo falso em que carrega os sólidos e permite a passagem do solvente. No processo, os sólidos são armazenados no tanque, o solvente é circulado por bombas ou

pulverizado até que uma mínima quantidade de soluto seja obtida e então é feita a separação do mosto do líquido.

A instalação pode ser em sistema de extração semi batelada, que consiste em vários vasos interligados contendo sólido, que opera em base cíclica. O solvente fresco é alimentado no primeiro e no segundo tanque, algumas vezes aquecido antes de ser alimentado. O produto líquido de um vaso é alimentado no tanque seguinte, de forma que o produto do último vaso é caracterizado como uma solução rica no soluto extraído (WAKEMAN, 2002). A série de tanques operando em direção contracorrente é chamada de bateria de difusão (PERRY; GREEN, 2007).

2.2.7.2. Extração em leitos sólidos contínuos

Os equipamentos que operam de forma contínua são apresentados de diversas formas, em que a escolha do equipamento é determinada pelo sólido a ser transportado (WAKEMAN, 2002). Eles caracterizam os principais métodos de extração aplicados na indústria, com destaque para extração contínua contracorrente em estágios. Nesse sistema, os sólidos mantêm-se dentro de um estágio (célula) do extrator e o solvente é bombeado sucessivamente de um estágio para outro, de modo que ocorre a diminuição da sua concentração em cada estágio (MCCABE et al., 2005).

2.2.7.3. Extrator Rotocell

O extrator Rotocell é caracterizado por uma carcaça com um conjunto de compartimentos com fundo falso, separados por paredes. O solvente é bombeado em contracorrente com sólidos, que são alimentados nesses compartimentos, rotacionando no sentido contrário. Sua base é cônica, a fim de facilitar a drenagem. Esse extrator possui tempo de operação entre 35 – 75 minutos por giro, dependendo a velocidade desejada. Após o giro completo, o fundo falso é aberto

para permitir a descarga da solução óleo-solvente (miscela) e do farelo de soja restante. Com o esvaziamento, os fundos falsos são fechados novamente para o reenchimento da polpa de soja cozida (THOMAS, 2003; DORSA 2000). A miscela é então levada ao dessolventizador tostador e o farelo é conduzido para outros processos. Na Figura 6, apresenta-se o funcionamento interno de um extrator rotocell e a Figura 7 ilustra um extrator rotocell industrial.

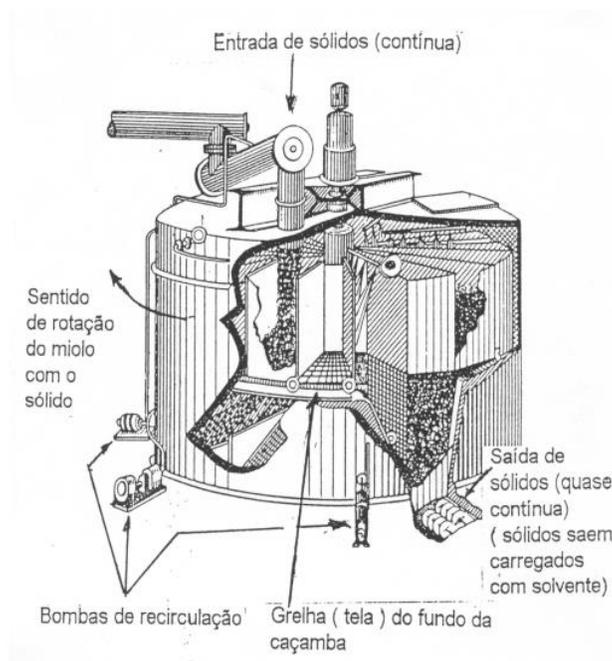


Figura 6 - Ilustração de um extrator rotocell em funcionamento com parte interna visível

Fonte: Thomas (2003).



Figura 7 - Instalação de extrator rotocell

Fonte: Huatai (2018).

A empresa Desmet Ballestra (2018), fabricante de equipamentos de extração do tipo Rotocell, disponibiliza um manual de operação para a extração de óleo de soja com seu equipamento. Entre as variáveis de projeto, o farelo da soja entra no equipamento a uma temperatura de 55 °C, com uma faixa típica de operação de 55-60 °C, e a alimentação do n-hexano é realizada a uma temperatura de 58 °C, com faixa típica de alimentação de 55-62 °C. Essa é considerada a temperatura ótima do solvente, pois está aquecida o suficiente para permitir um maior processamento de óleo bruto e resfriada o suficiente para permanecer em fase líquida e não vaporizar, uma vez que o Rotocell não possui sistema de condensamento do vapor de n-hexano produzido. Além disso, n-hexano é inflamável e tóxico, caracterizando um grande risco para os operadores trabalharem com o solvente em estado vapor.

2.2.8. Transferência de massa do processo de extração do óleo de soja

O modelo matemático, proposto por KOSTIĆ et al. (2014), que descreve a extração de óleo de soja considera as seguintes hipóteses simplificadoras:

- I. Processo de extração realizada em reator batelada, de forma que o pó de soja, o óleo e o solvente são alimentados e retirados somente no fim da operação;
- II. O pó e o óleo de soja são considerados como pseudo componentes;
- III. Os coeficientes volumétricos de transferência de massa do óleo na fase líquida são constantes;
- IV. Sem restrições para a transferência de massa;
- V. A extração do óleo ocorre em dois mecanismos simultâneos (SO; MACDONALD, 1986): dissolução do óleo próximo à superfície das sementes, chamado de enxágue (1), e difusão do óleo através dos poros para o seio da fase líquida (2).

em que k' é o coeficiente de difusão de transferência de massa, ODS é a abreviação de óleo de soja e os subscritos S e L denotam as fases sólida e

líquida, respectivamente. Cada processo tem sua taxa de transferência de massa, em que a difusão é a etapa limitante do processo de extração, sendo mais lenta que o processo de enxágue.

- VI. O enxágue e a difusão são tratados separadamente, de forma que a concentração total de óleo de soja extraída resulta da soma dos dois processos.

Na Figura 8 ilustra-se o processo de extração do óleo de soja com solvente, indicando as etapas envolvidas no mecanismo de extração.

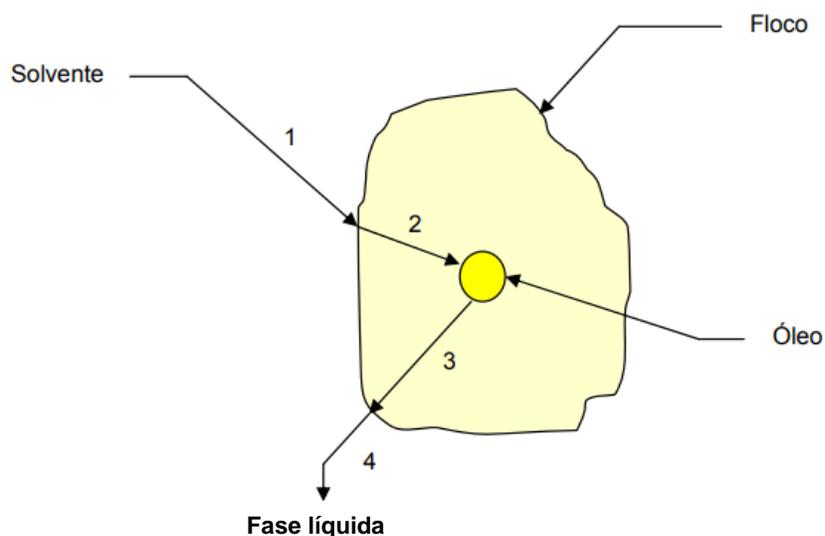


Figura 8 - Mecanismo de extração de óleo de soja por solvente
Legenda: 1 – Etapa de contato do solvente com a superfície do pó de soja; 2 – Difusão interna do solvente; 3 – Difusão interna da mistura óleo+solvente para saída do sólido; 4 – Separação da mistura óleo+solvente do sólido para o seio da fase líquida.
Fonte: Adaptado de Custódio (2003, p. 27)

