



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS

FERNANDA ELIS DOS SANTOS

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO COMO
SOLVENTE: EQUILÍBRIO DO SISTEMA E CINÉTICA DO PROCESSO EM
COLUNA

CERRO LARGO

2018

FERNANDA ELIS DOS SANTOS

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO COMO
SOLVENTE: EQUILÍBRIO DO SISTEMA E CINÉTICA DO PROCESSO EM
COLUNA**

Dissertação de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

CERRO LARGO

2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Santos, Fernanda Elis dos

Extração de óleo de soja utilizando etanol hidratado como solvente: equilíbrio do sistema e cinética do processo em coluna / Fernanda Elis dos Santos. -- 2019. 112 f.

Orientador: Doutor Bruno München Wenzel.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis-PPGATS, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Extração sólido-líquido. 2. Equilíbrio do sistema. 3. Modelo cinético. 4. Extração de coluna. 5. Transferência de massa. I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

FERNANDA ELIS DOS SANTOS

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO COMO
SOLVENTE: EQUILÍBRIO DO SISTEMA E CINÉTICA DO PROCESSO EM
COLUNA**

Dissertação de mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Área de Concentração: Monitoramento, Controle e Gestão Ambiental

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Esta Dissertação de Mestrado foi defendida e aprovada pela banca em: 20/12/2018

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Bruno München Wenzel - UFFS



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba – UNIOESTE



Prof^a. Dr^a. Manuela Gomes Cardoso - UFFS

CERRO LARGO

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus, essa força maravilhosa que nos sustenta em todas as horas de nossas vidas, nos guia e ampara, nos dá sabedoria e resistência.

Aos meus pais, Moacir e Cleusa, o suporte de todos os momentos da minha vida, pois a realização desse trabalho não seria possível sem o colo amoroso e o apoio deles.

À minha irmã, Amanda, pois a vida é muito mais doce e feliz graças a ela.

Ao Professor Dr. Bruno München Wenzel, uma pessoa a quem admiro profundamente pela paciência e dedicação que tem pelos seus orientandos, pela inteligência e empenho com que faz ciência. Agradeço imensamente por estar sempre ao meu lado, guiando e ensinando, dispondo de seu tempo para que esse trabalho se concretizasse, um exemplo de professor/pesquisador.

Ao Professor Dr. Fernando Henrique Borba, pela amizade e disponibilidade em todas as horas.

Ao Professor Dr. Diego Ricieri Manenti (*in memoriam*), idealizador do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS), um grande pesquisador.

Aos demais docentes e funcionários do PPGATS, pelos ensinamentos e auxílio.

Aos colegas e amigos que o mestrado me presenteou, especialmente a Julia, que sempre tornou os dias de estudo e laboratório bem melhores, desde a graduação.

Aos colegas de laboratório, pelas risadas, trocas de ideia e incentivo mútuo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo fomento ao projeto executado. À indústria de óleos vegetais Giovelli e a COOPERCANA, pela doação das matérias-primas, ocupadas em parte do trabalho.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), minha segunda casa por 9 anos, pela oportunidade de estudo e qualificação profissional.

Aos meus amores peludos, minhas cachorras Peppa e Bonita, e meus 37 gatos (não vou citar todos os nomes), que me dão alegrias sem fim e amor incondicional.

Por fim, agradeço a todos que participaram da minha caminhada, sozinhos não somos e não temos nada!

RESUMO

Os problemas ambientais enfrentados pela exploração e uso intensivo de bens naturais e o aumento do preço dos combustíveis fósseis consolidam a busca por fontes alternativas de energia, como o biodiesel, que no Brasil vem sendo um importante substituinte (direto ou parcial) do diesel. A transesterificação tem sido considerada o melhor método para a produção do biodiesel, no entanto este processo exige a extração prévia do óleo da oleaginosa utilizando um solvente, sendo o hexano o mais comum. Processos simplificados, como o de transesterificação *in situ*, têm sido investigados visando a diminuição dos custos. Nesse contexto, o presente trabalho buscou avaliar a viabilidade técnica de emprego do etanol como solvente do processo de extração do óleo de soja, possibilitando o emprego direto da mistura para produção de biodiesel. Primeiramente, foi realizado um estudo sobre o equilíbrio da extração sólido-líquido, em que foi validado um modelo de isoterma baseado no pressuposto geral de que o material extraível está presente em duas camadas sobre a superfície da matriz sólida. O modelo foi validado para extração de óleo de soja por etanol em diferentes temperaturas (30 a 70 °C) e purezas (95,0 a 99,5%). As constantes de equilíbrio foram descritas por meios termodinâmicos e revelaram detalhes sobre o processo energética envolvido na extração em ambas as camadas. A base fenomenológica empregada neste trabalho sugere que o mecanismo de lavagem é responsável por extrair a porção de óleo na segunda camada, enquanto o mecanismo de difusão extrai o óleo na primeira camada. Na segunda parte do estudo desenvolvido, avaliou-se a viabilidade técnica do uso de etanol aquoso como solvente para o processo de extração do óleo de soja em coluna de fluxo contínuo. Foi desenvolvido e ajustado um modelo cinético baseado nos mecanismos de lavagem e difusão, ora supostos. O estudo foi realizado em uma coluna de extração líquido-sólido, utilizando etanol hidratado como solvente, e soja laminada como fase sólida extraível. Experimentos foram conduzidos em diferentes condições: (i) temperatura do solvente (30 – 70°C); (ii) altura do material sólido na coluna (38 – 72cm); (iii) velocidade superficial do solvente (1,68 – 11,78cm min⁻¹); e (iv) fração mássica absoluta do material extraível A (soja laminada) na fase fluida E (etanol) na entrada na coluna (0 – 0,0061g A/g E). Foram obtidas eficiências médias finais na faixa de 74,3 e 99,8%. Os dados experimentais coletados foram utilizados para obtenção dos parâmetros do modelo (coeficientes de transferência de massa para lavagem e para a difusão). O modelo mostrou boa concordância com os dados experimentais. Em geral, foi observada uma forte influência positiva da velocidade superficial e da temperatura nos coeficientes de transferência de massa. A altura da coluna e a

concentração de soluto na entrada da coluna, mostraram uma influência baixa nos parâmetros cinéticos do processo de extração. Desta forma, o estudo contribui com base teórica e conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de extração, que permitem a aplicação prática e possível escalonamento do processo.

Palavras-chave: Extração sólido-líquido; equilíbrio do sistema; modelo cinético; extração de coluna; transferência de massa; óleo de soja.

ABSTRACT

The environmental problems faced by the exploitation and intensive use of natural goods and the increase in the price of fossil fuels consolidate the search for alternative sources of energy, such as biodiesel, which in Brazil has been an important additive of diesel. Transesterification has been considered the best method for its production, but the traditional process requires the prior extraction of oil from the oil using a solvent, with hexane being the most common. Simplified processes, such as in-situ transesterification, have been investigated to reduce costs. In this context, the present work sought to evaluate the technical feasibility of using ethanol as a solvent in the soybean oil extraction process, making it possible to use the blend for the production of biodiesel. Firstly, a study was carried out on the equilibrium of the solid-liquid extraction, in which an isotherm model was validated based on the general assumption that the extractable material is present in two layers on the surface of the solid matrix. The model was validated for the extraction of soybean oil by hydrated ethanol at different temperatures (30 to 70°C) and ethanol (95.0 to 99.5%). The equilibrium constants were described by thermodynamic means and revealed details about the energy involved in the extraction in both layers. The phenomenological basis employed in this work suggests that the washing mechanism is responsible for extracting the oil portion in the second layer, while the diffusion mechanism extracts the oil in the first layer. In the second part of the study, the technical feasibility of the use of aqueous ethanol as a solvent for the soybean oil extraction process in a continuous flow column was evaluated. A kinetic model was developed and adjusted based on the mechanisms of washing and diffusion, now assumed. The study was performed on a liquid-solid extraction column, using hydrated ethanol as solvent, and soybean laminated as an extractable solid phase. Experiments were conducted under different conditions: (i) solvent temperature (30-70°C); (ii) height of the solid material in the column (38-72cm); (iii) superficial velocity of the solvent (1.68-11.78cm min⁻¹); and (iv) absolute mass fraction of extractable material A in the fluid phase at the entrance to the column (0-0.0061g A/g E). Mean final efficiencies were obtained in the range of 74.3 and 99.8%. The experimental data collected were used to obtain the model parameters (mass transfer coefficients for washing and for diffusion). The model showed good agreement with the experimental data. The column height and solute concentration at the column entrance showed poor influence on the kinetic parameters of the extraction process. Thus, the study contributes to a theoretical basis and knowledge of the mechanisms involved in the process of extraction, which allow the practical application and possible scheduling of the process.

Keywords: Solid-liquid extraction; system balance; kinetic model; column extraction; mass transference; soybean oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biodiesel no Brasil nos últimos dez anos.....	25
Figura 2. Ciclo do carbono para a combustão do biodiesel.....	27
Figura 3. Reação e etapas da transesterificação.....	34
Figure 4. Extraction equilibrium in soybean-oil-aqueous ethanol system – experimental and model: 30°C (Δ , $\cdots$), 50°C ($\square$, $- -$) and 70°C ($\circ$, $-$).....	44
Figure 5. Free Gibbs energy for monolayer extraction: monolayer ($\times$, $-$), multilayer ($*$, $- -$).....	48
Figure 6. Effect of ethanol purity on thermodynamic parameters: monolayer ($\circ$, $-$), multilayer ($+$, $- -$).....	50
Figure 7. Monolayer maximum capacity as a function of the stoichiometric factor, γ , for different ethanol purities.....	53
Figure 8. Experimental apparatus: isotherm column extraction.....	67
Figure 9. Typical shapes of the laminates soybean seeds.....	73
Figure 10. Model adjustment results for experimental run 1 (50°C, column height of 38cm, superficial velocity of 11,78cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	80
Figure 11. Model adjustment results for experimental run 2 (50°C, column height of 71cm, superficial velocity of 11,78cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	82
Figure 12. Model adjustment results for experimental run 3 (50°C, column height of 67cm, superficial velocity of 1,6836cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	85
Figure 13. Model adjustment results for experimental run 4 (50°C, column height of 70cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using aqueous ethanol with oil solution, 0,0061 g A/g E).....	87
Figure 14. Model adjustment results for experimental run 5 (50°C, column height of 72cm, superficial velocity of 6,3136cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	90
Figure 15. Model adjustment results for experimental run 6 (70°C, column height of 70cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	92
Figure 16. Model adjustment results for experimental run 7 (30°C, column height of 72cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	95
Figure 17. Model adjustment results for experimental run 8 (60°C, column height of 72cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution).....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Evolução do teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.....	24
Tabela 2. Principais culturas utilizadas como fonte de óleo e algumas características.....	29
Tabela 3. Estudos de cinética de extração utilizando etanol como solvente.....	36
Table 4. Extraction isotherm equilibrium model.....	39
Table 5. Conditions of the set of experiments executed and the calculated value of the stoichiometric factor (γ).....	41
Table 6. Experimental conditions, estimated parameters, determination coefficient for the model D.1 ($\alpha = 5$) and estimation of oil fraction at the first layer in the initial state.....	46
Table 7. Thermodynamic parameters of the extraction in each layer for different ethanol purity.....	49
Table 8. Standard enthalpy and entropy change in the absence of water and partial molar proprieties of water for the soybean-oil extraction in the first and the second layers.....	52
Table 9. Parameters of the two layers equilibrium model to predict the effect of oil content in liquid phase, temperature and ethanol purity.....	63
Table 10. Experimental conditions of runs performed in the extraction column.....	68
Table 11. Moisture, oil content, density of solid matrix and bed properties (porosity and apparent density) of the laminated soybean: mean and standard deviation.....	71
Table 12. Statistics for particles dimensions (length, width and thickness) and calculated shape parameters.....	72
Table 13. General data for the execution of the column extraction experiments.....	74
Table 14. Mass transfer coefficients of washing ($K_{X,L}$) and difusion ($K_{X,S}$) mechanisms (parameters of the model), and correlation coefficient (R^2) for each experimental run.....	77
Table 15. Spearman's correlation coefficient to measure the influence of the operational conditions on the mass transfer coefficients (parameters of the model).....	100

LISTA DE SÍMBOLOS

X_{eq} – Fração mássica do material extraível (A) na matriz sólida (S) no equilíbrio (g A/g S)

Y_{eq} – Fração mássica absoluta do material extraível (A) na fase líquida (g A/g E)

$Y(t, h)$ - Fração de massa absoluta do material extraível A na fase fluida (g A/g E)

$X(t, h)$ - Fração de massa absoluta do material extraível A na fase sólida (g A/g S)

T – Temperatura (°C)

P – Pureza do solvente aquoso na fase fluida [g E/g (E+H₂O)]

h - Dimensão axial (altura) da coluna de extração de cima para baixo (cm)

u_s – Velocidade superficial do fluido na coluna (cm/min)

ε – Porosidade (fração volumétrica de vazios) do leito empacotado com as partículas sólidas

t – Tempo corrigido (min)

ρ – Densidade do solvente (g/cm³)

ρ_{sol} – Densidade da partícula (g/cm³)

ρ_{bed} – Densidade aparente do leito (g/cm³)

X_S – Fração mássica absoluta do material extraível A na fase sólida na primeira camada (g A/g S)

X_L – Fração mássica absoluta do material extraível A na fase sólida na segunda camada (g A/g S)

X_m – Quantidade máxima de material extraível A na primeira camada (g A/g S)

$X_{m,max}$ – Capacidade máxima da monocamada da matriz sólida quando $\gamma \rightarrow \infty$ (g A/g S)

r – Fração mássica de óleo/etanol no Sistema (g A/g E)

n – Número total de camadas

F_{eq} – Fator de equilíbrio na fase líquida $\left\{ \frac{g \text{ A/g (A+E+H}_2\text{O)}}{[g \text{ E}_{free}/g \text{ (A+E+H}_2\text{O)}]^\alpha} \right\}$

X_0 – Fração mássica absoluta de material extraível inicial (g A/g S)

$K_{X,S}$ – Coeficiente de transferência de massa na primeira camada (min⁻¹)

$K_{X,L}$ – Coeficiente de transferência de massa na segunda camada (min⁻¹)

K_M – Coeficiente de saturação (g E/g A)

$X_{S,eq}$ – Fração mássica absoluta do soluto na matriz sólida em equilíbrio na primeira camada (g A/g Solid)

$X_{L,eq}$ – Fração mássica absoluta do soluto na matriz sólida em equilíbrio na segunda camada (g A/g Solid)

$Y_{0,0}$ – Fração mássica absoluta do material extraível A na fase fluida em condições iniciais (g A/g E)

Y_{grav} – Determinação gravimétrica da fração mássica do material extraível A na fase fluida (g A/g E)

Y_{spec} – Determinação espectrofotométrica da fração mássica do material extraível A na fase fluida (g A/g E)

K_S – Constante de equilíbrio na primeira camada $\left\{ \frac{g \text{ A/g (A+E+H}_2\text{O)}}{[g \text{ E}_{free}/g \text{ (A+E+H}_2\text{O)}]^\alpha} \right\}$

K_L – Constante de equilíbrio na segunda camada $\left\{ \frac{g\ A/g\ (A+E+H_2O)}{[g\ E_{free}/g\ (A+E+H_2O)]^\alpha} \right\}$

F – Fator da fase líquida

α – Ordem de extração

γ – Coeficiente estequiométrico (g E/g A)

p – Relação molar entre água e etanol (mol H₂O/mol E)

MM_E – Massa molar do etanol (g/mol)

MM_{H_2O} – Massa molar da água (g/mol)

MM_A – Massa molar do material extraível (g/mol)

$\overline{MM}$ – Massa molar média da fase líquida (g/mol)

R – Constante do gases ideais (kJ/mol)

ΔG° - Variação da energia livre de Gibbs $\left(\frac{kJ}{mol\ A} \right)$

ΔH° - Variação da entalpia padrão $\left(\frac{kJ}{mol\ A} \right)$

ΔS° - Variação da entropia padrão $\left(\frac{kJ}{mol\ A} \right)$

ΔH°_{Extr} – Variação da entalpia padrão no processo de extração com ausência de água $\left(\frac{kJ}{mol\ A} \right)$

ΔS°_{Extr} – Variação da entropia padrão no processo de extração com ausência de água $\left(\frac{kJ}{K\ mol\ A} \right)$

$\overline{S}^\circ_{H_2O}$ – Entropia molar parcial de água no Sistema $\left[\frac{kJ/(K\ mol\ A)}{mol\ H_2O/mol\ E} \right]$

$\overline{H}^\circ_{H_2O}$ – Entalpia molar parcial de água no Sistema $\left(\frac{kJ/mol\ A}{mol\ H_2O/mol\ E} \right)$

g_{1st} – Fração de óleo na primeira camada (g A/g E)

D_1 – Altura da lâmina de soja (cm)

D_2 – Largura da lâmina de soja (cm)

E – Espessura da lâmina de soja (mm)

S_p – Área superficial externa média da partícula (cm²)

V_p – Volume médio da partícula (cm³)

a – Área superficial específica para transferência de massa [cm² (cm³ leite)⁻¹]

$\overline{X}_{exp}$ – Fração mássica absoluta de óleo (g A/g S)

R^2 – Coeficiente de determinação

F_{obj} – Função objetivo

$\overline{E}$ – Eficiência de extração média (%)

μ°_k – Potencial químico do “k” $\left(\frac{kJ}{mol\ "k"} \right)$

ν_k – Coeficiente estequiométrico (positivo para produtos e negativo para reagentes) $\left(\frac{mol\ "k"}{mol\ A} \right)$

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	20
1.1.1 Objetivo Geral	20
1.1.2 Objetivos Específicos	20
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 BIODIESEL	22
2.1.1 Histórico e Política Nacional	22
2.1.2 Relevância Ambiental, Social e Econômica	26
2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	29
2.2.1 Matérias-primas	29
2.2.1.1 Soja	30
2.2.1.2 Etanol	31
2.2.2 Processos de produção de biodiesel	32
2.2.2.1 Extração sólido-líquido	33
2.2.2.2 Transesterificação	34
2.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE EXTRAÇÃO COM ETANOL	35
3. RESULTADOS PARTE 1 - PHENOMENOLOGICAL SOLID-LIQUID EXTRACTION EQUILIBRIUM MODEL: APPLICATION TO SOYBEAN-OIL-AQUEOUS ETHANOL SYSTEM	39
3.1 INTRODUCTION	39
3.2 MATERIALS AND METHODS	40
3.2.1 Materials	40
3.2.2 Experiments	41
3.2.3 Procedure	42
3.2.4 Determination of the yield extraction	42
3.2.5 Model adjustment and selection	43
3.3 RESULTS	43
3.3.1 Extraction isotherm	43
3.3.2 Thermodynamic: influence of temperature on the equilibrium constants	47
3.3.3 Thermodynamic parameters as a function of ethanol purity	50
3.3.4 Monolayer maximum capacity as a function of temperature and ethanol purity	52

3.4 CONCLUSION	53
4. RESULTADOS PARTE II - SOYBEAN OIL EXTRACTION WITH AQUEOUS ETHANOL: A COLUMN KINETIC STUDY	55
4.1 ABSTRACT	55
4.2 INTRODUCTION	55
4.3 MATHEMATICAL MODELING	57
4.3.1. Continuity equation and process kinetic	57
4.3.2. Equilibrium model for soybean-oil-aqueous ethanol system.....	61
4.4 MATERIAL AND METHODS.....	64
4.4.1 Materials and characterization	64
4.4.2 Experimental apparatus: extraction column	65
4.4.3 Experimental conditions	67
4.4.4 Experimental procedure	68
4.4.5 Analytical determinations.....	68
4.4.6 Model solution and adjustment	70
4.5 RESULTS AND DISCUSSION.....	71
4.5.1 Characterization of the laminated soybean raw material	71
4.5.2 General results of the experimental runs	73
4.5.3 Extraction kinetics: model adjustment and results	75
4.5.4 Influence of operational parameters on the kinetic constants.....	100
4.6 CONCLUSIONS	100
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais, insumos e fontes de energia renováveis, motivada tanto pelo crescimento populacional, quanto pelos problemas ambientais enfrentados pela exploração e uso intensivo de bens naturais, tem aumentado ao longo dos anos. Estudos foram e vêm sendo conduzidos, a fim de encontrar substitutos, à longo prazo, para os recursos energéticos e materiais derivados do petróleo, o qual, pela uso e destino que recebe, vem sendo apontado como um dos responsáveis pelas mudanças climáticas e aquecimento global (GALLINA et al., 2014; NORO et al., 2012; DIAS et al., 2009; POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

O uso de fontes alternativas de energia vem se consolidando em um cenário que engloba o aumento do preço dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural), os impactos ambientais originários da sua exploração e das suas aplicações e pelos conflitos geopolíticos que essa exploração tem causado ao longo dos anos (NORO et al., 2012). Compromissos relativos às questões ambientais, como o Protocolo de Kyoto firmado em 1997 e, o mais recente, Acordo de Paris, assinado em 2015, durante a 21ª Conferência das Partes (COP21), reforçam a tomada de atitudes pelas lideranças mundiais, em relação a adoção de novas práticas energéticas que promovam o desenvolvimento sustentável.

Dessa forma, o diferencial do biodiesel para os demais combustíveis derivados do petróleo, não é a não produção de CO₂ durante a queima, mas é o seu ciclo praticamente fechado, ou seja, o que é produzido, é consumido pela biomassa, reduzindo cerca de 78% das emissões desse gás para a atmosfera a partir da reabsorção pelas plantas, diminuindo em 90% a emissão de fumaça e, praticamente anulando as emissões de óxidos de enxofre, podendo ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (NORO et al., 2012).

No Brasil, políticas de incentivo à introdução progressiva de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, levaram ao cenário atual, em que o diesel deve conter em sua composição, um teor de 10% de biodiesel (B10), elevando significativamente a produção desse biocombustível (ANP, 2018). E, justamente, pelo crescimento da demanda de biodiesel, e pela soja ser a oleaginosa mais plantada no país (Cruz e Arns, 2004), segundo dados da Aprobio (2018), 80% da produção de biodiesel é realizada com o uso do óleo de soja.

Para que o biodiesel seja produzido, é necessária a extração prévia do óleo da oleaginosa escolhida, geralmente com um solvente. Esse tipo de extração, pode ser definida como a remoção de um constituinte presente em um sólido por meio de um solvente líquido,

chamada também, de lixiviação. Existem muitos fatores que influenciam a taxa de extração, tais como o tamanho das partículas do sólido, o tipo de solvente, temperatura e condições hidrodinâmicas (GREEN e PERRY, 2008). O solvente mais utilizado industrialmente para extração do óleo, hoje, é o hexano.

O hexano atende as principais exigências para extração, possui propriedades como a elevada solubilização do óleo, elevada taxa de extração quando em situação de equilíbrio, imiscibilidade em água e não oxida tubulações e equipamentos (ROTTA, 2015). A técnica de extração com solventes, mais especificamente o hexano, permite elevados rendimentos de óleo (99% de extração), sendo a mais utilizada no Brasil (VELOSO, 2003). Entretanto, apresenta algumas desvantagens, como a alta inflamabilidade, toxicidade e volatilidade, além de ser oriundo de uma fonte não-renovável de matéria-prima, reforçando assim, a necessidade de solventes alternativos no processo de extração (REGITANO-D'ARCE, SANGALETTI-GERHARD e BUENO-BORGES, 2017; SANGALETTI-GERHARD et al., 2014; SAWADA et al., 2014; ZACHI, 2007).

Micela é o termo usado pela indústria, para se referir a mistura do óleo vegetal solubilizado e o solvente, e se o solvente for o hexano, a micela precisa ser destilada, a fim de que o óleo seja separado do solvente (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014). Quando analisada a cadeia de produção de biodiesel, ainda se verifica a necessidade de um processo de recuperação do solvente ao final da extração, bem como do melhoramento do óleo extraído, para que suas propriedades se aproximem mais das do diesel de petróleo. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para possibilitar sua utilização: pirólise do óleo, diluição com hidrocarbonetos de petróleo, micro emulsão e transesterificação (LIN et al., 2011).

Devido ao seu baixo custo e simplicidade, a transesterificação tem sido considerada o melhor método para a produção de biodiesel, e pode ser descrita como uma reação em que um óleo vegetal ou gordura animal, combinado com algum tipo de álcool, como o etílico ou o metanol, na presença de um catalizador, produz ésteres etílicos ou metílicos e glicerina (PRADANA et al., 2017; KUCEK, 2004). Ao final do processo, a massa que sai do reator contém os produtos da reação e o excesso dos reagentes, então são necessários um processo de separação de fases (biodiesel e glicerina) e a purificação dos produtos presentes nessas fases. O álcool, presente em ambas as fases, é recuperado por um condensador e, posteriormente, encaminhado para destilação, removendo percentuais de água presentes em sua composição (SILVA FILHO, 2010).

Pequenas propriedades rurais poderiam produzir seu próprio biodiesel, pois advém da biomassa, porém esse processo se torna muito complexo, pois envolve muitas etapas, desde o

preparo até a sua purificação. Por esses motivos, numa planta de produção de biodiesel de pequena escala, destaca-se a transesterificação *in situ*.

A diferença do processo de transesterificação convencional para o processo *in situ*, se dá na preparação da matéria-prima, já que para a transesterificação convencional o óleo é previamente extraído com solvente, depois separado, para então entrar em contato com o álcool. Já na transesterificação *in situ*, o álcool atua como solvente e reagente, em um processo contínuo (DOMINGUES, 2017; HINCAPIÉ, MONDRAGÓN e LÓPEZ, 2011; HAAS et al., 2007). Esse processo, pode simplificar as fases de produção do biodiesel, reduzindo o tempo de operação, eliminando custos do processo e dos produtos e aproveitando o conteúdo lipídico da casca do grão escolhido (HARRINGTON e D'ARCY-EVANS, 1985; HINCAPIÉ, MONDRAGÓN e LÓPEZ, 2011; HAAS et al., 2004).

Em relação ao tipo de álcool envolvido na produção do biodiesel, mundialmente, o biodiesel tem sido obtido via metanol, pois seu consumo é cerca de 45% menor na transesterificação do que o necessário para fazer a mesma quantidade de biodiesel, só que com etanol, o preço é menor, é mais reativo, a taxa de conversão é mais rápida e não necessita de tanto volume de equipamentos para a produtividade. No entanto, no Brasil, a rota etílica tem vantagem sobre a metílica, pois a oferta desse tipo de álcool, que está disseminada por todo o território nacional, é alta, e seu preço, dado que o país é o maior produtor mundial de etanol, tem o menor custo de produção mundial. Comparado ao metanol, a toxicidade é baixa, gera mais ocupação e renda no meio rural, apresenta menor risco de incêndios e pode ser 100% renovável se for gerado a partir da biomassa (PARENTE, 2003).

O etanol é um solvente biodegradável, que em pequenas quantidades, é atóxico e possui grande potencial como solvente no processo de extração de óleo, podendo substituir o hexano sem grandes perdas de rendimento no processo (TOMAZIN JR., 2008; REGITANO-D'ARCE, SANGALETTI-GERHARD and BUENO-BORGES, 2017). Como desvantagem, afeta a solubilidade dos lipídios quando utilizado como solvente, por ser menos seletivo que o hexano à alguns compostos, podendo complicar o processo de refino do óleo (BAÜMLER, CARRÍN e CARELLI, 2017).

Porém, o etanol, quando utilizado no processo de extração, tem a capacidade de ser separado à temperatura de 30°C, em duas fases, micela rica (rica em óleo) e micela pobre (rica em etanol), evitando as etapas de destilação e recuperação do solvente, permitindo a transesterificação direta da micela rica em óleo, sem refino (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014), viável para ser usado na transesterificação *in situ*. Por fim, é considerado seguro à

saúde humana, nomeado como solvente GRAS (Geralmente Reconhecidos como Seguros), pois é um aditivo alimentar (FDA, 2018).

Muitos modelos cinéticos já foram desenvolvidos e testados para os processos de extração. Porém, essas extrações utilizam como solventes, principalmente, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, outros) e alifáticos (hexano, heptano, benzina, outros) (ZACHI, 2007). Estes solventes possuem como característica principal a elevada solubilidade para os óleos vegetais. Desta forma a concentração do soluto no equilíbrio utilizada na descrição da cinética do processo pode ser aproximada pela concentração relativa ao limite de solubilidade. Desta forma, o equilíbrio passa a não depender da composição do sistema. O etanol, por sua vez, possui a solubilidade limitada, sendo necessária a obtenção de modelos de equilíbrio que descrevam a cinética do processo de extração (WENZEL et al., 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta uma nova abordagem do processo de extração, utilizando etanol como solvente, investigado com base em dois estudos: um de equilíbrio e outro cinético, visando a obtenção de dados e fundamentos teóricos que possibilitem a aplicação prática e possível *scale-up* do processo. Por conseguinte, o estudo cinético foi conduzido em uma coluna de extração sólido-líquido, utilizando etanol hidratado como solvente e soja laminada como fonte de óleo. E, tendo em vista a necessidade de conhecimento das condições de equilíbrio para aplicação de um modelo cinético, o estudo de equilíbrio foi realizado com diferentes condições experimentais: (i) temperatura do solvente (30 – 70°C); (ii) altura do material sólido na coluna (38 – 72cm); (iii) velocidade superficial do solvente (1,68 – 11,78cm min⁻¹); e (iv) fração mássica absoluta do material extraível A na fase fluida na entrada na coluna (0 – 0,0061 g A/g E), em que A é o material extraível e E o etanol usado como solvente.

Com base nos resultados obtidos e devido a espessura das lâminas de soja (matéria-prima escolhida) terem menos de 5 mm, a taxa de extração foi baseada no modelo proposto por Patricelli et al. (1979). Segundo os autores, a extração ocorre com base em dois mecanismos simultâneos, com diferentes coeficientes cinéticos: (i) uma etapa chamada lavagem, na qual o óleo é mais disponível, disposto em uma segunda camada acima da superfície da partícula, lavado pelo solvente; e (ii) somado a um segundo mecanismo, difusional, em que a taxa de transferência de óleo é mais baixa, pois extrai o material ligado à superfície do sólido, primeira camada (PATRICELLI et al., 1979).

Para confirmar se o modelo proposto é condizente com a realidade, amostras foram retiradas ao longo de todo procedimento experimental na fase líquida na base da coluna e analisadas por meio fotométrico e gravimétrico, para cada experimento realizado. A soja,

previamente caracterizada (dimensões, teor de óleo e umidade), ainda foi analisada em relação ao teor de óleo remanescente no sólido, ao final de cada corrida experimental. Assim, com base nas teorias e dados apresentados nesse estudo, torna-se possível o dimensionamento racional do processo de extração sólido-líquido, para aplicação em uma escala maior.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica de emprego do etanol como solvente no processo de extração do óleo de soja, em uma coluna de fluxo contínuo.

