

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUIMICA

Fabiana Aparecida da Fonseca

EXTRAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL DAS TORTAS DE POLPA E AMÊNDOA DA  
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) UTILIZANDO COMO SOLVENTE O ETANOL E  
ISOPROPANOL

2016

Belo Horizonte – MG

Fabiana Aparecida da Fonseca

EXTRAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL DAS TORTAS DE POLPA E AMÊNDOA DA  
MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) UTILIZANDO COMO SOLVENTE O ETANOL E  
ISOPROPANOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos de separação

Orientador: Prof (a). Érika Cristina Cren

Belo Horizonte

2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que tornaram possível a realização deste trabalho, com especial atenção:

A Deus pelo dom da vida!

À minha família que mesmo na distância apoiaram, me deram força, incentivo e carinho!

À minha orientadora Dra. Erika Cristina Cren, pela amizade, oportunidade, dedicação e paciência, por todos os ensinamentos, conselhos e conversas.

Agradeço aos colegas do Laboratório 5219, pelo convívio, em especial a Regiane, Keila, Carolzita.

A todos os amigos conquistados ao longo dessa jornada.

Aos amigos de longa data pela paciência.

Agradeço a Professora Vânia e técnica Soninha, pelos ensaios cedidos no Laboratório de Ensaios de Combustíveis.

Aos funcionários do DEQ/UFMG, Alexandre, Alessandra, Fernanda e Shirley.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

Muito Obrigado.

*“A persistência é o menor caminho ao êxito”*

*(Charles Chaplin)*

*“É preciso força pra sonhar e perceber  
que a estrada vai além do que se vê”*

*(Los Hermanos)*

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVO GERAL .....	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1 Óleos vegetais .....	18
3.2 Macaúba .....	20
3.3 Processo de produção de óleos vegetais .....	26
3.3.1 Processamento de óleos vegetais .....	26
3.3.2 Processos de extração mecânica de óleos vegetais .....	27
3.3.3 Processo de extração por solvente de óleos vegetais .....	29
3.4 Estudo cinético da extração de óleos por solvente .....	35
3.4.1 Modelagem matemática do processo de extração de óleos por solvente .....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	46
4.1 Material .....	46
4.1.1 Matéria-Prima .....	46
4.1.2 Reagentes .....	46
4.2 Métodos .....	46
4.2.1 Preparo das tortas de polpa e amêndoa da macaúba .....	46
4.2.2 Caracterização físico-química das tortas de polpa e amêndoa .....	46
4.2.3 Preparo dos solventes com diferentes teores de água .....	47
4.2.4 Ensaios de avaliação de efeitos dos parâmetros do processo de extração de óleo das tortas por solvente - Planejamento experimental fatorial ( $2^3$ ) .....	48
4.2.5. Ensaios cinéticos do processo de extração de óleo por solvente .....	51
4.2.6 Caracterização das misturas .....	52
4.2.7. Tratamento dos dados experimentais .....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1 Caracterização das tortas de polpa e amêndoa de macaúba .....	55
5.2 Testes preliminares de extração de óleo das tortas de macaúba por solvente .....	59
5.3 Ensaios de extração de óleo residual das tortas de macaúba empregando solvente .....	60
5.3.1 Extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba utilizando etanol e isopropanol .....	60

5.3.2 Extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba utilizando etanol e isopropanol.....	77
5.4 Ensaios cinéticos do processo de extração de óleos de tortas de polpa e amêndoa de macaúba por solvente.....	90
5.4.1 Obtenção de curvas cinéticas .....	90
5.4.2 Ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais da extração de óleos das tortas de macaúba por solvente .....	98
5.4.2.1 Ajuste do modelo cinético de primeira ordem .....	99
5.4.2.2 Ajuste do modelo cinético de dois estágios .....	102
5.4.2.3 Ajuste do modelo cinético de segunda ordem.....	108
6. CONCLUSÃO.....	114
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	114
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2: Produtividade em matéria prima, óleo e torta das principais fontes de óleos vegetais. .....	19
Tabela 3: Composição centesimal das principais partes do fruto de macaúba e seus subprodutos.....	22
Tabela 4: Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e da amêndoa da Macaúba. ....	25
Tabela 5: Vantagens e desvantagens da extração de óleo com n-hexano, etanol e isopropanol. .....	34
Tabela 6: Teor de água nos solventes.....	48
Tabela 7: Níveis investigados dos parâmetros de processo no planejamento experimental 2 <sup>3</sup> . .....	49
Tabela 8: Planejamento experimental fatorial 2 <sup>3</sup> .....	49
Tabela 9: Teor de óleo residual e umidade das tortas de polpa e amêndoa de macaúba.....	56
Tabela 10: Teor de óleo extraído ao longo do processo de extração em batelada. ....	59
Tabela 11: Rendimento em óleo extraído na extração do óleo residual da torta da polpa de macaúba.....	61
Tabela 12: Rendimento de óleo extraído obtidos a partir da miscela e a partir do farelo. ....	62
Tabela 13: Teor de água nas mistelas obtidas da extração de óleo residual da torta da polpa de macaúba empregando solvente.....	66
Tabela 14: Teor de ácidos graxos livres nas mistelas da extração de óleo residual da torta da polpa de Macaúba.....	70
Tabela 15: Rendimento em óleo extraído na extração do óleo residual da torta da amêndoa de macaúba.....	78
Tabela 16: Teor de água nas mistelas obtidas da extração de óleo residual da torta da amêndoa de macaúba.....	81
Tabela 17: Teor de ácidos graxos livres nas mistelas da extração de óleo residual da torta da amêndoa de Macaúba .....	83
Tabela 18: Parâmetros experimentais utilizados nos estudos cinéticos de extração de óleos de tortas de polpa e amêndoa de macaúba. ....	91
Tabela 19: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de primeira ordem na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol. ....	100

Tabela 20: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de 2 estágios na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol.	104
Tabela 21: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de segunda ordem na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol. ....	109



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Palmeira da macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) e seus frutos em cachos e partidos .....	21
Figura 2: Palmeira da macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) e seus frutos em cachos e partidos	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
Figura 3:Frutos de macaúba, polpa descascada, polpa triturada, óleo da polpa e torta da polpa. .....	23
Figura 4: Óleo de amêndoa (esquerda) e a óleo da polpa (direita) da Macaúba. ....	24
Figura 5: Sistema de extração de óleo das tortas de macaúba por solvente. ....	50
Figura 6: Distribuição granulométrica para tortas de polpa e amêndoa de macaúba. ....	55
Figura 7: Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de macaúba (4) + etanol (5) +água (6): ●, composição da fase experimental ( $100 w_{6s} = 6,00 \pm 0,02$ );▲, composição da fase experimental ( $100 w_{6s} = 0,00$ ). ....	64
Figura 8: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba empregando etanol. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 9: Figura 5.3: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba empregando isopropanol. ....	75
Figura 10: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba empregando etanol. ....	85
Figura 11: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba empregando isopropanol. ....	88
Figura 12: Superfície de resposta obtida para o processo de extração de óleos de torta de polpa de macaúba empregando etanol. ....	90
Figura 13: Curvas cinéticas de extração de óleos. Torta de polpa: (▲) etanol; (○) isopropanol; (■) hexano. Torta de amêndoa: (Δ) etanol; (●) isopropanol; (◇) hexano. ....	92
Figura 14: Teor de água nas misturas de extração. Torta de polpa: (X) etanol; (○) isopropanol; (◆) hexano. Torta de amêndoa: (▲) etanol; (●) isopropanol; (□) hexano. ....	96
Figura 15: Curva cinética para extração de óleo da torta da amendoa: hexano experimental (◇); ajuste (****); etanol experimental (Δ); ajuste (— —); isopropanol experimental (●); ajuste (- - -). Para a torta de polpa: hexano experimental (■); ajuste (-----); etanol experimental (▲); ajuste (—); isopropanol experimental (○); ajuste (- · -). ....	99
Figura 16: Curva cinética para extração de óleo da torta da amêndoa: hexano experimental (◇); ajuste (****); etanol experimental (Δ); ajuste (— —); isopropanol experimental (●);	

ajuste (- - -). Para a torta de polpa: hexano experimental (■); ajuste (-----); etanol experimental (▲); ajuste (—); isopropanol experimental (○); ajuste (- · -)..... 103

Figura 17: Curva cinética para extração de óleo da torta da amêndoa: hexano experimental (◇); ajuste (\*\*\*); etanol experimental (Δ); ajuste (— —); isopropanol experimental (●); ajuste (- - -). Para a torta de polpa: hexano experimental (■); ajuste (-----); etanol experimental (▲); ajuste (—); isopropanol experimental (○); ajuste (- · -)..... 109

## RESUMO

Visando a diversificação na utilização de matérias-primas, o aproveitamento total e eficiente das mesmas, além da sustentabilidade dos sistemas produtivos, diferentes indústrias vêm demonstrando interesse em explorar e utilizar novas fontes renováveis de origem vegetal, como matéria prima industrial. Dentre a matérias-primas de maior interesse industrial são as fontes vegetais oleaginosas, que possuem diversas aplicações na indústria química, de alimentos, cosméticos, entre outras. Neste sentido, o fruto da macaúba vem se destacando como promissora alternativa às oleaginosas tradicionalmente exploradas, principalmente devido sua alta produtividade em óleo por hectare cultivado. O processo mais comum para extração dos óleos dos frutos da macaúba é a prensagem mecânica, pois associa baixo custo e relativa eficiência de extração. Combinado a este processo, pode-se empregar a extração de óleos por solventes, que objetiva aumentar o rendimento de extração, a partir da recuperação de óleo residual presente nas tortas após a prensagem. Industrialmente, o único solvente empregado para extração de óleos é o n-hexano. No entanto, este solvente além de tóxico é pouco sustentável, pois advém de fonte não renovável. Neste sentido, o etanol e isopropanol, assim como outros álcoois e misturas de solventes vêm sendo investigados como possíveis alternativas de substituição ao n-hexano. Com base nestas considerações, o presente projeto objetiva estudar a extração de óleo residual das tortas de polpa e amêndoa da macaúba utilizando como solvente o etanol e isopropanol puros, além de diferentes misturas com água. Parâmetros como proporção torta:solvente, teor de água nos solventes e temperatura de processo serão investigados quanto à influência no rendimento e cinética de extração dos óleos, empregando-se planejamento experimental. De um modo geral, a extração de óleos a partir de tortas de macaúba, empregando o isopropanol, etanol e hexano, apresentou resultados satisfatórios, sendo obtidos rendimentos acima de 80% na maioria dos casos. No ajuste empregando modelos cinéticos propostos indicaram que o modelo que melhor descreve é modelo 2 estágios e de segunda ordem. O presente trabalho visa contribuir para o melhor entendimento do processo de extração de óleos vegetais quando diferentes tipos de solventes são utilizados, inclusive em presença de água.

**Palavras chave: tortas de macaúba, extração por solvente, óleos vegetais, cinética de extração.**

## **ABSTRACT**

About at diversifying products, and industrial sustainability, different industries have shown interest in exploring and using new renewable sources of plant origin, such as industrial raw material. One of the raw materials of industrial interest are the latest sources of oleaginous plants, which have various applications on the chemical, food, cosmetics, among others. In this sense, the fruit of macauba has emerged as a promising alternative to oilseeds traditionally exploited, mainly due its high oil yield per hectare of fruit. The processes used for the extraction of oils from macauba are mechanical pressing, widespread for its efficiency in extraction oil, followed by solvent extraction in order to recover the residual oil present in macauba meal after pressing. Industrially, the solvent used for oil extraction is n-hexane. However, this solvent is toxic and unsustainable because it comes from non-renewable source. Thus, the search for solvents to replace n-hexane for the extraction of vegetable oils with the same efficiency, safety and sustainability is of great relevance. In this sense, ethanol, and other alcohols and mixtures of solvents have been investigated as a possible alternative to n-hexane. Based on these considerations, this project aims to study the residual oil extraction macauba meal pulp and macauba meal almond as a solvent pure ethanol and isopropanol, as well as different mixtures with water. Parameters as macauba meal proportion: solvent, water content in solvents and process temperature will be investigated for the influence on the yield and kinetics of extraction of oils, using experimental design. In general, the extraction of exhibited satisfactory results obtained with yields above 80% in most cases. In setting employing proposed kinetic models indicated that the model that best describes a model 2-stage and second-order. This work aims to contribute to a better understanding of the extraction of the vegetable oil extraction process when different solvents are used, even in the presence of process water.

**Key-words: macauba meal, vegetable oil, kinetic of extraction, solvent extraction.**

## 1. INTRODUÇÃO

A palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) pertencente à família Arecaceae é uma espécie encontrada em florestas tropicais com grande ocorrência em toda a América Latina, porém, as grandes concentrações nativas estão localizadas em Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás (LORENZI, 2006).

Na busca por oleaginosas como fonte alternativa de óleos vegetais às culturas tradicionalmente exploradas como soja, girassol, milho, amendoim, entre outras, principalmente para a produção de biocombustíveis, os frutos da macaúba se destacam.