De acordo com Coulson e Richardson (2002), a taxa de transferência de óleo do interior da partícula sólida para o seio da fase líquida (solvente) é aproximada, pois é impossível definir a forma e tamanho dos poros em que o processo ocorre. Definindo que um filme fino fornece resistência à transferência de massa, a equação para o processo de extração pode ser escrita conforme a Equação (2):

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k'.A(c_s - c)}{b} \quad (2)$$

em que:

- A é a área da interface sólido-líquido em que ocorre a transferência de massa (cm^2);
- b é a espessura do filme líquido em volta da partícula sólida (cm);
- c é a concentração do extrato no seio da fase líquida da solução em um tempo t (g/mL);
- c_s é a concentração da solução em contato com as partículas sólidas;
- M é a massa de soluto (óleo de soja) transferida do interior do sólido para o seio da fase líquida em um tempo t (g);
- k' é o coeficiente de difusão de transferência de massa (cm^2/min).

Para um processo em batelada, o volume V ocupado pelos grãos é assumido constante. Dessa forma, tem-se a Equação (3).

$$dM = d(c.V) \quad (3)$$

$$dM = V.dc \quad (4)$$

Substituindo a Equação (4) na Equação (2), tem-se então a Equação (5).

$$\frac{V.dc}{dt} = \frac{k'.A(c_s - c)}{b} \quad (5)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k'(c_s - c)}{V.b} \quad (6)$$

Aplicando as seguintes simplificações na Equação (6):

$$k_c = \frac{k'}{b} \quad (7)$$

$$a = \frac{A}{V} \quad (8)$$

tem-se:

$$\frac{dc}{dt} = k_c \cdot a \cdot (c_s - c) \quad (9)$$

em que:

- k_c é o coeficiente de transferência de massa (cm/min);
- a é a área específica da interface líquido sólido (cm²/cm³).

A integração considera que a concentração cresce de um valor c_0 encontrado no início do processo até a concentração c de um tempo t . Considerando que k_c e a são constantes, tem-se a Equação (10), que integrada resulta na Equação (11).

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c_s - c} = \int_0^t k_c \cdot a \cdot dt \quad (10)$$

$$\ln \left(\frac{c_s - c_0}{c_s - c} \right) = k_c \cdot a \cdot t \quad (11)$$

Como é usado solvente puro em $t = 0$, então $c_0 = 0$. Rearranjando, obtemos a Equação (12):

$$1 - \frac{c}{c_s} = e^{-k_c \cdot a \cdot t} \quad (12)$$

Logo:

$$c = c_s \left(1 - e^{-k_c \cdot a \cdot t} \right) \quad (13)$$

Coulson e Richardson (2002) ainda comentam que durante a processo, a partícula sólida pode sofrer desintegração completa quando o material solúvel corresponde à alta proporção do material sólido. Dessa forma, a área interfacial de contato entre o sólido e o solvente A tende a reduzir, assim como a área específica a , e conseqüentemente a taxa de extração tende a diminuir, devido o fluxo livre do solvente ser dificultado, e o valor efetivo da espessura do filme líquido b aumentar.

Segundo So e Macdonald (1986), o processo de extração do óleo é dividido em duas etapas que ocorrem simultaneamente: enxágue do solvente na semente de soja e difusão do solvente nos poros da semente. Cada um possui um coeficiente de difusão/transferência de massa.

- i. Enxágue: aproximadamente 85% do óleo é removido nesse processo. Corresponde a maior taxa transferência de óleo da superfície sólida até o solvente durante o período inicial do processo de extração.
- ii. Difusão: os 15% restantes do óleo têm uma baixa taxa de transferência vindo do interior da semente.

Dessa forma, a equação (13) pode ser escrita como:

$$c = c_1 + c_2 \quad (14)$$

em que os subscritos 1 e 2 representam, respectivamente, o enxágue e a difusão. Dessa forma, cada etapa do processo de ser representada pela Equação (15).

$$c_1 = c_{s_1} \left(1 - e^{-k_{c_1} \cdot a \cdot t}\right) \quad (15)$$

$$c_2 = c_{s_2} \left(1 - e^{-k_{c_2} \cdot a \cdot t}\right) \quad (16)$$

Aplicando as equações (14) e (15) na equação (16), tem-se:

$$c = c_{s_1} \left(1 - e^{-k_{c_1} \cdot a \cdot t}\right) + c_{s_2} \left(1 - e^{-k_{c_2} \cdot a \cdot t}\right) \quad (17)$$

Como a saturação é resultado do enxágue e da difusão, então:

$$c_s = c_{s_1} + c_{s_2} \quad (18)$$

Logo, a concentração de óleo de soja pode ser escrita como:

$$c = c_s - c_{s_1} e^{-k_{c_1} \cdot a \cdot t} - c_{s_2} e^{-k_{c_2} \cdot a \cdot t} \quad (19)$$

Dividindo a equação (19) por c_s , tem-se:

$$\frac{c}{c_s} = 1 - \frac{c_{s1}}{c_s} e^{-k_{c1}.a.t} - \frac{c_{s2}}{c_s} e^{-k_{c2}.a.t} \quad (20)$$

$$\frac{c}{c_s} = 1 - f.e^{-k_{c1}.a.t} - (1-f)e^{-k_{c2}.a.t} \quad (21)$$

em que $f = \frac{c_{s1}}{c_s}$ é a constante de fração de óleo de soja extraída das sementes de soja em solução por enxágue e $(1 - f) = \frac{c_{s2}}{c_s}$ representa a constante de fração de óleo de soja extraída por difusão.

O balanço de massa para o óleo de soja em qualquer tempo é dado pela Equação (22):

$$L.c = S.q \quad (22)$$

em que:

- L é o volume da fase líquida (mL);
- S é a massa das sementes (g);
- q é o rendimento de óleo (massa de óleo/massa de semente) de soja no tempo t ;

Na saturação, o balanço de massa do óleo de soja é definido pela Equação (23):

$$L.c_s = S.q_\infty \quad (23)$$

em que q_∞ é o rendimento de óleo de soja na saturação. Dividindo as equações (22) e (23), tem-se:

$$\frac{c}{c_s} = \frac{q}{q_\infty} \quad (24)$$

Aplicando a equação (24) do balanço de massa na equação (21) da velocidade de reação, tem-se que:

$$q = q_\infty \left[1 - f.e^{-k_{c1}.a.t} - (1-f)e^{-k_{c2}.a.t} \right] \quad (25)$$

Definindo $k_{c_1}a = k_1$ e $k_{c_2}a = k_2$, a equação (25) pode ser representada como:

$$q = q_{\infty} \left[1 - f \cdot e^{-k_1 t} - (1 - f) e^{-k_2 t} \right] \quad (26)$$

Como o enxágue ocorre muito mais rápido que a difusão, a etapa limitante do processo é a difusão e, conseqüentemente, $k_1 \gg k_2$. Dessa forma, a equação (26) torna-se:

$$q = q_{\infty} \left[1 - (1 - f) e^{-k_2 t} \right] \quad (27)$$

Observando a equação (27), em $t = 0$, $\frac{q}{q_{\infty}} = f$. Ou seja, o modelo não descreverá a variação de rendimento de óleo de soja na etapa de enxágue que ocorre no início do processo.