1.1.2 Objetivos Específicos

(i) Desenvolver um modelo matemático, a partir da determinação dos dados de equilíbrio da extração de óleo de soja com etanol hidratado sob diversas condições de temperatura, razão álcool/triglicerídeo, razão álcool/água e umidade dos grãos;

(ii) Estabelecer fundamentos teóricos fenomenológicos para o equilíbrio do processo de extração de óleo de soja com etanol;

(iii) Obter dados experimentais em coluna de extração, em diferentes condições de velocidade superficial do solvente, altura de soja na coluna, temperatura do solvente e fração mássica absoluta do material extraível A na fase fluida na entrada na coluna, desenvolvendo um modelo matemático que descreva as situações experimentais;

(iv) Com base no modelo matemático de equilíbrio desenvolvido, modelar o processo de extração sólido-líquido e validar o modelo matemático com dados experimentais, de forma a permitir validar a influência dos parâmetros experimentais nos coeficientes de transferência de massa/cinéticos do processo.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está dividido em cinco capítulos, apresentados a seguir:

- (i) O presente Capítulo 1 introduz a motivação para o desenvolvimento do trabalho, bem como os objetivos e estrutura do mesmo;

- (ii) No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos envolvidos no presente trabalho, especialmente no que diz respeito à definição de biodiesel, seu histórico e pertinência (questões ambientais, sociais e econômicas). A partir desse ponto, o capítulo aprofunda-se na escolha da soja como oleaginosa e no etanol como solvente, bem como os processos de produção. O capítulo é encerrado com estudos da cinética de extração (parâmetros, modelos matemáticos, outros), contextualizando a motivação e relevância da pesquisa;
- (iii) No Capítulo 3, é descrita a primeira parte dos resultados do trabalho, que apresenta, de forma resumida, um trabalho teórico-experimental acerca do equilíbrio do sistema estudado. Baseia-se em um manuscrito a ser submetido para publicação, intitulado “Phenomenological solid-liquid extraction equilibrium model: application to soybean-oil-aqueous ethanol system”, escrito por Wenzel et al. (2018), o qual foi desenvolvido, em parte, durante o período de desenvolvimento desta dissertação.
- (iv) No Capítulo 4, é apresentada a parte principal da presente dissertação: um estudo cinético do processo de extração sólido-líquido, utilizando etanol como solvente, conduzido em coluna de extração. O capítulo foi escrito em formato de artigo científico a ser submetido para publicação, intitulado “Soybean oil extraction with aqueous ethanol: a column kinetic study”;
- (v) E, por fim, no Capítulo 5, aborda-se as considerações finais obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

Segundo a Resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define-se o biodiesel como:

[...] um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os lipídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) (ANP, 2018).

A Lei nº 11.097/2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definiu biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Mendes (2015) refere-se ao biodiesel como um combustível renovável e biodegradável, “formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres metílicos, etílicos ou propílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa”. Ainda, diz que é mais comumente obtido pela reação química de lipídeos, óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal, “com um álcool na presença de um catalisador” (transesterificação).

A definição mais usualmente aplicada à palavra biodiesel, é a de um combustível biodegradável, produzido a partir de fontes naturais e renováveis, capaz de substituir, diretamente ou em mistura, o diesel derivado de petróleo, na operação de motores ciclo Diesel (ENCARNAÇÃO, 2008).

2.1.1 Histórico e Política Nacional

De acordo com Encarnação (2008), em 1853, estudos de transesterificação de óleos vegetais já eram conduzidos por E. Duffy e Patrick, mesmo antes do motor a diesel tornar-se funcional. Posteriormente, registrou-se a utilização de óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna em 1900, por Rudolf Diesel. Ele usou óleo de amendoim em seus motores. Mas, devido ao baixo custo e grande disponibilidade de petróleo na época, ele

era a principal fonte de energia e o diesel o principal combustível. Porém, as quedas que ocorreram de tempos em tempos na produção e fornecimento do petróleo e seus derivados, fez com que fontes alternativas fossem consideradas (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Nas décadas de 1930 e 1940, utilizou-se óleo vegetal bruto em motores em situações emergenciais. Na China, a pirólise de diferentes triglicerídeos forneceu combustíveis líquidos, e o craqueamento do óleo de tungue gerou hidrocarbonetos semelhantes ao diesel de petróleo. No Brasil não foi diferente, já que na década de 40 surgiram as primeiras tentativas de ocupar óleos e gorduras como fonte de energia. O primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis surgiu no Brasil durante a Segunda Guerra Mundial, quando a exportação do óleo de algodão foi proibida, forçando sua queda de preço, para que pudesse ser utilizado como combustível em trens (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Posteriormente, em 1970 e 1990, a crise do petróleo e o crescimento em relação a preocupação ambiental fomentaram a busca por fontes alternativas de energia. Elaborado pela Comissão Nacional de Energia, o PRO-ÓLEO (Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos - Resolução nº 007 de outubro de 1980) visou estabelecer uma mistura de 30% de óleos vegetais ou derivados ao diesel de petróleo para que, no futuro, fosse totalmente substituído. Entretanto, a queda no preço do petróleo a nível internacional encerrou o programa (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Em 1988 foi publicado um artigo chinês, o primeiro da literatura que usou o termo biodiesel. O próximo artigo usando o termo só apareceu em 1991, mesmo ano em que a primeira planta de escala industrial de biodiesel foi inaugurada em Aschach, na Áustria, com a capacidade de 10 mil m³ por ano. Após esse marco, o uso do termo biodiesel cresceu exponencialmente nas publicações e diversas plantas foram inauguradas em muitos países europeus, incluindo França e Alemanha e em nações em outras partes do mundo (ENCARNAÇÃO, 2008).

Segundo Pousa, Santos e Suarez (2007), no fim do século XX, com o preço do petróleo estabilizado e alto no mercado internacional, o governo federal retornou a atenção ao uso do biodiesel, promovendo estudos realizados por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa e em 2002, o PROBIODIESEL, apresentado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e pelo Decreto nº 702 de 30 de outubro de 2002, substituiria o uso do diesel de petróleo a partir da etanolise de óleos vegetais como rota principal. Inicialmente a proposta do governo era de que o diesel consumido no Brasil fosse B5 (5% biodiesel e 95% diesel) e num período de 15 anos essa substituição seria B20 (20% biodiesel e 80% diesel).

Em 2003, foi criado um Grupo de Trabalho Interministerial (GTI), pelo Decreto Presidencial de 02 de julho de 2003. Sua finalidade era de “apresentar estudos de viabilidade do uso de óleos e seus derivados como combustíveis e indicar ações necessárias para sua implantação” (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Como o Brasil fez opção por priorizar as rodovias para o transporte pesado, o perfil do refino de petróleo brasileiro é determinado pelas necessidades de diesel para impulsionar a economia. Por essas razões, uma reflexão sobre a oferta de biodiesel deve ser feita no contexto de substituição parcial do óleo diesel, onde devem ser considerados os interesses de outro influente setor da economia, o agronegócio, sobre a formação do custo final do combustível. Deve se considerar também a regularidade da oferta, as implicações sobre as variáveis ambientais, sociais e econômicas, as possibilidades de regionalização da oferta de combustível e uma possível e desejável independência estratégica (VIANNA, WEHRMANN e DUARTE, 2004).

Constatada a necessidade da incorporação parcial e esporádica do biodiesel no diesel, através das recomendações e diversas parcerias do GTI, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), tendo por principal objetivo garantir a produção do biocombustível através da inclusão social e desenvolvimento regional.

O PNPB teve como principal ação legal a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005. Com essa lei, o uso opcional da mistura B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel de petróleo) seria permitido até o início do ano de 2008, quando passou a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013 o uso de B5 era opcional e passou a ser obrigatório após esse período (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007). A evolução do teor de biodiesel presente no diesel no Brasil é apresentada na Tabela 1 (ANP, 2018):

Tabela 1. Evolução do teor de biodiesel presente no diesel no Brasil.

Período	Porcentagem do teor de biodiesel
Até 2003	Facultativo
Janeiro de 2008	2%
Julho de 2008	3%
Julho de 2009	4%
Janeiro de 2010	5%
Agosto de 2014	6%
Novembro de 2014	7%
Março de 2017	8%
Março de 2018	10%

Fonte: Adaptado de ANP (2018).

A Lei nº 13.263/2016 alterou a Lei nº 13.033/2014, determinando um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017. Atualmente, por determinação do Ministério de Minas e Energia, a partir de março de 2018, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou o aumento da mistura de biodiesel no diesel esperada somente para 2019, que antes era de 8% de biodiesel (B8), e agora contém 10% (B10), estimando que sua produção seja algo em torno de 5,4 milhões de litros de biodiesel para o ano de 2018 (ANP, 2018). A Figura 1 mostra o comportamento da produção do biodiesel no Brasil, em função do aumento do seu teor na mistura com o diesel ao longo dos últimos dez anos, bem como a capacidade de produção no país e a ociosidade nas usinas.

BIODIESEL NO BRASIL

FONTE: APROBIO

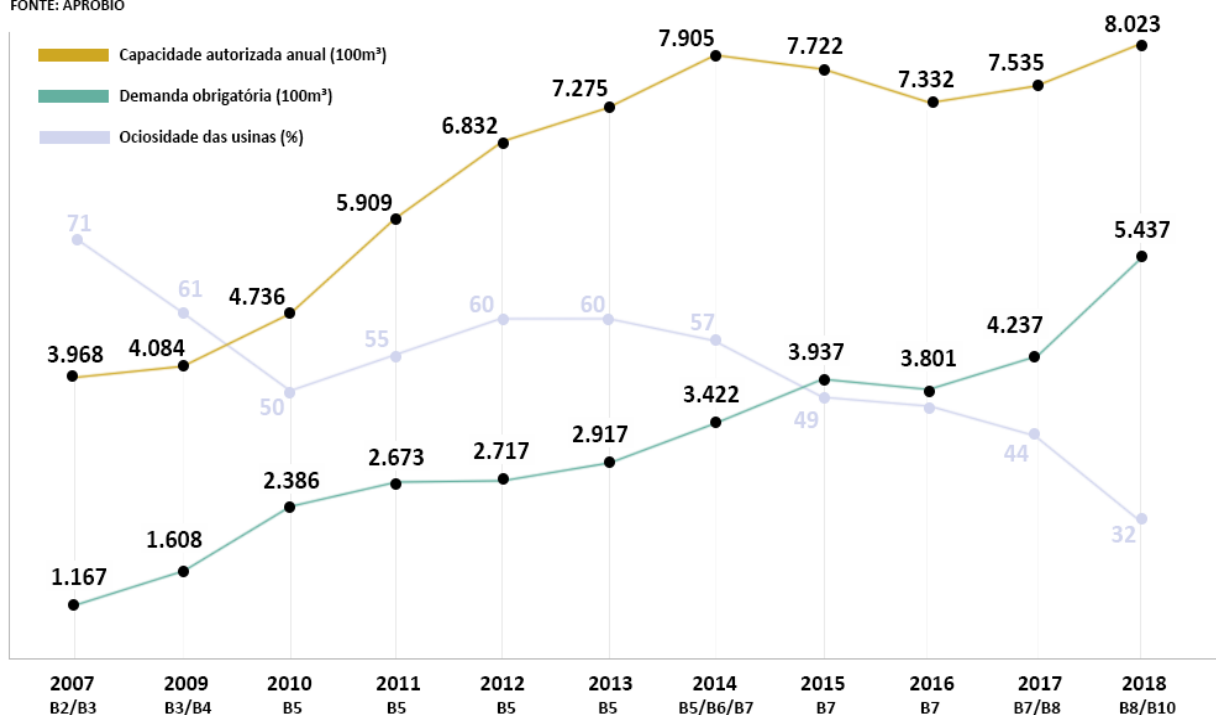


Figura 1. Produção de Biodiesel no Brasil nos últimos dez anos. Fonte: APROBIO (2018).

Através da análise do crescimento da demanda de biodiesel na Figura 1, observa-se a importância da adoção de uma política de incentivo à produção de biodiesel. Ao aumentar sua porcentagem no diesel, nota-se o crescimento da demanda, bem como o crescimento das usinas. Com isso, o meio ambiente passa a receber uma carga menor de poluentes, empregos são gerados na indústria e na agricultura (assim como outros empregos de origem indireta) e a

economia se expande, não sendo dependente de uma única ou predominante forma de energia não renovável e de alto impacto social.

2.1.2 Relevância Ambiental, Social e Econômica

Até pouco tempo crescimento econômico era sinônimo de devastação ambiental ou degradação social, onde se imaginava que os fins justificavam os meios. Torna-se importante diferenciar crescimento econômico de desenvolvimento, onde para que ocorra este último de forma sustentável é necessário que o processo esteja embasado nos três pilares de sustentação: econômico, social e ambiental. Somente através da equalização de forma equilibrada desses três vetores, dando a importância merecida a cada um deles, é que se torna possível promover o desenvolvimento de forma sustentável (CRUZ e ARNS, 2004).

O uso de fontes alternativas de energia se consolida em um cenário que engloba o aumento do preço dos combustíveis fósseis (carvão mineral, petróleo e gás natural), os impactos ambientais originários da sua exploração e das suas aplicações e pelos conflitos geopolíticos que essa exploração tem causado ao longo dos anos (NORO et al., 2012). Compromissos relativos às questões ambientais, como o Protocolo de Kyoto (1997) e, o mais recente, Acordo de Paris (COP21, 2015), reforçam a tomada de atitudes pelas lideranças mundiais na adoção de novas práticas energéticas que promovam o desenvolvimento sustentável.

A preocupação com o meio ambiente, se deu através do entendimento de que a sua exploração está relacionada à emissão de gases de efeito estufa em função do crescimento da demanda mundial de energia. Esse é o caso do gás carbônico (CO_2), que é regulado por inúmeros processos que compõe o chamado “ciclo do carbono”, mas que devido ao crescimento do setor industrial, estima-se que das 6,3 bilhões de toneladas que são lançadas na atmosfera, somente 2,9 bilhões são reabsorvidos no ciclo. Dessa forma, 3,2 bilhões de toneladas são lançadas anualmente na atmosfera (DIAS et al., 2009).

Nesse contexto, o diferencial do biodiesel em relação aos demais combustíveis derivados do petróleo, não é a não geração de CO_2 , mas sim o fato do CO_2 ser consumido pela biomassa utilizada no cultivo da oleaginosa, reduzindo cerca de 78% das emissões desse gás para a atmosfera através da reabsorção pelas plantas, diminuindo em 90% a emissão de fumaça e praticamente anulando as emissões de óxidos de enxofre, podendo ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (NORO et al., 2012). A Figura 2 representa o ciclo do carbono, na produção e consumo do biodiesel.

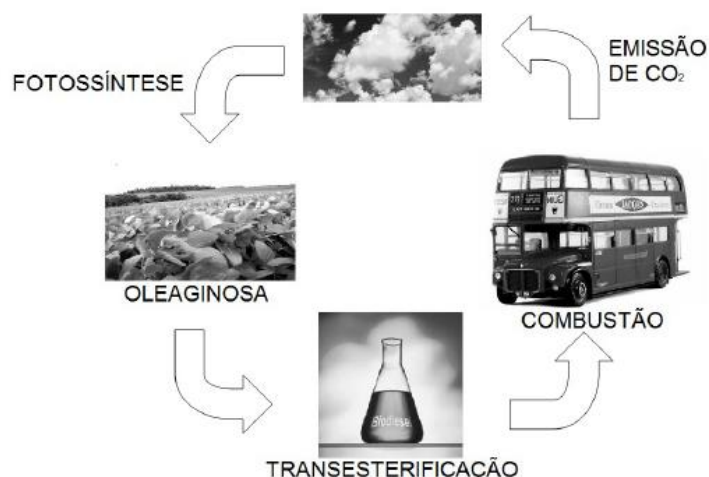


Figura 2. Ciclo do carbono para a combustão do biodiesel. Fonte: GALLINA et al. (2014).

Reforçando a explicação acima, Marchetti, Miguel e Errazu (2008) afirmam que:

Em termos de emissão podem-se considerar resultados semelhantes quando se queima combustíveis fósseis e o biodiesel, a diferença está relacionada ao ciclo do carbono: para o diesel, por exemplo, como sua origem é fóssil o carbono não é reabsorvido, ao contrário do biodiesel, que num ciclo teórico, todo o carbono liberado na queima é absorvido pelas oleaginosas no processo de fotossíntese, fechando o ciclo do carbono (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2008).

Pode-se dizer ainda, que o biodiesel é ambientalmente relevante por ser biodegradável e produzido a partir de matérias primas renováveis, e socialmente importante por não conter os carcinogênicos existentes no diesel, não ser considerado um material perigoso e aumentar a vida útil do motor graças à sua capacidade superior de lubrificação (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007).

Em contrapartida, um cuidado que deve ser tomado em relação a produção de biodiesel em larga escala, é a perda da biodiversidade. Considerando a importância da sustentabilidade, uma produção massiva de uma única cultura como a cana de açúcar, para fabricar etanol, ou a soja, fonte de óleo, por exemplo, podem levar a perda de fertilidade do solo, o aumento de CO₂ na natureza e a perda de habitat de diversos seres vivos (PINHEIRO, GOUDARD e BARBOSA., 2009).

Sobre os aspectos sociais da produção de biodiesel, Vianna, Wehrmann e Duarte (2004) explanam:

[...] quando examinado sob a ótica da inclusão social, o setor petrolífero apresenta desempenho questionável: o setor de exploração, produção e transportes de derivados do petróleo absorvem pouca mão de obra. No Brasil, tem-se um contingente de 48.798 empregados no setor que gera um faturamento bruto de R\$ 95.743 bilhões. Pelo acima exposto, a produção do óleo diesel é responsável, não só

pela definição da estratégica de operação das refinarias do país, como também tem fortes efeitos sobre a economia e o meio ambiente, mas está longe de ser um vetor direto de inclusão social. Por isto, a introdução de um combustível renovável na matriz energética em substituição ao diesel mineral não pode ser vista unicamente pela lógica econômica. Essa substituição tem dimensões estratégicas, contribuindo para amortecer os impactos dos aumentos de preço internacional do petróleo, devido a causas estruturais e conjunturais do setor, bem como pode ser utilizado como um instrumento de políticas públicas que resultam em melhor qualidade de vida nas cidades e no campo, uma vez que pode representar alternativa de emprego e renda para setores ainda hoje marginalizados dos processos econômico e produtivo, como é o caso da agricultura familiar (VIANNA, WEHRMANN e DUARTE, 2004).

É preciso mencionar que, através da preservação ambiental, muitos problemas de saúde oriundos da queima de combustíveis fósseis e da sua exploração, podem ser evitados. Graves doenças respiratórias, cardíacas e de pele (entre outras) deixariam de ocorrer, principalmente em locais próximos a polos industriais (RAMOS et al., 2015; GOMES, 2015), o que, por conseguinte, leva a economia de gastos no setor da saúde, representando um dos aspectos positivos econômicos do biodiesel.

O diesel pode também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em diversas comunidades isoladas em nosso país, que dependem de geradores movidos a óleo diesel e que podem aproveitar os diversos tipos de oleaginosas locais para suprir suas necessidades. O Brasil é um potencial exportador de biodiesel utilizado comercialmente nos Estados Unidos e em países da União Europeia, onde se destaca a Alemanha, atualmente o maior consumidor mundial (PINHEIRO, GOUDARD e BARBOSA, 2009). As limitações do crescimento da produção na Europa fazem com que o biodiesel brasileiro encontre oportunidades para ingressar no mercado de combustíveis desse continente.

Outra forma de incentivo econômico, está relacionada à compra do biodiesel via leilões organizados pela ANP, nos quais a PETROBRÁS adquire o biodiesel em uma quantidade mínima equivalente a uma mistura B2 (2% de biodiesel no diesel), de empresas que apresentam selo social, por a matéria prima ser adquirida da agricultura familiar.

A análise dos fatores econômicos mostra que a produção de biodiesel pode contribuir positivamente para a sustentabilidade econômica brasileira através da redução da dependência de diesel, utilização dos subprodutos para incremento dos negócios, possibilidades de exportação, otimização da capacidade ociosa das empresas esmagadoras. Esta viabilidade está relacionada, além do preço do petróleo, à decisão política dos estados-nações de utilizarem tecnologias mais limpas. No longo prazo, considerando-se que os custos ambientais passarão a serem mensurados, a viabilidade econômica será inegável (DIAS et al., 2009).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.2.1 Matérias-primas

Existem diversas matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis. Óleos vegetais como o de girassol, algodão, mamona, soja e canola, compõe maioritariamente a mistura de biodiesel. Entretanto, essa mistura (micela), não se assemelha ao óleo vegetal, pois é produzida através de um processo químico que promove a quebra da glicerina em moléculas de triglicerídeos (BARTHOLOMEU e SILVEIRA, 2007). Geralmente, o biodiesel é produzido a partir de uma reação de um óleo vegetal ou gordura animal com algum tipo de álcool, como o etílico ou o metanol, na presença de um catalisador que produz ésteres etílicos ou metílicos e glicerina, a qual é removida (PRADANA et al., 2017).

A Tabela 2 apresenta as principais culturas utilizadas como fonte de óleo e algumas características (MATHIARASI e PARTHA, 2016).

Tabela 2. Principais culturas utilizadas como fonte de óleo e algumas características.

Cultura	Produção semente (t/ha)	Óleo (%)	Óleo (t/ha)
Rícino (mamona)	1,2	50	0,60
Coco	4,17	36	1,5
Algodão	1,2	15-25	0,29
Linho	1,8	30-48	0,70
Cânhamo	0,5-2,0	28-35	0,14-0,7
Jjoba	2,1	48-56	1,01-1,18
Palma	30	26	7,8
Oliveira	1-12,5	40	0,4-5,0
Colza	2-3,5	40-50	1,26
Cártamo	1,8	18-50	0,63
Sésamo	0,5	50-60	0,25
Soja	2,1	18-24	0,38
Girassol	2,5-3,2	35-52	0,88-1,67

Fonte: Adaptado de El Bassam (1998) apud Mathiarasi e Partha (2016).

A falta de planejamento ou de uma política agrícola que garanta o suprimento da matéria-prima oleaginosa para a produção do biodiesel, são problemas na sua produção, bem como a degradação do solo e o desmatamento, que têm feito com que o preço do óleo vegetal

aumente, afetando a viabilidade econômica da produção de biodiesel (APROBIO, 2018). O custo da oleaginosa, corresponde a 70% do custo da produção do combustível e, apesar de óleos não comestíveis (gorduras animais e óleos reciclados), serem considerados como matéria-prima (de segunda geração), sua produção não supre a demanda (ENCARNAÇÃO, 2008).

2.2.1.1 Soja

A soja é uma planta pertencente à família *Leguminosae*, subfamília *Faboideae*, gênero *Glycine* e espécie *Glycine Max*. Apesar de não ser a cultura que mais contém óleo na sua composição, é a oleaginosa mais plantada no país, representando 90% da produção brasileira. O que, para a disponibilização imediata de biodiesel, faz da soja a única cultura plantada em quantidade suficiente para suprir a demanda (CRUZ e ARNS, 2004). Essa grande produção, justifica-se pela sazonalidade do grão, bem como, por motivos técnicos e econômicos.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, perdendo somente para os Estados Unidos, entretanto, é o maior exportador do complexo grão/farelo/óleo. Segundo dados da CONAB, na safra de 2017/2018, o Brasil produziu cerca de 117 milhões de toneladas de soja, sendo o Rio Grande do Sul responsável por 16.968 milhões de toneladas, o terceiro maior produtor brasileiro da cultura, atrás somente dos estados Mato Grosso e Paraná (EMBRAPA, 2018).

Por se tratar de um grão comestível, matéria-prima de primeira geração (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2005), rico em proteínas, fibras e óleos, além de ser uma importante fonte de minerais e vitaminas, sua utilização é voltada, principalmente, à obtenção do farelo de soja, importante fonte de proteína na produção de ração para suínos e aves (MELO, 2018). É importante mencionar que a fabricação de farelo de soja não seria afetada pelo aumento da produção do biodiesel, pois o óleo seria extraído previamente da matriz sólida, que poderia ser utilizada posteriormente como farelo.

Porém, atualmente, com o incentivo, principalmente governamental, em outras formas de uso do grão, através do aumento da quantidade de biodiesel no diesel por exemplo, práticas menos comuns, como a utilização para fins energéticos, mas com “resultados financeiros significativos devido ao mercado promissor”, tem crescido (PEREIRA et al., 2017). De acordo com a Aprobio (2018), 80% da produção de biodiesel é realizada com o uso do óleo de soja. Com a mistura B10, 3,6 de toneladas serão destinadas à produção de biodiesel.

Como existem inúmeros genótipos de soja utilizados no Brasil, faz-se necessária a caracterização quanto ao teor de óleo e proteína. Outro fator importante é o índice de acidez do óleo produzido, a fim de auxiliar à indústria na aquisição de materiais de acordo com as finalidades de produção (óleo ou farelo de soja). O agricultor, ao conhecer as características da soja produzida, pode agregar valor à *commodity* no momento da comercialização (MELO, 2018).

Em base seca, o teor de óleo em grãos de soja é de, aproximadamente, 20%, sendo composto por 40% de proteínas, 35% de carboidratos e 5% de cinzas (HOFMANN, 2012). O óleo de soja tem 95% da sua composição formada por cinco ácidos graxos: (i) linoleico (49,7 – 56,9%); (ii) oleico (17,7 – 26%); (iii) palmítico (9,9 – 12,2%); (iv) linolênico (5,5 – 9,5%); e (v) esteárico (3 – 5,4%). Esses compostos, mesmo após a reação de transesterificação, mantêm-se constantes (NETO et al., 2000; THOMAS, 2003).

A identificação de fatores antinutricionais da soja, trouxe a necessidade de que a mesma fosse submetida a tratamentos que desativassem tais compostos. Assim, a indústria de extração precisou investigar uma forma adequada para o uso dessa matéria-prima (BRUMANO e GATTÁS, 2004). Um dos processos que surgiram com essa busca, foi a laminação, uma vez que o grão passa por cozimento para ser laminado, inibindo alguns compostos e facilitando a extração do óleo contido no grão de soja.

Na laminação, pedaços de soja passam por dois rolos pressionados um contra o outro, amassando esses pedaços, dessa maneira, o solvente deverá atravessar somente uma fina camada de material para penetrar totalmente a lâmina (MANDARINO, 2001). Industrialmente, este tipo de preparo busca proporcionar as melhores condições para que a extração ocorra em máxima eficiência, com o custo mais baixo de operação (BELLAYER e SNIZEK JR., 1999).

2.2.1.2 Etanol

O álcool etílico (álcool de cereais ou etanol), fórmula molecular C_2H_5OH , é usado comumente como solvente na fabricação de tintas, lacas, vernizes e perfumes, como combustível, em produtos farmacêuticos e como desinfetante. Para a safra de 2018/2019, estima-se que serão produzidas 635,51 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e 30,41 bilhões de litros de etanol, 11,6% a mais que na safra de 2017/2018. A região Sul do país, deverá ser responsável por 36,7 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (CONAB, 2018).

Tratando-se do tipo de álcool envolvido na produção do biodiesel, no Brasil, a rota etílica tem vantagem sobre a metílica, em relação a oferta desse tipo de álcool, que está

disseminada por todo o território nacional (principalmente pela cana-de-açúcar), é alta, e seu preço, dado que o país é o maior produtor mundial de etanol, tem o menor custo de produção mundial. Contudo, o biodiesel também tem sido obtido com o uso do metanol.

Na indústria de extração de óleos, métodos diferentes são utilizados, devido à grande variabilidade de fontes de matérias-primas oleaginosas. O método mais usual é a extração com solvente, destacando-se o hexano. Apesar do hexano atender uma série de características determinantes na sua escolha como solvente no processo de extração sólido-líquido, como o baixo custo e a alta solubilidade, provém de uma fonte não-renovável de matéria-prima, é tóxico, altamente inflamável e volátil, reforçando assim, a necessidade de solventes alternativos no processo de extração (SAWADA et al., 2014). Segundo Tomazin Jr. (2008), “o etanol é um solvente biodegradável e atóxico (em pequenas quantidades), que possui grande potencial na extração de óleo e, sendo assim, possível de substituir o hexano sem grandes perdas de rendimento”, além das vantagens econômicas pela produção em larga escala no Brasil, podendo ser facilmente recuperado e reutilizado.

Vários estudos têm investigado o emprego do etanol como solvente na extração. Segundo os autores Baümler, Carrín e Carelli (2017), a solubidade de lipídios é afetada quando usa-se o etanol como solvente e, por ser menos seletivo que o hexano para os triglicerídeos, compostos como fosfatídeos, polifenóis, pigmentos e açúcares solúveis também são extraídos no processo, o que pode causar complicações no processo de refino do óleo.

Conhecer a composição do óleo extraído pelo etanol, é necessária para que as próximas etapas de purificação e uso sejam definidas. Ainda, o etanol apresenta a característica de miscibilidade em água, possibilitando a ocorrência de azeótropos, “uma mistura de dois ou mais líquidos que agem como uma substância pura e com ponto de ebulição constante e fixo, dificultando a sua separação” (MAIA, 2010). A melhor eficiência de extração de óleo com etanol, é na temperatura de ebulição do solvente e em sua concentração anidra (MAIA, 2010).

Em relação à solubilidade, um parâmetro importante na escolha do etanol como solvente, é que apresenta eficiência satisfatória em temperaturas próximas ao seu ponto de ebulição. [...] a temperatura em que o etanol é totalmente miscível ao óleo, situação ótima para o processo, depende da hidratação do solvente, sendo 70°C para o etanol absoluto, 80°C para o etanol hidratado 98% e 90°C para o etanol hidratado 95,4%, a pressão atmosférica. Temperaturas acima desses valores não apresentam maior favorecimento para a extração (ROTTA, 2015).

2.2.2 Processos de produção de biodiesel

A produção de biodiesel se dá, geralmente, por duas grandes etapas: extração do óleo e transesterificação dos triglicerídeos. Na extração, o óleo é retirado da matéria-prima escolhida, através de técnicas de extração. Posteriormente, o óleo é encaminhado à outra unidade para que, então, o biodiesel seja produzido pela técnica de transesterificação (usualmente), em que são adicionados reagentes ao óleo extraído.

2.2.2.1 Extração sólido-líquido

A grande variedade de fontes de matérias-primas oleaginosas, com diversificados teores de óleos, implica em diferentes métodos de extração. Os mais conhecidos são a extração por prensagem e com solventes, mas existem os métodos de extração mista (prensagem + solvente), por liquefação enzimática, por micro-ondas e a extração supercrítica (PINTO, 2010). A extração mista é utilizada para culturas que possuem um teor elevado de óleo. No geral, a extração com solvente é a técnica mais utilizada por ter um alto rendimento e economizar energia, como no caso da extração do grão de soja.

A extração por solvente, ou extração sólido-líquido, é uma operação unitária, que envolve a transferência de um soluto presente em uma matriz sólida, para o solvente, pelo contato com ele, em condições nas quais haja solubilidade (BESSA et al., 2017; PINTO, 2010; GANDHI et al., 2003). O processo completo envolve três etapas: a preparação da matéria-prima, a extração e a recuperação do solvente. O processo é dito eficiente, quando o material de onde o óleo foi extraído, sair do extrator com menos de 1% de teor de óleo (THOMAS, 2003).

O processo pode ser realizado em batelada, pela imersão do grão no solvente, ou pela percolação do solvente através de uma coluna que contém os grãos, em processo contínuo (BESSA et al., 2017). Em unidades de extração em escala industrial, dados de cinética e termodinâmica são essenciais, pois podem prever o comportamento e a otimização do processo (LIAUW et al., 2008, apud SANTOS et al., 2015).