O teor de óleo na polpa do fruto da macaúba pode chegar a 60% e na amêndoa pode alcançar 50%, valores expressos em base seca (RETTORE & MARTINS, 1983; ALMEIDA, 2014). Considerando o potencial de produção de óleos a partir dos frutos da macaúba, a polpa e amêndoa de macaúba juntas podem atingir produtividade de até 3 toneladas de óleo por hectares por ano (CETEC, 1983). Comparativamente, a soja, principal oleaginosa produzida no Brasil, possui uma produtividade em óleo até 10 vezes menor que a observada para a macaúba. A produtividade de óleo de macaúba é comparável a produtividade de óleo de palma, oleaginosa de maior produção de óleo no mundo, que é de 4 toneladas por hectares por ano (ABRAPALMA, 2016).

Diante desta característica, a macaúba se mostra como uma promissora fonte alternativa de óleos vegetais, apresentando grande potencial quanto a sua utilização comercial, a exemplo, os óleos extraídos da polpa e amêndoa, vêm sendo empregados como insumo de alto valor de mercado em função da multiplicidade de uso industrial, além da excelente qualidade para produção de biodiesel e outros produtos, como, cosméticos, fármacos e alimentos (TEIXEIRA, 2005; GARCIA et al., 2008; RODRIGUES, 2007; FARIAS, 2010; NAVARRO-DIAZ et al, 2014).

Além disso, as tortas da polpa e amêndoa, resíduo gerado na extração de óleos, por não serem tóxicas, também são aproveitadas como ração animal (VERIDIANO, 2012). Desta forma, o fruto da macaúba apresenta-se como uma matéria-prima oleaginosa sustentável e versátil, industrialmente.

Contudo, todo o fruto de macaúba utilizado como matéria prima oleaginosa, no Brasil, é oriundo do extrativismo de plantas ou populações nativas. No território nacional a espécie tem sido explorada de forma rudimentar e doméstica, bem aquém de sua potencialidade econômica (FILHO et al., 2012).

ALMEIDA (2014) enfatiza que extensos palmares existentes em várias regiões brasileiras constituem um verdadeiro patrimônio à espera de exploração industrial orientada, a fim de, estabelecer procedimentos e processos para a utilização do fruto de forma eficiente e viável. Além disso, por absoluto desconhecimento da espécie, a palmeira vem sofrendo uma exploração predatória sistemática, notadamente com o uso do palmito na alimentação, o que significa a eliminação da palmeira (SILVA, 2007).

Sendo assim, em 2011 a LEI nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011 (DOE-MG de 14/01/2011, nº 9, pág. 2), instituiu em Minas Gerais, a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas, e ficou conhecida como Lei Pró-Macaúba. Com a referida Lei, espera-se incentivar o cultivo e a exploração da macaúba de uma forma mais eficiente, uma vez que a maioria dos problemas envolvidos na exploração comercial desta palmeira está ligado intimamente à natureza artesanal na obtenção e utilização dos frutos, assim como no processamento de produtos.

De um modo geral, dois processos são largamente utilizados para a extração de óleos vegetais de fontes oleaginosas, o mecânico e o com solvente. A combinação dos dois métodos também pode ser utilizada como forma de otimizar a extração de óleos, principalmente em matérias primas com teor de óleo acima de 35% (RODRIGUES, 2011). Este procedimento é comumente empregado nas indústrias de processamento de óleos, como o de linhaça (35-45% de óleo m.b.s.) e de canola (38-44% de óleo m.b.s) (PRZYBYLSKI et al, 2005).

No caso da extração de óleo dos frutos da macaúba, o processo principal de extração é a prensagem mecânica, largamente disseminada por ser um processo simples, barato e eficiente na extração de óleos de matérias primas com alto teor de lipídeos. Entretanto, os subprodutos gerados na prensagem, como as tortas de polpa e amêndoa de macaúba, ainda podem conter considerável teor de lipídeos, cerca de 25,8 % (m.b.s) (VERIDIANO, 2012). Desta forma, é necessário o emprego de outros métodos para a recuperação do óleo residual, o

que permite aumentar o rendimento em óleo extraído, minimizando as perdas no processo como um todo.

Diante disso, o uso combinado da extração mecânica seguida da extração por solvente dos óleos dos frutos da macaúba deve ser considerado, a fim de tornar o processo de extração e produção de óleo de macaúba viável comercialmente. Na literatura não são encontrados estudos relacionados ao processo combinado de extração de óleos de macaúba.

Industrialmente, no processo de extração de óleos por solventes, o n-hexano é o solvente mais empregado, pois apresenta baixo ponto de ebulição, alta estabilidade, baixa corrosão e permanece em baixo teor residual nas tortas. No entanto, este mesmo solvente apresenta algumas desvantagens quanto seu uso industrial, pois é altamente inflamável, tóxico e mais denso que o ar, o que coloca em risco os trabalhadores e comunidades próximas às indústrias de extração de óleos vegetais (GUARIENTI et al, 2012).

Além destas desvantagens, o n-hexano é um derivado do petróleo, o que contribui para que o processamento de óleos não seja um processo sustentável. Estima-se que para cada tonelada de grão de soja processado, cerca de 2 litros de solvente são perdidos para o meio ambiente (FREITAS et al, 2007). Devido a este problema, o processo de extração de óleos vegetais é considerado, pelos órgãos de proteção ambiental, como um dos maiores responsáveis pela emissão de gases do efeito estufa (FORNASARI, 2015; SAWADA, 2012, FREITAS et al, 2007).

Sendo assim, vários estudos vêm sendo propostos na área de processamento e extração de óleos vegetais, onde diferentes solventes orgânicos são empregados para a extração de óleos de matrizes oleaginosas, a saber, propanol, isopropanol, butanol e etanol, em substituição ao n-hexano (VAN HOED et al, 2010; RODRIGUES, 2011, SAWADA, 2014).

A utilização do etanol como solvente de extração, substituindo o n-hexano, vem se mostrando uma alternativa importante no processo de extração de óleos, principalmente do ponto de vista ambiental, já que é obtido de fontes renováveis, sendo considerado economicamente viável e vantajoso, uma vez que é produzido em larga escala industrial no Brasil (TOMAZIM JUNIOR, 2008).

Assim, a vantagem do uso do etanol para a extração de óleo seria a formação de uma miscela com características e potencial para uso no processo de produção de biodiesel, via

rota etílica, utilizando principalmente o óleo residual obtido das tortas de prensagem, que possui em geral qualidade inferior para consumo humano, tornando o processo de extração de óleos vegetais, associado à produção de biocombustível, viável como um todo. Além disso, no Brasil, o etanol mostra-se como um solvente vantajoso devido a sua grande disponibilidade, contribuindo para o desenvolvimento do setor de produção de álcool no país.

Com base nestas considerações, o presente trabalho objetiva estudar a extração de óleo residual das tortas de polpa e amêndoa da macaúba, obtidas após prensagem mecânica, investigando o uso de solventes alternativos ao hexano utilizando os solventes o etanol e isopropanol. A fim de otimizar e viabilizar o processo sustentável de extração de óleos dos frutos da macaúba propõe-se o estudo da avaliação a influencia de parâmetros de processo, a saber, proporção torta:solvente, teor de água nos solventes e temperatura, no rendimento de extração. Um planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado, para ambas as tortas e solventes investigados. Para o melhor entendimento do processo de extração de óleos das tortas de macaúba, por diferentes solventes, um estudo cinético da extração foi realizado, sendo obtidas curvas cinéticas do processo, a partir das quais modelos cinéticos foram ajustados para determinação de parâmetros de transferência de massa que traduzem o mecanismo envolvido no processo de extração. Como comparação, a extração de óleo utilizando n-hexano também foi realizada.



## **2. OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a viabilidade do uso de solventes alternativos ao n-hexano, a saber, etanol e isopropanol, sob diferentes condições de processo, na extração de óleo residual das tortas de polpa e amêndoa de macaúba.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar físico-química das tortas: umidade, granulometria e teor de óleo;
- Investigar dos efeitos de diferentes parâmetros de processo, a saber: tipo de solvente, teor de água no solvente, temperatura de processo e proporção torta:solvente, sobre o rendimento de extração de óleos das tortas ;
- Realizar um estudo cinético da extração do óleo residual das tortas de polpa e amêndoa da macaúba empregando diferentes solventes (etanol, isopropanol e n-hexano);
- Modelar matematicamente as curvas cinéticas obtidas para predição de parâmetros cinéticos de transferência de massa;
- Caracterizar físico-química das misturas (óleo + solvente + água) obtidas nos experimentos: umidade, teor de óleo e acidez livre.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Óleos vegetais**

Como todos os óleos e gorduras, os óleos vegetais são formados pela esterificação entre um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, sendo chamados de triacilgliceróis, que constituem 95-98% do óleo vegetal bruto (SILVA, 2011). Nos óleos vegetais outros compostos podem ser encontrados, tais como vitaminas e antioxidantes lipossolúveis, como, por exemplo, a vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis), além de minerais, fosfolipídios e ácidos graxos livres (RODRIGUES, 2011).

Segundo a USDA (2011) as principais fontes oleaginosas utilizadas industrialmente no mundo são a palma, a soja, a canola ou colza e o girassol, correspondendo a uma participação equivalente a 83% do total mundial produzido de óleos que é de 147 milhões de toneladas. Deste montante, cerca de 78% é destinado para uso alimentar e o restante para fins industriais, como para a produção de biodiesel (47%).

No Brasil, a produção de óleos vegetais refinado corresponde a cerca de 16 milhões toneladas/ano, sendo o óleo de soja o mais produzido, correspondendo a 50% da produção brasileira no ano de 2014 (ABIOVE, 2015).

O óleo de soja, apesar de ser destinado principalmente à alimentação humana, é a matéria prima mais utilizada para produção de biodiesel (SANGALETTI, 2012). Contudo, a produção mundial de óleos vegetais aumentou aproximadamente 400% entre 1974/75 e 2006/07, passando de 25,7 milhões de toneladas para 123,1 milhões de toneladas (USDA, 2011), refletindo a demanda contínua pelo produto em diferentes setores da indústria.

A Tabela 1 a seguir mostra as principais matérias primas fonte de óleos vegetais.

Tabela 1: Produtividade em matéria prima, óleo e torta das principais fontes de óleos vegetais.

Espécies	Teor de óleo (% m.b.s.)	Produtividade (kg/hectares/ano)		
		Matéria prima	Óleo	Torta
Amendoim	49	1.800	882	918
Canola	38	1.800	684	1.116
Gergelim	39	1.000	390	610
Girassol	43	1.600	672	928
Soja	19	2.200	418	1.782
Dendê/Palma	20	20.000	4.000	16.000
Polpa de macaúba	31	10.000	3.100	6.900
Amêndoa de macaúba	40	1.500	600	900

Fonte: Adaptado pelo Autor a partir de dados de TEIXEIRA (2014), MACHADO *et al* (2010) e AGRIANUAL (2012).

Conforme nota-se na Tabela 1, apesar de muitas oleaginosas apresentarem considerável teor de óleo em sua composição, devido à baixa produtividade da matéria prima, uma pequena produtividade em óleo é observada. Contudo, a macaúba destaca-se como uma potencial fonte alternativa de óleos vegetais, devido sua alta produtividade em óleo, comparável à palma (*Elaeis guineensis*), oleaginosa com maior produção de óleo no mundo, responsável por cerca de 1/3 da produção mundial de óleos (ABRAPALMA, 2016; NAVARRO-DIAZ, 2013).

Outro destaque associado à macaúba e apresentado na Tabela 1 refere-se ao montante de torta gerada a partir do processamento dos frutos para produção de óleos, com principal destaque para a torta da polpa. Geralmente, além dos óleos, as tortas desengorduradas das oleaginosas são consideradas importante coproduto do processamento de óleos, devido sua rica composição em fibras, proteínas e carboidratos.

Logo, observa-se que a macaúba apresenta-se como matéria prima com grande potencial comercial, não só para a produção de óleos, mas também de farelos (torta desengordurada), sendo inclusive fonte de biocomponentes de alto valor agregado com diversas aplicações nos diferentes setores industriais.

Produtos naturais, como os óleos vegetais, tiveram a sua importância econômica relativa minimizada com o avanço tecnológico da petroquímica, sendo uma exceção os óleos comestíveis (MOTTA et al, 2002). Contudo, além do uso alimentício, os óleos vegetais também possuem ampla aplicação na indústria de fármacos, cosméticos, lubrificantes, resinas entre outras, despertando atualmente o interesse de uso para fins energéticos, mais especificamente, para a produção de biocombustíveis (SILVA, 2008).

Portanto, a produção de óleos vegetais tem despertado interesse do governo de empresas e das instituições de pesquisa, tanto com relação ao aperfeiçoamento dos processos de extração de óleos, quanto à busca por fontes alternativas deste produto (LAGO, 2006).

Além disso, devido à significativa mudança do consumidor perante a alimentação e sua relação com a saúde e o processamento de alimentos, a demanda mundial por óleos vegetais mais nutritivos, minimamente processados e livres de hidrogenação é crescente (ROCHA, 2011).

Desta forma, a investigação das potenciais aplicações para o fruto da macaúba, assim como, formas de processamento eficiente para obtenção de óleos e aproveitamento dos resíduos gerados (farelos) é de grande relevância para viabilização do uso industrial deste fruto, impulsionando assim, a implantação de um novo agronegócio brasileiro e sustentável.

### **3.2 Macaúba**

*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ExMartius, vulgarmente conhecida como macaúba (Figura 1) ou palmeira macaúba, é uma palmeira nativa da América tropical. A macaúba é considerada uma das espécies de palmeiras mais evidentes no Brasil, adaptada a diferentes ecossistemas, crescendo naturalmente em grandes populações, quer em áreas degradadas ou intactas (PIRES et al, 2013).