O modelo cinético da Equação (27) foi desenvolvido para estudo da extração de substâncias de erva-de-são-joão com a consideração de enxágue instantâneo (MILENOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2002). Foi verificado na extração assistida por ultrassom de substâncias de sálvia (VELIČKOVIĆ et al., 2007) e na extração sólido-líquido de óleo de sementes de tabaco (STANISAVLJEVIĆ et al., 2007). Ele se ajustou muito bem aos dados experimentais para a segunda parte da extração, para valores de R^2 superiores à 0,998 para a extração de óleo de cânhamo (KOSTIĆ et al., 2014) e de produtos da sálvia (VELIČKOVIĆ et al., 2006). Apresentou também um desvio médio relativo inferior à $\pm 2,1\%$ para a extração de óleo de cânhamo e $\pm 3,8\%$ para a extração do óleo de tabaco.

2.2.9. Propriedades termodinâmicas

2.2.9.1. Coeficiente de distribuição

Para o equilíbrio sólido-líquido da solução, utilizou-se a Equação (28) (MEZIANE; KADI, 2008):

$$K = \frac{q_{120}}{q_r} \quad (28)$$

em que K é a constante de equilíbrio da mistura sólido-líquido, q_{120} é o rendimento de óleo de soja obtido no tempo de 120 minutos e q_r é o rendimento de óleo de soja restante disponível para extração, que é calculado a partir da Equação (29):

$$q_r = q_\infty - q_{120} \quad (29)$$

2.2.9.2. Avaliação energética do processo de extração

Para o cálculo das energias envolvidas na extração sólido-líquido, utilizou-se a equação de van't Hoff do equilíbrio termodinâmico (30) (RODRIGUES et. al., 2010).

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (30)$$

em que ΔH é a variação de entalpia ocorrida no processo de extração ΔS é a variação de entropia ocorrida no na extração de óleo de soja. Para a medição da espontaneidade da operação, utilizou-se a Equação (1) para o cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG) (RODRIGUES et al., 2010).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para o processo de extração de óleo de soja, as sementes de soja foram compradas no comércio local. Assim, elas foram trituradas em um moedor de facas por aproximadamente 1 min e peneiradas com peneira de cozinha para homogeneização do tamanho de partícula da soja que será submetida a extração. Como solvente de extração, foi utilizado de n-hexano P.A., de acordo com as marcas disponíveis no laboratório da UTFPR – Campus Francisco Beltrão (Cinética e Hexis Científica).

3.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O processo de extração de óleo de soja com n-hexano foi realizado em um sistema Soxhlet. Este método foi escolhido devido a praticidade e viabilidade de realizar as coletas em escala laboratorial. Inicialmente, 5 g de soja moída foram acondicionadas em papel filtro e colocadas dentro do extrator Soxhlet, que tem sua parte superior conectada a um condensador do tipo bolas. A parte inferior é conectada à um balão de fundo chato, que recebe o n-hexano. O balão de fundo chato, após ser limpo, seco em estufa a 100 °C por uma hora e resfriado em dessecador, teve sua massa aferida para posterior comparação. Assim, o balão é colocado em banho termostático sem agitação a temperatura pré-determinada (66, 68 e 70 °C). A Figura 9 mostra o aparato do sistema soxhlet empregado.



Figura 9 - Aparato Soxhlet empregado para a extração do óleo de soja
Fonte: autor.

No fim de cada tempo pré-determinado de extração (30, 60, 90 e 120 minutos), a mistura de óleo de soja e n-hexano dentro do balão de fundo chato foi levada a um rotaevaporador. Nesse equipamento, o balão de fundo chato contendo a mistura n-hexano – óleo de soja rotaciona em um banho termostático. A partir da diferença de ponto de ebulição, o n-hexano é vaporizado, condensado e recuperado para um balão esférico de vidro. Assim, o óleo de soja é mantido dentro do balão de fundo chato.

A fim de eliminar os resquícios de n-hexano no óleo de soja, o balão de fundo chato é levado a uma estufa à temperatura de 100 °C durante 30 minutos. Após esse período, o balão descansa em um dessecador por 30 minutos.

Por conseguinte, afere-se a massa do balão de fundo chato com a amostra em uma balança analítica e compara-se com sua respectiva massa enquanto vazio. O valor obtido é a massa de óleo de soja obtida no processo de extração. Para medir o rendimento da operação, divide-se esse valor obtido pelas 5 g de semente de soja moídas empregadas na extração.

Dessa forma, o rendimento obtido em cada amostra para temperaturas e tempos pré-determinados foi analisado nos dois modelos cinéticos utilizados: o primeiro, considerando as etapas de enxágue e difusão interna, dado pela Equação (26) e o segundo, que somente considera a etapa de difusão interna, dado pela Equação (27).

3.3. AVALIAÇÃO MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA DOS MODELOS

Para verificar os valores das constantes dos modelos matemáticos que descrevem a cinética e a termodinâmica da extração de óleo de soja com n-hexano, foi utilizado o método da regressão não-linear para as equações (26) e (27). Para a equação (30), utilizou-se o método da regressão linear. Para o cálculo das duas regressões, utilizou-se o método dos mínimos quadrados para os dados de rendimento experimental e calculado e aplicou-se o complemento *Solver* no software Microsoft Office Excel™, executando o método de otimização GRG Não Linear. A Equação (33) descreve o método dos mínimos quadrados para o rendimento de óleo de soja obtido.

$$FO = \sum_{i=1}^n \left(q_{\text{exp},i} - q_{\text{calc},i} \right)^2 \quad (33)$$

em que $q_{\text{exp},i}$ é o rendimento experimental obtida em um tempo i e $q_{\text{calc},i}$ é o rendimento calculado no tempo i a partir das equações (26) e (27).

A avaliação estatística desses modelos foi realizada pela análise do desvio relativo médio percentual (DRMP) e o coeficiente de determinação (R^2), que são dados pelas seguintes equações:

$$DRMP = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{\text{exp},i} - y_{\text{calc},i}}{y_{\text{exp},i}} \right| \quad (34)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp},i} - y_{\text{calc},i})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{calc},i} - y_m)^2} \quad (35)$$

em que n é o número de amostras analisadas, $y_{exp,i}$ é a variável experimental obtida pela análise, $y_{calc,i}$ é a variável predita pelo modelo matemático e y_m é a média das n variáveis obtidas experimentalmente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CINÉTICA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

4.1.1. Rendimento do óleo de soja extraído em função do tempo

Nas tabelas 2, 3 e 4 são apresentados os valores de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo para diferentes temperaturas (66, 68 e 70 °C, respectivamente). Os dados foram coletados nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos.

Tabela 2 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 66 °C

Tempo (min)	Rendimento (%)
30	13,356
60	18,024
90	20,248
120	22,004

Fonte: autor.

Tabela 3 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 68 °C

Tempo (min)	Rendimento
30	10,47
60	14,498
90	15,886
120	16,402

Fonte: autor.

Tabela 4 - Dados de rendimento de óleo de soja obtidos na extração a 70 °C

Tempo (min)	Rendimento (%)
30	13,19
60	18,1
90	18,33
120	19,32

Fonte: autor.