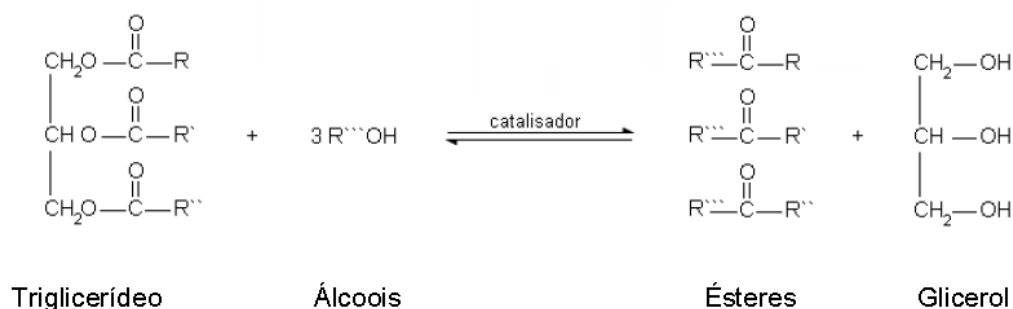
Por fim, após completo o processo de extração, a recuperação do solvente é importante para a sua viabilidade, tanto econômica, quanto ambiental. Essa recuperação pode ser realizada por processos de evaporação, destilação, dessolventização e tostagem, sendo mais comum a destilação e a dessolventização (ROTTA, 2015).

A destilação ocorre na micela, que é a mistura entre o soluto e o solvente formada no extrator. Sua separação, destilação da micela, ocorre com o aquecimento da mistura (PARAÍSO, ANDRADE e ZEMP, 2003). Já a operação de dessolventização, tem como

objetivo remover os residuais de solvente presentes na torta (o farelo da matéria-prima utilizada), através de contato direto com vapor d'água (SALINAS et al., 2016).

2.2.2.2 Transesterificação

Existem diferentes processos de síntese de biodiesel, como o craqueamento térmico, a hidroesterificação, a esterificação e a transesterificação, que pode ser em meio supercrítico, por catalisador químico ou enzimática. A transesterificação, consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois, na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), que através de uma sequência de reações, resulta na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol (ENCARNAÇÃO, 2008; TOMAZIN JR., 2008). A Figura 3 apresenta as reações e etapas da transesterificação:



Etapas da reação:

- 1 – triglicerídeo (TG) + álcool $\rightleftharpoons$ diglicerídeo (DG) + éster
- 2 – diglicerídeo (DG) + álcool $\rightleftharpoons$ monoglicerídeo (MG) + éster
- 3 – monoglicerídeo (MG) + álcool $\rightleftharpoons$ glicerol + éster

Figura 3. Reação e etapas da transesterificação. Fonte: TOMAZIN JR. (2008).

O produto da reação de transesterificação (Figura 3), tem duas fases, a mais pesada (glicerina) e a mais leve (biodiesel), devendo então ser separados por decantação e/ou por centrifugação. Ainda, ambas as fases têm excesso de álcool, que deve ser retirado das duas fases por evaporação e recuperado através de um condensador acoplado à fase de evaporação, necessitando ser desidratado por destilação, por conter água em sua composição. Por fim, o

biodiesel deve ser lavado, para que traços do catalisador, do glicerol e do álcool sejam retirados, sendo então, desumidificado (ENCARNAÇÃO, 2008).

Visando a utilização do etanol como solvente no processo de extração, pode-se falar sobre a transesterificação *in situ*. Segundo Domingues (2017), a diferença do processo de transesterificação convencional para o processo *in situ* se dá na preparação da matéria-prima, já que para a transesterificação convencional o óleo é previamente extraído, para então entrar em contato com o álcool, e na transesterificação *in situ* a extração e a transesterificação ocorrem simultaneamente. Esse processo pode simplificar as fases de produção do biodiesel, reduzindo o tempo de operação, eliminando custos do processo e dos produtos e aproveitando o conteúdo lipídico da casca do grão escolhido, produzindo um maior rendimento do que o método convencional, em que ambos os processos produzem quantidades equivalentes de ésteres de ácidos graxos (HARRINGTON e D'ARCY-EVANS, 1985).

Assim, nota-se que a transesterificação *in situ* é uma aliada ao processo de extração com etanol como solvente, pois o etanol não precisaria ser retirado do processo, que poderia seguir normalmente as etapas seguintes da transesterificação. A natureza do etanol como solvente, bem como da transesterificação *in situ* por sua eficiência, necessitam de investigação para quando o processo ocorre de forma contínua, em escala industrial.

2.3 ESTUDOS CINÉTICOS DE EXTRAÇÃO COM ETANOL

Para modelar e projetar um sistema de extração, faz-se necessário conhecer o processo de transferência de massa no equilíbrio, pois é através desses dados que a cinética poderá ser estabelecida, permitindo a aplicabilidade do sistema em maior escala. De acordo com Toda, Sawada e Rodrigues (2016), na extração sólido-líquido, principalmente quando a matriz sólida é oleosa, é possível visualizar uma série de estágios durante o período de contato entre o solvente e o sólido. Assim:

O principal objetivo da modelagem das curvas cinéticas é definir parâmetros para o desenho do processo. Esses parâmetros são usados para prever a curva total de extração e, dessa forma, estimar a viabilidade do processo em uma escala industrial. Um modelo deve ser uma ferramenta matemática que reflita o comportamento físico da estrutura real e observações experimentais. Assim, pode ser usado como uma ferramenta de simulação e em aplicações industriais deste processo (TODA, SAWADA e RODRIGUES, 2006).

Muitos modelos cinéticos já foram desenvolvidos e testados para os processos de extração. Porém, essas extrações utilizam como solventes, principalmente, hidrocarbonetos

aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, outros) e alifáticos (hexano, heptano, benzina, outros), que apresentam elevada solubilidade para os óleos vegetais em geral, porém representa custos e problemas ambientais. A utilização do etanol no processo de extração, surge como uma forma de mitigação dos danos ambientais e perdas econômicas causados pelos solventes já consolidados.

Na Tabela 3, estão listados estudos encontrados na literatura, que utilizaram etanol como solvente no processo de extração, as matérias-primas estudadas, o fluxo do processo, bem como o modelo cinético aplicado e os parâmetros avaliados.

Tabela 3. Estudos de cinética de extração utilizando etanol como solvente.

Matéria-prima	Fluxo (modo de operação)	Modelo Cinético	Parâmetros avaliados	Referência
Girassol	Batelada	So e Macdonald (adaptado)	Temperatura	Bäumler, Carrin e Carelli (2017)
Farelo de arroz	Batelada simulando contracorrente	So e Macdonald (1986)	Temperatura e tempo de extração	Bessa et al., (2017)
Soja	Batelada	Linear de Primeira Ordem	Temperatura, razão sólido/solvente e pureza do etanol	Rotta et al. (2017)
Farelo de arroz	Batelada	So e Macdonald e Bäumler et al.*	Temperatura e pureza do solvente	Kamimura, Aracava e Rodrigues (2017)
Girassol	Batelada	So e Macdonald (adaptado)	Temperatura, razão sólido/solvente, tipo de solvente	Bäumler, Carrín e Carelli (2016)
Soja expandida	Batelada	So e Macdonald e Perez et al. (2011)	Temperatura e pureza do etanol	Toda, Sawada e Rodrigues (2016)
Flocos de soja	Batelada	Primeira ordem, Segunda ordem e Lei de Fick's (adaptado)	Temperatura, razão etanol/biodiesel e tempo de extração	Dagostin, Carpiné e Corazza (2015)
<i>Jatropha curcas</i> (pinhão manso)	Batelada	Transferência de massa por convecção	Temperatura, teor de umidade e tamanho das partículas	Santos et al. (2015)
<i>Terminalia catappa</i>	Batelada	Hiperbólico, Elovich's e Pseudo-segunda	Temperatura, tempo, tipo de solvente e	Menkiti, Agu e Udeigwe (2015)

Matéria-prima	Fluxo (modo de operação)	Modelo Cinético	Parâmetros avaliados	Referência
(amendoeiro)		Ordem	tamanho das partículas	
Mamona	Batelada	So e Macdonald, Lei de Fick's e Peleg	Temperatura	Amarante et al. (2014)
Soja expandida	Batelada	So e Macdonald	Temperatura e pureza do solvente	Sawada (2012)
Algodão	Batelada	Segunda ordem	Temperatura, razão sólido/solvente, tempo e tamanho das partículas	Saxena, Sharma e Sambi (2011)
<i>Azadirachta indica</i> A. Juss (nim)	Batelada	Transferência de massa	Temperatura, tipo de solvente e tamanho das partículas	Liau et al. (2008)
Farelo de arroz	Batelada	-----	Tipos de solventes alcoólicos, pureza dos solventes e temperatura	Capellini et al. (2017)
Soja	Batelada	-----	Tipos de solventes alcoólicos, temperatura	Tuntiwiwattanapun, Tongcumpou e Wiesenborn (2016)
Soja expandida	Batelada e Contracorrente	-----	Temperatura e pureza do solvente	Sawada et al. (2014)
Soja e farelo de arroz	Contínuo	-----	Temperatura e tempo de extração	Terigar et al. (2011)
Soja	Batelada	-----	Reciclo da micela	Tomazin Jr. (2008)

*Modelo de So e Macdonald adaptado.

Através da leitura da Tabela 3, percebe-se a ausência de estudos que avaliem o processo de extração em fluxo contínuo (coluna de extração). Alguns estudos não apresentaram a aplicação de um estudo cinético, o que dificulta o conhecimento dos parâmetros do processo para posterior aplicação em escala real. Por fim, nota-se que há um predomínio da aplicação do Modelo de So e Macdonald (1986) nos trabalhos relacionados.

No seu modelo, So e Macdonald (1986) estudaram a extração do óleo de canola com o solvente hexano. Os autores propuseram a utilização de um modelo já criado por Patricelli et al. (1979) e de outro modelo adaptado por eles, a fim de verificar a cinética da extração.

Patricelli et al. (1979), acreditava que a extração ocorria em duas fases simultâneas na semente, com diferentes coeficientes cinéticos, uma chamada lavagem, em que o óleo era muito disponível e lavado pelo solvente quase que simultaneamente ao tempo em que entravam em contato, e outra fase difusional, em que a taxa de transferência do óleo para o solvente era muito baixa.

Para o modelo de So e Macdonald (1986), além da fase de lavagem, a fase de difusão ainda se subdivide em duas fases: (i) difusão sem restrições, uma fase intermediária entre a lavagem e a difusão lenta; (ii) e a difusão lenta, que envolve a retirada do óleo de células com membranas intactas. Os autores concluem que o seu modelo possui um ajuste melhor, mas que para espessuras de sementes menores (< 5 mm), em que a taxa de extração é mais rápida, o modelo de Patricelli et al. (1979) é adequado e mais simples de aplicar.

3. RESULTADOS PARTE 1 - PHENOMENOLOGICAL SOLID-LIQUID EXTRACTION EQUILIBRIUM MODEL: APPLICATION TO SOYBEAN-OIL-AQUEOUS ETHANOL SYSTEM

NOTA: Nesta seção é apresentada uma síntese de artigo científico a ser submetido para publicação.

3.1 INTRODUCTION

The knowledge of equilibrium in a mass transfer process is essential to establish a rational design of these operations since it is commonly involved in the kinetic expressions. However, for the solid-liquid extraction, an examination of equilibrium by a phenomenological point of view is scarce. Thus, in this work was developed a several isothermal model, based on the general assumption that the extractable material being in layers above the surface of the solid matrix. The model were applied to soybean-oil extraction by aqueous ethanol due to the interest on using an alcoholic solvent to develop a simplified process for biodiesel production.

In Table 4 is presented a summary of the extraction isotherm equilibrium model chosen and developed, and the parameters which must be obtained to adjust the experimental results. The isotherm model is expressed as the absolute mass fraction of extractable material in solid matrix at equilibrium (X_{eq}) as a function of model parameters (the hypothesis for obtainment) and characteristics of the system, as well as the absolute mass fraction of extractable material in the liquid phase (Y_{eq}).

Table 4. Extraction isotherm equilibrium model: hypothesis, relationships and parameters.

Types of surface sites	Isotherm model*	Parameters
D.1 – Two layers ($n = 2$); single type of surface site	$X_{eq} = \frac{X_m F_{eq}}{K_L} \left(\frac{K_L + F_{eq}}{K_S + F_{eq}} \right)$	α, X_m, K_S, K_L

*In the model, the liquid factor is obtained by $F_{eq} = Y_{eq} \frac{\left(Y_{eq} + \frac{1}{P} \right)^{\alpha-1}}{(1-\gamma Y_{eq})^\alpha}$.

** The stoichiometric factor is obtained by $\gamma = \frac{1}{Y_{sat}} = P \frac{1-y_{sat}}{y_{sat}}$; $y_{sat} = \frac{K_{sat} T}{T_m - T}$ for $y_{sol} \leq 1$;
 $T_m = -561.59 + 2.3850 \times 10^3 P - 1.4794 \times 10^3 P^2$.

Were performed equilibrium experiments at different temperatures (30 to 70°C) and ethanol purities (95.0 to 99.5wt%), for oil/ethanol mass ratio from 1/100 to 1/5.

The alternative biodiesel production technology uses alcohol as the solvent to oil extraction from seeds, followed by the employment of the mixture to direct biodiesel production. This technology is classified as an intermediary process between the traditional route (hexane extraction and oil purification followed by transesterification) and the in-situ transesterification (one step production from seeds (BÉBAR et al., 2005; HAAS et al., 2004, 2007; HAAS and FOGLIA, 2002; HAAS and SCOTT, 2007; HAAS and WAGNER, 2011; HARRINGTON and D'ARCY-EVANS, 1985; HINCAPIÉ, MONDRAGÓN and LÓPEZ, 2011; TUNTIWIWATTANAPUN, TONGCUMPOU and WIESENBERN, 2016). This process avoids some steps of the traditional and enables the insert of intermediary separation process (REGITANO-D'ARCE, SANGALETTI-GERHARD and BUENO-BORGES, 2017) to improve the quality of transesterification raw material. Employing an energy analysis of some biodiesel production routes, Sangaletti-Gerhard et al. (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014) shows that the direct rich-in-oil micelle process presents potential to produce biodiesel competitively.

3.2 MATERIALS AND METHODS

3.2.1 Materials

Soybean grain particles with size in the range of 0.71 to 1.41 mm were used as samples. The sample was characterized by the content of moisture and volatile material (AOCS Official Method Ac 2-41 (AOCS, 2009a)), and oil content (AOCS Official Method Ac 3-44 (AOCS, 2009b)). It was obtained 5.27 ± 0.21 wt% of moisture and volatile material, and 18.31 ± 0.98 wt% oil in the Soybean (mean $\pm$ standar deviation, quadruplicate). These results are in agreement with the characteristic of soybean seeds and with the moisture content used industrially (ALBRECHT et al., 2008; CERUTTI, SOUZA and SOUZA, 2012; THOMAS, 2003; TOMAZIN JUNIOR, 2008; ZACHI, 2007). In the present investigation is not expected that the seed particle size has any influence on the equilibrium condition. In fact, So and Macdonald (SO and MACDONALD, 1986) showed that the seed thickness does not change the equilibrium of rapeseed oil extraction.

The experiments employed ethanol in different purities (95.0, 97.5 and 99.5wt%) prepared by dilution with distilled water from absolute grade ethanol (99.5wt%).

3.2.2 Experiments

In this study, was investigated the influence of the temperature (T), ethanol purity (P), and the ratio between oil and ethanol (R) on the equilibrium of soybean oil extraction by aqueous ethanol (X_{eq} and Y_{eq}). The experiments were conducted at different temperatures (30°C, 50°C, and 70°C) and ethanol purities (95.0, 97.5, and 99.5wt%,). At each T and P conditions, eight different oil/ethanol ratio were used: 1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25, 1/50, 1/75 and 1/100 g oil/g ethanol, resulting in 72 experiments. This R values for the different conditions observed in an extraction process in a column or various equilibrium stages of the industrial process. The experiments at 30, 50 and 70°C, with ethanol 99.5wt% were performed in triplicate.

The different experimental conditions employed is presented in Table 5. In the last column are the values of the stoichiometric factor (γ) obtained for each pair of T and P.

Table 5. Conditions of the set of experiments executed and the calculated value of the stoichiometric factor (γ).

Ethanol purity, P (wt%)	Temperature, T (°C)	Mass ratio of the oil and ethanol on the system, R (g oil/g ethanol)	Stoichiometric factor, γ (g ethanol/g oil)
99.5	30		13.0
99.5	50		6.16
99.5	70		0.0906
97.5	50	1/5, 1/10, 1/15, 1/20, 1/25, 1/50, 1/75, 1/100	10.6
97.5	70		3.58
95.0	30		25.7
95.0	50		16.5
95.0	70		8.33

For each experimental condition (P, T, and R) the extraction efficiency at equilibrium was obtained. The data were written as a function of the composition of soybean oil in the liquid and solid phases at equilibrium. From a material balance, we can write the absolute fraction of soybean oil in both phases as a function of the oil/ethanol mass ratio, extraction efficiency and with the knowledge of the initial oil content in the seeds, as presented in Eq (3.1).

$$X_{eq} = X_0 (1 - E); \quad Y_{eq} = E R; \quad (3.1)$$

In the Eq. (3.1): X_{eq} is the absolute fraction of oil in the solid phase at equilibrium (g oil/g solids); Y_{eq} is the absolute fraction of oil in the liquid phase at equilibrium (g oil/g ethanol); E is the extraction efficiency at equilibrium (dimensionless); R is the oil/ethanol mass ratio in the system, that is based on the oil content in the seed and the purity/amount of the ethanol used (g oil/g ethanol); X_0 is the initial absolute oil mass fraction in soybean seeds. Based on the content of 18.31%, $X_0 = 0.1831/(1 - 0.1831) = 0.2241$ g oil/g solids.

3.2.3 Procedure

The experiments were carried out sealed Erlenmeyer flasks in a reciprocally stirred thermostatic bath. The mass of absolute grade ethanol (99.5 wt%) and water required for the experiment was calculated based on the mass of soybean sample used, in the oil/ethanol mass ratio selected (R), and the purity of aqueous ethanol (P). The aqueous solution was added to the flasks in the thermostatic bath at the selected temperature (T). In each experiment, approximately 10 g of soybean sample was used. The time for the extraction to reach equilibrium was determined in preliminary experiments in different temperatures: 120h for the runs conducted at 30°C, 72h for 50°C and 16h for 70°C.

After the time required to reach equilibrium had elapsed, the samples were removed from the bath and was filtered by vacuum. The filter cake and the Erlenmeyer were washed with ethanol to remove oil remnants. The micelles obtained with this procedure were submitted to a procedure to determine the extraction efficiency, as reported below (FREITAS and LAGO, 2007; LUIZ et al., 2015) (KAMIMURA; ARACAVA; RODRIGUES, 2017).

3.2.4 Determination of the yield extraction

The extraction efficiencies were evaluated by gravimetry, based on the difference between the amount of oil present in the sample (10g) and the amount extracted. The extracted quantities, in turn, were obtained from the micelle from the experiments. For this, the micelle was subjected to a rotary evaporator at 60°C operating under vacuum (600-720 mmHg) for about 3h, until complete evaporation of the ethanol. For this purpose, two centrifugal pumps were used in series.

As pointed out by Dagostin et al. (DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA., 2015) (using ethanol and mixtures of alkyl esters as co-solvent) and Baümler et al. (BAÜMLER,

CRAPISTE and CARELLI, 2010), using ethanol as a solvent for the extraction of sunflower oil, the ethanol has the ability to extract other compounds present in the grain, besides lipids, such as non-polar compounds (polyphenols, pigments and soluble sugars).

By this characteristic, it was necessary to carry out a subsequent washing of the product of the evaporation. The washing employ approximately 100mL of petroleum ether (at a temperature of about 37°C). The mixture was subjected to a second filtration step and a second evaporation step.

At the end of the process, the flask containing the oil is kiln-dried during 1h at 60°C to evaporate any traces of solvent. From the mass contained in the flask, the amount extracted (and therefore the extraction efficiency) was determined.

3.2.5 Model adjustment and selection

The experimental data obtained by the procedure reported above (X_{eq} vs. Y_{eq} , for various T and P pairs) was used to adjust the model presented in Table 4. Theoretically, the establishment of a specific model for the extraction process validates the hypothesis applied to obtaining it, improving understanding of the nature of the soybean-oil extraction with aqueous ethanol.

The procedure used to select the isotherm model developed, it was based on the primary assumption that the data of X_{eq} vs. Y_{eq} should exhibit a good adjustment. Also, the equilibrium constants (K_S and K_L) must satisfy the thermodynamics principles.

3.3 RESULTS

3.3.1 Extraction isotherm

The model that considers the extraction in two layers and the first layer with one type of surface site (model D.1), and the extraction order $\alpha = 5$, was determined as the best to describe the equilibrium of soybean-oil-aqueous ethanol system. The Figure 4 presents the adjusted model and the experimental results. In turn, Table 6 lists the estimated values of the parameters as well as the determination coefficient of the non-linear regression.

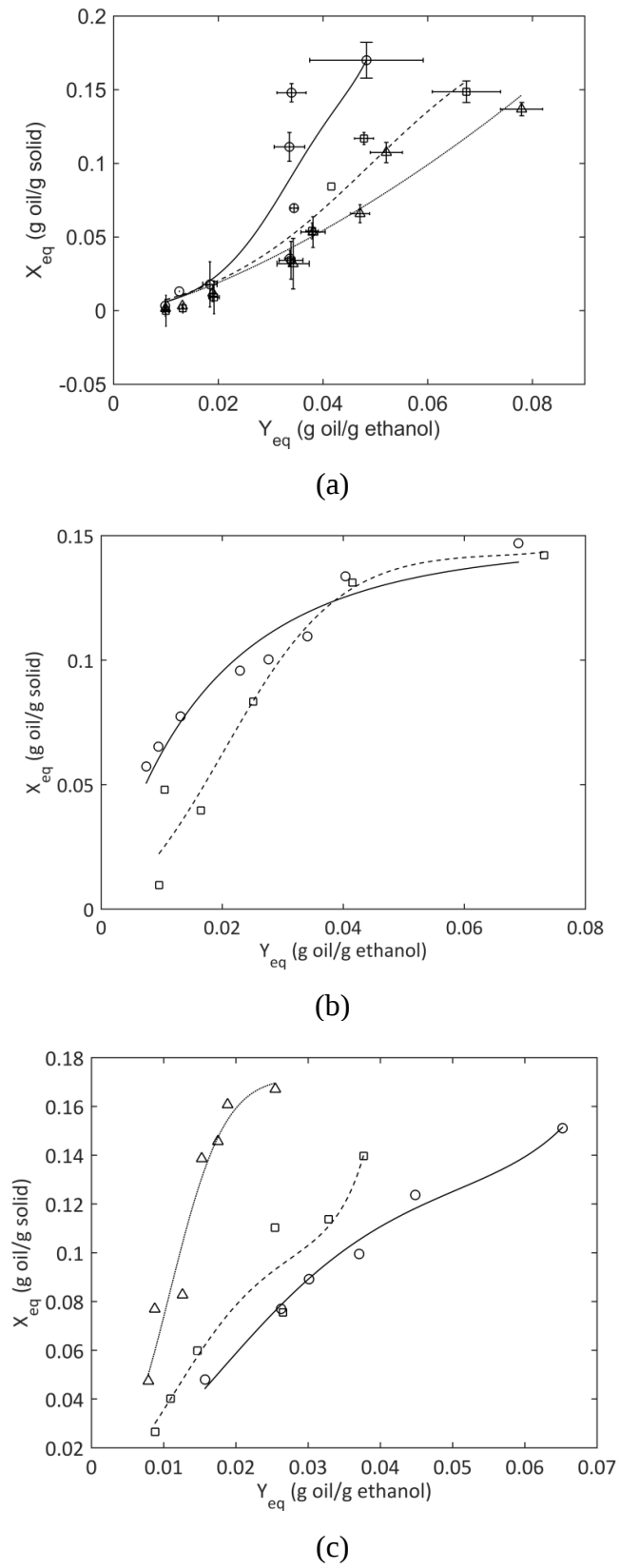


Figure 4. Extraction equilibrium in soybean-oil-aqueous ethanol system – experimental and model: 30°C (Δ , ---), 50°C ($\square$, —) and 70°C ($\circ$, —). (a) ethanol 99.5wt%*; (b) ethanol 97.5wt%; (c) ethanol 95.0wt%. * Experimental data was presented with 95% confidence interval.

Theoretically, the hypothesis applied to obtaining the model is validated by this procedure, improving the understanding of the nature of the extraction process. As previously commented, this model suggested that the extraction occurs in two steps: washing and diffusion. The washing mechanism is responsible for extracting the oil portion at the second layer, whereas the diffusion extracts the oil at the first layer. As the model D.1 considers that the oil at monolayer linked to a single type of surface site, can suggest that the diffusion step is performed by a single mechanism, as the kinetic model proposed by Patricelli et al. (PATRICELLI et al., 1979).

On the other hand, the So-MacDonald model (SO and MACDONALD, 1986) has been proved adequate for kinetic extraction in several systems (AMARANTE et al., 2014; DUTTA, SARKAR and MUKHERJEE, 2016; KAMIMURA, ARACAVA and RODRIGUES, 2017; KIM and KIM, 2016; KOSTIĆ et al., 2014; DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA., 2015; MEZIANE and KADI, 2008; SO and MACDONALD, 1986; TODA, SAWADA and RODRIGUES, 2016; XI, YAN and HE, 2014). This model proposes that the diffusion step occurring as unhindered diffusion (for oil contained in ruptured cells) and as hindered diffusion process (for oil restrained in unruptured cells), as confirmed by Yap et al. (YAP et al., 2014) for lipid recovery from algae. This difference with our results can be explained if considering the soybean seed preparation for the equilibrium experiments. In this work, we employ a simple fragmentation, if some studies used cooking or pressing step. Despite the fact that the equilibrium does not present a dependency of particle thickness (SO and MACDONALD, 1986), the preparation of seeds grains alters the surface characteristics. It may suggest that these steps are responsible for disruption of cells, releasing a portion of oil to the second type of diffusion – unhindered diffusion.

Table 6. Experimental conditions, estimated parameters, determination coefficient for the model D.1 ($\alpha = 5$) and estimation of oil fraction at the first layer in the initial state.

Temperature (°C)	Ethanol purity, P [g E/g (E + H ₂ O)]	Maximum monolayer capacity, X_m (g A/g S)	Monolayer equilibrium constant, K_S $\frac{g A/g (A+E+H_2O)}{[g E_{free}/g (A+E+H_2O)]^5}$	Multilayer equilibrium constant, K_L $\frac{g A/g (A+E+H_2O)}{[g E_{free}/g (A+E+H_2O)]^5}$	Determinatio n coefficient, R^2	Fraction of oil in the first layer, X_0 (g A/g solid)
30	0.995	0.1535	0.5216	48.17	0.7531	0.685
50	0.995	0.2006	0.3743	1.960×10^4	0.9436	0.895
70	0.995	0.0007	0.0182	4.570×10^{-4}	0.9389	0.0029
50	0.975	0.1422	0.1004	1.997×10^4	0.9466	0.635
70	0.975	0.1455	0.0182	621.1	0.9379	0.649
30	0.950	0.1713	0.0748	1.994×10^4	0.9349	0.765
50	0.950	0.1002	0.0573	16.77	0.9310	0.447
70	0.950	0.1287	0.0789	26.39	0.9878	0.574

Still, another consequence of the phenomenological equilibrium model is the possibility to prospect an estimation of oil available at different layers at initial state $[g_{1st}(X_{eq} = X_0)]$. This information permits the obtainment of the available quantity of oil for extraction by different mechanisms. Lastly, T and P conditions demonstrated to have an influence on the oil distribution at the initial state, suggesting an alteration on the equilibrium between layers.

3.3.2 Thermodynamic: influence of temperature on the equilibrium constants

The temperature has a significant influence on the extraction of the system investigated. Based on the implications of the hypothesis applied to obtain the isotherm model, the equilibrium constants can be related to the standard free Gibbs energy change (ΔG°) by Eq. (3.2).

$$\Delta G^\circ = \sum_{k=products} |v_k| \mu_k^\circ - \sum_{k=reactants} |v_k| \mu_k^\circ = -RT \ln(K') \quad (3.2)$$

In the Eq (21), $K' = K \left(\frac{MM_E^\alpha}{MM_A \overline{MM}^{\alpha-1}} \right)$ refer to the equilibrium constant in molar basis; $K(=K_S, K_L)$ is the mass basis equilibrium constant for the monolayer and multilayer. $\overline{MM}$ is the average molar mass of liquid phase. By using different equilibrium constant (K_S, K_L), we can determine the thermodynamic parameters for mono and multilayer.

For the equilibrium constants, the dependence of temperature is given by Eq (3.3).

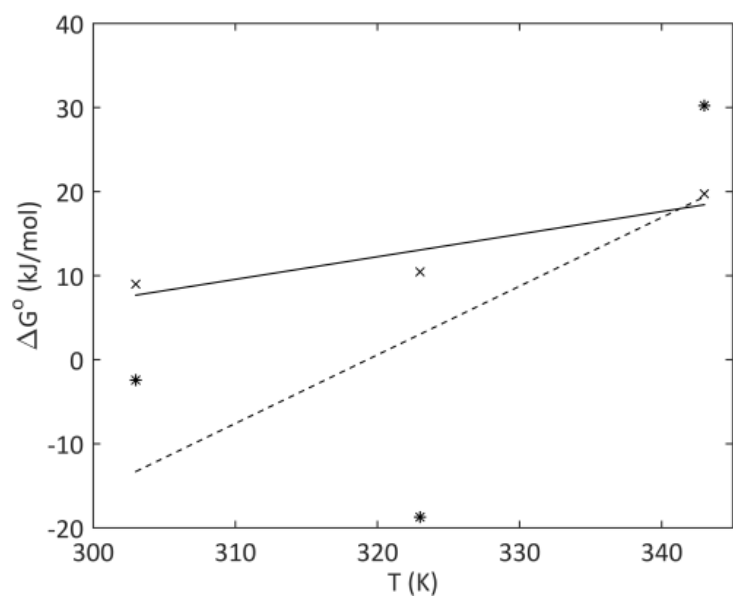
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (3.3)$$

Were: ΔH° is the standard enthalpy change of the process ($kJ/mol A$), and ΔS° is the standard state entropy change ($kJ/(K mol A)$); T is the temperature.

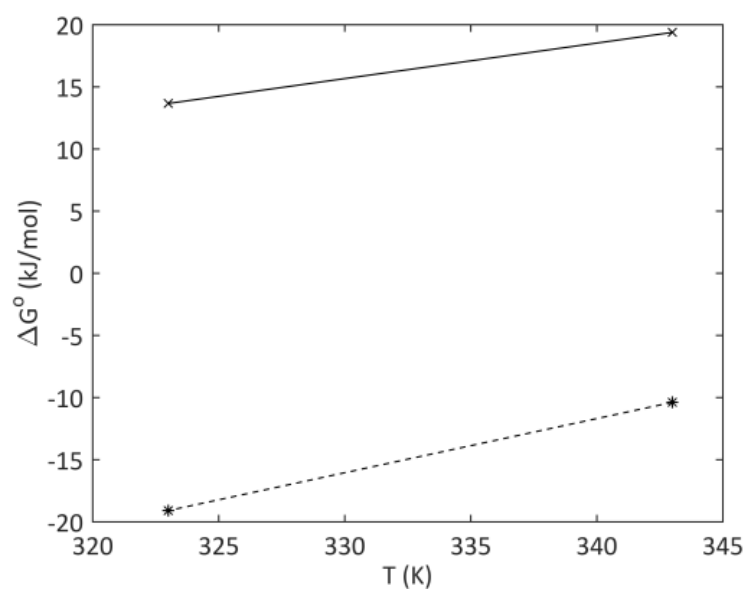
The adjustment of this equation to each layer considered in the model D.1, and for the different ethanol purities are shown in the Figure 5. Table 7 presents the thermodynamic proprieties (ΔH_i° and ΔS_i° , $i=S$ or L) and the determination coefficients of regression.