No estado de Minas Gerais, ocorrem populações de macaúba apontadas como economicamente promissoras (MOTTA et al, 2002). Segundo estimativas, a população de palmeiras nativa no estado de Minas Gerais é superior a 200 mil hectares, com grandes

concentrações ao longo dos vales dos rios Paraopeba, Jequitinhonha e das Velhas (WANDECK e JUSTO, 1983; SILVA, 2007; VIEIRA, 2005).



Fonte: [http://www.plantapalm.com/vpe/photos/Species/acrocomia\\_aculeata.htm](http://www.plantapalm.com/vpe/photos/Species/acrocomia_aculeata.htm)

Figura 1: Palmeira da macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus frutos em cachos e partidos.

A frutificação da palmeira ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre setembro e janeiro. Os frutos da macaúba apresentam as seguintes características: formato esférico e ligeiramente achatado, com diâmetro que varia de 2,5 a 5 cm e com massa entre 36 a 66g, quando fresco, apresentando umidade entre 33 a 37%, dependendo da região, condições climáticas, solo e variedade cultivada (ALMEIDA, 2014; CICONINI et al., 2013; MACHADO et al., 2010; VERIDIANO, 2012).

Os frutos (Figura 1) são constituídos, pelo epicarpo, ou casca, correspondendo a 16 a 22%, o mesocarpo ou polpa, com 35 a 42%, o endocarpo ou castanha, com 33 a 37% e a amêndoa ou semente, com 5 a 7%, expressos em massa de base seca (ALMEIDA, 2014; HIANE, 2006; MELO, 2012; NOBRE et al., 2014; VERIDIANO, 2012).

O mesocarpo (polpa) é fibroso, mucilaginoso, de sabores adocicados, rico em lipídeos, de coloração amarela ou esbranquiçada e comestível. O endocarpo (castanha) é fortemente aderido à polpa (mesocarpo), com parede óssea enegrecida e que contém a amêndoa, que por sua vez é oleaginosa e comestível, revestida de uma fina camada de tegumento (VERIDIANO, 2012).

Assim, os frutos da macaúba se destacam pelo apreciável conteúdo em óleos, alcançando teores na polpa, em base seca, entre 46% e 78 % e na amêndoa entre 43% e 83 %,

contendo ainda a casca um menor teor de até 6,5% (NAVARRO-DIAZ et al, 2013; FARIAS, 2010; CARGININ et al, 2008; RODRIGUES, 2007; CETEC, 1983). Contudo, além dos óleos, o fruto da macaúba apresenta outros componentes em quantidades significativas em sua composição. A Tabela 2 apresenta a composição centesimal (em base seca) para a polpa e amêndoa da macaúba, além das tortas geradas no processamento de óleos.

Tabela 2: Composição centesimal das principais partes do fruto de macaúba e seus subprodutos.

<b>Produtos</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Proteína (%)</b>	<b>Lipídeos (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Fibras (%)</b>	<b>Carboidrato (%)</b>
Polpa de Macaúba	41,5-52,9	1,1-3,8	23,0-40,7	1,5-3,3	13-24,3	13,0-43,5
Torta da Polpa	4,5-11,5	5,6-8,9	4,7-19,7	3,5-4,3	46,0-58,8	30,2-64,7
Amêndoa Macaúba	3,2-12,9	5,7-16,4	29,7-49,2	1,3-3,1	13,8-20,4	4,1-15,6
Torta de Amêndoa	8,2-12,8	13,7-37,9	9,2-14,1	3,7-4,8	30,0-41,0	20,0-25,0

Fonte: SANTOS, 2011; VERIDIANO, 2012; SILVA, 2007, DESSIMONI-PINTO *et al.*, 2010; LIRA *et al.*, 2013; COIMBRA & JORGE, 2011.

Conforme nota-se na Tabela 2, a polpa de macaúba e conseqüentemente sua torta, apresentam teores apreciáveis de fibras e carboidratos, correspondendo juntos a mais de 50% da composição da torta. A amêndoa, por sua vez, destaca-se pela composição em proteínas e fibras, contabilizando juntos mais de 50% da composição da torta.

Desta forma, a macaúba apresenta-se como uma matéria prima versátil e sustentável do ponto de vista econômico-industrial, pois todas as partes do fruto possuem potencial para utilização, podendo citar a extração dos óleos da casca, polpa e amêndoa, gerando tortas e farelos residuais, ricos em biocomponentes com potencial aproveitamento para a produção de ração, farinhas e biomassa para processos biotecnológicos, além do endocarpo, que por apresentar alto poder calorífico, pode ser utilizado como carvão vegetal ou adsorvente (PIMENTA, 2010; BHERING, 2009; RUFINO et al, 2011; ALMEIDA et al, 2012).

Segundo NUNES (2007), o óleo da macaúba também tem grande potencial de aplicação em biorrefinarias, conceito crescente na industrialização sustentável, com utilização inclusive, de outras partes do fruto.

A Figura 2 apresenta os diversos produtos obtidos a partir do processamento dos frutos da macaúba.



Fonte: Fotos do arquivo do autor e BiodieselBR (2015).

Figura 2: Produtos e coprodutos obtidos a partir dos frutos da macaúba.

Diante disso, a palmeira macaúba possui um alto potencial para geração de renda e desenvolvimento social, uma vez que seu cultivo racional promove a mão-de-obra rural, fixando-a no campo, além de não competir com a agricultura de sobrevivência e não provocar impactos e danos ambientais (SILVA, 2007). Porém, por ser uma atividade ainda extrativista, apresenta baixo rendimento e baixa qualidade dos frutos, devido à falta de aplicação de técnicas de manejo e colheita adequados, o que reflete também na ineficiência do processamento pós-colheita, gerando processos e produtos de baixa qualidade e eficiência (MOTTA, 2001; MANFIO et al, 2012). Este fato aponta para a necessidade da substituição da atividade extrativista por cultivos e processos que viabilizem a exploração comercial, com o

aproveitamento eficiente do potencial industrial do fruto (MOTTA et al, 2012; WANDECK et al, 1988).

Portanto, devido ao crescente interesse industrial pela cultura da macaúba, principalmente por sua alta produtividade em óleos, podendo alcançar até 4.500 litros de óleo por hectare por ano (ROSCOE et al, 2007) e, portanto, considerada a segunda oleaginosa com maior produção de óleos depois da palma, sendo apontada como uma das matérias-primas mais promissoras para a produção de biodiesel (AMARAL, 2007).

Apesar do grande interesse nos óleos da macaúba estar relacionado com a produção de biodiesel, a composição dos óleos de polpa e amêndoa em termos de perfil graxo e componentes minoritários, qualifica estes óleos como potencial matéria prima fonte de biomoléculas de alto valor agregado para diversas aplicações industriais como a de resinas, lubrificantes, óleo química em geral, além de aplicações mais nobres e que agregam valor aos produtos, como na indústria de fármacos, cosméticos e alimentos (BHERING, 2009; SILVA, 2008; DUARTE et al, 2010).

Conforme mostra a Figura 3, devido a presença de componentes como carotenoides e tocois, os óleos de macaúba podem se apresentar com uma coloração avermelhada, principalmente o óleo de polpa. Sabe-se que biomoléculas como os carotenoides e tocois possuem atividade antioxidante, sendo considerados componentes benéficos não só à estabilidade dos óleos, mas também à saúde, estando relacionadas à prevenção e controle do colesterol, doenças coronarianas e até o câncer (PESCHEL et. al., 2006).



Fonte: Fotos do arquivo do autor

Figura 3: Óleo de amêndoa (esquerda) e a óleo da polpa (direita) da macaúba.



Quanto ao perfil graxo dos óleos nota-se, na Tabela, que os diferentes óleos de macaúba apresentam perfis muito diferentes.

Tabela 3: Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e da amêndoa da Macaúba.

Ácidos Graxos	Hiane et.	Machado	Rettore & Martins	
	al. (2005)	(2013)	(1983)	
	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa
Caprílico C8:0	0,45	5,39	--	6,2
Cáprico C10:0	0,27	3,96	--	5,3
Láurico C12:0	1,97	36,09	--	43,5
Mirístico C14:0	0,45	10,19	--	8,5
Palmítico C16:0	15,96	8,65	18,7	5,3
Estearico C18:0	5,92	3,58	2,8	2,4
Palmitoléico C16:1	1,01	-	4,0	-
Oléico C18:1 $\omega$ -9	65,87	27,70	53,4	25,5
Linoléico C18:2 $\omega$ -6	5,10	3,39	17,7	3,3
Linolênico C18:3 $\omega$ -3	2,52	-	1,5	-
Saturados	25,02	68,31	21,5	71,2
Insaturados	74,5	31,36	76,6	28,8

No óleo da polpa há predominância de ácidos graxos insaturados, cerca de 75% da composição, com destaque para os ácidos oleico e linoleico. O ácido palmítico é o maior representante dos ácidos graxos saturados, chegando a teores de até 19%. No óleo de amêndoa, por sua vez, há uma predominância de ácidos saturados, cerca de 70%, destacando-

se a presença do ácido láurico. O ácido oleico é o principal ácido graxo representante dos insaturados. Desta forma, os óleos de macaúba apresentam-se versáteis para aplicação do ponto de vista industrial devido à diversificação na composição graxa de seus diferentes óleos.

Adicionalmente, é importante mencionar, que devido aos custos relativamente baixos de produção e extração dos óleos de macaúba, esta cultura foi inserida no Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), que prioriza o incentivo à produção de matérias primas obtidas em comunidades rurais extrativistas, como forma de integrar a produção agrícola, animal e de biocombustíveis, tornando assim, a cultura da macaúba um exemplo de agroindústria sustentável (ALMEIDA, 2014).

Apesar da extração mecânica render bons resultados em rendimento de óleo extraído, tratamentos adicionais às tortas obtidas devem ser realizados, a fim de garantir a máxima extração de óleo dos frutos, assegurando a eficiência e viabilidade econômica do processo.

Assim, o tratamento das tortas com solvente é indispensável para garantir a máxima extração de óleo, minimizando perdas. Além disso, as tortas são consideradas coproduto do processamento de óleos, podem ser utilizadas como matéria-prima para outros processos industriais, assim, em muitos casos, o óleo residual da torta deve ser removido antes da mesma ser processada. Portanto, desenvolver processos que produzam tortas desengorduradas com qualidade, após o processo de extração de óleo por solvente, é de grande relevância para o desenvolvimento da cadeia agroindustrial da macaúba.

### **3.3 Processo de produção de óleos vegetais**

#### **3.3.1 Processamento de óleos vegetais**

O processo de obtenção de óleos vegetais compreende de forma geral, três etapas importantes: preparo da matéria-prima, extração e refino. Dependendo das características da matéria prima, a etapa de preparo pode envolver diferentes processos, tais como secagem, cominuição, cozimento, entre outras, a fim de otimizar e facilitar a extração do óleo. A extração também pode ser feita combinando a prensagem e o uso de solvente, onde ocorre inicialmente a pré-prensagem da matéria prima e em seguida a dissolução do óleo no solvente (RODRIGUES, 2011).

O processo combinado de extração de óleos é usual para matérias primas com teores de óleo acima de 45% (m.b.s). As vantagens desta combinação de operações são: aumento da capacidade de extração da prensa e redução do tamanho da planta de extração por solvente. De um modo geral, o óleo que sai do processo de extração mecânica e/ou por solvente é chamado de óleo bruto (SASMAZ, 2006).

O óleo bruto pode necessitar de etapas posteriores de refino, que compreende uma série de processos, como: desacidificação, degomagem, clarificação, entre outras, a fim de associar ao óleo as características adequadas para ser consumido como alimento ou ser utilizado em outros processos industriais, como é o caso da produção de biodiesel, que demanda por óleos com baixa acidez, característica esta que pode ser influenciada pelo processo de extração. No refino é possível remover componentes indesejáveis do óleo, como ácidos graxos livres, fosfolipídios, produtos de oxidação, solvente residual, dentre outros (LIMA, 2014; MANDARINO & ROESSING, 2001).

Muitas das substâncias indesejáveis são produzidas ou extraídas no óleo bruto durante o processo de extração. Desta forma, o processo de extração, associado às características da matéria prima, exercem grande influência na qualidade e rendimento do óleo bruto obtido. Por este motivo, esta etapa do processamento é uma das mais importantes, uma vez que também define as etapas posteriores de refino e o sucesso econômico do processo de produção de óleos (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Desta forma, criar condições mais favoráveis para o processo de extração de óleos, independentemente do tipo de extração empregada, considerando as particularidades de cada matéria prima, é de grande relevância para estabelecer um processo industrial viável de produção de óleos vegetais, em especial óleos de macaúba.

### **3.3.2 Processos de extração mecânica de óleos vegetais**

A extração mecânica é uma operação de separação entre líquidos e sólidos pela aplicação de forças de compressão, é uma operação unitária muito utilizada na indústria de alimentos e bebidas. Normalmente, são necessários pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho e aquecimento, antes da operação de separação do líquido da matriz sólida, a fim de aumentar o rendimento do processo (BRENNAN et al.,1990).