Nas Figuras 10, 11 e 12 apresenta-se a distribuição de rendimento em função do tempo para a extração do óleo de soja com n-hexano em diferentes temperaturas (66, 68 e 70 °C, respectivamente) para o modelo cinético que considera somente a difusão interna, a Equação (27). De acordo com Kostić (2014), as curvas apresentadas mostram comportamento esperado para extração realizada em batelada. É possível observar uma alta taxa de óleo extraído no início do processo e uma diminuição nessa velocidade de extração após um longo período de tempo, até chegar próximo da saturação. Isso ocorre devido a saturação corresponder ao estado em que o solvente não conseguirá dissolver o óleo presente no interior da polpa de soja. Assim, o sistema estará em equilíbrio e não haverá transferência de massa do sólido para o solvente.

Um fato importante a ser descrito é a condição do condensado de n-hexano durante as extrações. Os banhos térmicos foram eficientes em manter as temperaturas desejadas para o aquecimento constante do solvente, com leve variação conforme mostrado no controlador do equipamento. Entretanto, as vizinhanças do sistema Soxhlet e a água de resfriamento do condensador apresentavam uma temperatura muito inferior ao vapor de n-hexano contido dentro do balão sob aquecimento. Dessa forma, devido a impossibilidade de manutenção de uma condição térmica favorável à realização dos experimentos, houve perdas de calor para o ambiente externo e a maior parte do n-hexano que realizou a extração foi o volume de solvente que se manteve dentro do extrator soxhlet, mantendo constante enxágue. Nesse sentido, somente uma fração do condensado realizou a extração no farelo presente no papel filtro a temperatura desejada.

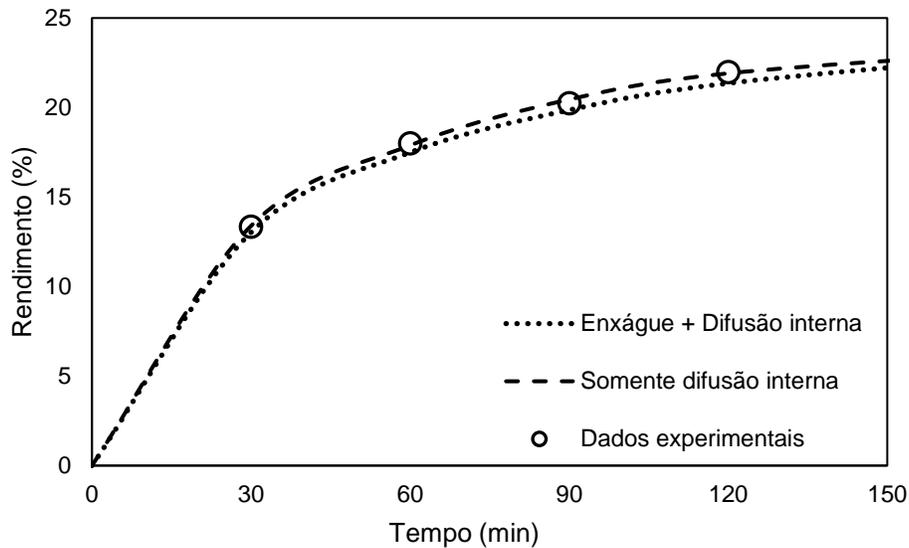


Figura 10 – Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 66 °C
Legenda: Enxágue + Difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (26); Somente difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (27).
Fonte: autor.

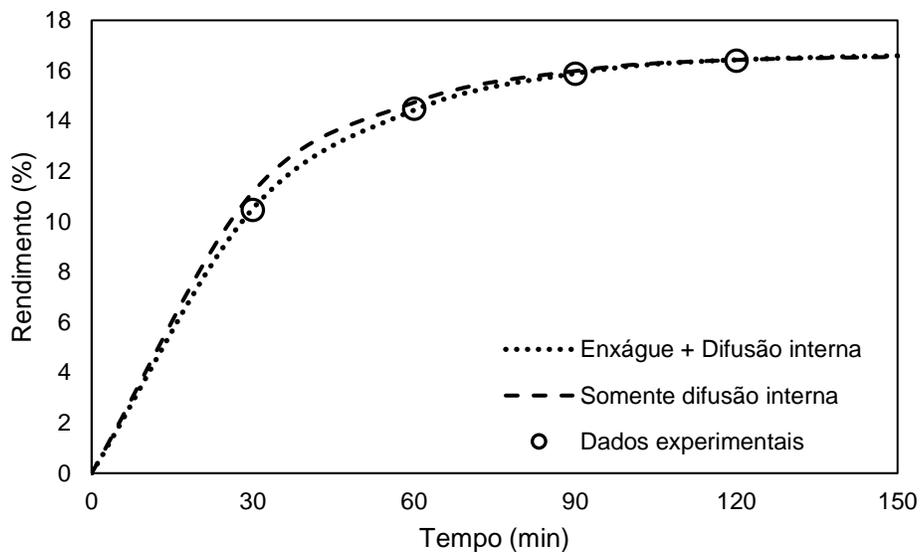


Figura 11 - Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 68 °C
Legenda: Enxágue + Difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (26); Somente difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (27).
Fonte: autor.

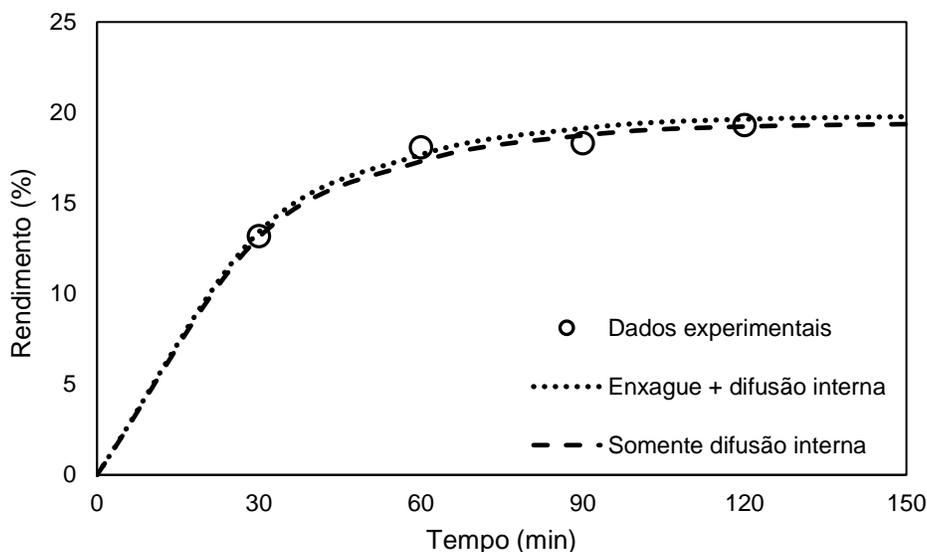


Figura 12 - Distribuição de rendimento de óleo de soja extraído em função do tempo a temperatura de 70 °C

Legenda: Enxágue + Difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (26); Somente difusão interna – Curva de rendimento calculado para o modelo cinético da equação (27).

Fonte: autor.

De acordo com Dorsa (2000), a quantidade de óleo presente nas sementes de soja é de aproximadamente 20%. Entretanto, nos experimentos realizados para a coleta de dados, foram obtidos valores minimamente superiores a 20% de rendimento para a temperatura de 66 °C, possivelmente devido as características da matéria-prima inicial (soja) que pode apresentar variabilidade. Todavia, Uhm e Yoon (2011), obtiveram rendimento superior a 20%, realizando extração do óleo de soja com n-hexano à altas pressões (450 MPa). Em outro trabalho, Nieh e Snyder (1991) também alcançaram rendimentos superiores a 20%, realizando extração com n-hexano a 70 °C. Dessa forma, é possível sugerir que sobre condições elevadas de temperatura e pressão, o n-hexano consiga obter maior rendimento na extração do óleo, já que a faixa de evaporação desse solvente é 62-74 °C.