In general, the ΔG_L° values (for the second layer) presents a negative value (except to 70°C, ethanol 99.5wt%), with minimum value -19.1kJ/mol (Figure 5). The negative values of ΔG° shows that the extraction at multilayer is spontaneous and energetically favorable. On the other hand, the extraction at the first layer (ΔG_S°) is non-spontaneous and unfavorable,

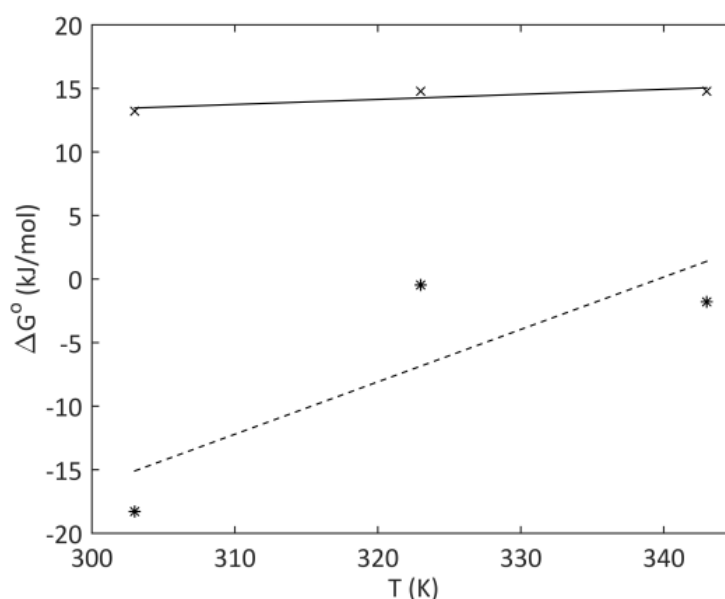
needing an energy input for the process to occurs (between 9.0 to 19.4kJ/mol). For both extractions, the increase of temperature leads to a less energetically favorable process.



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Free Gibbs energy for monolayer extraction: monolayer ($\times$, —), multilayer ($*$, — —). (a) ethanol 99.5wt%; (b) ethanol 97.5wt%; (c) ethanol 95.0wt%.

By analysis of ΔH_L° (Table 7), the extraction process occurring in the second layer is highly exothermic, releasing ≥ 140.0 kJ/mol. It can be suggested as the combined effect of the oil substitution in the multilayer and mixing energy of oil in the liquid system. For monolayer (ΔH_S°) the energetics level is less pronounced, evidencing of a less energy liberation by the extraction process.

The standard entropy change (ΔS°) behavior shows negative values for both layers. By this can be stated that the system tends to more organized state. I.e., the system consumes energy to the dissolution of oil in the solvent.

Table 7. Thermodynamic parameters of the extraction in each layer for different ethanol purity.

Layer (i)	Ethanol purity [g E/g (E + H ₂ O)]	Standard enthalpy change, ΔH_i° (J)	Standard entropy change, ΔS_i° (J/K)	Determination coefficient, R^2
Monolayer	0.950	1.428	-0.0397	0.7509
	0.975	-78.70	-0.2860	-
	0.995	-73.78	-0.2688	0.8512
Multilayer (2nd layer)	0.950	-140.0	-0.4122	0.6902
	0.975	-159.8	-0.4357	-
	0.995	-260.7	-0.8165	0.4291

3.3.3 Thermodynamic parameters as a function of ethanol purity

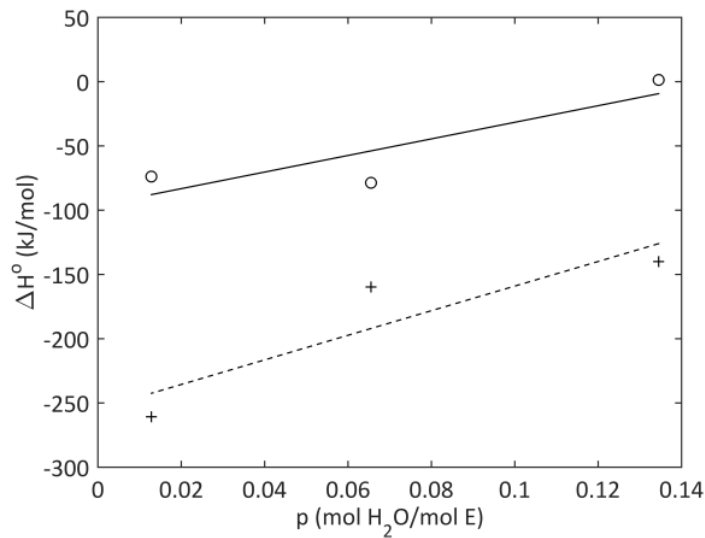
The purity of aqueous ethanol employed for the extraction also plays an important role in the equilibrium of soybean oil extraction. The dependence of thermodynamic parameters can be stated by the use of molar proprieties of water in the system, as presented in the Eqs. (3.4) and (3.5).

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{Extr} + p \bar{H}^\circ_{H_2O} \quad (3.4)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{Extr} + p \bar{S}^\circ_{H_2O} \quad (3.5)$$

Where: ΔH°_{Extr} and ΔS°_{Extr} are the standard enthalpy change and the standard entropy change for the extraction process in the absence of water; $\bar{S}^\circ_{H_2O} = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial (n_{H_2O}/n_E)} \right)_{T,pres,n_A,n_E}$ and $\bar{H}^\circ_{H_2O} = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial (n_{H_2O}/n_E)} \right)_{T,pres,n_A,n_E}$ are the partial molar entropy and enthalpy of water in the system.

The adjustment of the standard enthalpy and entropy change data is presented in Figure 6 (a) and (b), respectively. The parameters obtained by the regression is presented in Table 8. For each layer were obtained the partial molar proprieties ($\bar{H}^\circ_{H_2O}$ and $\bar{S}^\circ_{H_2O}$) and the standard proprieties considering the system in the absence of water ($\Delta H^\circ_{i,Extr}$ and $\Delta S^\circ_{i,Extr}$).



(a)

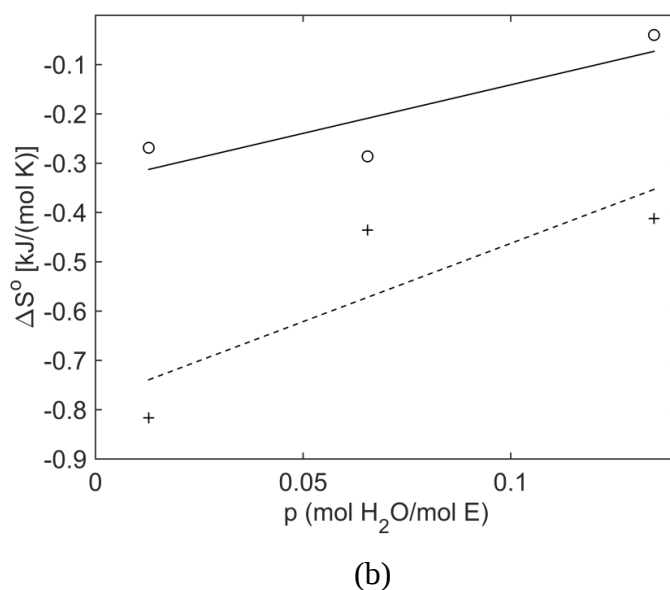


Figure 6. Effect of ethanol purity on thermodynamic parameters: monolayer (○, —), multilayer (+, — —). (a) Enthalpy change; (b) Entropy change.

It can be noted in Table 8 that in the absence of water the extraction is an exothermic process ($\Delta H_i^\circ_{\text{Extr}}$). But more energetically favorable in the second layer as previously pointed. The presence of water in the system decreases the energy release for extraction in both layers. In second layer this effect is more pronounced.

On the other hand, the negative values of $\Delta S_i^\circ_{\text{Extr}}$ show that in the absence of water the system consumes energy to the dissolution of the oil in the solvent. However, an energetically contrary effect of the presence of water in the system was noted by analysis of $\bar{S}_i^\circ_{H_2O}$. The positive values obtained indicate that the increase of water content tends to decrease the energy requirements of the dissolution of oil in the system. According to Table 6, this effect is more intense for the extraction of oil in the second layer.

The different values of $\bar{S}_i^\circ_{H_2O}$ in the extraction in the different layers suggest the leaching of others compounds beyond the oil. The literature reports that the ethanol does not extract solely lipid, but also other compounds present in the grain, such as non-polar compounds (polyphenols, pigments, and soluble sugars) (BAÜMLER, CRAPISTE and CARELLI, 2010; DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA, 2015). This fact explains the different energy requirements.

Table 8. Standard enthalpy and entropy change in the absence of water and partial molar proprieties of water for the soybean-oil extraction in the first and the second layers.

Parameter	Layer (i)	
	S – Monolayer (1st layer)	L – Multilayer (2nd layer)
Enthalpy		
Standard enthalpy changes in the absence of water, $\Delta H_i^\circ_{Extr}$ (J)	-96.15	-254.7
Partial molar enthalpy of water $\bar{H}_i^\circ_{H_2O}$	645.5	956.9
Determination coefficient, R^2	0.7691	0.8132
Entropy		
Standard entropy changes in the absence of water, $\Delta S_i^\circ_{Extr}$ (J)	-0.3378	-0.7800
Partial molar entropy of water $\bar{S}_i^\circ_{H_2O}$	1.968	3.174
Determination coefficient, R^2	0.7627	0.7278

3.3.4 Monolayer maximum capacity as a function of temperature and ethanol purity

In this work was observed that the monolayer maximum capacity parameter is strongly dependent on the temperature (T) and ethanol purity (P). Was identified a tendency of the maximum monolayer capacity to be represented as a saturation behavior as a function of the stoichiometric factor γ (g E/g A). The Eq. (3.6) and Figure 7 presents the adjusted model.

$$X_m = \frac{X_{m,max} \gamma}{K_M + \gamma}; \Rightarrow \begin{cases} X_{m,max} = 0.1685 + 0.1620 p \\ K_M = 4.035 - 27.28 p \end{cases} \quad (3.6)$$

In Eq. (3.6), $X_{m,max}$ (g A/g S) and K_M (g E/g A) represent the parameters of the empirical equation. These parameters, in turn, were dependent on the molar ratio of water and solvent p (mol H₂O/mol E), presents in the Eq. (3.7).

$$p = \frac{MM_E}{MM_{H_2O}} \left(\frac{1 - P}{P} \right) \quad (3.7)$$

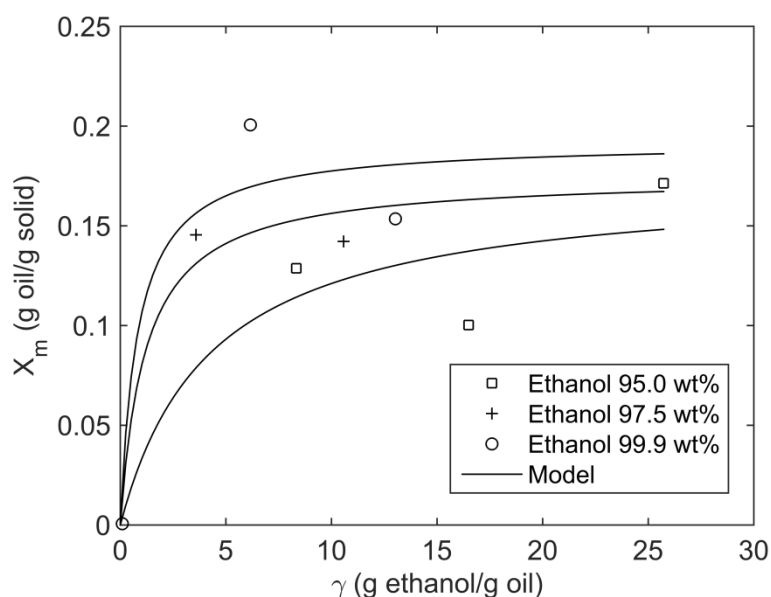


Figure 7. Monolayer maximum capacity as a function of the stoichiometric factor, γ , for different ethanol purities.

The Figure 7 shows, for ethanol 95,0% and 97,5%, that the increase of γ represents a decrease of the capacity of the liquid phase to maintain the extractable material in a homogeneous phase. The solubility and the stoichiometric factor, in its turn, are a function of temperature and purity of aqueous solvent used. However, authors as So and Macdonald (1986) showed that the liquid-to-solid ratio (in the canola oil extraction with hexane) to influence the equilibrium conditions, but not presented a dependency of temperature and particle thickness. This effect can be explained as the influence of the high solubility of oil in hexane compared to the aqueous ethanol.

3.4 CONCLUSION

Because of the interest in an alternative extraction solvent to develop a simplified process for biodiesel production, a model was applied to soybean-oil-aqueous ethanol system, considering the extraction of two layers and the first layer with one type of surface site (with 5th-order extraction).

Thermodynamic analysis of the equilibrium constants reveals that the extraction in the second layer is spontaneous and energetically favorable process and the first layer extraction is a non-spontaneous and unfavorable. The extraction process in both layers is exothermic, but in a less level in the first layer. The entropy shows that the process tends to a more organized state, suggested as the effect of energy consume for oil dissolution.

Analyzing the effect of the increase of water in the system was noted an opposite effect in both layers: the system is less exothermic (energetically unfavorable) but consumes less energy to oil dissolution (energetically favorable). For different ethanol purities, the parameter maximum capacity at first layer shows a dependency of the saturation state of the system. The phenomenological basis employed to develop the equilibrium models of this work permits the suggestion about the mechanisms involved in the extraction process.

The system investigated may be related to the extraction occurring in two steps: washing and diffusion. The washing mechanism is responsible for extract the oil portion at the second layer, whereas the diffusion extracts the oil at the first layer. The establishment of the isothermal model also permits the evaluation of the equilibrium in a transient process, which can improve the kinetic investigations of the extraction process.

4. RESULTADOS PARTE II - SOYBEAN OIL EXTRACTION WITH AQUEOUS ETHANOL: A COLUMN KINETIC STUDY

4.1 ABSTRACT

This work presents the studies on the technical viability of using aqueous ethanol as a solvent for the soybean oil extraction in a continuous flow column. A mathematical model was developed and adjusted, based in the supposition that the extraction is performed by washing and diffusion mechanisms. The study was conducted in a solid-liquid extraction column, using aqueous ethanol as the solvent, and laminated soybean as a source of oil. Experimental runs were carried out at different conditions: (i) temperature of the solvent (30, 50, 60 and 70°C); (ii) bed length (38 - 72cm); (iii) superficial solvent velocity (1,68 – 11,78cm/min); and (iv) mass fraction of solute ethanol (0 – 0,0061g A/g E). The experimental runs were performed at different times, where they were obtained on average efficiencies in the range of 74.3 and 99.8%. The laminated soybean seeds present 19.34wt% of oil, and the particles bed had the porosity of 0.6990 and specific surface area of 14.33 cm²/cm³. The experimental data collected (transient behavior of the solute concentration in the liquid phase, and solute in the solid at the initial and the end of the process) was used to obtain the model parameter (mass transfer coefficients for washing and diffusion). The equilibrium data used for evaluating the extraction rates were calculated by a two layers isotherm model that inferred the washing mechanism as responsible for extract the portion of an oil of the second layer, while the diffusion extracts the oil of the first layer. The model has shown a good agreement with the experimental data. Generally, was observed a strong positive influence of superficial velocity and temperature on the mass transfer coefficients. The column height and solute concentration at the column inlet generally showed weak influence in the kinetic parameter of the extraction process. In this way, the study contributes by theoretical basis and knowledge of the mechanisms involved in the extraction process, that allow the practical application and possible scale-up of the process.

Keywords: Solid-liquid extraction; kinetic model; column extraction; mass transfer; soybean oil.

4.2 INTRODUCTION

Over years, has an increase in the demand and research for materials, inputs, and renewable energy sources, mainly motivated by the population growth and environmental problems induced by intensive use of natural resources. The use of alternative fuel sources has been consolidated in a scenario that includes the increase in the price of fossil fuels, the environmental effects of its exploitation and use, as well as, the geopolitical conflicts related with its exploitation.

In the transport sector, among other energies sources, ethanol and biodiesel stand out. These biofuels are well known as environmentally friendly options to replace the petroleum-based fuels (ATABANI et al., 2012). In Brazil, the policies for the progressive introduction of biofuels recently approve the obligation of replacement of 10% of diesel by biodiesel (B10). Because soybeans are the most planted oilseed crop in the country, with an established market for by-products of manufacture, it makes sense that it is the most widely used raw material for biodiesel production (CREMONEZ et al., 2015).

The biodiesel production chain, normally, involves a previous oil extraction from an oilseed using a solvent. The most commonly used solvent is hexane. The hexane meets the main requirements for extraction, since present high solubility of oil, exhibit a high rate of extraction, immiscibility in water, low boiling point, and selectivity to triglycerides. In Brazil, hexane is the most solvent used, since allows high oil extraction yield (about 99%) (VELOSO, KRIOUKOV and VIELMO, 2005). However, it presents some disadvantages, such as the high flammability, toxicity and volatility, its being from a non-renewable raw material source. These aspects reinforcing the need for alternative solvents in the extraction process (REGITANO-D'ARCE, SANGALETTI-GERHARD and BUENO-BORGES, 2017; ANGALETTI-GERHARD et al., 2014; SAWADA et al., 2014; SCHARLACK, ARACAVA and RODRIGUES, 2017).

On the other hand, for biodiesel production, usually the transesterification reaction, employ an alcohol, such as ethanol or methanol, in the presence of a catalyst. In this context, the in-situ transesterification, or reactive extraction, has been developed (HAAS et al., 2004, 2007; HAAS and FOGLIA, 2003; HAAS and SCOTT, 2007; HAAS and WAGNER, 2011; HARRINGTON and D'ARCY-EVANS, 1985; HINCAPIÉ, MONDRAGÓN and LÓPEZ, 2011; QIAN et al., 2008; TUNTIWIWATTANAPUN, TONGCUMPOU and WIESENBOERN, 2016; ZAKARIA and HARVEY, 2014). In this process, the production of fatty acid methyl/ethyl esters was made in a single step from oilseed, when the alcohol was used as extraction solvent and reactant. An alternative process is known as rich-in-oil micelle process (REGITANO-D'ARCE, SANGALETTI-GERHARD and BUENO-BORGES, 2017),

that employ the first step of extraction followed by transesterification in the micelle. Thus, is possible to adopt an intermediate purification step to generate a rich-in-oil alcoholic micelle phase. Both of the processes presents advantages in relation to the traditional biodiesel production chain, since some separation and/or purification steps, as solvent recycling, degumming and refining of oil, are not performed. This can reduce the production cost, as reported by Sangaletti-Gerhard et al. (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014), and enables the implementation of small-scale biodiesel production plant (TUNTIWIWATTANAPUN, TONGCUMPOU and WIESENBORN, 2016).

Regarding the type of alcohol involved, the methanol is the more used worldwide. However the ethanol can be an advantageous route, since the toxicity is low compared with methanol, is a renewable raw-material, biodegradable, considered safe for human health (Generally Recognized as Safe – GRAS solvent), and have showed potential as a solvent in the oil extraction processes (BAÜMLER, CARRÍN and CARELLI, 2015; BESSA et al., 2017; BUENO-BORGES et al., 2017; FREITAS and LAGO, 2007; KAMIMURA, ARACAVA and RODRIGUES, 2017; KWIATKOWSKI and CHERYAN, 2002; MORIN et al., 2007; SANTOS et al., 2015; SCHARLACK, ARACAVA and RODRIGUES, 2017; TOMAZIN JUNIOR, 2008). As a disadvantage can be cited the relatively low solubility of the lipids, and less selective for triglycerides than hexane (BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2015).

In this context, the objective of this work was to investigate the kinetics of the soybean oil extraction using hydrated ethanol as a solvent in a solid-liquid column. A kinetic model was developed based in the washing/diffusion mechanism (PATRICELLI et al., 1979; SO and MACDONALD, 1986), interconnected with a phenomenological equilibrium model previously developed (WENZEL et al., 2018). The model was validated column experimental results carried out at different conditions: (i) superficial velocity (1.68 to 11.78 cm min⁻¹); (ii) column height (38 to 72 cm); (iii) temperature (30 to 70°C); and (iv) oil fraction at inlet of column (0 to 0.0061 g/g ethanol).

4.3 MATHEMATICAL MODELING

4.3.1. Continuity equation and process kinetic

In a industrial solid-liquid unit operation for continuous extraction of an extractable material (A) from a solid matrix, as soybean oil-solvent system, industrially the extractors

employ sequential steps. In each of steps, there is solvent percolation through the stationary bed composed by the solid material, characterizing a column operation.

Based on this, the material conservation principle can be stated as the Eq. (4.1). In the supercritical fluid extraction, this type of balance was already used by Sovová (SOVOVÁ, 2017 - 2014), in the broken-and-intact cell model. The equation was obtained by a differential mass balance along the section of the extraction column and allows us to identify a kinetic expression based on the solid phase extraction rate. The model assumes the following: (i) plug flow and constant percolation flow rate; (ii) constant porosity of the bed; (iii) solute is considered a single component; (iv) solute transport in an axial direction by advection (neglected diffusion); and (v) isothermal process.

$$\varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} + u_s \frac{\partial Y}{\partial h} = - \frac{\rho_{sol}}{\rho P} (1 - \varepsilon) \frac{\partial X}{\partial t} \quad (4.1)$$

In the Eq. (1): $Y(t, h)$ is the absolute mass fraction of the extractable material A in the fluid phase – solvent mass (mass A/mass E); $X(t, h)$ is the absolute mass fraction of the extractable material A in the solid phase (mass A/mass Solid); P is the purity of aqueous solvent of the fluid phase [mass E/mass (E+H₂O)]; h is the axial dimension (length) of the extraction column from the top to the bottom (cm); u_s is the superficial velocity of fluid in the column (cm/min), obtained by the ratio of the volumetric flow rate and the area of the transversal section of the column; ε is the porosity (void volume fraction) of the bed packaged with the solid particles (dimensionless); t is the corrected time (min), that can be obtained for different heights and times as $t = t_r - \frac{\varepsilon h}{u_s}$, at were t_r is the real time; ρ is the density of the fluid phase (g/cm³); and ρ_{sol} is the density of the solid phase (g/cm³).

For solid-liquid extraction, kinetic models have already been developed and tested for the extraction processes. Between them, can be highlighted the two-stage washing/diffusion model. The model was firstly proposed by Patricelli et al. (PATRICELLI et al., 1979) and afterward modified by So and MacDonald (SO and MACDONALD, 1986). This model considers a first-order rate law for the kinetic extraction by each mechanism – washing and diffusion. The So and MacDonald (SO and MACDONALD, 1986) modification was based in the consideration that the diffusion is composed by an unhindered and hindered process (that extract the oil portion contained in ruptured cells and unruptured cells).

The washing-diffusion model has been used in batch studies for kinetic extraction in several systems (AMARANTE et al., 2014; DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA, 2015;

DUTTA, SARKAR and MUKHERJEE, 2016; KAMIMURA, ARACAVA and RODRIGUES, 2017; KIM and KIM, 2016; KOSTIĆ et al., 2014; MEZIANE and KADI, 2008; SO and MACDONALD, 1986; TODA, SAWADA and RODRIGUES, 2016; XI, YAN and HE, 2014). In this model, the driving force for mass transfer is the difference between solute concentration at equilibrium and the transient value in the liquid phase. In the classical solution of the model, the equilibrium concentration is considered that not change over time, is obtained as a parameter of the model. This consideration is successfully applied to the systems in which the solvent presents high solubility (solid-liquid extraction that employs aromatic and aliphatic hydrocarbon, and in supercritical fluid extraction system) and/or in situations that employ high solvent/solute ratio.

In fact, several authors have been used the equilibrium results to evaluate the partition coefficient as a function of thermodynamic intensive state properties (AMARANTE et al., 2014; KIM and KIM, 2016; SAYYAR et al., 2009), including the composition of the system (CASTILLO-SANTOS et al., 2017; DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA, 2015; KOSTIĆ et al., 2014; PEREZ, CARELLI and CRAPISTE, 2011; SAXENA, SHARMA and SAMBI, 2011, 2012).

The application of the washing/diffusion model, in other words, supposes that the extractable material is present linked to the solid matrix by different ways, with different energetic effects, which have different rates of extraction. For application of this model in a continuous extraction system, the strategy used is the establishment of the equilibrium by a linear relationship (ALMEIDA, RAVAGNANI and MODENES, 2010; CASTILLO-SANTOS et al., 2017; CERUTTI, SOUZA and SOUZA, 2012; RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2012; SIMEONOV, TSIBRANSKA and MINCHEV, 1999; VELOSO, KRIOUKOV and VIELMO, 2005) or Langmuir-type equation (BESSA et al., 2017). However, the use of models that considers different extraction rates, for washing and for diffusion mechanism, is scarce in the literature. The reason is associated with the difficult to establish the distribution (fraction) of the solute that is extracted by washing and by diffusion mechanism in the initial conditions, as well as in equilibrium.

In recent work, Wenzel et al. (WENZEL et al., 2018) develop several equilibrium/isotherm models based on a phenomenological approach. From the theoretical basis of this work, is possible to obtain the initial conditions as well as the equilibrium conditions for the solute subjected to the different mechanisms. I.e., is possible the use of different rates, to washing and to diffusion mechanism. For soybean-oil-aqueous ethanol system, the authors' (WENZEL et al., 2018) shows that the extraction takes place in two

layers, with different energetic effects. The results suggest that in the less energetic layer (second layer) the solute is more available to extraction, compatible with the washing extraction mechanism. On the other hand, the solute in the first layer is subjected to extraction by the diffusion mechanism. This situation is compatible with the Patricelli's model (PATRICELLI et al., 1979), since was identified only two types of mechanism of extraction.

In view of the foregoing, in this work was considered that the oil present in soybean can be divided into two installments: (i) part attached to the surface of the material (first layer or monolayer), X_S (g A/ g Solid), subjected to extraction by diffusion mechanism; and (ii) another part in a second layer, X_L (g A/ g Solid), subjected to washing mechanism. Therefore:

$$X = X_S + X_L \quad \therefore \quad \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial X_S}{\partial t} + \frac{\partial X_L}{\partial t} \quad (4.2)$$

Based on the assumption of two types of mechanisms involved, the rate of the extraction in each layer can be formulated as:

$$\frac{\partial X_S}{\partial t} = -K_{X,S} (X_S - X_{S,eq}) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial X_L}{\partial t} = -K_{X,L} (X_L - X_{L,eq}) \quad (4.4)$$

Where: $K_{X,S}$ and $K_{X,L}$ are the mass transfer coefficient (min^{-1}) for extraction in the first and second layer, respectively; $X_{S,eq}$ and $X_{L,eq}$ are the absolute mass fraction of solute in the solid matrix (inert solid) in equilibrium (g A/g Solid). For the soybean-oil-aqueous ethanol system, the behavior of equilibrium amounts should be available by the two layers model (WENZEL et al., 2018), detailed in the subsequent section.

The initial and boundary conditions for the solution of the problem are follow:

- At $h = 0$, the solvent is feed to the column with solute mass fraction of $Y_{0,0}$ (g A/g E), according to Eq. (4.5).

$$Y(t, h = 0) = Y_{0,0} \quad (4.5)$$

- At $t = 0$, the fraction of the solute in the solid matrix at the first and second layers are $X_{S,0}$ and $X_{L,0}$ (g A/g Solid) (see Eqs. (4.6) and (4.7)). The initial conditions should be obtained from the initial solute content in solid (X_0) and the distribution of a solute between layers (from the equilibrium model – see subsequent section).

$$X_S(t = 0, h) = X_{S,0} \quad (4.6)$$

$$X_L(t = 0, h) = X_{L,0} \quad (4.7)$$

For describes the initial conditions for the liquid phase along the height of the column, we assume the percolation of a liquid phase in plug flow, according to the Eq. (4.8).

$$\frac{dY}{dh}(t = 0, h) = \frac{\rho_{sol}}{\rho P} \frac{(1 - \varepsilon)}{u_s} [K_{X,S} (X_{S,0} - X_{S,eq}) + K_{X,L} (X_{L,0} - X_{L,eq})] \quad (4.8)$$

4.3.2. Equilibrium model for soybean-oil-aqueous ethanol system

In this work was used the phenomenological equilibrium model for the soybean-oil-aqueous ethanol system developed by Wenzel et al. (WENZEL et al., 2018). The model considers that the extraction of oil occurs in two layers (S and L), with different energetic effects. The model is presented by the Eq. (4.9).

$$X_{eq} = \frac{X_m F}{K_L} \left(\frac{K_L + F}{K_S + F} \right) \quad (4.9)$$

Where: X_m is the maximum quantity of extractable material (A) in the first layer, expressed as an absolute mass fraction (g A/g Solid); K_S and K_L are the equilibrium constants at first and second layers, respectively $\left(\frac{g A/g (A+E+H_2O)}{[g E_{free}/g (A+E+H_2O)]^\alpha} \right)$; F is the liquid phase factor, described by Eq. (4.10).

$$F = Y \frac{\left(Y + \frac{1}{P} \right)^{\alpha-1}}{(1 - \gamma Y)^\alpha} \quad (4.10)$$

Where: α is the extraction order; and γ is the stoichiometric coefficient (g E/g A), based on solubility data.

Based in the Rao et al. (RAO et al., 1955) data, Wenzel et al. (WENZEL et al., 2018) adjusted the following empirical model for describe the influence of temperature (T, in K) and ethanol purity [P, in mass fraction, g E/ g(E+H₂O)]:

$$\gamma = P \frac{1 - y_{sat}}{y_{sat}} \quad (4.11)$$

$$y_{sat} = \frac{K_{sat} T}{T_m - T}; \text{ for } y_{sol} \leq 1 \quad (4.12)$$

$$T_m = -561.59 + 2.3850 \times 10^3 P - 1.4794 \times 10^3 P^2 \quad (4.13)$$

$$K_{sat} = 0.23624 - 0.52340 P + 0.29778 P^2 \quad (4.14)$$

The influence of temperature and ethanol purity on the X_m was described by an empirical saturation type equation, as a function of the stoichiometric coefficient γ [Eq. (4.11)]. The parameters $X_{m,max}$ and K_M depend on ethanol purity, according to Eqs. (4.16) and (4.17).

$$X_m = \frac{X_{m,max} \gamma}{K_M + \gamma} \quad (4.15)$$

$$X_{m,max} = a_{X_{m,max}} + b_{X_{m,max}} p \quad (4.16)$$

$$K_M = a_{K_M} + b_{K_M} p \quad (4.17)$$

Where: $p = \frac{MM_E}{MM_{H_2O}} \left(\frac{1-P}{P} \right)$ is the molar ratio between water and ethanol (E) (mol H₂O/mol E); MM_E and MM_{H_2O} is the molar mass of ethanol (46 g/mol) and water (18 g/mol), respectively.

The influence of temperature and ethanol concentration on the equilibrium constant (K_S and K_L) was made by means of thermodynamic principles. For a generic equilibrium constant K , the Van't Hoff equation can be expressed as:

$$K = \left(\frac{MM_A \overline{MM}^{\alpha-1}}{MM_E^\alpha} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{R T} \right) \quad (4.18)$$

Where: MM_A is the molar mass of extractable material (873 g/mol); $\overline{MM} = \frac{1+(1-P)/P}{\frac{1}{MM_E} + \frac{(1-P)/P}{MM_{H_2O}}}$ is the mean molar mass of liquid phase; $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ is the ideal gas constant.