A prensagem mecânica de matérias primas oleaginosas, para a extração de óleos, é um processo largamente utilizado pela indústria, principalmente para produtos com elevados teores de óleo, acima de 45% (m.b.s.). Um exemplo é o caso do amendoim e coco que apresentam rendimentos de extração na ordem de 70% e 73%, respectivamente (MPAGALILE et al, 2006).

A partir da prensagem mecânica de oleaginosas, são obtidos os óleos, principal produto, mas também, as tortas residuais, consideradas co-produtos do processo de extração devido a sua rica composição em proteínas, fibras e óleo residual. Assim, as tortas geralmente são utilizadas como fontes destes biocomponentes ou empregadas diretamente como farinhas para a alimentação humana e animal ou ainda na produção de adubos (SILVA, 2009; MACHADO et al., 2010; REVELLO, 2014). O uso de processos mecânicos para obtenção de óleos, visando o aproveitamento de produtos e coprodutos, tem sido alvo de investigações para o desenvolvimento da cadeia produtiva da macaúba. De um modo geral, sabe-se que o rendimento em óleo, neste processo, pode ser afetado por parâmetros como a temperatura de prensagem, teor de umidade da matéria prima ou mesmo a pressão aplicada sobre o produto, o que acaba por interferir também na qualidade do óleo obtido e das tortas geradas (PIGHINELLI et al, 2008; GALVANI e FERNANDES, 2010).

A utilização da prensa, em comparação ao uso do solvente, na extração de óleo, na maioria dos casos, pode ser vantajosa não só pelo fato de associar baixo custo operacional, além de versatilidade, mas pelo fato de o processo poder ser conduzido em condições mais brandas, o que garante a manutenção de compostos de interesse e estabilidade dos componentes tanto do óleo, quanto das tortas obtidas. Além disso, o uso da prensagem para extração de óleos pode evitar a desnaturação de proteínas e produzir tortas livre de resíduos de solvente (ORDÓÑEZ et al, 2005; TOMAZIN JUNIOR, 2008, CARVALHO, 2011).

Contudo, no caso da polpa e amêndoa da macaúba, assim como em outras oleaginosas com alto teor em óleos, a operação de prensagem, mesmo que realizada em dois estágios, ou sob alta pressão, faz com que o teor de óleo remanescente nas tortas, de um modo geral, seja em torno de 8 a 14 % de óleo (SINGH & BARGALE, 2000).

Desta forma, a fim de aumentar o rendimento em óleo extraído e produzir tortas livre de lipídeos, é comum associar o processo de prensagem, com a extração por solvente, pelo fato de a prensagem possuir menor eficiência de extração, quando utilizada como única etapa.

De um modo geral, quando a extração mecânica é associada ao uso de solventes, pode-se extrair grande parte do óleo residual da torta, chegando a teores de óleo no farelo, ao final do processo combinado, menores que 1%, aumentando a eficiência na extração de óleos, além de gerar torta livre de lipídeos e adequada para outras aplicações industriais (CARVALHO, 2011; MORETTO & FETT, 1998).

Na prática, quando a prensagem mecânica é associada à extração por solvente, a prensagem é conduzida a fim de produzir uma torta com 15 – 18% de óleo residual, sendo este extraído com solvente (TANDY, 1991). Isso evita o uso de pressões extremas na extração mecânica, tornando o processo brando, garantindo a manutenção de propriedades e componentes naturais da matéria prima, no óleo e torta.

### **3.3.3 Processo de extração por solvente de óleos vegetais**

A extração sólido-líquido ou por solvente pode ser considerada a técnica mais importante dentro do processo de obtenção de óleo vegetal e farelo desengordurado. A combinação do processo que utiliza a pré-prensagem seguida da extração por solvente é a mais comumente utilizada na indústria de processamento de óleo, a partir de matérias primas com alto teor de óleo como, a linhaça, girassol, algodão e milho (ANDERSON, 2011).

No entanto, a extração de óleo utilizando exclusivamente solvente também pode ser empregada, principalmente para matérias primas com baixo teor de óleo, até 20%, como é o caso da soja e do farelo de arroz. Geralmente, após a matéria prima passar por um pré-tratamento, redução de seu tamanho, cozimento, entre outros, a mesma é colocada em contato com um solvente orgânico (RODRIGUES, 2011).

Neste processo de extração, o transporte de massa ocorre entre uma fase sólida contendo o óleo e uma fase líquida que é o solvente, sendo o objetivo do processo extrair um ou mais componentes da fase sólida (RODRIGUES, 2011). A solubilização do óleo no solvente pode ocorrer por dois mecanismos: a dissolução do óleo por simples contato entre as células vegetais destruídas durante a prensagem ou moagem, e/ou através de difusão, onde o óleo atravessa lentamente as paredes semipermeáveis das células intactas para o meio líquido (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

A extração geralmente acontece em temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, que leva a redução da viscosidade do óleo e o aumento da solubilidade no solvente, garantindo uma boa eficiência de extração (GANDHI et al., 2003).

É sabido que as escolhas do solvente adequado, assim como as características físico-químicas das matérias primas, além das condições de extração, são de grande relevância para o sucesso do processo de extração por solvente. Ressaltando que a quantidade de óleo extraído aumenta com o aumento da temperatura e o tempo de contato entre a partícula e o solvente no extrator, devendo este ser suficiente para que o equilíbrio seja alcançado (SAWADA, 2012; SPAGARINO e ALMEIDA, 2012).

O principal e único solvente utilizado industrialmente para a extração de óleos vegetais é o n-hexano. Um solvente que possui alta eficiência de extração de óleo, baixo custo, disponibilidade, alta estabilidade, baixa corrosão em equipamentos e sabor e odor residual baixo nas tortas (SETH et al, 2010). No entanto, o uso do n-hexano também confere desvantagens para o processo de extração de óleos, pois é um derivado do petróleo, sendo pouco sustentável por não ser obtido de fonte renovável, possui alta toxicidade e potencial risco de explosão, proporcionando risco ambiental e grande volume de perda durante o processamento (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Por isso, a busca por solventes substitutos ao n-hexano vem crescendo, apoiada na necessidade de utilização de um solvente sustentável, obtido de fontes renováveis como no caso o etanol, sendo mais seguro e menos tóxico.

Neste sentido, o etanol vem sendo investigado como possível solvente de extração de óleos, pois apresenta características físico-químicas que favorecem a extração, devido à alta solubilidade de triacilglicerois a elevadas temperaturas e a baixa solubilidade na temperatura ambiente. Por isso, segundo SANGALETTI (2012), a extração de óleo com o uso de etanol como solvente tem a vantagem de eliminar a etapa de dessolventização da miscela extraída (óleo + solvente), gerando duas fases, uma miscela rica em óleo que pode ser utilizada na produção de biodiesel e outra miscela rica em álcool que pode voltar ao processo como solvente.

Do processo de extração de óleo por solvente gera-se a torta desengordurada ou farelo, um coproduto que também deve ter características adequadas para o uso em diferentes

processos, como na produção de ração animal, farinhas de alimentação humana e fonte de proteínas e fibras para diversas aplicações (SANGALETTI, 2012; TAVERNARI et al., 2008).

Desta forma, a escolha do solvente e do processo de extração de óleo deve garantir um farelo de boa qualidade, a fim de viabilizar o uso integral da polpa e amêndoa da macaúba, tornando o processamento do fruto viável e atraente economicamente.

Alguns trabalhos na literatura apontam para a viabilidade do uso do etanol como solvente de extração de óleo, assegurando também a qualidade do farelo obtido. O trabalho de ARAÚJO e colaboradores (2002) demonstra que a transesterificação alcalina com etanol é um processo economicamente viável quando se utiliza óleo extraído da torta de soja, com aproveitamento da proteína de soja, obtida do farelo, como coproduto.

SANGALETTI e colaboradores (2009) demonstraram que o farelo de soja proveniente da extração com etanol tem baixo teor de açúcares, fosfolipídios, saponinas, pigmentos e coloração clara, com sabor suave e sem amargor.

Além das vantagens citadas na literatura, o uso do etanol, como solvente de extração, tem a vantagem de tornar o processo de extração de óleos sustentável, pois utiliza solvente que pode ser obtido de fontes renováveis, além de integrar e fortalecer um dos setores agroindustriais mais importantes do Brasil, o de produção de açúcar e álcool.

### **3.3.3.1 Solventes alternativos para a extração de óleos**

Além do etanol, outros solventes, misturas de solventes apolares e misturas de solventes polares e apolares estão sendo investigados como possíveis solventes capazes de extrair óleos de tortas e grãos (TOMAZIM JUNIOR, 2008. FREITAS, 2007).

Um bom solvente de extração de óleos deve conter as seguintes características: ter grande oferta; ser seguro do ponto de vista ambiental e humano; não ser inflamável; ter baixo custo; ter eficiência na extração de óleo; ter praticidade industrial (fácil separação/recuperação e estabilidade química); ter alta solubilidade a alta temperatura e baixa solubilidade em baixa temperatura, facilitando o processo de recuperação; ter alta seletividade aos triglicerídeos, evitando a extração de fosfolipídios, ceras e ácidos graxos livres, facilitando o refino (REZENDE, 2009).

Alguns solventes ou mistura destes, inclusive com água, apresentam a maioria das características acima mencionadas, muitas vezes, as características da matéria prima e as condições de extração podem otimizar o processo, por isso, estudos são necessários para delinear o processo de extração, conforme cada particularidade e contexto de processamento, a fim de obter-se máxima extração de óleo, para diferentes matérias primas e solventes de extração.

Alguns trabalhos na literatura reportam estudos de extração de óleos por solvente, empregando diferentes solventes, matérias primas e condições de extração.

SETH e colaboradores (2010) estudaram o efeito da umidade da matéria prima na eficiência de extração de óleo empregando-se isopropanol e hexano como solventes de extração. Neste trabalho, a extração de óleo de flocos de soja com umidade de 13,5% (m.b.u.), empregando isopropanol, atingiu rendimento de 93,4%.

SAWADA (2012) investigou a extração de óleo a partir de soja expandida utilizando-se etanol anidro e com 6% de água. Considerando a extração a 80 °C, foi reportado um rendimento de 75% para o etanol com 6% de água e 80% para etanol anidro.

RODRIGUES (2011), apresenta estudos comparativos para a extração de óleo de farelo de arroz e soja laminada, empregando etanol com diferentes teores de água (0 a 24%), diferentes temperaturas de processo (40 a 90°C) e razão solvente:sólido entre 2,5:1 e 4:1 (m/m). O autor reporta que o melhor rendimento de extração, 97%, foi obtido no processo que empregou temperatura de 80°C e 6% de teor de água no solvente.

CAPELLINE (2013) empregou o isopropanol e o etanol como solventes de extração de lipídeos, proteínas e compostos minoritários do farelo de soja, avaliando a influência de diferentes parâmetros de processo, como, tipo de solvente, teor de água no solvente e temperatura, no rendimento de extração. Neste trabalho foi obtido um rendimento de extração em torno de 90 % para o óleo, empregando etanol ou isopropanol anidro, a uma temperatura de 80°C. Um rendimento de 20% na extração das proteínas foi verificado na temperatura de 80°C e etanol com 6% de água.

GANDHI e colaboradores (2003) estudaram diferentes solventes alternativos para a extração de óleo de soja. Foram utilizados os solventes puros *n*-heptano, *n*-propanol, isopropanol e etanol, além de sistemas contendo água adicionada aos solventes. Todos os



solventes quando utilizados puros foram igualmente efetivos na extração de óleo, quando comparados com o *n*-hexano, sendo observado rendimento de até 99%.

De um modo geral, para todos os estudos apresentados acima, uma boa eficiência de extração de óleo foi observada. No entanto, a escolha do solvente adequado não deve apenas garantir um bom rendimento em óleo, mas também garantir a preservação de características de qualidade dos farelos e óleos obtidos, com fácil remoção e recuperação do solvente utilizado.

Na Tabela 4 a seguir estão descritas algumas vantagens e desvantagens do uso do *n*-hexano, etanol e isopropanol, como solventes na extração de óleo.

Tabela 4: Vantagens e desvantagens da extração de óleo com n-hexano, etanol e isopropanol.

SOLVENTE	VANTAGENS	DESVANTAGENS
HEXANO	<p>Ponto de ebulição (65 – 70°C)</p> <p>Seletivo aos componentes polares</p> <p>Baixo calor latente de ebulição</p> <p>Imiscível com água</p>	<p>Alta inflamabilidade, explosividade e toxidez</p> <p>Vapor de hexano mais denso que o ar</p> <p>Recuperação do solvente por destilação</p>
ETANOL	<p>Derivado de fonte renovável, biodegradável e não tóxico</p> <p>Pequena polaridade</p> <p>Requer menos etapas de refino</p> <p>Recuperação do solvente sem gasto de energia</p>	<p>Ponto de ebulição (78°C)</p> <p>Inflamável</p> <p>Miscível em água</p> <p>Menos volátil que o hexano</p> <p>Menor poder de solubilidade em comparação ao n-hexano</p>
ISOPROPANOL	<p>Pode ser obtido de fontes renováveis</p> <p>Maior poder de solubilidade em comparação ao etanol</p> <p>Pequena polaridade</p> <p>Requer menos etapas de refino</p>	<p>Ponto de ebulição (82,5°C)</p> <p>Inflamável</p> <p>Solúvel em água</p> <p>Menor poder de solubilidade em comparação ao n-hexano</p> <p>Menos volátil que o n-hexano</p>

Fonte: adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2000) e REGITANO-D'ARCE (2006)

Muitos solventes ou misturas destes podem atender a maioria ou algumas das características importantes para uso na extração de óleos, contudo, a escolha do mais

adequado para um determinado processo e matéria prima é de grande importância para a implantação de um processo de extração de óleo vegetal viável.