4.1.2. Modelagem matemática

Nas tabelas (5) e (6) apresentam-se os valores das constantes para os modelos matemáticos descritos pelas equações (26) e (27), respectivamente. No

primeiro modelo avaliado, em que se leva em conta ambas as etapas de enxágue e difusão interna, foram determinadas as constantes k_1 e k_2 (Tabela (5)). Porém, para o segundo modelo, em que se faz a consideração somente da presença da etapa de difusão interna, determinou-se apenas a constante k_2 (Tabela (6)). Os parâmetros foram calculados a partir do método de regressão não-linear utilizando o complemento de minimização *Solver* do Microsoft Office™. A medição do desempenho do modelo foi realizada a partir do desvio relativo médio percentual (DRMP) e pelo coeficiente de determinação (R^2). Os dados de rendimento utilizados na minimização da função objetivo pelo método dos mínimos quadrados das equações (26) e (27) estão dispostos nos anexos (1) e (2), respectivamente.

Tabela 5: Constantes cinética de extração considerando as etapas de enxágue e difusão interna

Temperatura (°C)	q_∞ (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	DRMP (%)	R^2
66	24,356	0,392	$6,394 \cdot 10^{-2}$	$1,331 \cdot 10^{-2}$	2,576	0,976
68	16,754	0,064	$3,289 \cdot 10^{-2}$	$3,292 \cdot 10^{-2}$	0,271	0,999
70	19,904	0,086	$8,282 \cdot 10^{-2}$	$3,508 \cdot 10^{-2}$	2,502	0,960

Tabela 6: Constantes cinética de extração considerando somente a etapa de difusão interna

Temperatura (°C)	q_∞ (%)	f	k_2 (min ⁻¹)	DRMP (%)	R^2
66	23,843	0,230	$1,876 \cdot 10^{-2}$	0,604	0,998
68	16,660	0,060	$3,495 \cdot 10^{-2}$	2,282	0,968
70	19,484	0,046	$3,572 \cdot 10^{-2}$	1,915	0,965

Os dois modelos matemáticos se adequam bem aos dados experimentais apresentados, de forma que os valores experimentais e calculados para o rendimento apresentam concordância, conforme apresentado pelos baixos valores de DRMP (Entre $\pm 0,27$ e $\pm 2,57$).

A partir dos dados observados, nas tabelas 5 e 6, o rendimento na saturação (q_{∞}) possui um pequeno desvio de tendência. De acordo com Kostić (2014), esse parâmetro deveria aumentar conforme o ganho de temperatura. Entretanto, devido às falhas inerentes da condução do processo de extração, os valores de rendimento para a temperatura de 66 °C representam um ganho para uma temperatura superior, visto que não foi possível controlar as perdas de calor do sistema Soxhlet para o ambiente durante a realização dos experimentos. Dessa forma, sugere-se que o aumento do rendimento na saturação é explicado pelo aumento da solubilidade do óleo com o crescimento da temperatura do solvente. Além disso, ocorre o aumento da capacidade de dissolução do solvente, permitindo o aumento das moléculas de soluto (óleo) presentes no produto líquido.

Apesar dos poucos dados experimentais coletados, sugere-se que há uma tendência a redução da constante da fração de óleo de soja enxaguado, representado pela constante f , em função do aumento da temperatura de extração. Para o modelo cinético que considera o enxágue e a difusão interna, ocorre um pequeno desvio de tendência para a temperatura de 70 °C. De acordo com Kostić (2014), esse parâmetro dos modelos matemáticos pode ter influência com o grau de esmagamento que a semente recebe para ser transformada em farelo.

O valor das constantes k_1 e k_2 aumenta conforme o aumento da temperatura, devido a diminuição da viscosidade que ocorre. Dessa forma, o solvente possui menos resistências para a realização da difusão interna e aumenta-se a taxa de transferência de massa. Consequentemente, esse parâmetro ganha um aumento de valor e reflete nos valores de rendimento obtidos.

Outra observação a ser feita são os valores obtidos da constante k_2 para o modelo cinético que considera as etapas de enxágue e difusão interna e para o modelo cinético que considera somente a etapa de difusão interna. Comparando os valores obtidos, a diferença dos valores do coeficiente de extração da etapa de difusão interna para os dois modelos é muito pequena. Dessa forma, sugere-se que a etapa limitante do processo de extração sólido-líquido é a etapa de difusão interna e é possível utilizar a simplificação da Equação (26), a Equação (27), para a

modelagem do processo de extração de sólido-líquido. A verificação da influência individual dos parâmetros k_1 e k_2 do modelo cinético de etapas de enxágue e difusão interna, a Equação (26), é mostrada nas figuras 13, 14 e 15 para as temperaturas de 66, 68 e 70 °C, respectivamente.

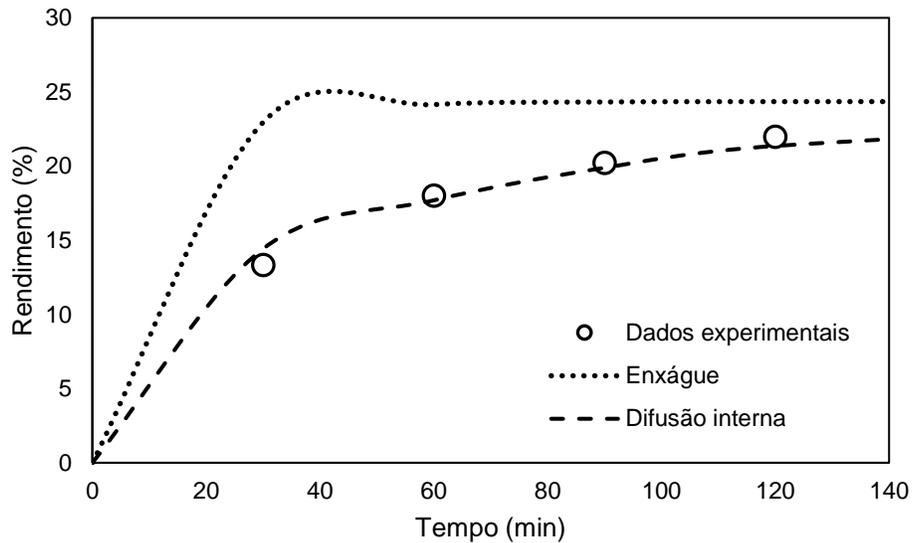


Figura 13 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 66 °C

Legenda: Enxágue – Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_1 da Equação (26); Difusão interna - Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_2 da Equação (26).

Fonte: autor.

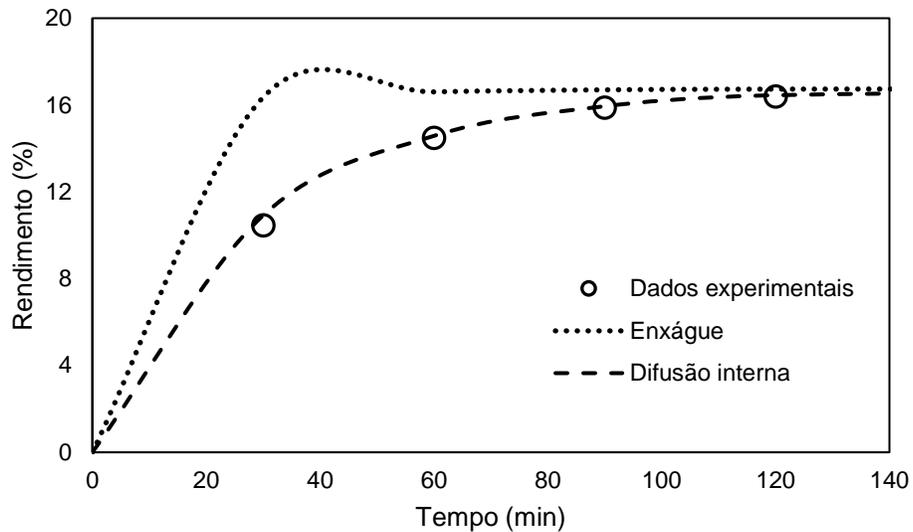


Figura 14 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 68 °C

Legenda: Enxágue – Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_1 da Equação (26); Difusão interna - Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_2 da Equação (26).