The definition of standard state free Gibbs energy change (ΔG°) was used to predict the effect of temperature, according to Eq. (4.19).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (4.19)$$

The standard state enthalpy change (ΔH°) and standard state entropy change (ΔS°) in its turn are obtained by a chemical potential analysis, resulting in the following expressions:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{extr} + p \overline{H}^\circ_{H_2O} \quad (4.20)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{extr} + p \overline{S}^\circ_{H_2O} \quad (4.21)$$

Where: ΔH°_{Extr} and ΔS°_{Extr} are the standard enthalpy change and the standard entropy change for the extraction process in the absence of water; $\bar{S}^\circ_{H_2O} = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial (n_{H_2O}/n_E)} \right)_{T,pres,n_A,n_E}$ and $\bar{H}^\circ_{H_2O} = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial (n_{H_2O}/n_E)} \right)_{T,pres,n_A,n_E}$ are the partial molar entropy and enthalpy of water in the system.

Based in these expressions, considering two equilibrium constants (K_S and K_L), Wenzel et al. (WENZEL et al., 2018) obtained for the soybean-oil-aqueous ethanol system, the model parameters presented in Table 9.

Table 9. Parameters of the two layers equilibrium model to predict the effect of oil content in a liquid phase, temperature and ethanol purity. Font: (WENZEL et al., 2018)

Description	Symbol	Parameters values	
Order of extraction	α	5	
Empirical parameters for evaluate X_m		To evaluate $X_{m,max}$	To evaluate K_M
Empirical constants of Eqs. (4.16) and (4.17)	"a"	$0.1685 \frac{g A}{g Solid}$	$4.03 \frac{g E}{g A}$
	"b"	$0.1620 \frac{g A}{g Solid} \frac{mol H_2O}{mol E}$	$-27.28 \frac{g E}{g A} \frac{mol H_2O}{mol E}$
Thermodynamic parameters for evaluating equilibrium constants		First layer (K_S)	Second layer (K_L)
Standard enthalpy changes in the absence of water $\left(\frac{kJ}{mol A} \right)$	ΔH°_{Extr}	-96.15	-254.74
Partial molar enthalpy of water $\left(\frac{kJ/mol A}{mol H_2O/mol E} \right)$	$\bar{H}^\circ_{H_2O}$	645.51	956.94
Standard entropy changes in the absence of water $\left(\frac{kJ}{K mol A} \right)$	ΔS°_{Extr}	-0.3378	-0.7800
Partial molar entropy of water $\left[\frac{kJ/(K mol A)}{mol H_2O/mol E} \right]$	$\bar{S}^\circ_{H_2O}$	1.968	3.174

Based on the two layers equilibrium model and the parameters of Table 9, is possible note the absolute fraction of oil in inert solid at different conditions of T, P, and Y. However, for use in the kinetic expression, was introduced the fraction of oil in the first layer (g_{1st}), that is defined as the fraction of the oil in the solid matrix that it is linked to the first layer. By this way, the fraction of solute at equilibrium in each layer can be obtained by:

$$X_{S,eq} = g_{1st} X_{eq} \quad (4.22)$$

$$X_{L,eq} = (1 - g_{1st}) X_{eq} \quad (4.23)$$

Based on the fundamentals presented in work (WENZEL et al., 2018), we can prove that:

$$g_{1st} = \frac{K_L}{K_L + F_{eq}} \quad (4.24)$$

Another application of the phenomenological basis of the equilibrium model is the estimation of the initial conditions. I.e. the distribution of oil between layers of the start soybean material, g_{1st} when $X_{eq} = X_0$. For this determination we proceed as follow: (a) If $Y < Y_{sat}$ for obtaining $X_{eq} = X_0$, so enough use the Y value in which $X_{eq} = X_0$, to evaluate the g_{1st} by Eq. (4.24); (b) In other situations, we suppose that the initial solid material is added to a saturated liquid phase. In this case, $Y = Y_{eq}$, then $F \rightarrow \infty$, and oil at first layer is maximum, $X_{eq} \rightarrow X_m$. Like this, $g_{1st,0} = X_m/X_0$.

4.4 MATERIAL AND METHODS

4.4.1 Materials and characterization

Laminated soybeans (*Glycine max*) obtained from an industrial plant of Giovelli – Vegetable Oil Company (Guarani das Missões – RS, Brazil) was used as raw-material. In the process, the soybean seeds were prepared for extraction by roasting, seed-cracking, cooking, and lamination. Prior to the experimentation, the collected sample was sieved and only particles larger than 4mm were used, in order to avoid packing the bed. The samples were maintained at about 4°C and stored in sealed containers to avoid degradation.

The solvent used in all the extraction experiments was 95wt% hydrated ethanol, obtained from the company COOPERCANA (Cane Producers Cooperative, Porto Xavier – RS, Brazil).

The laminated soybean was characterized by its shape, bed proprieties, oil content, and moisture. The determination of the oil content in laminated soybean samples was performed by Soxhlet extractor (model MA 491/6 - Marconi), and petroleum ether as an extraction solvent, according to with method Ac 3-44 (AOCS, 2009a). The moisture content was determined using the method Ac 2-41 (AOCS, 2009b). Three replicates of each analysis were performed.

The particles shape was approximately by a sheet, in which the length (D_1), width (D_2) and the thickness (E) dimensions were determined by use of pachymeter for a sample of 500 particles. In order to determine the average external surface area of the particles, it has been assumed that their general shape is elliptical, and the total surface area for mass transfer was considered the two sides of the sheet ($S_p = (\pi/2) \bar{D}_1 \bar{D}_2$). The average volume of a particle was determined as the product of the area of the ellipse and the particle thickness ($V_p = (\pi/4) \bar{D}_1 \bar{D}_2 \bar{E}$).

The bed proprieties – the density of solid (ρ_{sol}), porosity (ε) and density of the bed (ρ_{bed}), were determined by the filling technique. The measurement was made in a graduated flask with an internal diameter close to the column and by use ethanol as a fill fluid. The porosity of the bed was measured by the ratio between empty (calculated from the mass of ethanol added and its density) and a total volume of the flask. The density of the bed was obtained from a ratio of the mass of the solid and total volume of a flask. The solid density was determined by the ratio between the mass laminated soybean and volume occupied by the solid.

Also, based in these measurements, the specific mass transfer surface area, a , expressed in $\text{cm}^2 (\text{cm}^3 \text{ bed})^{-1}$ was determined by use of Eq. (4.25).

$$a = (1 - \varepsilon) \frac{S_p}{V_p} \quad (4.25)$$

4.4.2 Experimental apparatus: extraction column

The experimental apparatus for column extraction (see Figure 1) was developed and used in the runs tests. This was composed by the following main parts: 1) Two polyethylene

reservoirs of 50L, one to store the solvent for feed the extraction column, and one to collect the micelle; 2) A pump to promote the solvent feed into the column; 3) Pressure gauge; 4) Rotameters panel, with flow ranges of: 10 to 120 cm³ min⁻¹; 40 to 400 cm³ min⁻¹; and 100 to 1500 cm³ min⁻¹; 5) Heating bath of solvent by means of serpentine; 6) Extraction column: cylindrical borosilicate glass with internal diameter of 55mm (5mm wall), height of 1m. The system operates in a downward flow. In the basis, the solid material is supported by a perforated stainless-steel plate. The liquid outlet is equipped with a sample collector valve. The top and the bottom junction has made by stainless steel flanges with apertures to thermocouples for temperature monitoring. 7) Monitor of the thermocouples in inlet and outlet of the column; 8) Heating mantle provided with thermocouple and temperature controller, in order to maintain the temperature along the column.

The system includes the use of rigid PVC pipes and flexible HDPE hoses to connect the main parts. The solvent flow followed: Solvent reservoir; pump; flowmeter; heating bath; column; micelle reservoir.



Figure 8. Experimental apparatus: isotherm column extraction.

4.4.3 Experimental conditions

Experiments were performed at isotherm conditions to investigate the influence of temperature (T), axial dimension (height) of the extraction column (H), superficial velocity of the fluid in the column (u_s), and inlet absolute mass fraction of the extractable material A in the fluid phase ($Y_{0,0}$). Eight experimental runs were performed, subjected to temperatures between 30 and 70°C, total column height of 38 to 72cm, superficial velocity (ratio of the volumetric flow rate by the area transversal section of the column) of 1,68 - 11,78cm/min, and one experiment was conducted feeding alcoholic micelle with 0.0061 g A/g E. The experimental conditions are presented in Table 10.

Table 10. Experimental conditions of runs performed in the extraction column.

Experiments	Temperature, T (°C)	Column height, h (cm)	Superficial velocity, u_s (cm/min)	Inlet absolute fraction of solute, $Y_{0,0}$ (g A/g E)
1	50	38	11.78	0
2	50	71	11.78	0
3	50	67	1.68	0
4	50	70	11.78	0.0061
5	50	72	6.31	0
6	70	70	11.78	0
7	30	72	11.78	0
8	60	72	11.78	0

4.4.4 Experimental procedure

Before the start of an experimental run, the experimental apparatus was prepared. The column was loaded with the laminated soybean seeds and the solvent reservoir was completed with ethanol 95wt%. The heating bath temperature was selected according to the experimental condition employed, and the heating started. The column was wrapped with the heating mantle, a thermocouple to control was inserted between the mantle and glass column wall, and the controller was turned on. The pump was turned on in order to fill the pipes of the system. The volumetric flow rate was adjusted in the flowmeter, according to the superficial velocity of the experimental run, and the liquid phase was continuously fed in the column, from top to bottom. When the solid was immersed in the liquid phase, a timer was started. During an experimental time, samples of the liquid phase were collected based on the column. The micelle samples were subjected to determination of oil concentration by two methods: absorbance measurements the range of 190 - 500nm; and gravimetric determinations, according to describe below.

4.4.5 Analytical determinations

For the gravimetric measurements of absolute mass fraction of oil in the liquid phase was performed from samples of about 250mL. The sample was weighed and then subjected to the following procedure, to determine the oil content: the micelle passes through a first rotary

evaporator at 60°C and under vacuum (between 600 and 720mmHg) for about 3 hours, until complete evaporation of the ethanol. After evaporation, it was observed the presence of crystals substances. As pointed out by Dagostin et al. (DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA, 2015) (using ethanol and mixtures of alkyl esters as co-solvent) and Baümler et al. (BAÜMLER, CARRÍN and CARELLI, 2015, 2017) (using ethanol as a solvent for the extraction of sunflower oil), ethanol has the ability to extract other compounds present in the grain, such as polyphenols, phospholipids, tocopherols, pigments and soluble sugars. Considering this characteristic of non-selectivity of ethanol, it was necessary to carry out a subsequent washing of the product of the evaporation, in order to solubilize only the lipids. For this purpose, approximately 100mL of heated petroleum ether (at a temperature of about 37°C) were used. The mixture was subjected to a filtration step and a second rotary vacuum evaporation step. The flask containing the oil extracted remained for about one hour in a drying oven at 60°C to remove any traces of solvent. From the mass contained in the flask, was possible the evaluation of absolute oil mass fraction in the liquid phase. A similar method was employed by Dagostin et al. (DAGOSTIN, CARPINÉ and CORAZZA, 2015), Kamimura et al. (KAMIMURA, ARACAVA and RODRIGUES, 2017) and Zachi (ZACHI, 2007).

Also, along the extraction time, little samples were collected and quickly analyzed by a UV-Vis spectrophotometer, in which the absorbances were measured in a wavelength range of 190 and 500nm. In each experimental run were identified the wavelength peak of the samples. The data of gravimetric analysis vs. absorbance at this point were used for a linear calibration curve adjustment. By this mean, were estimated the absolute oil mass fraction in the liquid phase or for the other samples.

The experimental results for the liquid phase oil amount along the time were expressed according to the analytical evaluation as: Y_{grav} for gravimetric determination, and Y_{spec} for spectrophotometric results, in $\text{g (g ethanol)}^{-1}$.

The solid phase in each experiment was subjected to measurement of oil amount at the end of the process, the porosity and density of the bed, and the density of solid. The oil amount was determined by petroleum ether Soxhlet extraction, as described above (AOCS, 2009a). For this purpose, three samples were collected from the previously dried and homogenized solid material. The result can be interpreted as the average oil amount in the solid phase and was denoted by $\bar{X}_{exp}$ (g (g solid)^{-1}).

The particle density, porosity and density of the bed were determined for a solid phase in the initial and the end of experimental runs. These proprieties were determined by bed filling, according to describe in the previous section.

In each experimental run, by means of computation of solid mass added and height of the column, it was observed bed densities very close to the analytical ones.

4.4.6 Model solution and adjustment

For simulating the behavior of the solid-liquid extraction, $Y(t, h)$ and $X(t, h)$, the model proposed in section 4.3 “Mathematical modeling”, was solved as a system of differential equations. The partial differential equation (PDE) of Eq. (4.1) was transformed into a system of ordinary differential equation (ODE) by the finite difference formula, where the discretized variable was the height of the column. The system was merged with Eqs. (4.3) and (4.4), one for each height. Using the convenient initial conditions, the ODE system was solved by the method described by Shampine and Reichelt (SHAMPINE and REICHELT, 1997). The initial condition for liquid phase ODEs was obtained from the solution of the Eq. (4.8).

For each evaluation of the differential equations, i.e. time and height pair, the equilibrium concentration (X_{eq}) and oil mass fraction in the first layer (g_{1st}) was calculated from the two-layer equilibrium model (WENZEL et al., 2018) (see section 3) as a function of temperature (T), ethanol purity (P), and the fraction oil in the liquid phase (Y). Also, the equilibrium model was employed to an evaluation of the oil distribution in the initial conditions, $g_{1st,0}$. Thus, the initial conditions for solid phase, $X_{S,0}$ and $X_{L,0}$, as well as, the equilibrium amount along the time and height, $X_{S,eq}$ and $X_{L,eq}$.

For purposes of model adjustment, the solution was compared with experimental results. For liquid phase comparison, the absolute mass fraction along in the column basis $Y_b(t)$ correspond to a model solution for $h = H$. For comparison of the solid phase, experimental results were used the average value along the height at the final time of experimentation ($\bar{X}$). Thus:

$$Y_b(t) = Y(t, h = H); \quad \bar{X} = \frac{1}{H} \int_0^H (X_S + X_L) dh \quad (4.26)$$

The model adjustment was made by a non-linear optimization algorithm, in order to estimate the kinetic constants $k_{X,S}$ and $k_{X,L}$ (model parameters). Was used the trust-region-reflective optimization algorithm, described by Coleman and Li (COLEMAN and LI, 1996). The objective function (F_{obj}) minimized takes into account the experimental responses in the solid and liquid phases, according to Eq. (4.27). From an initial estimation, the algorithm performs an iterative procedure for evaluations of F_{obj} in different values of parameters. In each interaction, the system of ODE was solved.

$$F_{obj} = \left(\frac{\bar{X} - \bar{X}_{exp}}{\bar{X}_{exp}} \right)^2 + \frac{1}{n_{grav}} \sum \left(\frac{Y_b - Y_{grav}}{Y_{grav}} \right)^2 + \frac{1}{n_{spec}} \sum \left(\frac{Y_b - Y_{spec}}{Y_{spec}} \right)^2 \quad (4.27)$$

For determination of the quality of adjustment, the determination coefficient (R^2) for each set of experimental results was available.

4.5 RESULTS AND DISCUSSION

4.5.1 Characterization of the laminated soybean raw material

The results of the characterization of the laminated soybean raw material, include the determination of the moisture, oil content, solid density, and proprieties of the bed are summarized in Table 11. The oil content was expressed in wt% and absolute oil mass fraction (X_0). The values were expressed as the mean and standard deviation of three samples. Concerning the oil content, the value obtained in this work was close to related in the literature about the Brazilians cultivars (CERUTTI, SOUZA and SOUZA, 2012; VELOSO, KRIOUKOV and VIELMO, 2005).

Table 11. Moisture, oil content, a density of solid matrix and bed properties (porosity and apparent density) of the laminated soybean: mean and standard deviation.

Parameter	Value	
	Mean	Std
Moisture content (wt%)	4.26	0.32
Oil content (wt%, dry basis, and expressed as absolute mass fraction (in parenthesis))	19.34 (0.2398)	0.20 (0.0031)
Initial bed porosity, ε_0	0.6990	0.0143
Initial bed apparent density, ρ_{bed} (g cm ⁻³)	0.3081	0.0121
Particle density, ρ_{sol} (g cm ⁻³)	1.077	0.058

The dimensions of the laminated soybean particles are length (D_1), width, (D_2), and thickness (E) were evaluated for a sample of 500 statistically determined particles. Typical shapes of the particles can be seen in Figure 9. The statistics are in Table 12. From these results, also the calculated values of particle external superficial area (S_p), particle volume (V_p), and specific surface area for mass transfer (a) are presented.

Table 12. Statistics for particles dimensions (length, width and thickness) and calculated shape parameters.

Parameter	Value		
	Mean	Standard deviation	Mode
Measured			
Length, D_1 (cm)	0.90	0.22	1.00
Width, D_2 (cm)	0.68	0.23	0.70
Thickness, E (mm)	0.42	0.04	0.36
Calculated			
Average particle external superficial area, S_p (cm ²)	3.845		
Average particle volume, V_p (cm ³)	0.08075		
Specific surface area for mass transfer, a (cm ² (cm ³ bed) ⁻¹)	14.33		

The average thickness result consolidate the use of the two-layer kinetic model, since according with So and Macdonald (SO and MACDONALD, 1986), the two rate washing/diffusion kinetic can be used for particles less than 5mm, simplifying the So-MacDonald model to the Patricelli et al. (PATRICELLI et al., 1979) model.

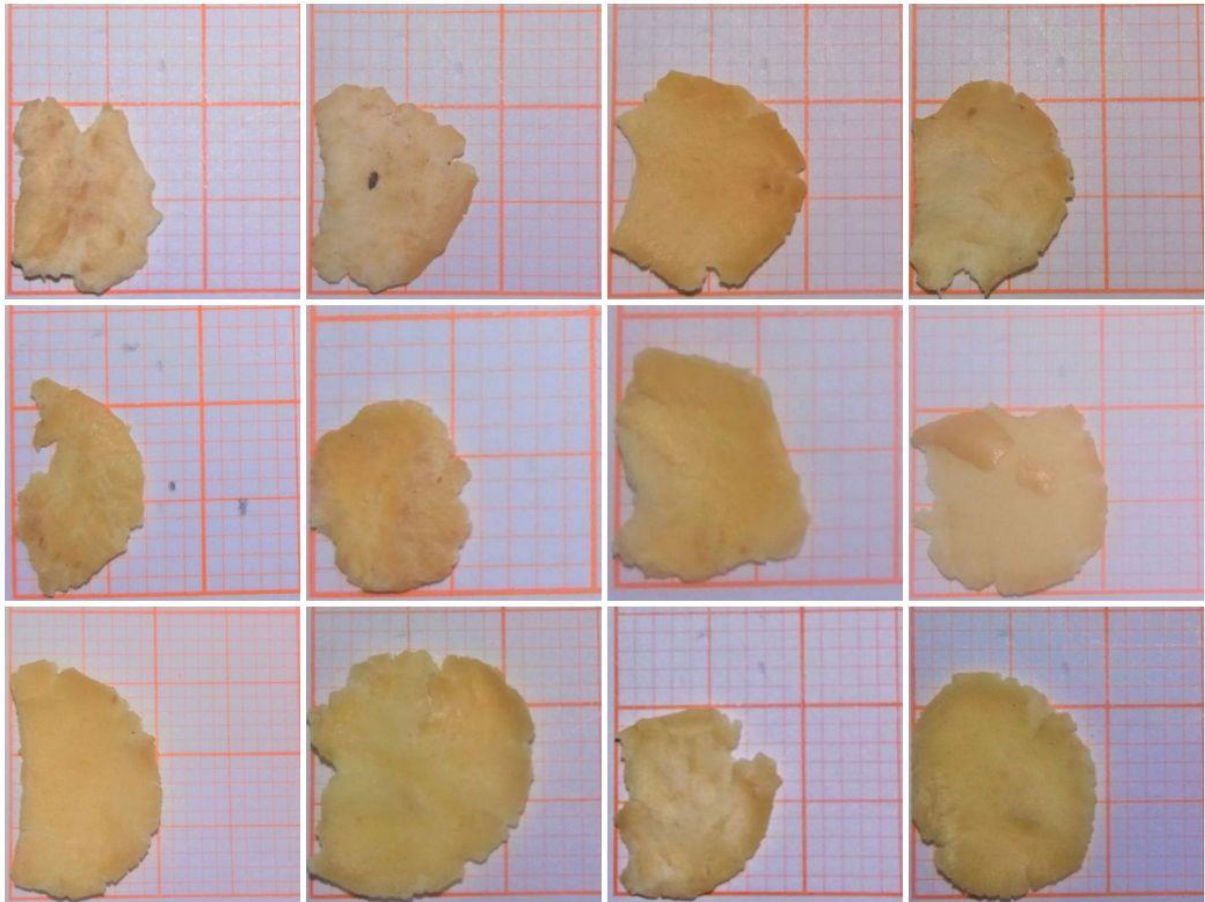


Figure 9. Typical shapes of the laminates soybean seeds.

4.5.2 General results of the experimental runs

The Table 13 shows some general data for the experimental runs whose conditions are specified in Table 10. The data correspond to measurements at the end of the process: the average absolute mass fraction of oil in the solid phase, the average extraction efficiency, the total time of experimentation, as well as, the porosity and bed densities. The table also shows the initial conditions.

Table 13. General data for the execution of the column extraction experiments.

Run	Temperature T (°C)	Column height h (cm)	Superficial velocity u_s (cm/min)	Inlet absolute fraction of solute $Y_{0,0}$ (g A/g E)	Porosity of the bed ε	Apparent bed density ρ_{bed} (g/cm ³)	Absolute mass fraction of oil $\bar{X}_{exp}$ (g A/g S)	Average extraction efficiency ($\bar{E}$) (%)	Total experiment time (min)
1	50	38	11.78	0	0.7921	0.2289	0.0022	98.86	80
2	50	71	11.78	0	0.8016	0.2127	0.0045	97.67	126
3	50	67	1.68	0	0.8192	0.2133	0.0039	98.01	675
4	50	70	11.78	0.0061	0.7888	0.2202	0.0262	86.81	125
5	50	72	6.31	0	0.7960	0.2310	0.0028	98.54	393
6	70	70	11.78	0	0.8025	0.1984	0.0028	98.54	75
7	30	72	11.78	0	0.7544	0.2531	0.0514	74.73	65
8	60	72	11.78	0	0.7907	0.2307	0.0014	99.28	85
Initial condition	-	-	-	-	0.6990	0.3080	0.2398	-	-

By analyzing the porosity, it was observed an increase between the initial and the end of the column extraction. The porosities have an increase between 7.9 and 17.2% and shows a tendency to increase by an increase of extraction efficiency. Despite this, for the numerical solution of the model, in this work was considered a constant porosity (of the initial condition), since was not observed a clear relationship with the oil amount in the solid phase. The apparent density of the bed, ρ_{bed} , because of the oil extraction, it was observed decreases between 17.8 and 35.6%. On the other hand, the density of solid (not shown in the Table) presents results around the measurement of the initial conditions.

All experiments operate with total extraction efficiency above 74.3%. However, the efficiency depends on the time of extraction, a height of column, and conditions, as temperature, superficial velocity, and solvent composition. The lower extraction efficiency was obtained in the run 7, in which the temperature was selected to 30°C, being the others conditions similar to others experimental runs. The efficiency of 86.1% in run 4, it is related to the use of the micelle from experiment 2 as the solvent in the extraction process. In this manner, the composition of the liquid phase shows an effect on efficiency. Its parameter investigation is fundamental in view of the industrial extractors operation, that uses a series of steps, in which the countercurrent recirculation of the micelle was employed.

4.5.3 Extraction kinetics: model adjustment and results

The kinetic model adjusted in this work describes the extraction as a process that occurs by dual rate: (i) washing mechanism, that extracts the oil more available, in a second layer above the solid surface; and (ii) diffusion mechanism, in which the oil attached to the surface was extracted. The adjustment was made by a non-linear optimization algorithm, for experiments using hydrous ethanol in a continuous flow column, investigating the effect of several process conditions (T , h , u_s and $Y_{0,0}$). The model parameters, $K_{X,S}$ and $K_{X,L}$, for each experimental run can be seen in Table 14. The experimental data used in the model adjustment correspond the absolute mass fraction of the extractable material A in the fluid phase determined by means of gravimetry and spectrophotometric methods (Y_{grav} and Y_{spec}), and the average oil content in the solid at the end of an experimental run ($\bar{X}_{exp}$). Based on these experimental data, Table 14 also shows the determination coefficient for each adjustment.

Figures 10 to 17 shows the model results for each set of experimental conditions. In these figures, was presented the transient behavior, in various column heights, of the oil content in the solid at first layer (X_S), at the second layer (X_L), and the oil content in the liquid phase (Y). Also, in order to compare with experimental results, the average oil content in the solid phase ($\bar{X}$), and in the liquid phase (Y_b) were presented.

Table 14. Mass transfer coefficients of washing ($K_{X,L}$) and diffusion ($K_{X,S}$) mechanisms (parameters of the model), and correlation coefficient (R^2) for each experimental run.

Run	Temperature T (°C)	Column height h (cm)	Superficial velocity u_s (cm/min)	Inlet absolute fraction of solute $Y_{0,0}$ (g A/g E)	$K_{X,S}$ (min ⁻¹)	$K_{X,L}$ (min ⁻¹)	$R_{Spectrum}^2$	R_{Grav}^2	$R_{X_{med}}^2$
1	50	38	11.78	0	0,0376	0,0352	0,8772	0,8790	0,9930
2	50	71	11.78	0	0,0457	0,0175	0,9721	0,9710	0,9995
3	50	67	1.68	0	0,0117	0,0060	0,3434	0,1067	0,9999
4	50	70	11.78	0.0061	0,0918	0,0244	0,9372	0,5912	0,9979
5	50	72	6.31	0	0,0133	0,0118	0,7019	0,7371	1,0000
6	70	70	11.78	0	0,0557	0,0507	0,7040	0,9890	0,9980
7	30	72	11.78	0	0,0400	0,0101	0,8544	0,9791	0,9999
8	60	72	11.78	0	0,0645	0,0538	0,9384	0,9583	0,9996

In general, the gravimetric data shows the best reliability than spectrophotometric ones. However, for the most experimental conditions, the model fit the data satisfactorily, except for experimental run 3, in which technical problems were reported.

The variables of the model for all experimental runs adjusted showed a similar behavior, as seen in Figures 10 to 17 and commented below:

(a) Absolute mass fraction of solute in the liquid phase - ethanol (Y):

Through the analysis of the absolute mass fraction of the extractable material A in the fluid phase (Y), it can be noted that all experiments showed similar behavior in relation to the transfer of oil from the solid matrix to the solvent, increasing as the solvent flow through the column, from the top to the bottom, but decreasing during the operating time.

For the experiments performed with the low (1.68cm/min) and medium (6.31cm/min) superficial velocity (experiments 3 and 5 – Figures 12 (a) and 14 (a)), the process takes more time to get close to equilibrium, compared with use of superficial velocity of 11,7854cm/min. This confirms the influence of the solvent superficial velocity in the extraction process, as presented in the kinetic model. It is also noted that the model can consider the amount of laminated soybean in the column (height), as well as, the solvent composition, since the experimental run 4, that employs a solvent with the presence of solute, is well adjusted.

The temperatures evaluated, in turn, influenced the curve of the kinetic model, especially in relation to the lower temperature (30°C) in comparison with the others. The process occurs more quickly at high temperatures.

(b) Solute mass fraction at first layer on the solid (X_S):

The mass fraction of oil in the first layer (X_S) is extracted by the mechanism denominated diffusion, according to the kinetic model tested. The first layer behaves in a manner analogous to the variable Y , according to with height. This mechanism is related as slower than washing (SO; MACDONALD, 1986) since involves the extraction of oil portion inside of solid. Thus, along with the column height, different quantities of oil are remained to be extracted by his mechanism. The material in the top of a column is more quickie extracted, since the solvent is less loaded with solute, resulting in a higher rate of extraction.

The experimental parameters, especially surface velocity and temperature, have similar effects to those observed for the liquid phase.

In addition, it is noticed that in the first layer is obtained the highest amounts of extractable material in a solid phase, evidencing the importance of knowing the parameters that influence the diffusion mechanism.

(c) Solute mass fraction at the second layer on the solid (X_L):

The extraction of solute in the second layer is related to the washing mechanism. For the oil present in this layer is observed a homogeneous behavior along the height of the column. The Figures shows overlapping curves for the heights considered in the simulation. The transient behavior, in turn, is similar to the oil fraction in the first layer.

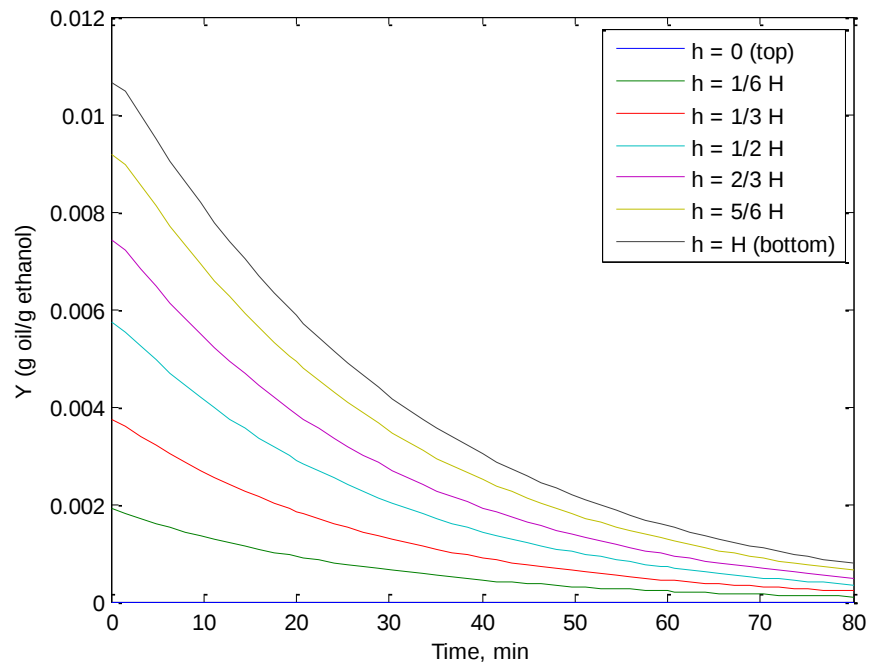
(d) Average oil content in the solid phase ($\bar{X}$)

The average oil content in the laminated soybean was described as a function of a sum of oil in the first and second layer along the height of the column. The experimental data (oil ant initial conditions and at the end of the process) was presented to comparison with model results.

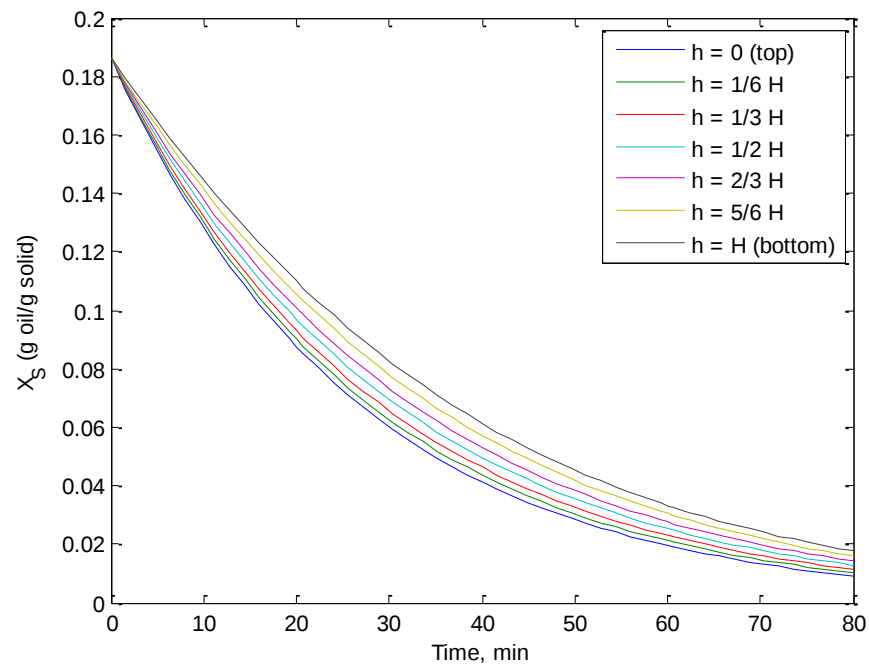
(e) Solute content in the liquid phase at the basis of the column (Y_b)

The results for comparison with experimental results are presented in a separate graph. The gravimetric and spectrophotometric experimental results obtained during each experimental run were compared to the kinetic model studied.