### **3.4 Estudo cinético da extração de óleos por solvente**

O processo de extração de componentes presentes em uma matriz sólida empregando um solvente, comumente denominado de extração sólido-líquido ou lixiviação, depende de uma série de fatores associados às características da matriz sólida, como, a quantidade do componente a ser extraído da matriz; sua distribuição na matriz; a natureza da matriz sólida; o tamanho das partículas de sólido, além de outros fatores relacionados à aplicação do processo de extração propriamente dito, tais como, razão sólido:solvente; temperatura de extração; tempo de extração; natureza do solvente de extração, entre outros.

Desta forma, o conhecimento da cinética de extração, ou seja, do comportamento de transferência de massa no processo, é uma ferramenta importante no delineamento da extração sólido-líquido, como um processo tecnológico industrial eficiente, pois permite conhecer como os diferentes fatores do processo interferem na velocidade e eficiência de extração (FRANCO e FILHO, 2011; SONG et al, 2011). Assim, o desenvolvimento de processos e equipamentos mais eficientes para a extração se torna possível (GOMES et al., 2013).

Geralmente, os mecanismos envolvidos no processo de extração de componentes de uma matriz sólida, empregando solvente, compreendem as seguintes etapas:

- transferência do solvente de extração para a superfície da matriz sólida;
- difusão do solvente para o interior da matriz;
- dissolução do componente a ser extraído no solvente;
- difusão da solução (solvente + componente) para a superfície da matriz;
- transferência da solução da superfície da matriz para o seio do solvente de extração

Assim, estes fenômenos vão se repetindo até que o equilíbrio entre as fases seja atingido.

Desta forma, o esmagamento ou a diminuição do tamanho das partículas da matriz sólida tornam o processo de extração mais eficiente, aumentando a velocidade de extração,

pois reduz a distância de difusão do solvente no sólido, já que torna mais acessível para o solvente as porções contendo o componente a ser extraído, aumentando a taxa de transferência de massa (CHAN et al., 2014; CISSEÉ et al., 2012 e SARKIS, 2014)

Assim, a descrição do mecanismo que rege o processo de extração sólido-líquido está intimamente ligada as condições de processo, de processamento e preparo da matéria prima, além da natureza da matriz sólida.

Portanto, quando a extração envolve matrizes biológicas, os componentes de interesse podem estar contidos no interior de células que constituem o material sólido. Assim, o processo de extração pode ser muito lento, uma vez que, a parede das células impõe mais uma barreira à difusão do componente a ser extraído. A fim de minimizar esta influência no processo de extração de óleos de matrizes oleaginosas é comum o emprego da moagem ou esmagamento das matrizes, para ruptura das células que contém os óleos, e assim, mais facilmente expor o óleo para extração com o solvente. Tamanho de partículas entre 0,1 mm e 0,5 mm é usual no processo de extração de óleos vegetais (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1981).

Em relação a influência da proporção sólido:solvente no processo de extração, sabe-se que o aumento do volume de solvente, para uma mesma quantidade de sólido, aumenta o gradiente de concentração entre as fases, e com isso, a transferência de massa, tornando o processo de extração mais eficiente (SAXENA et al., 2011 e HOJNIK et al., 2008).

O efeito da temperatura no processo de extração é positivo quanto maior a temperatura do processo, isso porque em altas temperaturas se obtém maior solubilidade do componente extraído no solvente de extração, além disso, em temperaturas maiores, a viscosidade da solução é menor e maior é a difusividade, melhorando a transferência de massa no processo. Contudo, o emprego de altas temperaturas para matrizes sólidas pode levar a degradação da mesma e extração de componentes indesejáveis (TREYBAL, 1981).

Outro fator importante que influencia os processos de extração sólido-líquido é a presença de água, tanto no solvente orgânico de extração, quanto na matriz sólida, quando o objetivo é extrair componentes apolares. Sabe-se que a extração ocorre devido a solubilização no solvente do componente inicialmente presente na matriz, desta forma, dependendo das características do solvente e do soluto a solubilidade pode ser afetada e com isso o processo de extração. A literatura reporta para a extração de óleos por solventes orgânicos, como

etanol, que a presença de água na matriz ou no próprio solvente prejudica a extração, devido a maior afinidade entre água e solvente que óleo e solvente (SANTOS et al., 2015).

Industrialmente, os processos de extração sólido-líquido são conduzidos tanto em sistemas de batelada, como semi-contínuos e contínuos. Emprega-se geralmente a aspersão de solvente sobre o sólido ou a imersão completa do sólido no solvente. As escolhas com relação ao processo e equipamentos dependem dos custos envolvidos, tipo de matéria prima e outras limitações do processo (TREYBAL, 1981).

Logo, dependendo de como o processo de extração é conduzido, incluindo a preparação da matriz sólida, a descrição do comportamento do processo com relação à transferência de massa pode ser diferente para cada situação ou matéria prima. Geralmente, as etapas de transferência de solvente para a superfície do sólido, difusão do solvente no sólido e dissolução do componente no solvente, não são etapas limitantes do processo de extração sólido-líquido. Estas etapas que compreendem a transferência do solvente para o sólido ocorrem nos momentos iniciais do processo de extração, logo quando o solvente entra em contato com o sólido pela primeira vez. Contudo, a etapa de difusão da solução (componente + solvente) para a superfície do sólido, geralmente, é a etapa limitante para a maioria dos processos de extração sólido-líquido (TREYBAL, 1981).

No entanto, quando matrizes biológicas estão envolvidas no processo de extração, a descrição do mecanismo de transferência de massa do processo pode não ser simples. Assim, quando as células da matriz sólida são rompidas pela moagem ou prensagem, a extração dos componentes liberados das células é muito similar à um processo de lavagem com solvente. Contudo, os componentes presentes no interior das células não rompidas serão extraídos após a difusão destes pela parede celular. Assim, a soma destes dois mecanismos não é representada simplesmente pela lei de difusão de Fick (TREYBAL, 1981).

GEANKOPLIS (2003) reporta que para a extração de óleos de matrizes sólidas o grau de agitação da solução de extração não influi aparentemente no processo de extração, por isso, a resistência à transferência de massa da solução (componente + solvente) da superfície do sólido para o seio da solução de extração, geralmente, é pouco menor que a resistência à transferência de massa da solução no interior do sólido.

Na literatura são encontrados diferentes modelos matemáticos que descrevem o comportamento de transferência de massa para a extração sólido-líquido, em sistemas de

batelada, para diversos componentes extraídos de matrizes sólidas vegetais (SANTOS et.al., 2015; TODA et.al., 2016; LIAUW et.al., 2008; SAYYAR et.al., 2009).

Os modelos frequentemente utilizados para descrever a extração de óleos vegetais de matrizes oleaginosas em sistema de batelada, empregando solvente, são: modelo cinético de primeira ordem, modelo cinético de segunda ordem, modelo cinético de 2 estágios (lavagem + difusão), modelo de difusão de Fick, entre outros.

### 3.4.1 Modelagem matemática do processo de extração de óleos por solvente

#### 3.4.1.1 Modelo cinético de primeira ordem

Quando a extração de óleos de uma matriz oleaginosa emprega solvente orgânico, como, hexano, etanol, éter de petróleo, e outros, reações entre o solvente de extração e o óleo não ocorrem durante a extração. Assim, o mecanismo que controla a extração do óleo é a transferência de massa do óleo da matriz para o solvente. Considerando que a difusão do óleo na matriz é mais rápida que a difusão do óleo da superfície para o seio da solução externa, e que o processo ocorre em um sistema de batelada agitado, a taxa de transferência de massa interfacial, do óleo na superfície da matriz para a solução, pode ser escrita pela equação 1 (LIAUW et. al., 2008; SANTOS et. al., 2015 e SULAIMAN et. al., 2013):

$$V \cdot \frac{dCt}{dt} = Na = A \cdot kl \cdot (Ce - Ct) \quad (1)$$

Onde  $Na$  é a quantidade de óleo que se transfere da superfície sólida, por convecção, para a solução em cada instante (g/min),  $kl$  é o coeficiente de transferência de massa convectivo (cm/min),  $A$  é a área superficial da partícula sólida (cm<sup>2</sup>),  $Ce$  é a concentração de equilíbrio ou saturação do óleo no solvente (g/mL),  $Ct$  é a concentração do óleo no solvente em cada instante (g/mL) e  $V$  é o volume do sistema de extração (mL).

Se o processo ocorre em batelada e volume constante, a equação 2 pode ser escrita:

$$\frac{dCt}{dt} = kl \cdot \frac{A}{V} \cdot (Ce - Ct) \quad (2)$$

Assim,  $kl \cdot \frac{A}{V} = k$  (1/min), que representa o coeficiente de transferência de massa volumétrico.

Para resolver a equação 2, as seguintes condições de contorno para o sistema de extração são utilizadas, onde:

- Se  $t = 0 \rightarrow C_t = 0$
- Se  $t = t \rightarrow C_t = C_e$

Assim, a integração da equação 2 resulta na equação 3:

$$C_t = C_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (3)$$

A equação 3 descreve como a concentração de óleo na solução de extração varia ao longo do tempo, durante o processo de extração. Por ser uma função exponencial em relação ao tempo, descreve um modelo cinético de primeira ordem, que comumente descreve processos de perda de atividade de biomoléculas, em diferentes condições. Este fenômeno pode ser considerado similar ao observado para partículas sólidas que perdem algum componente que é transferindo para um meio líquido ou gasoso, em contato com o sólido.

Reescrevendo a equação 3 em termos do rendimento de extração de óleo (R), expresso em (g óleo extraído/g óleo na matriz), tem-se a equação 4:

$$R = R_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (4)$$

A equação 4 representa o modelo cinético de primeira ordem que descreve o comportamento do processo de extração de óleos de matriz sólida por solvente.

O ajuste da equação 4 aos dados experimentais cinéticos fornece como parâmetros de ajuste do modelo as constantes  $k$  e  $R_e$ , coeficiente de transferência de massa (1/min) e rendimento máximo de óleo que pode ser extraído nas condições do processo (g/g), respectivamente.

A literatura reporta valores para o parâmetro de ajuste ( $k$ ) do modelo na ordem de  $7,8 \times 10^{-3}$  (1/min) a  $4,37 \times 10^{-2}$  (1/min) para a extração de diferentes óleos de matrizes oleaginosas empregando solvente como, etanol, hexano e éter de petróleo (SULAIMAN et.al., 2013; LIAUW et.al., 2008 e AMINI et.al., 2010).

### **3.4.1.2 Modelo cinético de 2 estágios**

O modelo cinético de 2 estágios utilizado foi proposto por SO e MACDONALD (1986) e considera que o processo de extração de óleo da matriz oleaginosa pelo solvente ocorre através de 2 mecanismos consecutivos, a lavagem e a difusão, contendo cada mecanismo um coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) diferente.

Na etapa de lavagem, a maior parte do óleo (aproximadamente 85%) é removida por simples lavagem, onde nota-se uma alta taxa de transferência de óleo da superfície da matriz para o solvente, nos primeiros minutos de extração, por isso, alto coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) é observado nesta etapa.

Na etapa de difusão, o óleo remanescente é extraído por um processo de difusão, sendo observada uma baixa taxa de transferência de óleo do interior do sólido para o solvente, por isso, baixo coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) é observado. Este estágio da extração se torna significativo após a etapa de lavagem ser finalizada.

Desta forma, o modelo matemático que descreve o comportamento de extração de óleo ao longo do tempo pode ser obtido considerando o processo ocorrendo em batelada agitada, empregando equações de balanço de massa, equilíbrio sólido-líquido e de taxa de transferência de massa, para o sistema considerado. Assim, o modelo de 2 estágios é empírico, obtido a partir da modificação do modelo cinético de primeira ordem, considera que as etapas de lavagem e difusão ocorrem consecutivamente, e que em cada uma das etapas a equação 3 pode ser usada para descrever a cinética do processo (CHAN et al., 2014; MILIC et al., 2013; ZHONG et al., 2014).

Assim, os dois mecanismos de extração são tratados separadamente e então somados para obter a expressão final que descreve o processo de extração, dada pela equação 5:

$$Ct = C_{le} \cdot (1 - e^{-kl.t}) + C_{de} \cdot (1 - e^{-kd.t}) \quad (5)$$

Onde  $Ct$  é a concentração de óleo extraído no solvente ao longo do tempo (g/ml);  $C_{le}$  é a concentração de óleo extraído no solvente na fase de lavagem (g/ml);  $C_{de}$  é a concentração de óleo extraído no solvente na fase de difusão (g/ml);  $kl$  é o coeficiente de transferência de massa na fase de lavagem (1/min);  $kd$  é o coeficiente de transferência de massa na fase de difusão (1/min) e  $t$  é o tempo (min).

Assim, os parâmetros do modelo  $C_{le}$ ,  $C_{de}$ ,  $kl$  e  $kd$  podem ser obtidos a partir do ajuste do modelo descrito pela equação 5, aos dados cinéticos experimentais de extração de óleo.