Fonte: autor.

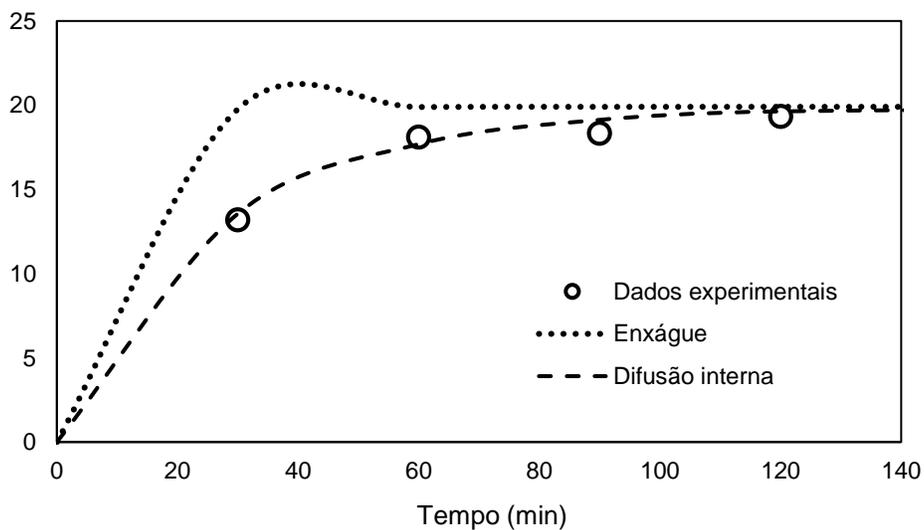


Figura 15 - Avaliação individual dos coeficientes de extração da Equação (26) para a temperatura de 70 °C

Legenda: Enxágue – Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_1 da Equação (26); Difusão interna - Curva de rendimento calculado considerando apenas a constante k_2 da Equação (26).

Fonte: autor.

4.2. AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

4.2.1. Constante de equilíbrio do sistema sólido-líquido

Na Figura 16 apresenta-se a distribuição da constante K do equilíbrio sólido-líquido em função das temperaturas para a extração de óleo de soja com n-hexano, calculada a partir das equações (28) e (29).

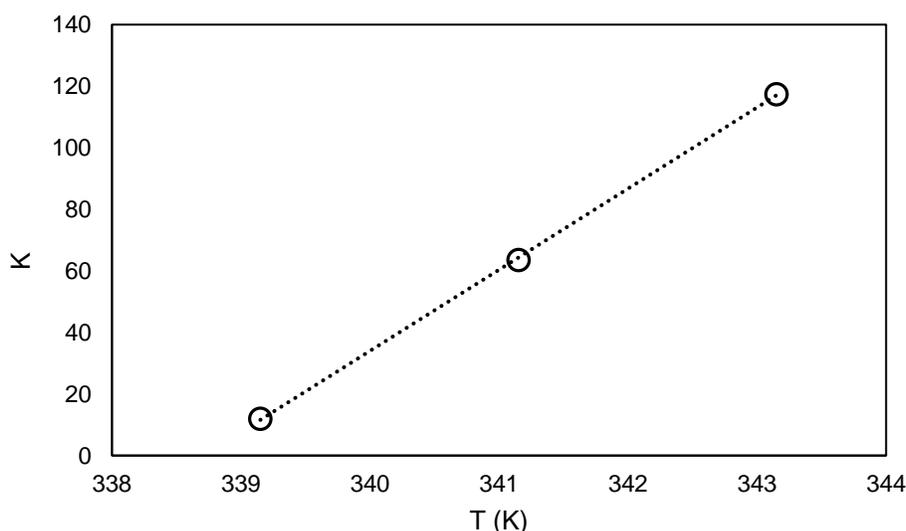


Figura 16 - Distribuição da constante de equilíbrio líquido-sólido em função da temperatura
Fonte: autor.

A partir dos valores obtidos, a eficiência do processo na extração de óleo de soja aumenta com a temperatura do solvente. Isso é explicado pela diminuição das resistências que o solvente possui para realizar a difusão interna na polpa da semente de soja. Dessa forma, mais óleo é extraído em um certo período de tempo com a elevação da temperatura. Na Tabela (7), apresenta-se esses valores obtidos. Para o cálculo da constante K para cada temperatura, utilizou-se os dados de rendimento na saturação para o modelo cinético que considera apenas a etapa de difusão interna, a Equação (27).

Tabela 7 - Distribuição da constante de equilíbrio sólido-líquido da extração de óleo de soja com n-hexano em função da temperatura

Temperatura (°C)	q_{120}	q_{∞}	K
66	22,004	23,8427	11,967
68	16,402	16,66	63,567
70	19,32	19,484	117,430

Os dados apresentam o comportamento linear, similar ao obtido por Kostić (2014), Rodrigues et. al. (2010) e Meziane e Kadi (2008). Conforme o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição da viscosidade do solvente, como já descrito anteriormente. Logo, é esperado a obtenção de maiores rendimentos a diminuição das resistências ao transporte de massa.

4.2.2. Avaliação energética do processo de extração do óleo de soja

Na Figura 17 apresentam-se os dados obtidos pela Equação (30) para determinar a variação de entalpia e entropia do sistema na extração de óleo de soja com n-hexano.

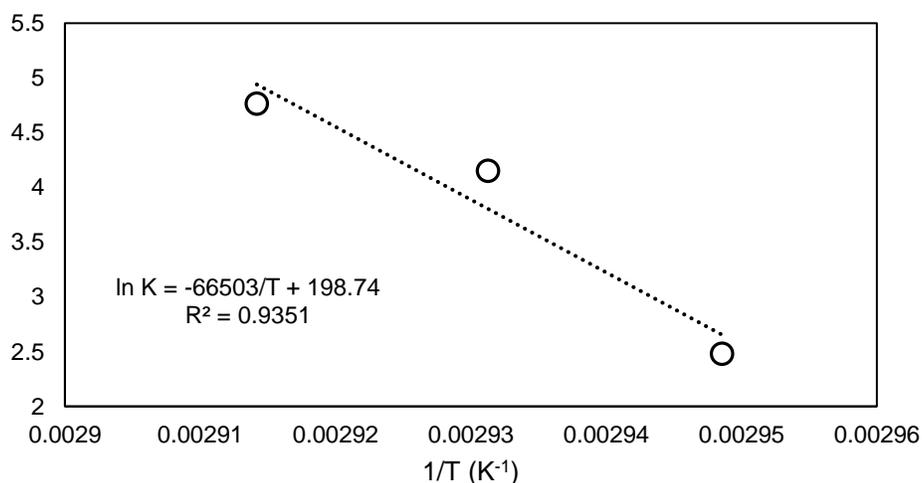


Figura 17 - Distribuição de temperatura do processo de extração de óleo de soja com n-Hexano a partir da equação de van't Hoff

Fonte: autor.