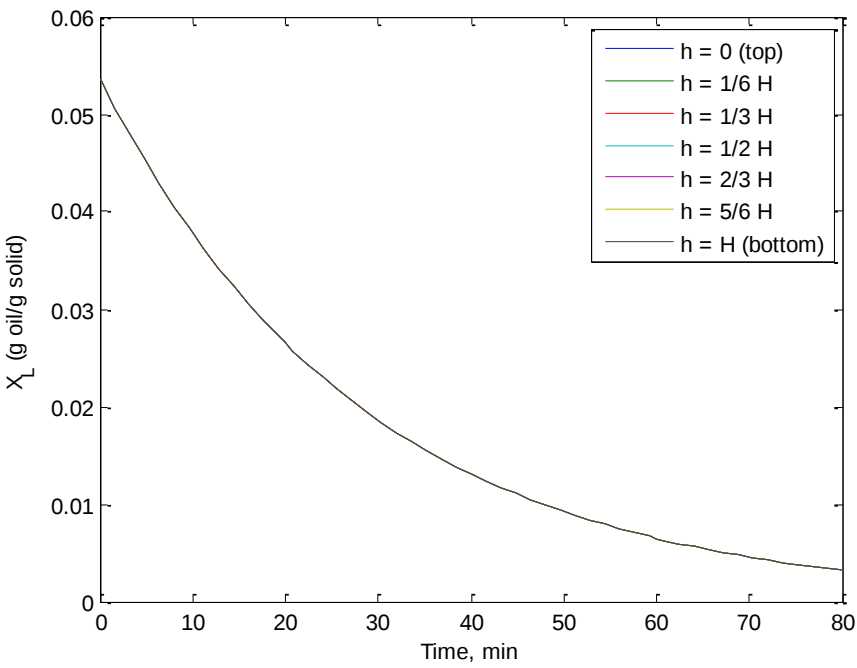
In general, the model presented a good adjustment for both gravimetric and spectrophotometric data. Except the run 3, in which there were technical problems during its execution.



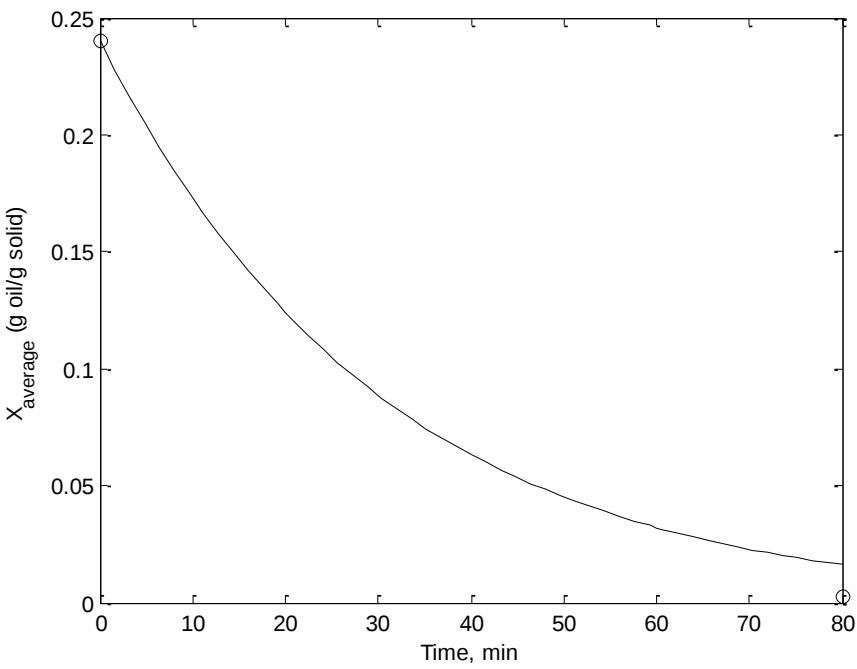
(a)



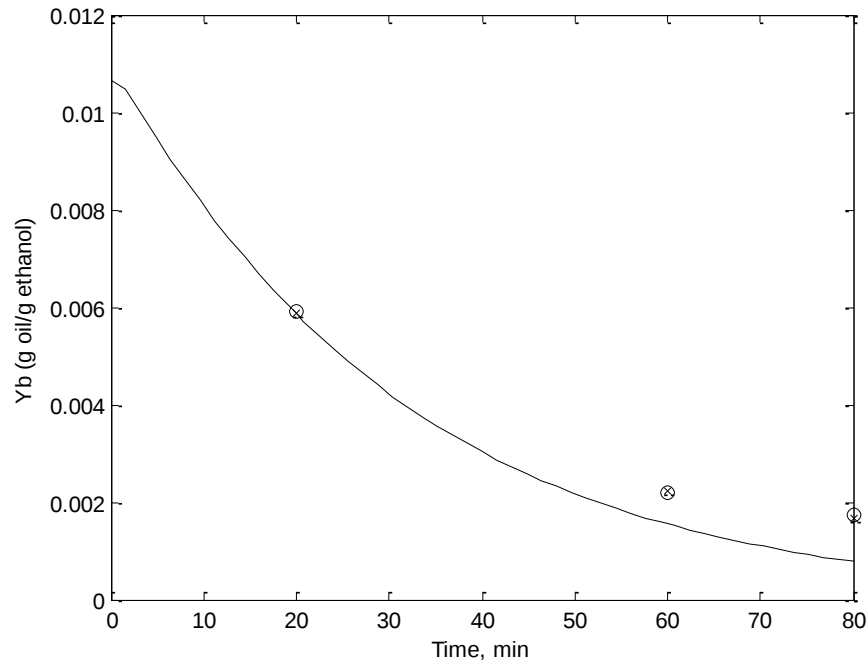
(b)



(c)

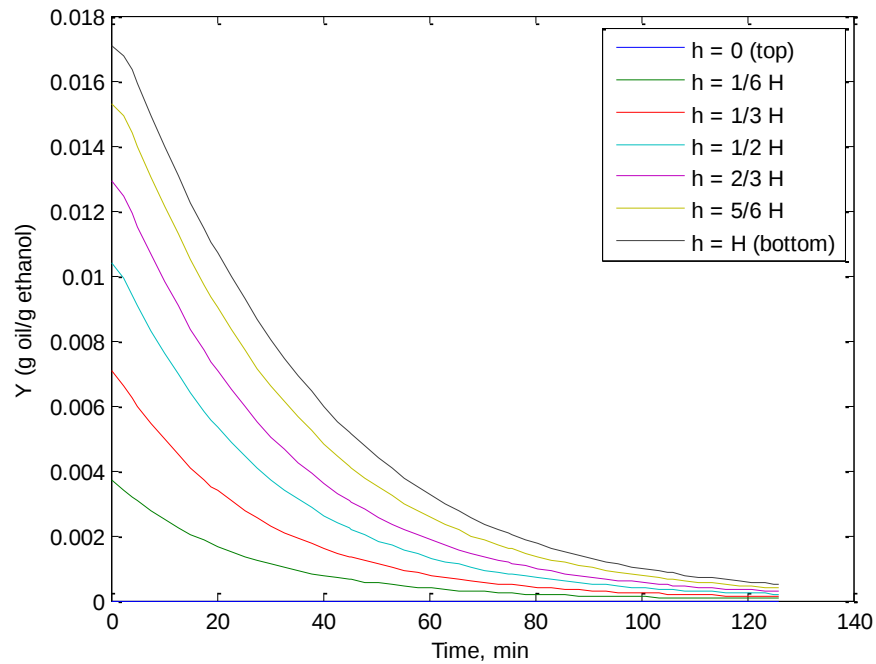


(d)

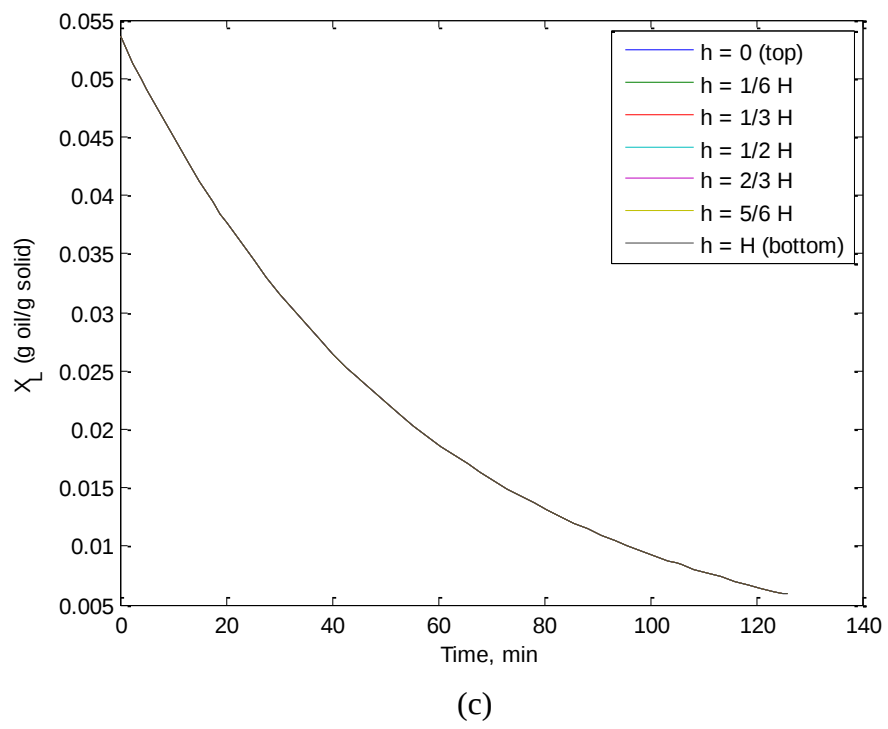
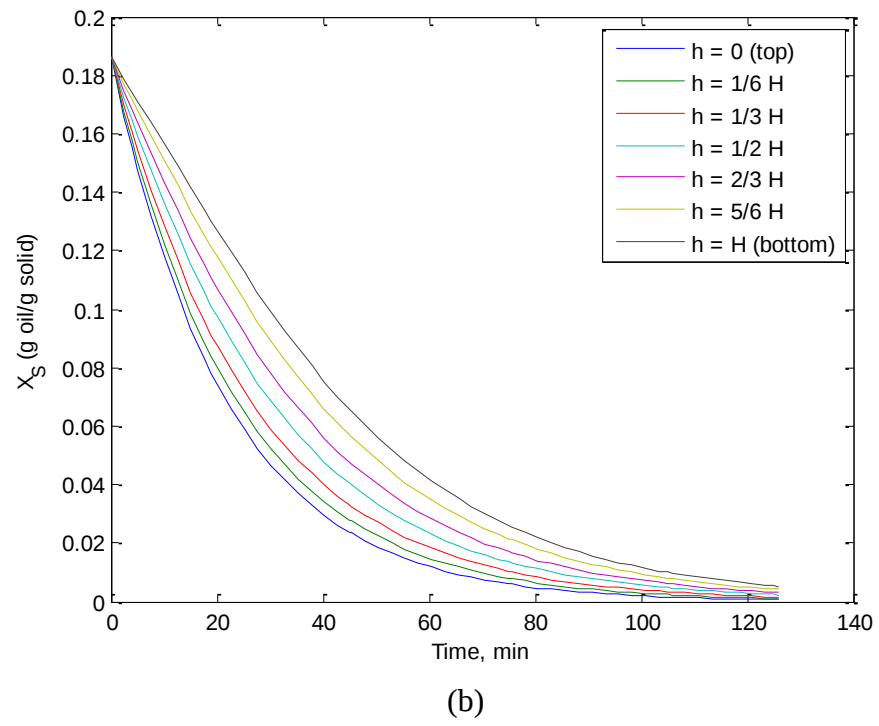


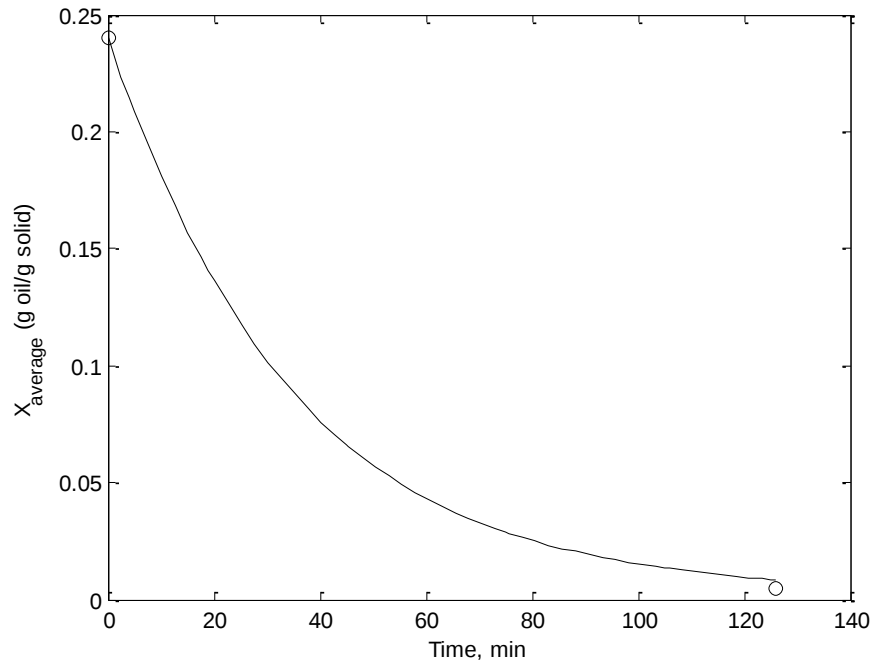
(e)

Figure 10. Model adjustment results for experimental run 1 (50°C, column height of 38cm, superficial velocity of 11,78cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).

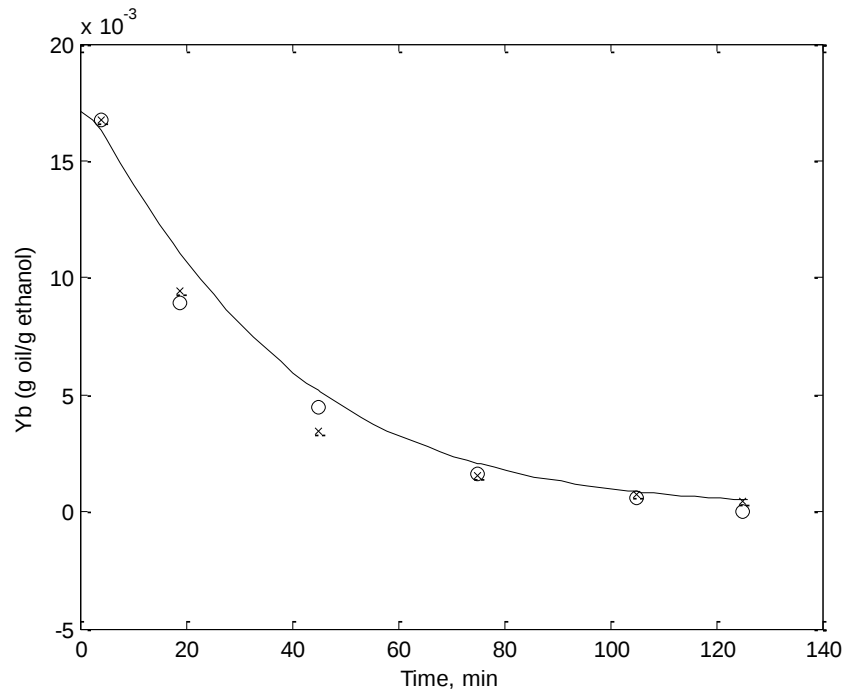


(a)



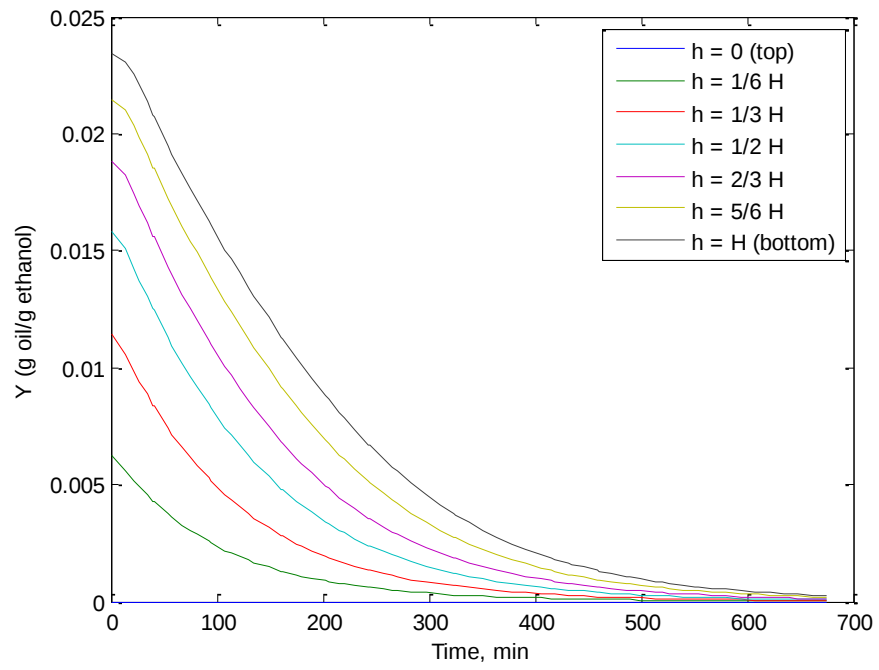


(d)

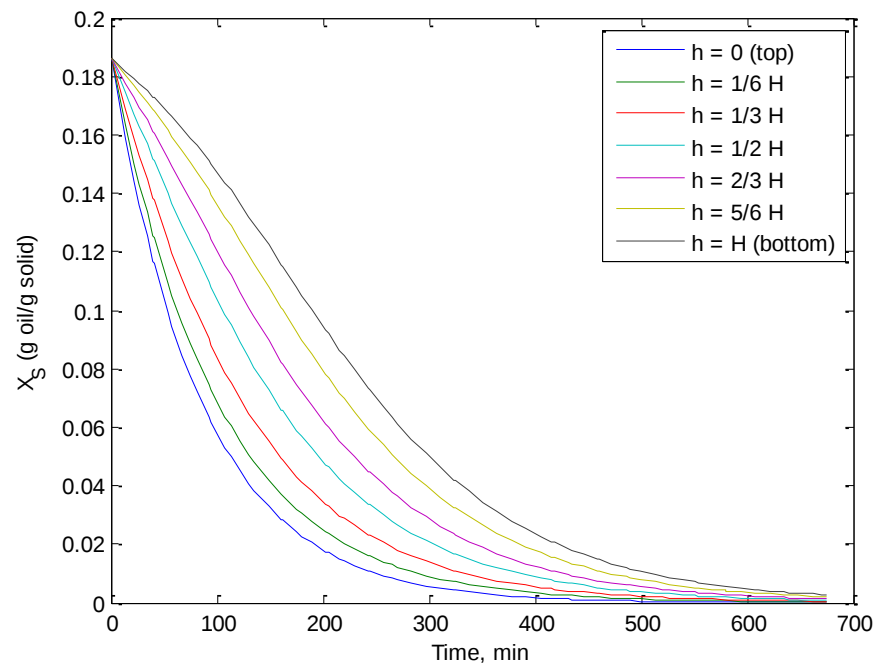


(e)

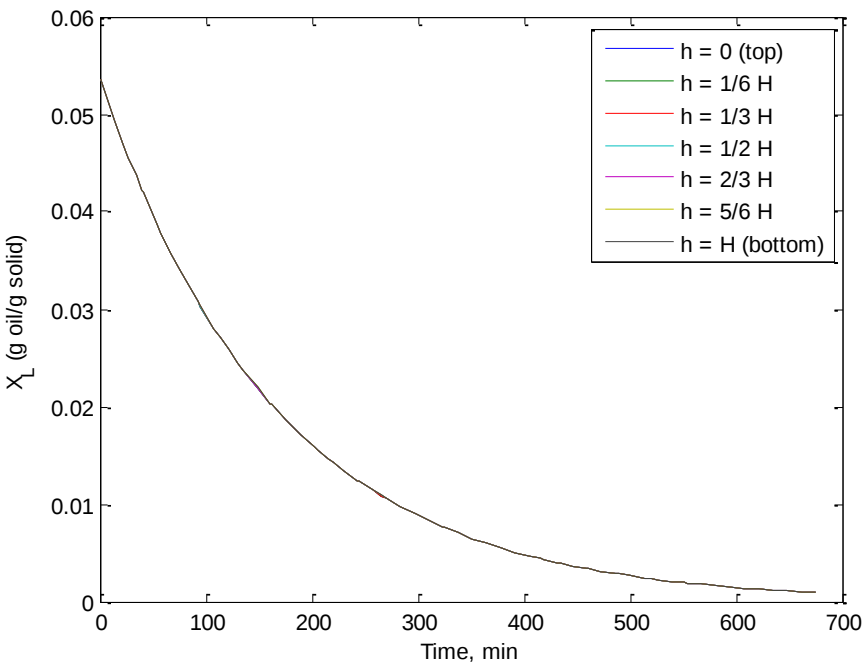
Figure 11. Model adjustment results for experimental run 2 (50°C, column height of 71cm, superficial velocity of 11,78cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).



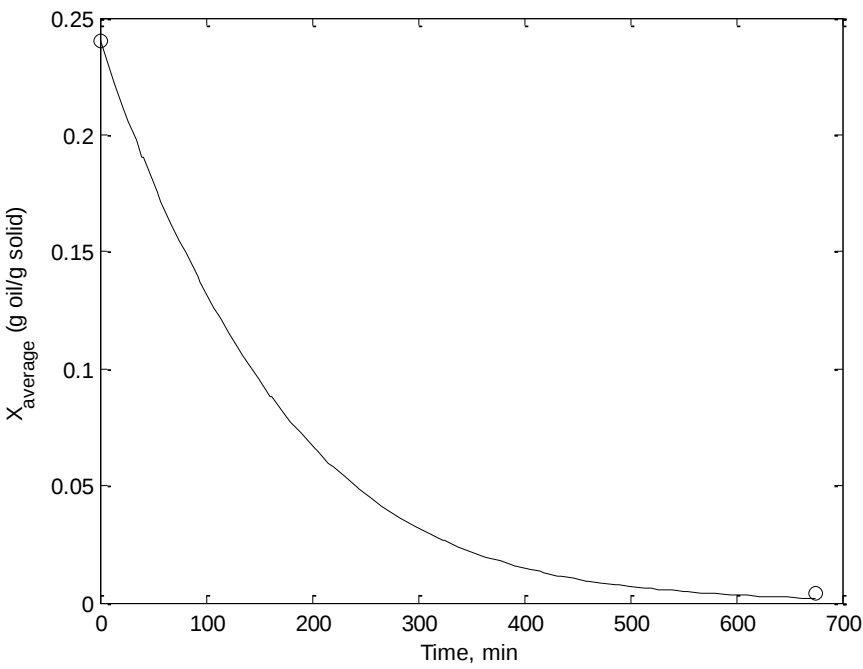
(a)



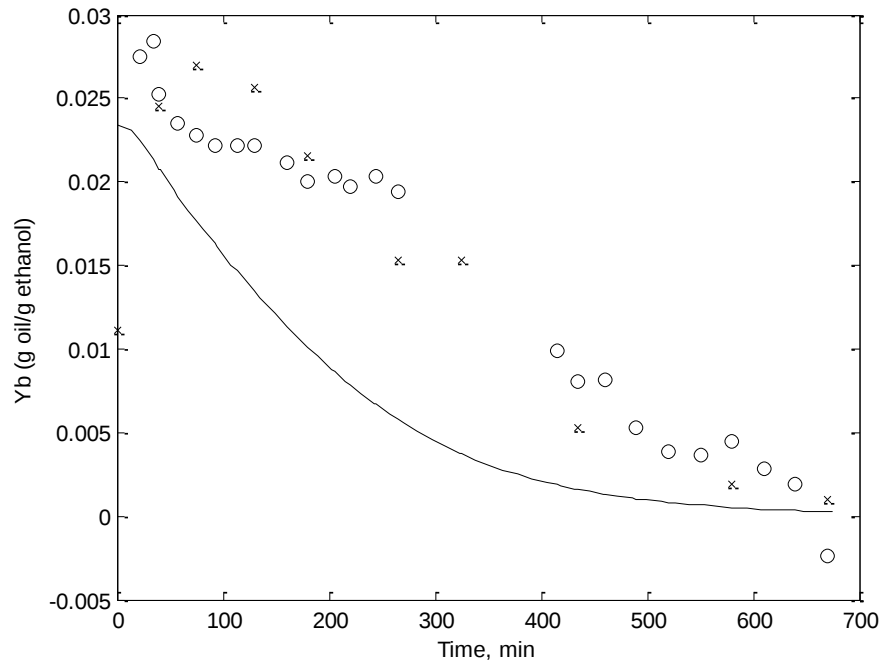
(b)



(c)

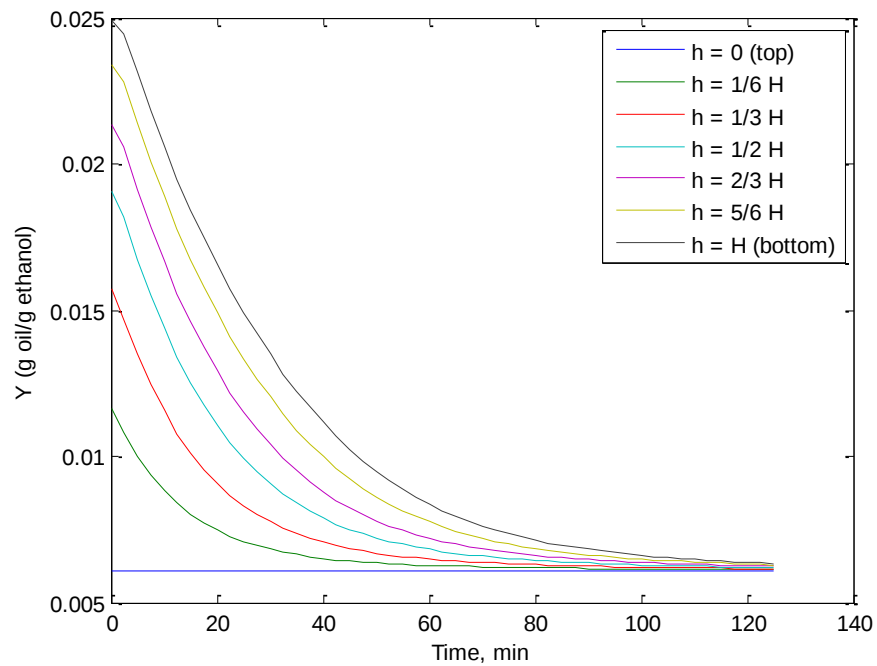


(d)

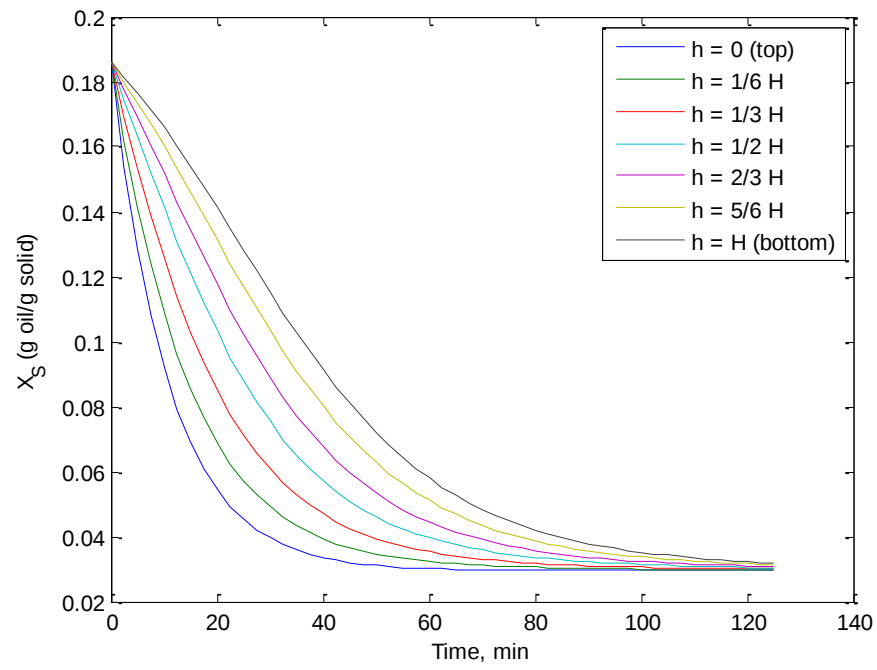


(e)

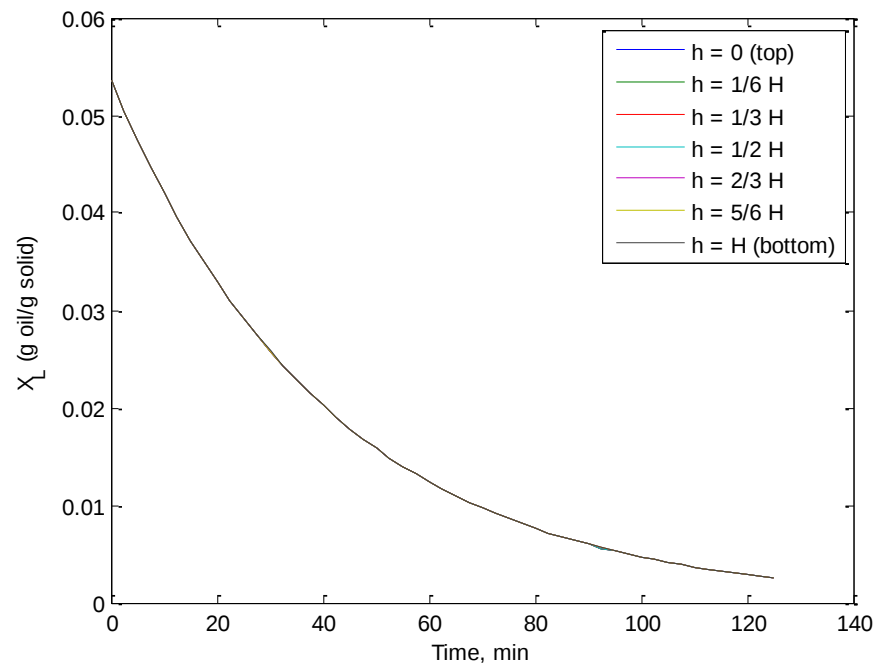
Figure 12. Model adjustment results for experimental run 3 (50°C, column height of 67cm, superficial velocity of 1,6836cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).