É importante mencionar, que a concentração de óleo extraído quando o processo atinge o equilíbrio pode ser estimada pela equação 6.

$$Ce = C_{le} + C_{de} \quad (6)$$



Onde  $C_e$  é a concentração de óleo extraído no equilíbrio (g/ml). Desta forma, a equação 6 também pode ser utilizada para analisar os dados experimentais e o ajuste do modelo. Assim como feito para o modelo de primeira ordem, as equações 5 e 6 podem ser expressas em termos do rendimento de extração de óleo (R).

A literatura reporta valores para os coeficientes de transferência de massa ( $k_l$  e  $k_d$ ), obtidos do modelo de 2 estágios, na ordem de 0,3 a 6,73 (1/min) e 0,002 a 0,1 (1/min), respectivamente, para a extração de diferentes óleos vegetais (SO e MacDONALD, 1986; TODA et.al., 2016 e MEZIANE et.al., 2006).

### **3.4.1.3 Modelo cinético de segunda ordem**

O processo de extração sólido-líquido também pode ser, de forma apropriada, descrito por modelo cinético de segunda ordem (MUHAMMAD et.al., 2013; SAYYAR et.al., 2009).

No modelo cinético de segunda ordem para descrever o mecanismo de transferência de massa do óleo entre a fase sólida e líquida, considera-se que a extração ocorre através de 2 estágios diferentes e simultâneos.

Primeiramente, a maior parte do óleo é extraída rapidamente pelo solvente, devido a força motriz gerada pelo contato do sólido saturado de óleo, com o solvente “fresco”, isso gera uma dissolução eficiente do óleo no solvente, seguida de uma fase de extração mais lenta, quando o óleo residual no sólido se difunde da superfície sólida para a solução de extração. Este mecanismo de transferência de massa é muito semelhante ao apresentado pelo modelo cinético de 2 estágios, no entanto, no modelo de segunda ordem não se distingue os 2 estágios do mecanismo claramente por estarem ocorrendo simultaneamente, e por isso, é considerado um modelo global.

O modelo cinético de segunda ordem descreve muito bem os processos de extração de óleos vegetais, óleos essenciais, compostos antioxidantes e compostos bioativos, de matrizes vegetais (CHAN et al., 2014; DAGOSTIN et al., 2015; KARABERY et al., 2013; POOJARY & PASSAMONTI, 2015; XI et al., 2014; ZHONG et al., 2014).

O emprego do modelo cinético de segunda ordem, visando a descrição da cinética de extração dos processos sólido-líquido, adota como pressuposto, um comportamento semelhante ao observado para a cinética de reações heterogêneas, onde o mecanismo de

adsorção/dessorção está envolvido no processo, e é modelado de acordo com modelos de lei da potência (SAYYAR ET.al., 2009; MAN ET.al., 2012).

Assim, o modelo cinético de segunda ordem que descreve os processos de extração sólido-líquido são semelhantes ou análogos a descrição da cinética de segunda ordem para processos reacionais ocorrendo em batelada, assim, a taxa de transferência do óleo da matriz sólida para o solvente pode ser descrita pela equação 7.

$$\frac{dCt}{dt} = k \cdot (Ce - Ct)^2 \quad (7)$$

Onde,  $Ct$  é a concentração de óleo no solvente ao longo do tempo (g/ml);  $Ce$  é a concentração de óleo no solvente no equilíbrio (g/ml);  $k$  é o coeficiente de transferência de massa (ml/g.min).

Considerando as seguintes condições de contorno para resolução da equação 7, onde:

- $t = 0 \rightarrow Ct = 0$
- $t = t \rightarrow Ct = Ce$

A integração da equação 7 fornece a equação 8.

$$Ct = \frac{Ce^2 \cdot k \cdot t}{1 + Ce \cdot k \cdot t} \quad (8)$$

Linearizando a equação 8 e avaliando no tempo tendendo a zero ( $t \rightarrow 0$ ), a taxa inicial de extração ( $h$  – g/ml.min) pode ser obtida e é descrita pela equação 9.

$$h = k \cdot Ce^2 \quad (9)$$

A equação 7 também pode ser representada em termos do rendimento de extração de óleo ( $R$ ), neste caso  $k$  assume a unidade de (1/min).

Assim, o ajuste do modelo expresso pela equação 8, aos dados cinéticos experimentais do processo de extração, resultam na determinação dos parâmetros do modelo, a saber,  $Re$ ,  $k$  e  $h$ , respectivamente, máxima concentração de óleo extraída nas condições do processo (%), constante de transferência de massa (1/min) e velocidade inicial de extração de óleo (g/ml.min).

A literatura reporta valores para os parâmetros do modelo cinético de segunda ordem,  $k$  e  $h$ , na ordem de 0,009 1/min a 0,03 1/min e 0,003 g/ml.min a 0,011 g/ml.min, respectivamente (SAYYAR et al., 2009; MUHAMMAD et al., 2013).

Assim, a partir da coleta de dados experimentais cinéticos e do ajuste de modelos a estes dados, é possível definir parâmetros cinético, que refletem o fenômeno de transferência de massa do processo de extração, sendo possível conhecer mais profundamente o processo de extração lipídica por solvente, sobre diferentes condições. O uso de parâmetros de transferência de massa para a predição do processo de extração, em situações diversas, é indispensável nos estudos de simulação e otimização do processo, com objetivo de obter maiores rendimentos e economia. Diversos são os trabalhos na literatura que reportam o efeito dos parâmetros de processo sobre a eficiência de extração (rendimento e comportamento na transferência de massa).

TODA et. al (2016) verificaram que a temperatura tem efeito mais significativo na extração de óleo de pellets de soja quando etanol hidratado (5,98%) foi empregado, quando comparado com etanol anidro. Para ambos os casos, a maior extração de óleo ocorreu devido à lavagem pelo solvente, ocorrendo esta etapa muito rapidamente (10 minutos). Para o etanol hidratado em aproximadamente 25 minutos o sistema entrou em equilíbrio. Para o etanol anidro, isso ocorreu em 50 minutos de processo, sendo a concentração de óleo extraído no equilíbrio, para o etanol anidro, pelo menos 1,5 maior que para o etanol hidratado.

SO e MACDONALD (1986) verificaram para a extração de óleo de torta de canola com hexano e partículas sólidas em diferentes granulometrias (0,06 a 0,76 mm), que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 20 minutos, para a menor granulometria. O tempo foi maior conforme maior foi a granulometria, sendo a máxima extração de óleo obtida para a menor granulometria, com aproximadamente 2,75 vezes a concentração observada na maior granulometria. De um modo geral, as etapas de lavagem e difusão foram mais rápidas conforme menor a partícula.

MEZIANE et.al. (2006) observaram para a extração de óleo de torta de oliva, empregando etanol 96% e hexano, que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente para o hexano que para o etanol, sendo o processo de extração mais rápido. O rendimento para a extração com hexano foi até 44% maior. Para a extração empregando hexano, as fases de lavagem e de difusão ocorreram mais rápidas que as observadas para o etanol.

SULAIMAN et.al. (2013) observaram que na extração de óleo de resíduos de coco empregando hexano, o equilíbrio é atingido em 2 horas de extração, sendo o processo rápido inicialmente. O uso de temperaturas acima de 55 °C pouco acrescentou para o aumento do

rendimento e velocidade de extração, sendo mais percebido este efeito para maiores proporções sólido:solvente.

LIAUW et.al. (2008) reportam que para a extração de óleo de Neem empregando etanol e hexano, o tempo para atingir a máxima extração foi maior para o etanol que para o hexano (50 minutos). O aumento da temperatura afeta igualmente o aumento do rendimento de extração para ambos os solventes, sendo o rendimento com hexano maior, contudo, a cinética de extração demonstra ser mais rápida para o hexano que para o etanol, sendo o efeito do aumento da temperatura mais significativo para o aumento na cinética de extração com etanol.

SANTOS et.al. (2015) obtiveram para a extração de óleo de jatropha com etanol anidro e diferentes teores de umidade da matriz sólida (0 e 8,73%), maior rendimento de extração para a matriz seca, influenciando significativamente o aumento da temperatura do processo no rendimento das extrações. Para a matriz seca, o equilíbrio na extração foi obtido por volta dos 40 minutos, sendo observado um tempo pouco maior para a matriz úmida. A cinética de extração foi maior para as maiores temperaturas de extração (30 a 60 °C), para ambas as matrizes. Contudo, a cinética de extração foi sempre maior para a matriz seca, quanto menor a temperatura e menor a granulometria das partículas. Em granulometria de 2,80 mm, praticamente não se nota diferença no rendimento de extração e cinética de extração para ambas as matrizes, tendo o aumento da granulometria da partícula sólida efeito negativo na extração de óleo.

PEREZ et al. (2011) investigaram a cinética da extração do óleo das sementes de girassol empregando o hexano e verificaram a influência nos parâmetros cinético com a variação da temperatura e a proporção solvente:soluto. Na temperatura de 50°C verificaram que a extração foi mais lenta, sendo extraído cerca de 99% de todo o óleo em 5 h de processo. Cerca de 76% do óleo foi extraído na fase inicial de lavagem.

FÉRNANDEZ et al. (2012) estudaram a cinética de extração de óleo de sementes de canola, bem como de compostos minoritários, como tocoferóis. O n-hexano foi utilizado como solvente, sendo avaliada a influência da temperatura de tempo de extração. Foi possível verificar que o tempo de extração exerce grande influência no rendimento, sendo obtido cerca de 100% de óleo em 8 h de processo, com 50% do óleo sendo extraído na etapa inicial de

lavagem, primeira 1 h. O tocoferol foi extraído com rendimento de até 26%, também sendo preferencialmente extraído na etapa de lavagem.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Material**

#### **4.1.1 Matéria-Prima**

Os frutos de macaúba foram coletados no Campus da Universidade Federal de Minas Gerais, no período compreendido entre dezembro 2013 e março de 2014. As tortas de polpa e amêndoa de macaúba utilizadas neste trabalho foram doadas pelo grupo de pesquisa de processos e produtos da macaúba, do Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, EEUFMG. As tortas de polpa e amêndoa de macaúba foram obtidas pelo processo de extração de óleos por prensagem mecânica, utilizando uma prensa mecânica contínua do tipo expeller (marca Scott Tech, modelo ERT 60).

As tortas de polpa e amêndoa, assim que recebidas, foram armazenadas separadamente em sacos plásticos fechados e mantidas em condição ambiente até o momento de uso.

#### **4.1.2 Reagentes**

Os reagentes utilizados nos experimentos e análises foram:

Água destilada, Álcool Etílico Absoluto PA – Qhemis, Álcool Isopropílico PA – Êxodo científica, Éter de Petróleo PA – Neon, Hexano PA – Vetec, Hidróxido de sódio micropérolas PA – Vetec, Reagente Karl Fisher- Merk.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Preparo das tortas de polpa e amêndoa da macaúba**

Antes de serem utilizadas, as tortas de polpa e amêndoa de macaúba foram classificadas quanto sua granulometria, empregando peneiras com mesh entre 0,5 e 25 e agitador de peneiras (marca Bertel).

Para os ensaios de extração de óleo por solvente, a granulometria das tortas com maior retenção nas peneiras foi selecionada e fixada como parâmetro de processo.

#### **4.2.2 Caracterização físico-química das tortas de polpa e amêndoa**

Para caracterizar as tortas da polpa e da amêndoa da macaúba foram utilizados os seguintes métodos:

#### **4.2.2.1. Teor de umidade das tortas**

O método gravimétrico emprega um Analisador de umidade de halogênio (marca Ionlab, modelo AUH16-1) e determina a umidade contida no material por diferença de massa antes e após aquecimento a 105°C até massa constante. O resultado é expresso em percentagem de massa de água em base úmida de material.

#### **4.2.2.2. Teor de óleo das tortas**

A quantificação do teor de óleo residual nas tortas, após prensagem mecânica, foi realizado em extrator do tipo Soxhlet, utilizando éter etílico como solvente de extração, seguindo a metodologia oficial Bc 3-49, descrita pela AOCS (2009).

O teor de óleo residual nas tortas é quantificado gravimetricamente e expresso em percentagem de massa de óleo em base seca de material.

### **4.2.3 Preparo dos solventes com diferentes teores de água**

Nos ensaios do planejamento experimental, para avaliação de efeitos dos parâmetros de processo de extração de óleo por solvente, os solventes utilizados, etanol e isopropanol, continham diferentes teores de água. Os solventes contendo diferentes teores de água foram preparados a partir dos solventes anidros, adicionando-se água destilada aos mesmos. O n-hexano foi utilizado sem adição de água.

O teor de água inicial presente nos solventes anidro foi determinado por titulação com reagente Karl Fisher, segundo metodologia Ca 2e-84, adaptada, descrita pela AOCS (2009). Assim, a partir do balanço de massa de teor de água no solvente, é possível determinar a quantidade de água destilada a ser adicionada ao mesmo, a fim de se obter os teores de água conforme estipulado pelo planejamento experimental. O teor de água nos solventes preparados também foi determinado através de titulação Karl Fisher. Na Tabela 5, os teores de água nos diferentes solventes utilizados nos experimentos de extração de óleos são apresentados.

Tabela 5: Teor de água nos solventes.

Teor de água (%)	Etanol	Isopropanol	hexano
0	0,28 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,02 ± 0,16
8	8,23 ± 0,15	8,15 ± 0,19	-
16	15,48 ± 0,36	15,15 ± 0,54	-

#### 4.2.4 Ensaios de avaliação de efeitos dos parâmetros do processo de extração de óleo das tortas por solvente - Planejamento experimental fatorial ( $2^3$ ).