A partir dos valores obtidos do ajuste linear da Figura 14, é possível obter os valores da variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS). A energia de Gibbs (ΔG), que mede a espontaneidade do processo, foi calculada a partir da Equação (1). Na Tabela (8), apresentam-se os valores de energia da extração do óleo de soja em função da temperatura.

Tabela 8 - Valores de energia envolvidas no processo de extração sólido-líquido de óleo de soja com n-hexano

T (°C)	R (J/(mol.K))	ΔH (J/mol)	ΔS (J/(mol.K))	ΔG (J/mol)
66				-108,212
68	8,314	7998,917	23,904	-156,020
70				-203,829

Os valores de entalpia e entropia encontrados foram positivos, caracterizando um processo endotérmico e irreversível. Resultados similares foram apresentados na extração sólido-líquido de óleo de semente de algodão com etanol e n-hexano (SAXENA et al., 2011), óleo de semente de girassol com solução de hexano ácido (TOPPALLAR; CECGEL, 2000), óleo da pasta de azeitona com etanol (MEZIANE; KADI, 2008), óleo de semente de cânhamo com n-hexano (KOSTIĆ et al., 2014) e óleo de soja com etanol (RODRIGUES et al., 2010). Johnson e Lusas (1983) afirmam que o alto valor da variação de entalpia no processo de extração de óleo de soja com n-hexano é justificado pela interação soluto-solvente ser mais forte que os gastos de energia do sistema para realizar de separação do óleo da polpa de soja e para acomodar as moléculas de óleo no solvente.

Como a variação da energia de Gibbs foi negativa para todas as temperaturas, a extração é considerada espontânea. Essa espontaneidade é maior conforme o aumento da temperatura, devido a diminuição da viscosidade do solvente, facilitando a difusão do óleo para o n-hexano. Na Tabela (9), apresenta-se a comparação de várias extrações sólido-líquido a partir de diferentes materiais.

Tabela 9 - Comparação de valores de Entalpia, Entropia e Energia livre de Gibbs para diferentes processos de extração sólido-líquido

Material	Solvente	T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol.K))	ΔG (kJ/mol)	Referência
Semente de girassol	Solução de hexano ácido	30-60	11,2	36,75-39,60	-1,1 a -0,8	Topallar e Çecgel (2000)
Pasta de azeitona	Etanol	20-50	12,9	59,3	-6,3 a -4,5	Meziane e Kadi (2008)
Flocos de soja	Etanol	50-100	48,2-95,4	137-296	-10 a -4	Rodrigues et al. (2010)
Semente de algodão	Etanol e n-hexano	15-45	43,2-85,8	190,9	-21 a -10,4	Saxena et al. (2011)
Semente de cânhamo	n-hexano	20-70	6,17-10,54	33,09-44,19	-5,2 a -2,4	Kostić et al. (2014)
Soja	n-hexano	66-70	8,00	23,90	-0,108 a -0,204	Presente trabalho

Os valores da variação de entalpia da extração do óleo de soja com n-hexano ficaram próximos aos obtidos na extração de óleo de cânhamo, na extração de óleo girassol e na extração de óleo de oliva. Os valores de entropia obtidos têm similaridade com os dados reportados na extração de semente de girassol, semente de cânhamo e pasta de azeitona.

5. CONCLUSÃO

A partir do estudo das etapas de produção e dos fenômenos físicos e químicos envolvidos na extração, o trabalho descreve as características a serem consideradas para conduzir de forma eficiente o processo. Experimentos em laboratório promoveu uma grande experiência para esse estudo, visto que todo processo de larga industrial tem início em pesquisa em bancada.

O óleo de soja, produto muito comum dos lares brasileiros, passa por complexas operações até estar disponível nas prateleiras dos mercados. O pré-tratamento da semente, o cozimento da polpa anterior ao processo de extração e a recuperação do solvente são algumas dessas etapas. Dessa forma, algo que pode ser considerado como um bem de simples obtenção a preço e quantidades desejáveis pelo consumidor pode requerer diversos conhecimentos para que se torne acessível.

As condições do grão de soja e do solvente são fatores indispensáveis para o projeto de um extrator. O tipo de equipamento a ser utilizado, a temperatura de operação, os riscos que o solvente oferece para os operadores e meio-ambiente foram algumas das variáveis de processo revisadas.

Os ensaios em laboratório e o uso dos modelos de cinética e a termodinâmica da extração sólido-líquido de óleo de soja com n-hexano se mostraram adequados para a caracterização física e química do processo. A espontaneidade do processo com o uso de n-hexano foi comprovada a partir dos dados de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs (ΔH , ΔS , ΔG). Por conseguinte, a partir da comparação das constantes de extração do modelo cinético, foi determinado que a etapa limitante do processo de extração é a etapa de difusão interna do solvente.

No futuro, como sugestão para continuidade do trabalho, sugere-se:

- Avaliação das perdas de calor envolvidas no processo em planta industrial;

- Avaliação cinética e termodinâmica de solventes renováveis e menos perigosos, visto que o uso de n-hexano oferece diversos riscos durante a extração sólido-líquido;
- Estudo termodinâmico aprofundado no equilíbrio de fases entre o óleo de soja e o n-hexano;
- Otimização da operação de extratores com respeito ao rendimento e/ou tempo de extração.

6. REFERÊNCIAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística Mensal do Complexo Soja**. Disponível em < <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>. Acesso em: 02 maio 2018.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for n-HEXANE**. U.S. Department of Health and Human Services, Jul. 1999. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp113.pdf> >. Acesso em: 03 jun. 2018.

APROSOJA BRASIL. 2018. **Uso da soja**. Disponível em: <<http://aprosojabrasil.com.br/2014/sobre-a-soja/uso-da-soja/>>. Acesso em: 03 jun. 2018.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. **Physical Chemistry – Thermodynamics, Structure, and Change**. 10th ed. New York: Oxford University Press, 2014. 1008 p.

BRASKEM. **Solventes**. Disponível em: <<http://www.braskem.com/catalogos2015/unib-solventes-port-2015.pdf>>. Acesso em: 03 maio 2018.

CUSTÓDIO, Aline Ferrão. **Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação**. 2003. 247 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.. **Chemical engineering**. 5th ed. Oxford: Butterwoth-Heinemann, 2002. 1229 p.

DESMET DO BRASIL COMÉRCIO E INDÚSTRIA LTDA.. **Extrator por solvente 3000 TPD Soja: Manual de Operação Projeto: Coca C7**. Disponível em: <<https://vdocuments.site/manual-de-operacao-extrator-por-solvente-3000-tpd-soja.html>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

DORSA, Renato. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. 3.ed. Piracicaba, SP: Ideal, 2000. 284 p.

GEANKOPLIS, Christie John. **Transport processes and separation process principles: includes unit operations**. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall PTR, 2009. Pearson Education, 1026 p.

HUATAI OIL PLANT. **Rotocel Extractor For Solvent Extraction Oil Plant**. Disponível em: <<http://www.huataioilplant.com/products/Oil-Extraction-System-Equipment/Rotocel-Extractor.html>>. Acesso em 12 maio 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Industrial Mensal – Produção física. Tabela 3650 – Produção Física Industrial, por grupos e classes industriais selecionados**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/3650>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W.. Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 60, n. 2, p. 229-241, fev. 1983.

KOSTIĆ, Milan D., et al. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by n-hexane. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 679-686, jan. 2014.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; ROESSING, Antônio Carlos. **Tecnologia para produção de óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001. 40p.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 7th ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2005. xxv, 1140 p.