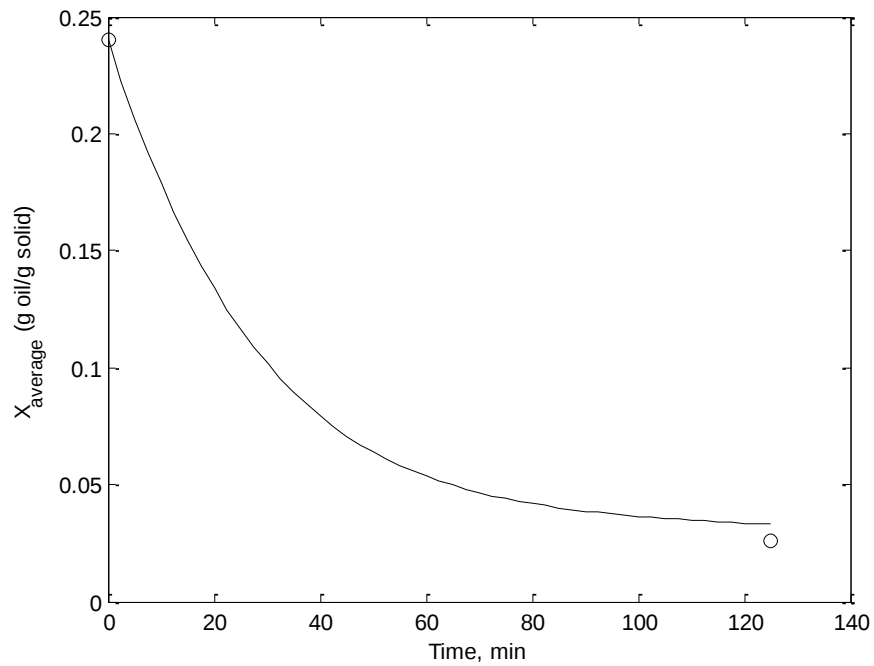
(a)



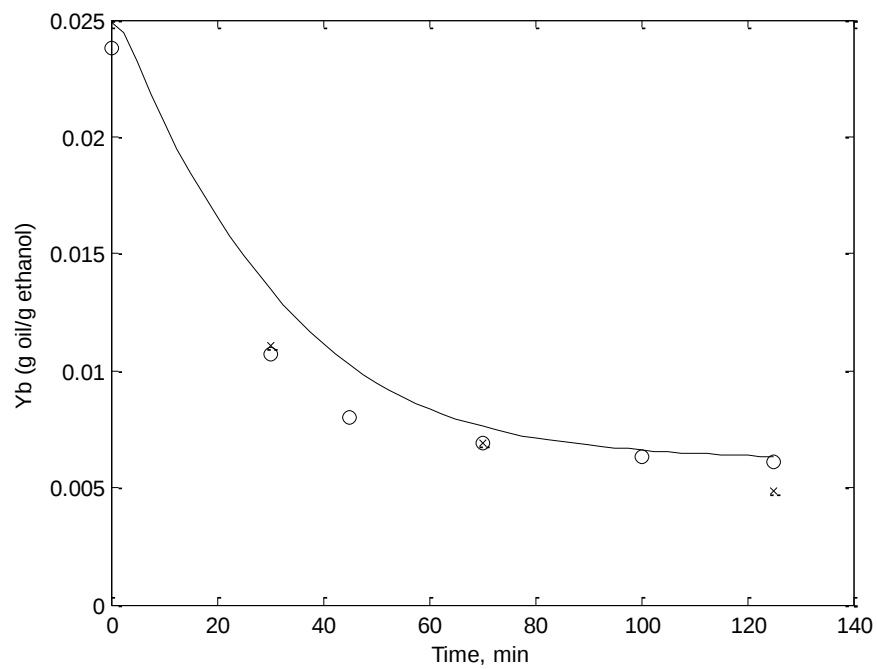
(b)



(c)

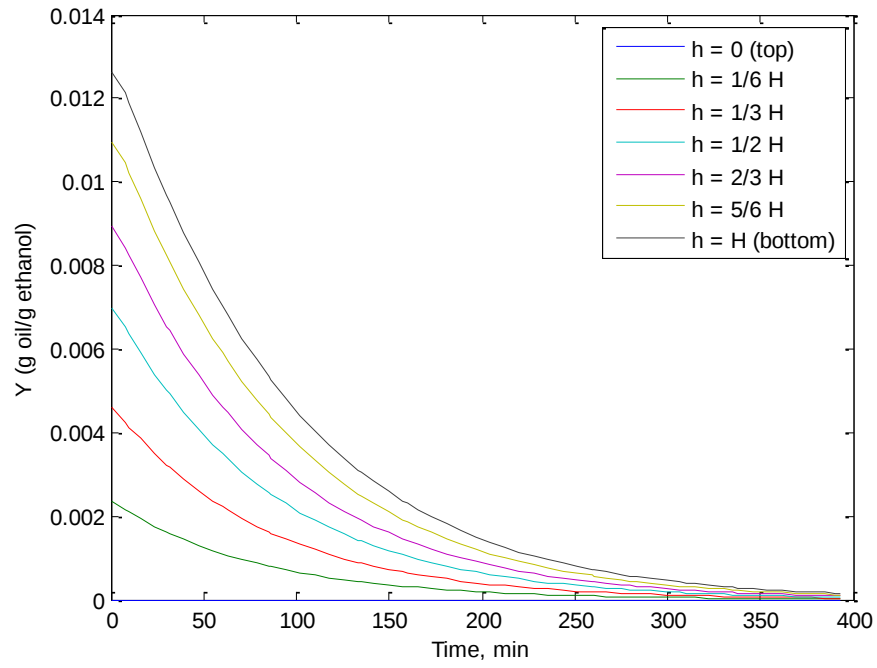


(d)

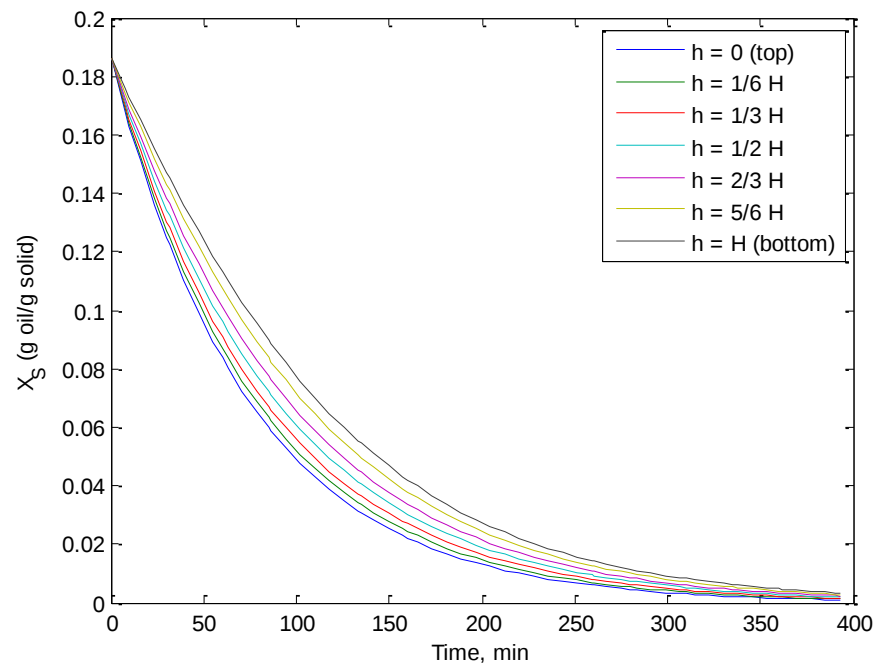


(e)

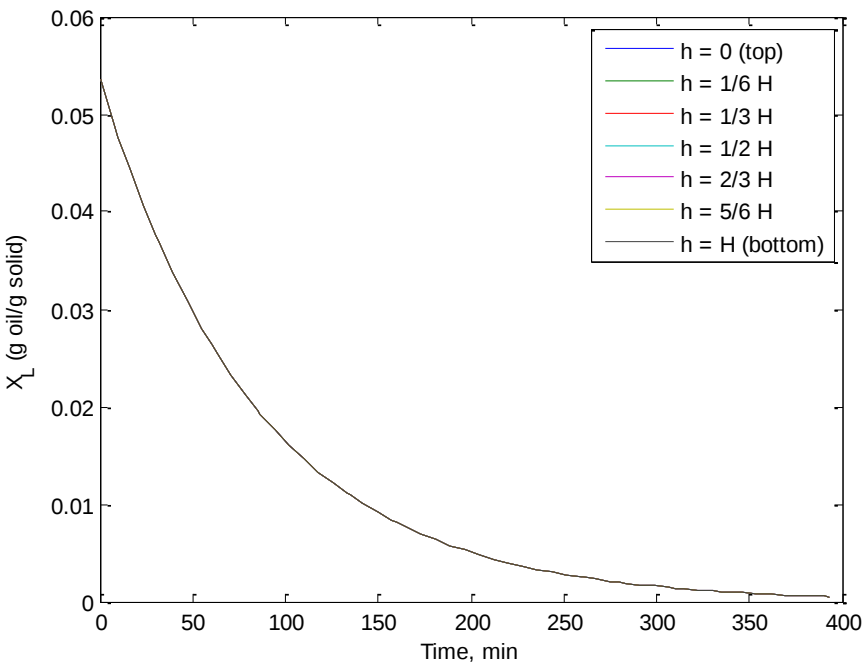
Figure 13. Model adjustment results for experimental run 4 (50°C, column height of 70cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using aqueous ethanol with oil solution, 0,0061 g A/g E): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).



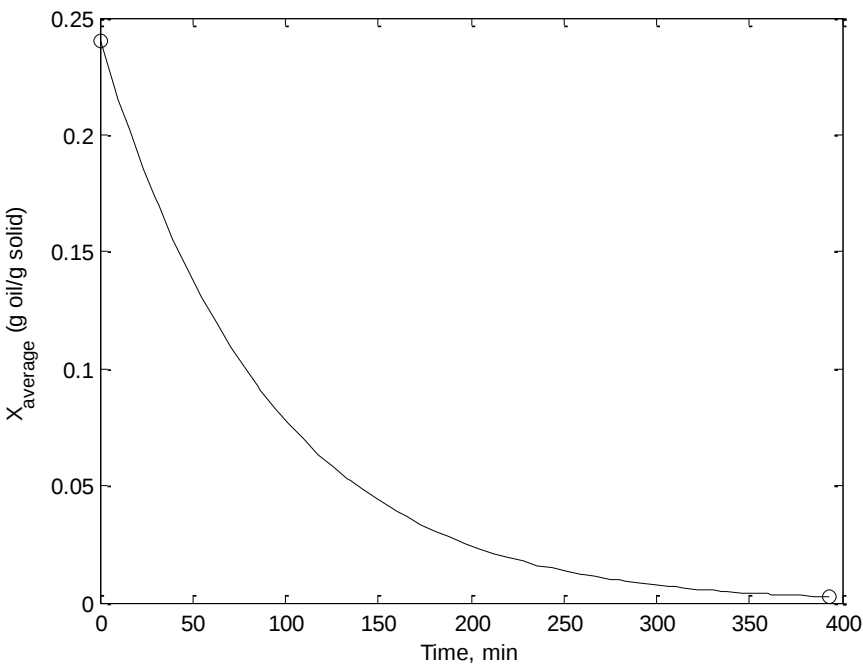
(a)



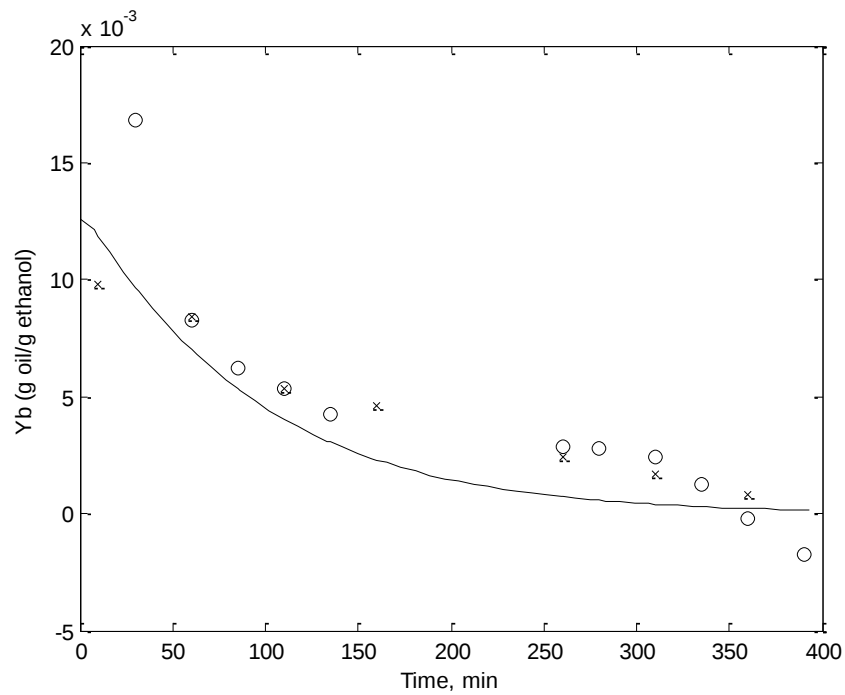
(b)



(c)

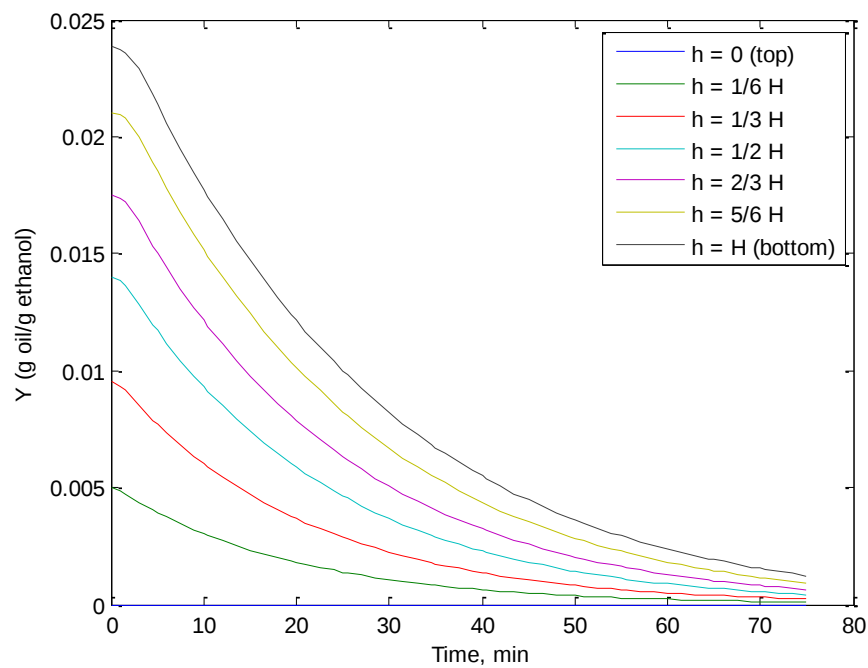


(d)

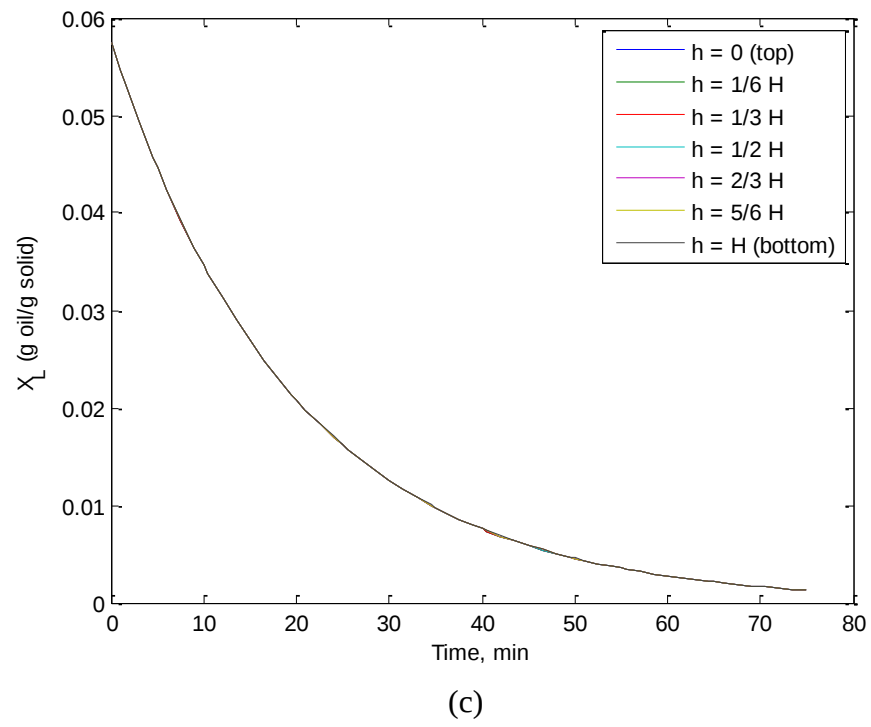
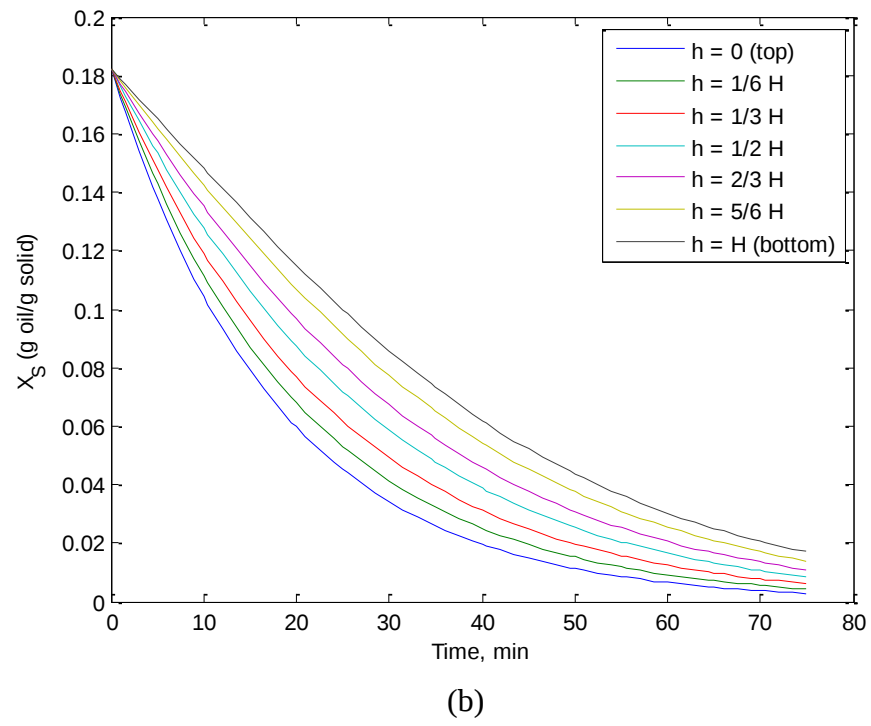


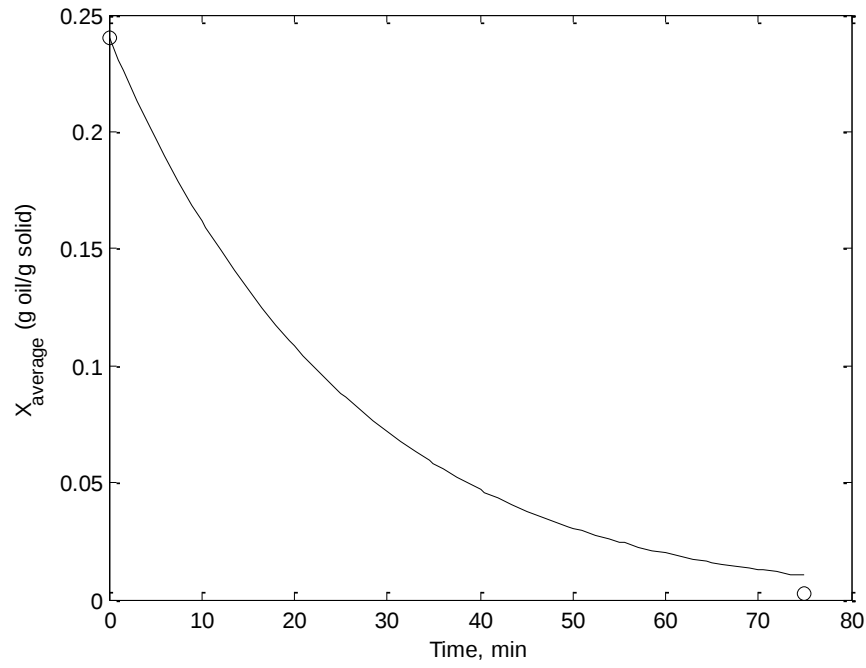
(e)

Figure 14. Model adjustment results for experimental run 5 (50°C, column height of 72cm, superficial velocity of 6,3136cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).

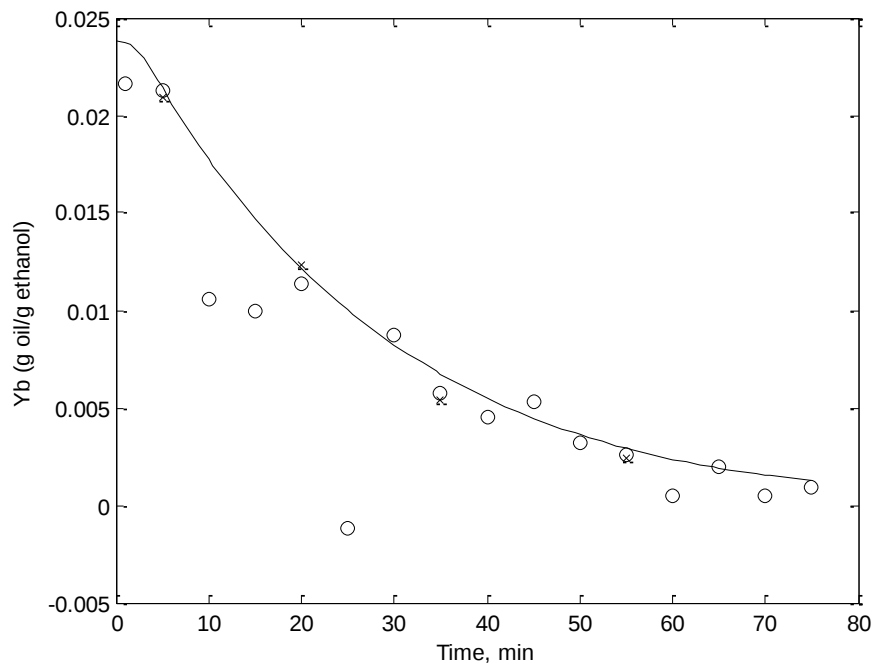


(a)



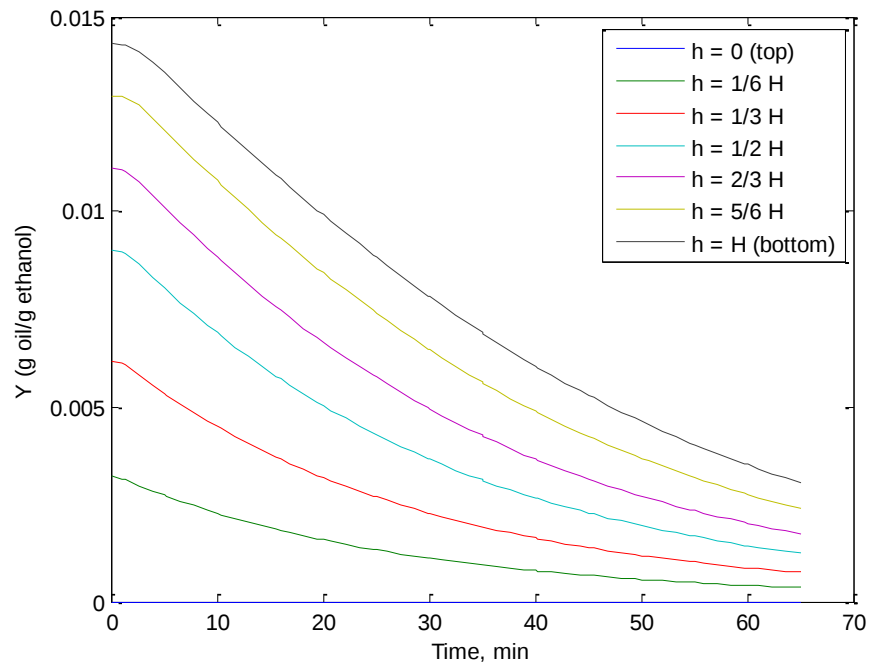


(d)

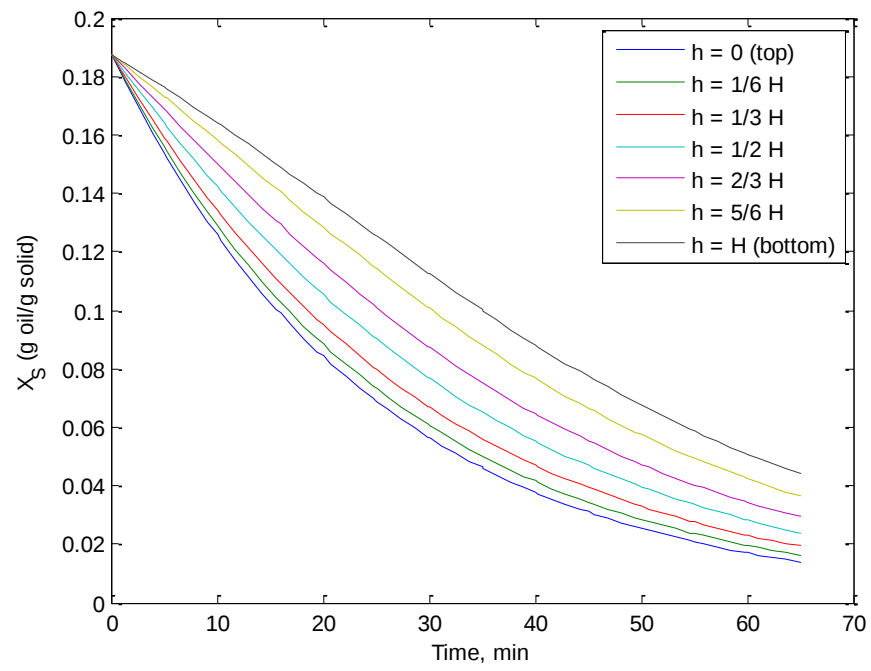


(e)

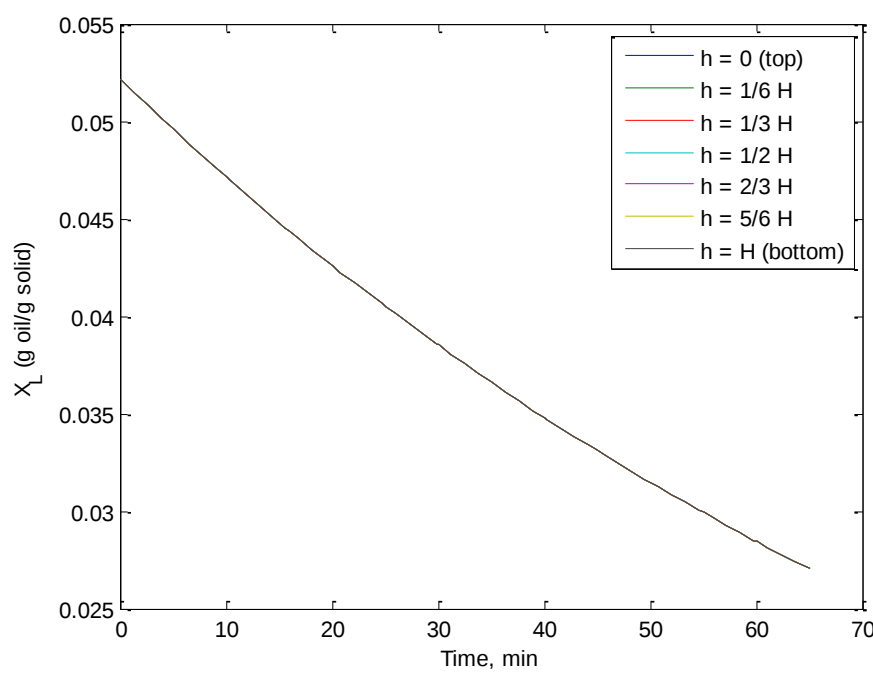
Figure 15. Model adjustment results for experimental run 6 (70°C, column height of 70cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).