O planejamento experimental fatorial é uma ferramenta estatística amplamente utilizada durante a execução de experimentos, de modo a otimizar o número de ensaios necessários para que uma determinada conclusão possa ser obtida, a partir da variação de diferentes parâmetros simultaneamente. O planejamento além de otimizar o trabalho experimental, também traz informações relevantes sobre qual o efeito de cada parâmetro estudado, sobre uma resposta objetivo, auxiliando na definição de parâmetros e faixas de trabalho dos mesmos, onde efetivamente a resposta objetivo pode ser maximizada ou minimizada, conforme o objetivo do trabalho. Na literatura muitos trabalhos empregam o planejamento experimental fatorial como ferramenta estatística para otimização de parâmetros de processo (AKINOSO e ADEYANJU, 2010 e MA et al., 2010).

Neste trabalho, o planejamento experimental fatorial  $2^3$  foi utilizado para investigar o efeito de três parâmetros do processo de extração de óleos por solvente, a saber, temperatura, proporção sólido:solvente e teor de água no solvente, sobre o rendimento de extração de óleo residual (resposta objetivo) das tortas de polpa e amêndoa de macaúba. O estudo foi conduzido com dois tipos de solventes diferentes, o etanol e o isopropanol.

Nestes estudos, um total de 11 experimentos foram realizados, investigando cada parâmetro em 2 níveis diferentes, além do ponto central, para cada tipo de solvente e torta.

A Tabela 6 apresenta os diferentes parâmetros de processo e os níveis investigados na extração de óleos. A Tabela 7 apresenta os ensaios codificados do planejamento experimental fatorial  $2^3$  proposto, para os processos de extração de óleo residual de cada tipo de torta (polpa e amêndoa) e com diferentes solventes (etanol e isopropanol).



Tabela 6 - Níveis investigados dos parâmetros de processo no planejamento experimental 2<sup>3</sup>.

Parâmetro	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C) = X1	30	45	60
Proporção sólido:solvente (massa/volume) = X2	1:20	1:60	1:100
Teor de água no solvente (% massa) = X3	0	8	16

Tabela 7 - Planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup> codificado.

Ensaio	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Nestes estudos, a resposta objetivo avaliada, com objetivo de maximizá-la, foi o rendimento de extração de óleo residual das tortas (R %) ou rendimento em óleo extraído, dado pela equação 10.

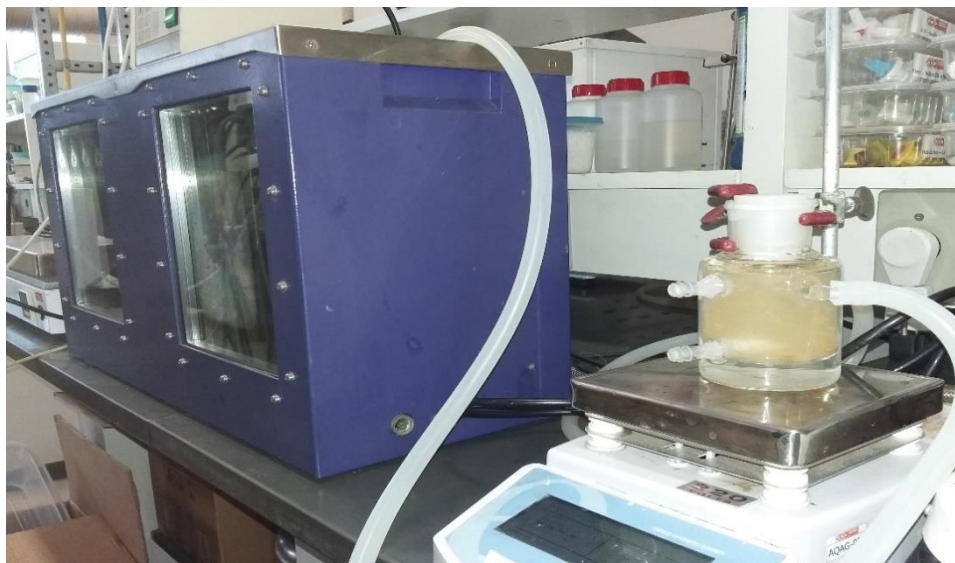
$$R (\%) = \frac{\text{massa óleo extraído (g)}}{\text{massa de óleo na torta inicialmente (g)}} \times 100 \quad (10)$$

A partir da avaliação estatística dos resultados de rendimento obtidos no planejamento experimental foi possível avaliar o efeito de cada parâmetro de processo investigado, sobre a maximização da resposta objetivo (rendimento) nos processos de extração de óleo.

Os ensaios do planejamento experimental descritos na Tabela 7, para cada tipo de solvente, etanol e isopropanol e cada tipo de torta, amêndoa e polpa foram conduzidos em

células de vidro encamisadas e vedadas de 50 mL. O controle de temperatura do processo foi realizado utilizando-se banho termostático acoplado as células. A vedação das células durante os experimentos, com tampas de silicone, garante que nenhuma perda de solvente, por evaporação, ocorra durante o processo.

A Figura 4 ilustra o sistema utilizado para estudo da extração de óleos por solvente das tortas de macaúba.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 4 : Sistema de extração de óleo das tortas de macaúba por solvente.

Para cada condição experimental do planejamento descrita na Tabela 6, a proporção adequada de torta:solvente foi adicionada a célula. Primeiramente, adicionou-se a quantidade de torta, em massa, e em seguida a quantidade de solvente, em volume. A célula foi então vedada e a mistura foi mantida sob agitação com auxílio de barra magnética e agitador magnético, com rotação suficiente para garantir completa e eficiente homogeneização do sistema. Os ensaios foram conduzidos por 5 horas (tempo suficiente para atingir o equilíbrio do sistema).

A definição do tempo de equilíbrio foi possível, a partir de experimento preliminar, onde amostras foram removidas, a cada hora, do sistema até que a concentração em óleo da solução fosse constante.

Após o tempo de ensaio definido e o equilíbrio atingido, a agitação na célula foi removida e a mistura mantida em repouso, por alguns minutos, para separação da fase líquida e sólida, por decantação. A fim de garantir uma fase líquida livre de sólidos, a mesma foi coletada das células e levada para centrifugação a 5000 rpm por 5 minutos a temperatura ambiente, numa centrífuga de marca Eppendorf, modelo Centrifuge - 5430.

A fase líquida obtida, a miscela, contendo solvente + óleo, foi então caracterizada quanto seu teor de óleo, água e acidez livre, seguindo metodologias descritas no item 4.2.6.

A partir da quantificação do teor de óleo na miscela foi possível calcular o rendimento em óleo extraído pelo solvente, para cada condição experimental investigada. Sendo possível desta forma, avaliar os efeitos dos parâmetros de processo investigados sobre o rendimento de extração.

As condições experimentais dos ensaios do estudo cinético de extração de óleo foram estabelecidas a partir dos resultados obtidos da avaliação de efeitos dos parâmetros de processo nos ensaios do planejamento experimental. Uma vez identificado os parâmetros significativos para o processo de extração de óleo e os níveis que maximizam a resposta objetivo (rendimento), ensaios cinéticos nas melhores condições experimentais do planejamento foram realizados, a fim de avaliar o comportamento da transferência de massa no processo de extração do óleo residual das tortas de polpa e amendoa de macauba, empregando os solventes etanol, isopropanol e n-hexano.

#### **4.2.5. Ensaios cinéticos do processo de extração de óleo por solvente**

Os ensaios cinéticos foram conduzidos em células de vidro encamisadas e com agitação magnética, de forma semelhante ao descrito anteriormente nos ensaios do planejamento experimental. Células de 1000 mL foram utilizadas, a fim de evitar que a contínua coleta de amostras (5 mL) para descrição da curva cinética, influencie no volume e conseqüentemente no comportamento do sistema.

Proporção definida de torta e solvente foi adicionada à célula, tomando-se o cuidado de iniciar a contagem de tempo de processo no primeiro instante de contato entre as fases. As células foram devidamente seladas para evitar perdas de massa durante o experimento. O sistema torta + solvente foi mantido sob agitação magnética empregando-se velocidade de agitação de no mínimo 200 rpm (SAWADA, 2012 e PEREZ et al., 2011) para garantir uma

mistura suficiente, de modo que a resistência externa à transferência de massa seja desprezível.

Imediatamente após o contato entre a fase sólida (torta) e líquida (solvente), o tempo de processo foi cronometrado e amostras da fase líquida foram coletadas com auxílio de uma seringa, em intervalos de tempo regulares, a saber, 1, 2, 3, 4, 5, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos. Cada amostra (miscela) foi analisada quanto ao teor de óleo, acidez livre e umidade, segundo metodologias descritas no item 4.2.6.

A partir dos dados experimentais, a curva cinética (R% x tempo) da extração de óleo das tortas pelos solventes foi obtida e os dados experimentais utilizados para ajustar modelos cinéticos, a fim de descrever o comportamento do processo de extração de óleo por solvente, das tortas de macaúba, através de parâmetros de transferência de massa para o processo. O monitoramento de outros componentes presentes na miscela ao longo do tempo, além do óleo, como ácidos graxos livres e água, permite entender de forma integrada e real a influência das diferentes características do sistema no processo de extração empregando solvente.

#### **4.2.6 Caracterização das miscelas**

##### **4.2.6.1. Teor de água nas miscelas**

O teor de água nas miscelas foi determinado em triplicata por titulação Karl Fisher (Schott, Tritoline KF), segundo metodologia Ca 2e-84, descrita pela AOCS (2009).

##### **4.2.6.2. Teor de óleo nas miscelas**

O teor de óleo nas miscelas foi determinado em triplicata, segundo metodologia oficial Ac 2-41, descrita pela AOCS (2009), que por diferença gravimétrica quantifica o teor de solvente evaporado da amostra contendo óleo, em estufa a 105°C. Com a massa remanescente, massa de óleo, quantifica-se o teor de óleo na miscela, utilizando a equação 11.

$$\text{óleo (\%)} = \frac{\text{massa de óleo na miscela}}{\text{massa de solvente}} \times 100 \quad (11)$$

##### **4.2.6.3. Teor de ácidos graxos livres nas miscelas**

O teor de ácidos graxos livres nas miscelas foi determinado segundo metodologia Oficial Ca 5a 40, adaptada, descrita pela AOCS (2009), que quantifica o teor de ácidos graxos livres contidos em uma amostra da miscela, expresso em percentual de ácido graxo.

Os ácidos graxos livres das misturas foram determinados por titulação da mistura diluída em etanol, com solução de hidróxido de sódio (0,01M) e fenolftaleína como indicador.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres é dado pela equação 12:

$$\% \text{ ácido graxos livres} = \frac{\text{mL de NaOH} \times \text{M do NaOH} \times \text{M.M.}}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (12)$$

Onde a massa molecular do ácido graxo (M.M) é representada pela massa molecular média dos principais ácidos graxos que compõe cada tipo de óleo da macaúba, polpa ou amêndoa. A massa molecular de 276,23 g/mol foi utilizada para o óleo de polpa, rico em ácido oleico, palmítico e linoleico e a de 224,46 g/mol para o óleo de amêndoa, rico em ácido láurico e oleico (MACHADO, 2013).

#### 4.2.7. Tratamento dos dados experimentais

Todos os dados experimentais, seja do planejamento experimental ou dos estudos cinéticos, foram tratados utilizando os softwares Statistica 7.0 e/ou Origin 6.0.

Os dados do planejamento experimental foram analisados ao nível de significância de 5% ou p-valor de 0,05, quanto aos efeitos significativos dos parâmetros de processo, aplicando o teste estatístico t.

Os modelos cinéticos utilizados foram ajustados aos dados experimentais empregando o método numérico Quasi-Newton para resolução das equações no método de estimação de mínimos quadrados, considerando o critério de convergência de  $9,9 \times 10^{-5}$ .

O valor obtido para  $R^2$ , ou coeficiente de determinação, foi um dos critérios utilizado para avaliar a qualidade do ajuste de dados pelos modelos. Quanto mais próximo de 1 este valor, melhor o modelo pode explicar o comportamento dos dados experimentais (DAGOSTIN et al., 2015; POOJARY & PASSAMONTI, 2015).

Além disso, o ajuste de dados também foi avaliado em termos do valor de desvio relativo médio (DRM), que descreve o quanto o modelo é preciso. A equação 13 apresenta o cálculo para obtenção do DRM.

$$\text{DRM} = \frac{\sum_i^n \frac{|X_i - X_e|}{X_e}}{n} \times 100 \quad (13)$$

Onde:  $X_i$  é o valor predito pelo modelo,  $X_e$  é o valor experimental,  $n$  é o número de dados experimentais.

Quanto menor este desvio, melhor o modelo prediz os dados experimentais e o comportamento cinético ao longo do tempo, a partir dos parâmetros ajustados. Em geral, um valor de DRM menor que 10% é considerado satisfatório, refletindo na boa determinação dos parâmetros do modelo, que descreve o comportamento dos dados experimentais.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das tortas de polpa e amêndoa de macaúba

As tortas obtidas da prensagem mecânica da polpa e amêndoa de macaúba não passaram por processo de cominuição, uma vez que são moídas e quebradas durante o processo de prensagem.