MERCK MILLIPORE. **n-Hexano para análise EMSURE® ACS, Reag. Ph Eur**. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/n-Hexane,MDA_CHEM-104374>. Acesso em 03 jun. 2018.

MEZIANE, Smail; KADI, Hocine. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 85, n. 4, p. 391-396, abr. 2008.

MILENOVIĆ, Dragan; VELJKOVIĆ, Vlada B.. Extraction of resinoids from St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.). II: Modeling of extraction kinetics. **Hemijaska Industrija**, v. 56, p. 60-67, 2002.

MÖHLER, Bruno Cardozo. **Avaliação das Características de Secagem dos Grãos de Soja**. 2010. 43 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NETO, João Oiano; GAMA, Paola; BIZZO, Humberto Ribeiro. Purificação do n-hexano para aplicação em investigações fitoquímicas. **Comunicado Técnico**, n. 104, set. 2014.

NIEH, C. D.; SNYDER, H. E.. Solvent Extraction of Oil From Soybean Flour I – Extraction Rate, a Countercurrent Extraction System, and Oil Quality. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 68, n. 4, p. 246-249, jul. 1990.

PERRY, R. H; GREEN, D. W.. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th ed. New York, NY: McGraw-Hill Companies, 2007. p. irreg.

PORTANTIOLO, Claudia S.. **Ficha de informações do produto: hexano**. Quimidrol, 11 f., 2011. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Hexano.pdf>>. Acesso em: 04 jun. 2018.

PUBCHEM. **n-Hexane**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/hexane>>. Acesso em: 03 jun. 2018.

RODRIGUES, Christianne, et. al. Thermodynamical and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 2407-2414, nov. 2010.
SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S.. Kinetics and thermodynamics of cottonseed oil extraction. **International Journal of Fats and Oils**, v. 62, n. 2, p. 198-205, jun. 2011.

SO, George C.; MACDONALD, Douglas G.. Kinetics of Oil Extraction from Canola (Rapeseed). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 1, p. 80-86, fev. 1986.

THOMAS, Gilberto Carlos. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo rotocell**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

TOPALLAR, Hüseyin; GEÇGEL, Ümit. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Sunflower Seeds in the Presence of Aqueous Acidic Hexane Solutions. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 247-253, abr. 2000.

TRINDADE, Marcelo da. **Secagem da soja em camada espessa: modelagem matemática e simulação numérica**. 2013. 110f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) – Departamento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, 2013.

UHM, Joo Tae; YOON, Won Byong. Effects of High Pressure Process on Kinetics of Leaching Oil from Soybean Powder Using Hexane in Batch System. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 6, p. 444-449, jul. 2011.

VELIČKOVIĆ, Dragan T., et al. Extraction of flavonoids from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage by ultrasonic and classical maceration. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n.1, p. 73-80, 2007.

WAKEMAN, Richard J.. Extraction, Liquid-Solid. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 1-14, dez. 2002. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/0471238961.1209172123011105.a01>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

7. ANEXOS

7.1. Dados de rendimento para minimização da Função Objetivo do modelo cinético de enxágue e difusão

Temperatura: 66 °C								
Temp	q exp	q calc	Delta_exp	Delta_exp ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs	
30	0.13356	0.127815969	0.005744	3.299E-05	-0.05626403	0.003166	0.043007121	
60	0.18024	0.173893179	0.006347	4.028E-05	-0.01018682	0.000104	0.035213167	
90	0.20248	0.196527901	0.005952	3.543E-05	0.012447901	0.000155	0.029395985	
120	0.22004	0.210260855	0.009779	9.563E-05	0.026180855	0.000685	0.044442576	
			Soma	0.000204335			Soma	0.152058849

Temperatura: 68 °C								
Temp	q exp	q calc	Delta	Delta ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs	
30	0.1047	0.105138017	-0.00044	1.919E-07	-0.03800198	0.001444	0.002244111	
60	0.14498	0.144297877	0.000682	4.653E-07	0.001157877	1.34E-06	0.103715656	
90	0.15886	0.158883417	-2.3E-05	5.484E-10	0.015743417	0.000248	0.009087322	
120	0.16402	0.164315969	-0.0003	8.76E-08	0.021175969	0.000448	0.003793319	
			Soma	7.45296E-07			Soma	0.118840408

Temperatura: 70 °C								
Temp	q exp	q calc	Delta_exp	Delta_exp ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs	
30	0.1319	0.131604002	0.000296	8.761E-08	-0.040746	0.00166	0.030844855	
60	0.181	0.162227466	0.018773	0.0003524	-0.01012253	0.000102	0.036181134	
90	0.1833	0.181634294	0.001666	2.775E-06	0.009284294	8.62E-05	0.037568787	
120	0.1932	0.193932869	-0.00073	5.371E-07	0.021582869	0.000466	0.039909005	
			Soma	0.000355807			Soma	0.14450378

Temp	66	68	70
qinf	0.243564790	0.16754034	0.1990422
f	0.392235323	0.063887126	0.08594562
k1	0.063944176	0.032895002	0.08282452
k2	0.013312619	0.032922478	0.03508456
Média	0.18408	0.14314	0.17235
R ²	0.976236596	0.999652018	0.95998474
MRPD	2.576149489	0.271009046	2.50207326

7.2. Dados de rendimento para a minimização da Função Objetivo do modelo cinético considerando somente difusão

Temperatura: 66 °C							
Tempo	q exp	q calc	Delta	Delta ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs
30	0.13356	0.133865549	- 0.0003055	9.33602E-08	-0.05021445	0.002521491	0.002287728
60	0.18024	0.178862121	0.0013779	1.89855E-06	-0.00521788	2.72263E-05	0.00764469
90	0.20248	0.204495083	- 0.0020151	4.06056E-06	0.020415083	0.000416776	0.00995201
120	0.22004	0.219097278	0.0009427	8.88724E-07	0.035017278	0.00122621	0.004284319
Soma				6.94119E-06	Soma		0.024168748

Temperatura: 68 °C							
Tempo	q exp	q calc	Delta	Delta ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs
30	0.1047	0.111727966	-0.007028	4.93923E-05	-0.03141203	0.000986716	0.06712479
60	0.14498	0.147371496	- 0.0023915	5.71925E-06	0.004231496	1.79056E-05	0.01649535
90	0.15886	0.159861974	-0.001002	1.00395E-06	0.016721974	0.000279624	0.006307279
120	0.16402	0.164238983	-0.000219	4.79537E-08	0.021098983	0.000445167	0.001335102
Soma				5.61635E-05	Soma		0.091262522

Temperatura: 70 °C							
Tempo	q exp	q calc	Delta	Delta ²	Delta_qm	Delta_qm ²	Desvio abs
30	0.1319	0.131156612	-0.007028	4.93923E-05	-0.03141203	0.000986716	0.06712479
60	0.181	0.173032305	- 0.0023915	5.71925E-06	0.004231496	1.79056E-05	0.01649535
90	0.1833	0.187374453	-0.001002	1.00395E-06	0.016721974	0.000279624	0.006307279
120	0.1932	0.192286544	-0.000219	4.79537E-08	0.021098983	0.000445167	0.001335102
Soma				8.14724E-05	Soma		0.091262522

Temp	66	68	70
qinf	0.238427	0.1666	0.194845239
f	0.230166	0.060105	0.045623155
k2	0.018757	0.034953	0.035716764
Média	0.18408	0.14314	0.17235
R ²	0.998344	0.967525	0.964891089
MRDP	0.604219	2.281563	1.915319436