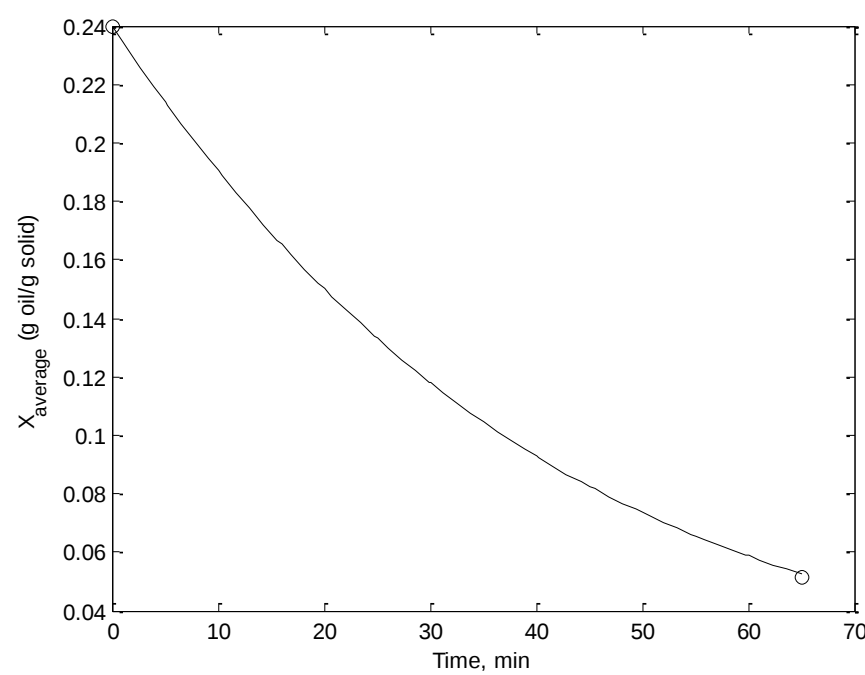
(a)



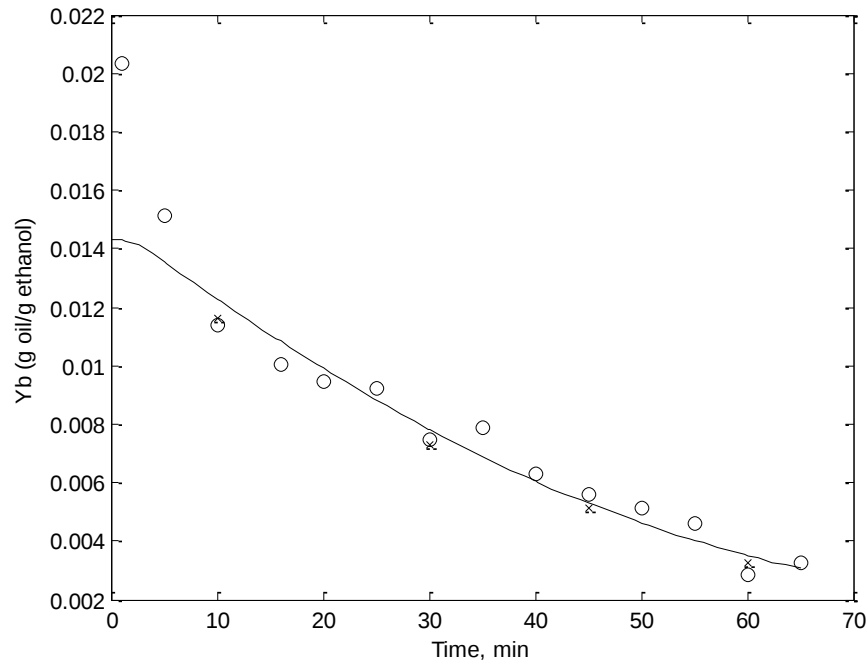
(b)



(c)

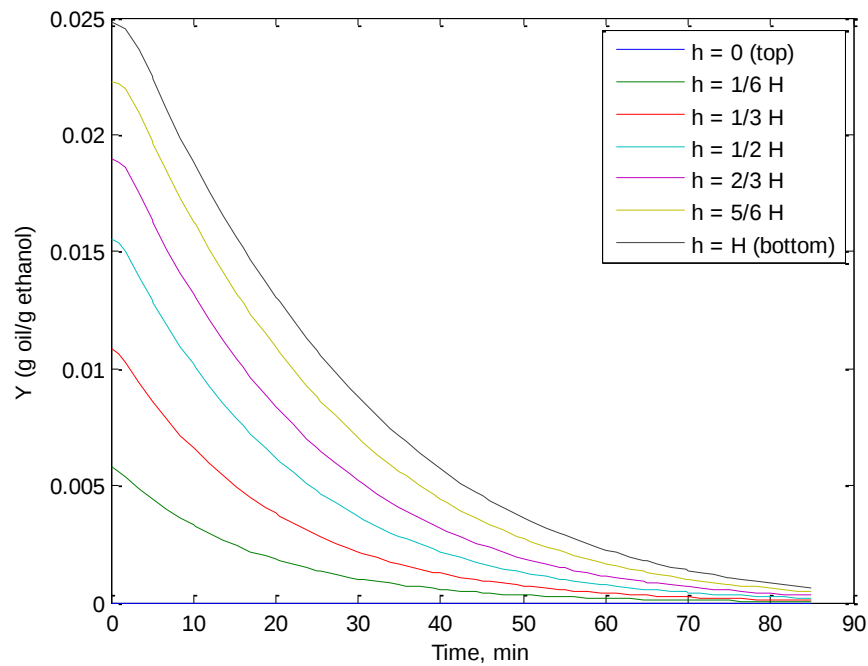


(d)

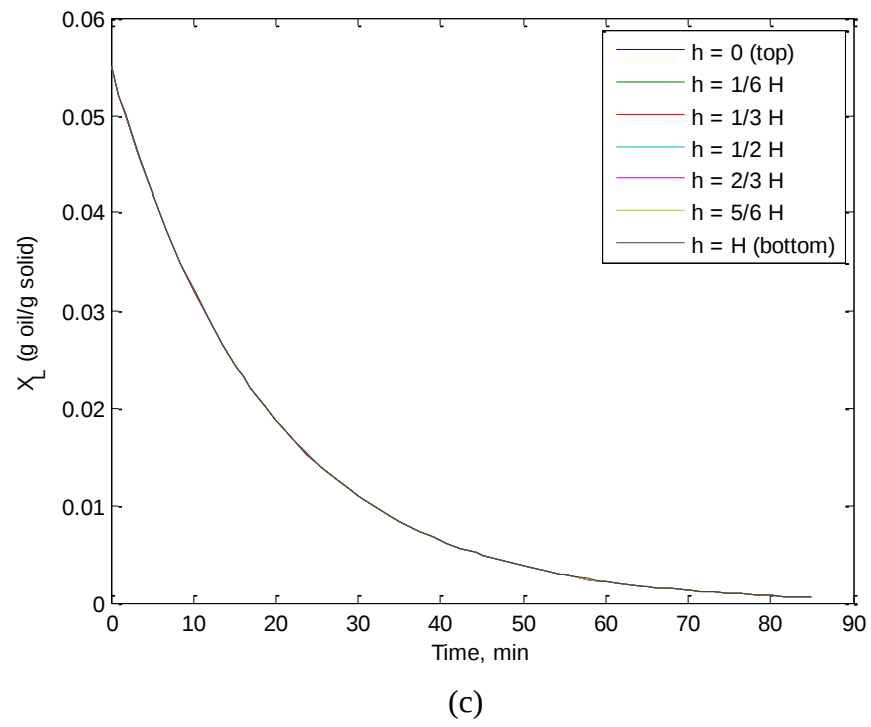
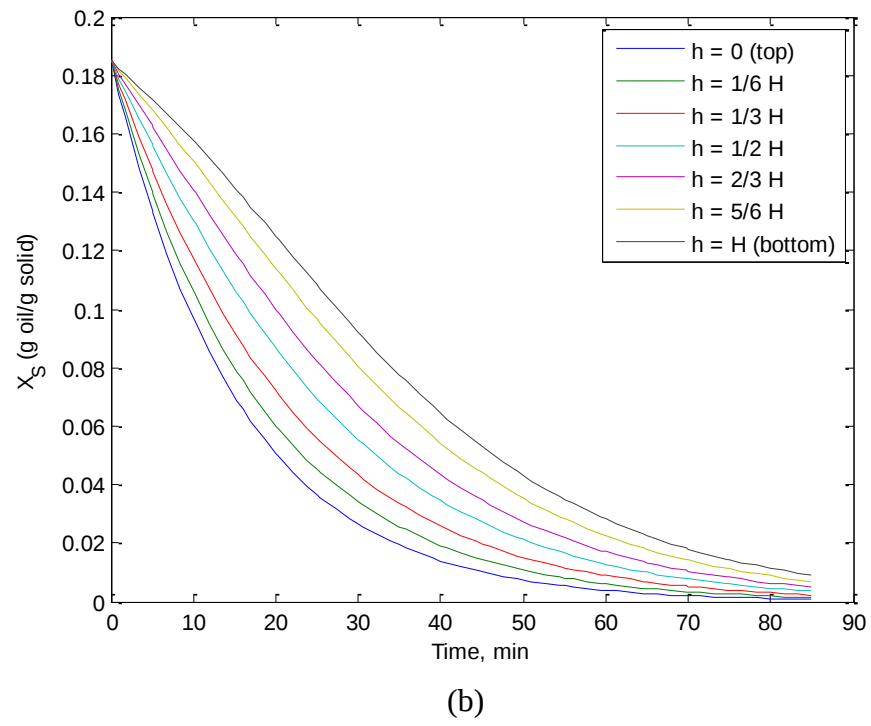


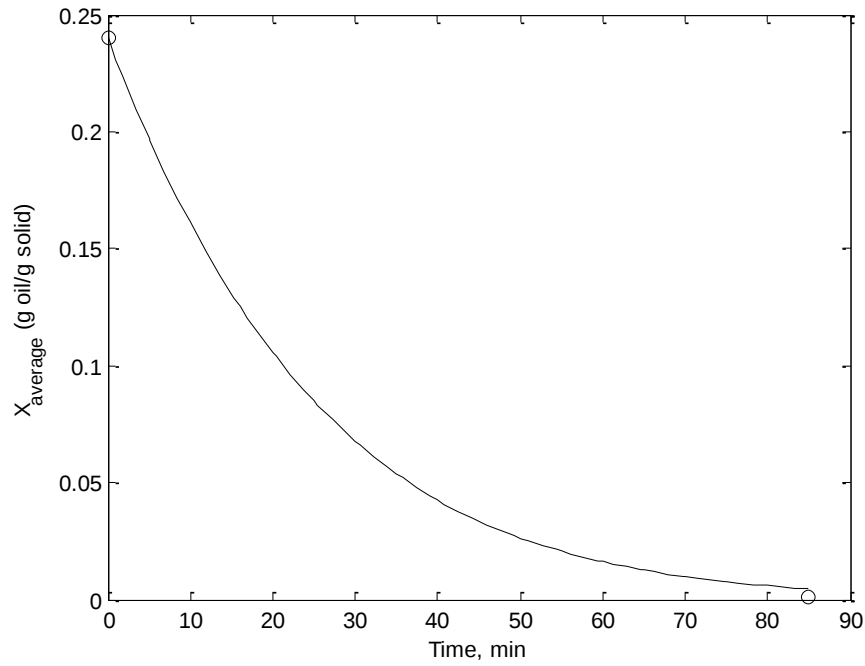
(e)

Figure 16. Model adjustment results for experimental run 7 (30°C, column height of 72cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).

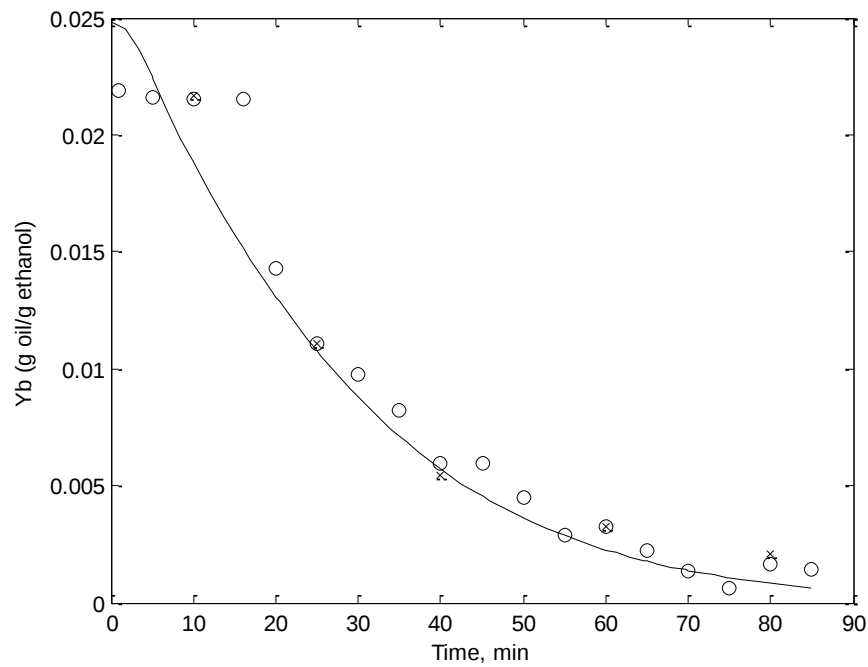


(a)





(d)



(e)

Figure 17. Model adjustment results for experimental run 8 (60°C, column height of 72cm, superficial velocity of 11,7854cm/min, using clean aqueous ethanol solution): (a) absolute mass fraction of oil in the fluid phase (Y); (b) first layer oil mass fraction (X_S); (c) second layer oil mass fraction (X_L); (d) average oil mass fraction in the solid phase: model ($\bar{X}$) and experimental ($\bar{X}_{exp}$); (e) liquid phase oil mass fraction at column basis: model (Y_b) and experimental (x: Y_{grav} and o: Y_{spec}).

4.5.4 Influence of operational parameters on the kinetic constants

In order to evaluate the influence of the process conditions on the kinetic constants of the model, the Spearman correlation coefficient (r_s) was used. The results are in Table 15. The temperature has a strong influence on the increase of mass transfer coefficient of the washing mechanism and moderate effect on the diffusion. Also, is observed a strong positive influence of the superficial velocity on the both, washing and diffusion mechanisms.

The bed length exhibits weak and very weak influences in the diffusion and washing mechanisms, respectively. This is an expected result since the kinetic theory supposes no influence of the composition (that changes for different column heights). By this manner, has not been expected an influence of the solute concentration at the column inlet ($Y_{0,0}$) on the kinetic constants. However, was observed a moderate effect in diffusion mechanism.

Table 15. Spearman's correlation coefficient to measure the influence of the operational conditions on the mass transfer coefficients (parameters of the model).

Parameter	Spearman correlation coefficient (r_s)			
	Temperature, T	Column height, h	Superficial velocity, u_s	Solute at column inlet, $Y_{0,0}$
K_{X_S}	0,4091 (moderate)	0,1964 (weak)	0,7638 (strong)	0,5773 (moderate)
K_{X_L}	0,7638 (strong)	-0,0245 (very weak)	0,6546 (strong)	0,0825 (very weak)

4.6 CONCLUSIONS

Efficiencies in the range of 74.3 and 99.8% were obtained in the column extraction experiments with hydrated ethanol as solvent. The experiments were conducted at different times and conditions (temperature, superficial velocity of liquid, column height, and solute concentration in the liquid phase inlet). The laminated soybean used presented 19.34wt% of oil and specific surface area of $14.33 \text{ cm}^2 (\text{cm}^3 \text{ bed})^{-1}$. The particles bed have a porosity of 0.6990. The mathematical model adjusted shown a good agreement with the experimental data. In general, the mass transfer coefficients have the strong positive influence of superficial velocity and temperature, and the weak influence of the column height and solute concentration at the column inlet. Based on these results, the applicability of the mathematical model developed was proved, showing that the extraction is performed by two mechanisms:

washing and diffusion. Also, it suggests that the phenomenological basis of the two layers isotherm model is useful in evaluating the equilibrium of the soybean-oil-aqueous ethanol system. Finally, the results of the work can be used for process scale-up purposes.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A primeira parte do trabalho desenvolvido, mostrou que o modelo de isoterma que possui duas etapas de extração (lavagem e difusão), descreveu os mecanismos envolvidos no processo de extração. A base fenomenológica empregada, sugere que o mecanismo de lavagem é responsável por extrair a porção de óleo na segunda camada, enquanto o mecanismo de difusão extrai o óleo na primeira camada. Assim, o modelo de isoterma permite a avaliação do equilíbrio em um processo transiente, melhorando as investigações cinéticas de extração, aplicado na segunda etapa do estudo.

Na segunda parte do trabalho, que investigou a cinética de extração em coluna, as análises de dimensões do sólido (soja laminada), corroboraram na escolha do modelo cinético. As características de umidade e teor de óleo do sólido, também estavam de acordo com os padrões da literatura. Em relação aos experimentos realizados na coluna de extração variando os parâmetros do processo, em sua maioria, obtiveram resultados de extração com alta eficiência, indicando o potencial do etanol hidratado como solvente. Foi desenvolvido e ajustado um modelo para a cinética do processo de extração sólido-líquido utilizando a isoterma de equilíbrio para obtenção da força motriz para a transferência de massa. As variáveis do modelo avaliado (Y , X_S e X_L), apresentaram o mesmo padrão de decaimento na concentração de óleo ao longo do tempo. Também, a primeira camada variou com a altura de soja na coluna, aumentando a concentração de óleo do topo à base, enquanto a segunda camada, não se alterou com a altura da coluna.

As amostras retiradas ao longo de todo procedimento experimental na fase líquida na base da coluna, para cada experimento, e analisadas por meio fotométrico e gravimétrico, apresentaram boa correlação entre si e com o modelo, indicando a aplicabilidade do modelo em escala industrial.

Em relação ao ajuste e comportamento das constantes cinéticas obtidas, verificou-se a influência da temperatura e da vazão do solvente em ambos mecanismos de extração, difusão e lavagem, para as duas camadas.

Com base nesses resultados, comprovou-se a aplicabilidade dos modelos cinéticos e de equilíbrio desenvolvido, mostrando que a extração é realizada por dois mecanismos: lavagem e difusão. A base teórica e parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos, podem ser utilizados para o dimensionamento racional de um processo de extração sólido-líquido em maior escala.

Finalmente, a partir da execução da presente pesquisa, sugere-se que, em trabalhos futuros, a micela resultante dos experimentos de extração na coluna seja caracterizada e testada na produção de biodiesel, via transesterificação, a fim de que a qualidade do biodiesel obtido seja avaliada. E, ainda, que o solvente investigado nesse estudo, etanol hidratado, seja misturado com hexano e líquido iônico, testando a eficiência da extração com a combinação desses solventes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBRECHT, L. P.; BRACCINI, A. L. E.; ÁVILA, M. R.; SUZUKI, L.S.; SCAPIM, C.A.; BARBOSA, M.C. Teores de óleo, proteínas e produtividade de soja em função da antecipação da semeadura na região oeste do Paraná. **Bragantia**, v. 67, n. 4, p. 865–873, 2008.
- ALMEIDA, R. L.; RAVAGNANI, M. A. S. S.; MODENES, A. N. Soybean oil extraction in belt extractors with miscella recirculation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 10, p. 996–1005, 2010.
- AMARANTE, R. C. A.; OLIVEIRA, P. M.; SCHWANTES, F. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A. Oil extraction from castor cake using ethanol: Kinetics and thermodynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 16, p. 6824–6829, 23 abr. 2014.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 03/05/2018.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>>. Acesso em: 03/05/2018.
- AOCS. AOCS Official Method Ac 2-41: Soybeans - Moisture and Volatile Matter. Em: **Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods**. [s.l.] American Oil Chemists' Society, 2009a.
- AOCS. AOCS Official Method Ac 3-44: Soybeans - Oil. Em: **Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods**. [s.l.] American Oil Chemists' Society, 2009b.
- APROBIO. Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em: <https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/2018/01/economia/605012-aprobio-projeta-producao-recorde-de-biodiesel-no-ano.html>. Acesso em: 12/04/2018.
- ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.
- BARTHOLOMEU, D. B.; SILVEIRA, L. T. Impactos do Programa Nacional do Biodiesel na economia brasileira: uma aplicação do modelo Minimal de Equilíbrio Geral. **Revista Organizações em Contexto (ROC)**, v. 3, n. 6, p. 214 – 235, 2007.
- BAÜMLER, E. R.; CRAPISTE, G. H.; CARELLI, A. A. Solvent Extraction: Kinetic Study of Major and Minor Compounds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 12, p. 1489–1495, 2010.
- BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sun fl ower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 190–197, 2016.
- BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Diffusion of tocopherols, phospholipids and sugars during oil extraction from sunflower collets using ethanol as

solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 194, p. 1–8, 2017.

BÉBAR, L.; STEHLÍK, P.; HAVLEN, L.; ORAL, J. Analysis of using gasification and incineration for thermal processing of wastes. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, n. 7, p. 1618-1623, 2005.

BELLAVER, C.; SNIZEK JR., P. N. Processamento da soja e suas implicações na alimentação de suínos e aves. In: Congresso Brasileiro de Soja, Londrina, PR. **Anais...** Londrina: Embrapa Soja, 1999.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. **Journal of Food Engineering**, v. 202, p. 99–113, 2017.

BRASIL. Lei Federal nº 13.263, de 23 de março de 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 12 de maio de 2018.

BRASIL. Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 15 de maio de 2018.

BRUMANO, G.; GATTÁS, G. Soja integral extrusada na alimentação de aves e suínos. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 1, n. 3, p. 134–146, 2004.

BUENO-BORGES, L. B.; CAMARGO, A. C.; SANGALETI-GERHARD, N.; SANTOS, G. C. P.; ALENCAR, S. M.; SHAHIDI, F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. A highly stable soybean oil-rich miscella obtained by ethanolic extraction as a promising biodiesel feedstock. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 94, n. 8, p. 1101–1109, 2017.

CAPELLINI, M. C.; GIACOMINI, V.; CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops & Products**, v. 104, p. 133–143, 2017.

CASTILLO-SANTOS, K.; RUIZ-LÓPEZ, I. I.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; CARRILLO-AHUMADA, J.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 192, p. 36–44, 2017.

CERUTTI, M. L. M. N.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Solvent extraction of vegetable oils: Numerical and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 199–204, 2012.

COLEMAN, T. F.; LI, Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos - Outubro de 2018**. Brasília, v. 6, n. 1, 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de**

cana-de-açúcar - Safra 2018/2019. Brasília, v. 5, n. 2, 2018.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015.

CRUZ, J. C. F.; ARNS, S. E. **Biodiesel**: uma proposta econômica, social e ambientalmente correta. 2004. Disponível em: < <http://www.sober.org.br/palestra/5/292.pdf> >. Acesso em: 14/09/2017.

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

DIAS, M. F. P.; SANTOS JR., S.; ROSA, N. P.; MENDONÇA, E.; SILVA, T. N. Análise da sustentabilidade da produção de biodiesel de soja no Brasil. **Revista Administração**, v. 9, n. 14, p. 13 – 45, 2009.

DOMINGUES, L. S. S. **Produção de biodiesel de óleo de soja (*Glycine max*) via transesterificação *in situ***. 2017. 46 f. TCC (Bacharel em Engenharia de Energia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, RS, 2017.

DUTTA, R.; SARKAR, U.; MUKHERJEE, A. Pseudo-kinetics of batch extraction of *Crotalaria juncea* (Sunn hemp) seed oil using 2-propanol. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 9–13, 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Soja em número - safra 2017/2018. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos> >. Acesso em: 22/09/2018.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2008.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. **Generally recognized as safe (GRAS)**. Disponível em: < <https://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/gras> >. Acesso em: 18/10/2018.

FREITAS, S. P.; LAGO, R. C. A. Equilibrium data for the extraction of coffee and sunflower oils with ethanol. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 3, p. 220–224, 2007.

GALLINA, A. L.; DUTRA, I. S.; RESENDE, J. T. V.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo ambiental e socioeconômico da produção de biodiesel do óleo da *Cyperus esculentus*. **Ambiência – Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 10, n. 1, p. 303–317, 2014.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. Studies on alternative

solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 38, p. 369-375, 2003.

GOMES, A. F. A. **Impactos ambientais da utilização de combustíveis fósseis: o quadro interativo multimédia como recurso educativo**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ensino de Biologia e Geologia no 3º ciclo do ensino básico e no ensino secundário) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2015.

GREEN, D.W.; PERRY, R.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Book Company, 8ª ed., 2008.

HAAS, M.J.; FOGLIA, T. A. In situ production of fatty acid alkyl esters. **U.S. Provisional Patent Application n. 60/369,370**, 2002.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; MARMER, W. N.; FOGLIA, T. A. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 1, p. 83–89, 2004.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N. The general applicability of in situ transesterification for the production of fatty acid esters from a variety of feedstocks. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 963–970, 2007.

HAAS, M. J.; SCOTT, K. M. Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 2, p. 197–204, 2007.

HAAS, M. J.; WAGNER, K. Simplifying biodiesel production: The direct or in situ transesterification of algal biomass. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 10, p. 1219–1229, 2011.

HARRINGTON, K. J.; D'ARCY-EVANS, C. Transesterification in situ of sunflower seed oil. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 24, n. 2, p. 314–318, 1985.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1618–1623, 2011.

HOFMANN, A. M. S. **Experimentos, modelagem, simulação e controle de uma operação contínua de secagem e resfriamento de soja (*Glycine max*) extrusada**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

KAMIMURA, J. A. A. M.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. Experimental data and modeling of rice bran oil extraction kinetics using ethanol as solvent. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 1921–1928, 2017.

KIM, T. W.; KIM, J. H. Kinetics and thermodynamics of paclitaxel extraction from plant cell culture. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 11, p. 3175–3183, 2016.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel Handbook**. Champaign, Illinois:

AOCS Press, 2005.

KOSTIĆ, M. D.; JOKOVIĆ, N. M.; STAMENKOVIĆ, O. S.; RAJKOVIĆ, K. M.; MILIĆ, P. S.; VELJKOVIĆ, V. B. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by n-hexane. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 679–686, 2014.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

KWIATKOWSKI, J. R.; CHERYAN, M. Extraction of oil from ground corn using ethanol. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 825–830, 2002.

LIAUW, M. Y.; NATAN, F. A.; WIDIYANTI, P.; IKASARI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDJO, F. E. Extraction of neem oil (*Azadirachta indica* A . Juss) using n-hexane and ethanol: studies of oil quality, kinetics and thermodynamic. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 49–54, 2008.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v.88, n.4, p. 1020-1031, 2011.

MAIA, L. **Azeótropos**. 2010. Disponível em: <<https://leandromaiiafernandes.wordpress.com/2010/01/04/azeotropos-2/>>. Acessado em: 08/05/2018.

MANDARINO, J. M. G. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Embrapa, Londrina, 2001. Disponível em: <www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/462866/1/doc171.pdf>. Acesso em: 06/07/2018.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 740–748, 2008.

MATHIARASI, R.; PARTHA, N. Optimization , kinetics and thermodynamic studies on oil extraction from Daturametel Linn oil seed for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 96, p. 583–590, 2016.

MELO, M. H. **Potencial de cultivares de soja para produção de biocombustível**. 2018. 51 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2018.

MENDES, L. F. B. **Produção de Biodiesel**: Situação atual e perspectivas futuras. 80 p. 2015.

MENKITI, M. C.; AGU, C. M.; UDEIGWE, T. K. Extraction of oil from Terminalia catappa L .: Process parameter impacts , kinetics , and thermodynamics. **Industrial Crops & Products**, v. 77, p. 713–723, 2015.

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

MORIN, P.; HAMAD, B.; SAPALY, G.; ROCHA, M. G. C.; OLIVEIRA, P. G. P.; GONZALEZ, W. A.; SALES, E. A.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol: I. Catalysis with homogeneous Keggin heteropolyacids. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, n. 1–2, p. 69–76, 2007.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

NORO, G. B.; NORONHA, K. B.; FROZZA, M.; LENGELER, L. Análise de práticas sustentáveis na produção de biodiesel: um estudo de caso. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, IX SEGeT, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: AEDB, p. 1-16, 2012.

PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; ZEMP, R. J. Destilação da micela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 459–467, 2003.

PARENTE, E. J. D. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 66 p. 2003.

PATRICELLI, A.; ASSOIGNA, A.; CASALAINA, A.; EMMI, E.; SODINI, G. Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semi decorticati di girasole. **La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse**, v. 56, p. 136–142, 1979.

PEREIRA, C. C. A.; LADEIRA, L. A.; NETO, P. C. B.; COSTA, A. S. V. A influência do biodiesel na produção de soja. **Revista Vozes dos Vales**, v. 10, n. 12, p. 1-14, 2017.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 180–185, 2011.

PINHEIRO, J. C.; GOUDARD, N. R.; BARBOSA, N. S. G. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis : uma visão global. **Engenharia Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 220–242, 2009.

PINTO, A. S. **Avaliação do teor do óleo vegetal do pequi (*Caryocar brasiliense*) extraído por solvente e da estimativa da biomassa viva acima do solo no Parque Estadual do Lajeado – Palmas – Tocantins**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.

POUSA G. P. A. G.; SANTOS A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393 – 5398, 2007.

PRADANA, Y. S.; HIDAYAT, A.; PRASETYA, A.; BUDIMAN, A. Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. **Energy Procedia**, v. 143, p. 742–747, 2017.

QIAN, J.; WANG, F.; LIU, S.; YUN, Z. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 9009–9012, 2008.

RAMOS, A. S.; SANTOS, B. N.; BRITO, V. F.; NETO, L. M. R. O petróleo e suas consequências na saúde humana. In: IV Simpósio de Ciências Farmacêuticas, São Camilo, PR. **Anais...** Centro Universitário São Camilo. 2015.

RAO, R. K.; KRISHNA, M. G.; ZAHEER, S. H.; ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oils. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 32, n. 7, p. 420–423, 1955.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SANGALETTI-GERHARD, N.; BUENO-BORGES, L. B. Bioethanol as the sole solvent for vegetable oil extraction and biodiesel production. **Knowledge-Driven Developments in the Bioeconomy**, p. 325–341, 2017.

RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; VARGAS-GARCIA, A.; ESPINOZA-PÉREZ, D. J.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mass Transfer During Vanilla Pods Solid Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. **Food and Bioprocess Technology**, p. 2640–2650, 2012.

ROTTA, E. H. **Avaliação da extração de óleo de soja com etanol**. 2015. 62 f. TCC (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, RS, 2015.

ROTTA, E. H.; HENDGES, L. T.; WELTER, J. B.; WENZEL, B. M. Avaliação da extração de óleo de soja com etanol. **REA – Revista de estudos ambientais**, v. 19, n. 1, p. 27–35, 2017.

SALINAS, H. D. S.; SUK, M. A.; SILVA, F. R. G. B.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Simulação e análise da operação de dessolventização e tostagem do farelo de soja utilizando o software Hysys. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. **Anais...** XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v. 1, 2016.

SANGALETTI-GERHARD, N. ROMANELLI, T. L.; VIEIRA, T. M. F. S.; NAVIA, R.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Energy flow in the soybean biodiesel production chain using ethanol as solvent extraction of oil from soybeans. **Biomass and Bioenergy**, v. 66, p. 39–48, 2014.

SANTOS, S. B.; MARTINS, M. A.; CANESCHI, A. L.; AGUILAR, P. R. M.; COIMBRA, J. S. R. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha curcas* L. using ethanol as a solvent. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2015, p. 1-9, 2015.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja**: cinética de extração e índice de qualidade. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, 2012.

SAWADA, M. M.; VENÂNCIO, L. L.; TODA, T. A.; RODRIGUES, C. E. C. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and

protein solubility of defatted meal. **FRIN**, v. 62, p. 662–670, 2014.

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

SAXENA, D. K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Kinetics and thermodynamics of gossypol extraction from defatted cottonseed meal by ethanol. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 14, n. 2, p. 29–34, 2012.

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

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

SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.

SILVA FILHO, J. B. D. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

SIMEONOV, E.; TSIBRANSKA, I.; MINCHEV, A. Solid-liquid extraction from plants: experimental kinetics and modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 73, n. 3, p. 255–259, 1999.

SO, G. C.; MACDONALD, D. G. Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 1, p. 80–86, 1986.

SOVOVÁ, H. Broken-and-intact cell model for supercritical fluid extraction: Its origin and limits. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 129, p. 3–8, 2017.

TERIGAR, B. G.; BALASUBRAMANIAN, S.; SABLIOV, C.M.; LIMA, M.; BOLDOR, D. Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 2, p. 208–217, 2011.

THOMAS, G. C. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo Rotocell**. 2003. 125 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003.

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

TOMAZIN JUNIOR., C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica**

na miscela. 2008. 64 f. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2008.

TUNTIWIWATTANAPUN, N.; TONGCUMPOU, C.; WIESENBORN, D. Optimization of alcoholic soybean oil extraction as a step towards developing in-situ transesterification for fatty acid isopropyl esters. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 189–196, 2016.

VELOSO, G. D. O. **Modelagem Física e Matemática dos Processos de Extração de Óleo de Soja em Fluxos Contracorrente Cruzados.** 2003. 158 f. Tese (Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, PROMEC) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003.

VELOSO, G. O.; KRIOUKOV, V. G.; VIELMO, H. A. Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 477–486, 2005.

VIANNA, J. N. S.; WEHRMANN, M. E. S. F.; DUARTE, L. M. G. A produção de biodiesel no Brasil: a contribuição da soja e de outras oleaginosas. Universidade de Brasília, 2004.

WENZEL, B. M.; SANTOS, F. E.; HENDGES, L. T.; ROTTA, E. H.; BACK, L. E. K.; WELTER, T. P. Phenomenological solid-liquid extraction equilibrium model: application to soybean-oil-aqueous ethanol system. **Submitted for publication**, 2018.

XI, J.; YAN, L.; HE, L. Pressure-dependent kinetic modeling of solid–liquid extraction of the major green tea constituents. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 155–159, 2014.

YAP, B. H. J.; CRAWFORD, S. A.; DUMSDAY, G. J.; SCALES, P. J.; MARTIN, G. J. O. A mechanistic study of algal cell disruption and its effect on lipid recovery by solvent extraction. **ALGAL**, v. 5, p. 112–120, 2014.

ZACHI, R. **Influência da temperatura no processo de extração de óleo de soja em leito fixo.** 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, RS, 2007.

ZAKARIA, R.; HARVEY, A. P. Kinetics of reactive extraction/in situ transesterification of rapeseed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 34–40, 2014.