No entanto, as tortas obtidas do processo de prensagem foram classificadas conforme o tamanho de partícula, a fim de caracterizar a matéria prima obtida e fixar este parâmetro nos ensaios experimentais.

Assim, as tortas de polpa e amêndoa de macaúba foram classificadas quanto a granulometria, utilizando peneiras entre 0,5 e 25 mesh. As tortas utilizadas nos experimentos de extração de óleo por solvente foram selecionadas, conforme a granulometria da peneira que reteve maior parte do material.

A Tabela 8 traz os dados de distribuição granulométrica para as tortas de polpa e amêndoa de macaúba.

Tabela 8: Distribuição granulométrica para tortas de polpa e amêndoa de macaúba.

Matéria prima	Mesh	Abertura da	% em massa de material retido
		peneira (mm)	
Torta de Amêndoa	0,5	12,70	5,2807
	3,5	5,66	31,7513
	10	2,00	51,6042
	16	1,19	11,3636
Torta de Polpa	0,5	12,70	3,6399
	4	4,76	12,6414
	10	2,00	53,6645
	16	1,19	20,1180
	25	0,71	9,9360

Desta forma, conforme se pode notar na Tabela 8, para a torta de polpa, a granulometria das peneiras que retiveram maior parte da torta, cerca de 74%, está entre 1,19

mm e 4,76 mm. Para a torta de amêndoa, a faixa granulométrica das peneiras com maior retenção de material está entre 2,0 mm e 12,7 mm, concentrando cerca de 83% de toda a torta.

A maior granulometria para a amêndoa justifica-se devido à maior rigidez desta parte do fruto, se comparada à polpa, assim, o processo de prensagem mecânica, além de quebrar, também moe a polpa.

Contudo, a literatura cita a utilização de grãos de soja expandido com granulometrias entre 1,18 mm a 1,70 mm, para a extração de óleo por solvente (SAWADA, 2012). A granulometria influencia diretamente na eficiência da extração. É desejável que esta seja homogênea, para que a penetração de solvente no material seja facilitada e uniforme (MIGLIATO, 2011; MELLO, 2000). Desta forma, há possibilidade do solvente escoar mais livremente entre os flocos sem sofrer com a compactação de massa, como se observa em grãos finamente triturados, proporcionando uma melhor lixiviação da miscela formada (TOMAZIN JUNIOR, 2008; REGITANO-D'ARCE, 2006).

As tortas de polpa e amêndoa também foram caracterizadas quanto ao teor de umidade e teor de óleo residual. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para estes parâmetros.

Tabela 1: Teor de óleo residual e umidade das tortas de polpa e amêndoa de macaúba

Matéria prima	Teor de óleo residual (% m.b.s.)	Teor de umidade (% m.b.s.)	
		Inicial	Após 12 meses
		Torta de Amêndoa	34,0 ± 3,0
Torta de Polpa	30,7 ± 0,9	3,1 ± 0,4	6,1 ± 0,3

Valores semelhantes aos apresentados na Tabela 9 foram reportados na literatura, sendo descrito para a torta de polpa, teores de óleo residual na faixa de 4 a 29 % e para a umidade entre 4,51 e 11,5%. Para as tortas de amêndoa, a literatura reporta teores de óleo residual na faixa de 9 a 22% e para a umidade de 8,2 a 12,77% (SANTOS, 2011; PIMENTA, 2011; VERIDIANO, 2012; SILVA, 2009; DESSIMONI-PINTO et al., 2010; LIRA et al., 2013; COIMBRA & JORGE, 2011).



É importante ressaltar que a variabilidade dos dados encontrados na literatura, assim como os apresentados na Tabela 9, decorre de uma série de influências associadas ao cultivo da matéria prima, às condições pós-colheita e de processamento expostas as mesmas.

Desta forma, fatores associados ao processamento dos frutos também podem influenciar nas características das tortas, como no teor de óleo residual e umidade. O tipo de extração empregada para se extrair o óleo das partes da macaúba influencia, não só na sua granulometria, como no teor de óleo residual nas tortas e até na umidade. Logo, o tipo de prensa utilizada, o ajuste da mesma, os pré-tratamentos dados à matéria prima antes da prensagem, entre outros procedimentos, podem influenciar no teor de óleo residual, assim como na umidade das tortas. As condições nas quais são armazenadas as tortas, após o processamento, também interferem nas características das mesmas ao longo do tempo (PIGHINELLI et al, 2008).

No caso dos dados obtidos e apresentados na Tabela 9, nota-se que as umidades das tortas foram ligeiramente menores as observadas na literatura, isso provavelmente ocorreu devido ao aquecimento da prensa ao longo da extração de óleo, o que pode ter eliminado parte da água presente na matéria prima, diminuindo a umidade das tortas. O pré-tratamento dado a polpa antes da prensagem, como a secagem, também influenciou para uma menor umidade na torta. Porém, notou-se uma variação na umidade das tortas ao longo de sua armazenagem, principalmente em decorrência da variação da umidade relativa do ambiente onde foram acondicionadas as amostras. A torta da polpa provavelmente apresentou um maior ganho de umidade ao longo da armazenagem, por ter sofrido pré-tratamento de secagem antes da extração de óleos, o que diminuiu muito sua umidade inicial.

No caso do teor de óleo residual nas tortas, após prensagem mecânica, os dados reportados na Tabela 9 apresentam valores um pouco superior aos relatados na literatura. Acredita-se que a eficiência das prensas utilizadas neste trabalho seja inferior a dos trabalhos reportados. Apesar de ser utilizada uma prensa do tipo expeller, comumente utilizada para extrair óleos vegetais de diversas matrizes oleaginosas, acredita-se que os ajustes das mesmas, as dimensões do equipamento, assim como seus acessórios, não sejam os mais adequados para a prensagem da polpa e amêndoa da macaúba. A eficiência de extração de óleo obtida na prensagem das polpas e amêndoas, originando como subproduto as tortas utilizadas neste trabalho, foi de no máximo 47% para a polpa e 2% para a amêndoa.

No caso da amêndoa, o baixo rendimento de extração de óleo está associado ao ajuste da prensa de extração, que apenas quebrou a matéria prima, devido a estrutura rígida da mesma e pelas grandes dimensões do equipamento que operou abaixo da capacidade recomendada de processo, sendo então, extraído o mínimo de óleo nesta etapa, o que pode ser claramente observado no dado apresentado na Tabela 9 com relação ao alto teor de óleo residual presente na torta de amêndoa.

A granulometria desta torta também foi maior que a observada para a polpa, o que confirma a ineficiência da prensa em esmagar a amêndoa para extração do óleo.

Neste sentido, o grupo de pesquisa de Produtos e Processos da Macaúba, do Departamento de Engenharia Química, vem investigando o processo de prensagem da polpa e amêndoa de macaúba, assim como equipamentos que venham a se adequar as características da matéria prima, a fim de otimizar o processo de extração de óleo por prensagem.

Como forma de comparação, a literatura reporta rendimento de até 66,7% na extração de óleo da polpa da macaúba, utilizando a prensagem mecânica (VEREDIANO, 2012). Na extração de óleo da amêndoa de macaúba, um rendimento de 50,7% é reportado (PIMENTA, 2012).

PIGHINELLI et al. (2008) descreve um rendimento de 44,78% para a extração de óleo do amendoim utilizando prensa do tipo expeller, semelhante a utilizada para a macaúba, demonstrando que as características da matriz sólida a ser prensada influenciam significativamente no processo de extração e conseqüentemente no rendimento.

Desta forma, observando os altos teores de óleo residual nas tortas, após a prensagem, o uso do processo de extração de óleos por solvente, combinado à prensagem mecânica, se mostra indispensável para recuperação de todo o óleo residual da torta, aumentando o rendimento em óleo extraído no processo, maximizando o potencial produtivo de óleo extraído dos frutos da macaúba.

A literatura menciona que o uso de solvente, de forma combinada ou não à extração mecânica, para a extração de óleos de matriz oleaginosa é recomendado quando o teor de óleo na matriz encontra-se em torno de 15 a 20% (RODRIGUES, 2011; WALKELYN e WAN, 2006). O emprego de solvente na extração e recuperação de óleos em baixas concentrações na matriz sólida é um processo mais eficiente que a extração mecânica, e por isso, amplamente

utilizado na indústria para matérias primas oleaginosas como, a soja, mamona, farelo de arroz e semente de girassol (HAMMOND et al., 2005; SARTORI, 2009; RODRIGUES, 2011; SHARLACK, 2015).

## 5.2 Testes preliminares de extração de óleo das tortas de macaúba por solvente

Os processos extrativos dependem em grande parte dos fenômenos de difusão, sendo que a proporção ou renovação de solvente desempenha um papel importante na velocidade da dissolução, bem como a agitação também pode determinar a duração do processo extrativo (MIGLIATO, 2011).

Logo, a fim de determinar, para os ensaios de extração de óleos por solvente, o tempo de equilíbrio do processo em batelada, onde máxima concentração constante de óleo é obtida na solução de extração, um ensaio preliminar foi conduzido, de forma similar aos descritos no item 4.2.4, sendo coletadas amostras da miscela de extração em 4, 5 e 6 horas de extração. O teor de óleo extraído foi quantificado nas misturas, a fim de avaliar se a concentração de óleo se mantinha constante após 4 horas de extração. O ensaio foi conduzido a 35°C, com uma proporção torta de polpa:solvente de 1:5, empregando etanol com 3,3% de água.

A Tabela 10 apresenta os teores de óleo na miscela obtidos após 4, 5 e 6 horas de extração.

Tabela 2 – Teor de óleo extraído ao longo do processo de extração em batelada.

<b>Tempo de extração (horas)</b>	<b>Teor de óleo na miscela (%)</b>	<b>Rendimento em óleo extraído (%)</b>
4	2,59	54,54
5	2,59	54,57
6	2,61	54,88

Nota-se na Tabela 10, que o teor de óleo nas misturas, a partir da 4<sup>o</sup> hora de extração, apresenta uma variação máxima de 0,6% com relação aos valores obtidos ao longo do tempo, o que confirma que o processo atinge o equilíbrio a partir da 4<sup>o</sup> hora, sob as condições estudadas.

Desta forma, para todos os ensaios conduzidos no planejamento experimental, um tempo de processo fixo de 5 horas foi considerado, para garantia de que o equilíbrio pudesse ser atingido para todas as condições estudadas.

### **5.3 Ensaios de extração de óleo residual das tortas de macaúba empregando solvente**

#### **5.3.1 Extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba utilizando etanol e isopropanol**

A seguir serão apresentados os resultados obtidos, nos ensaios do planejamento experimental (2<sup>3</sup>), de extração de óleo residual das tortas de polpa de macaúba, para os dois tipos de solventes investigados.

A Tabela 11 apresenta os resultados de rendimento em óleo extraído para a torta de polpa de macaúba, empregando dois tipos de solvente para a extração, etanol e isopropanol.

Tabela 3: Rendimento em óleo extraído na extração do óleo residual da torta da polpa de macaúba

Ensaíos	Parâmetros investigados			Rendimento em óleo extraído (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Etanol	Isopropanol
	T(°C)	Proporção sólido: solvente (m:v)	Teor de água no solvente (%)		
1	30	1:20	0	78 ± 2	81,1 ± 0,9
2	60	1:20	0	67,6 ± 1	87 ± 2
3	30	1:100	0	94 ± 3	95 ± 1
4	60	1:100	0	86 ± 5	90,6 ± 0,3
5	30	1:20	16	34 ± 1	55,7 ± 0,7
6	60	1:20	16	42 ± 4	67 ± 3
7	30	1:100	16	68 ± 1	97 ± 5
8	60	1:100	16	60 ± 3	93 ± 1
9	45	1:60	8	66 ± 8	96 ± 3
10	45	1:60	8	72 ± 2	98 ± 2
11	45	1:60	8	74 ± 10	99,8 ± 0,5

É importante observar na Tabela 11, que os desvios associados aos valores de rendimento em óleo extraído alcançam dimensões de até 10%. Este fato está relacionado com a dificuldade de trabalho com solventes relativamente voláteis, principalmente em temperaturas mais elevadas de experimento. Conforme mencionado anteriormente, durante os ensaios, células de extração vedadas foram utilizadas, a fim de evitar a perda de solvente ao longo das 5 h de extração.

No entanto, durante as análises de caracterização das misturas, grande dificuldade foi encontrada, trabalhos na literatura também reportam a dificuldade no trabalho com solventes orgânicos (SAWADA, 2015). Contudo, nota-se que os valores obtidos na Tabela 11 mostraram-se coerentes e aceitáveis, sendo os desvios na maioria menores que 10% (CAPELLINI, 2011).

Contudo, a fim de confirmar os valores de rendimento de extração obtidos a partir da quantificação do teor de óleo nas misturas, o rendimento também foi quantificado a partir da determinação do teor de óleo remanescente nos farelos, em equilíbrio com as misturas, após a extração com solvente, para alguns ensaios.

A Tabela 12 apresenta os resultados de rendimentos obtidos, a partir da quantificação do teor de óleo nas misturas e nos respectivos farelos após a extração por solvente.

Tabela 4: Rendimento de óleo extraído obtidos a partir da mistura e a partir do farelo.

<b>Ensaio do planejamento experimental</b>	<b>Rendimento em óleo extraído (%) obtido a partir da mistura</b>	<b>Rendimento em óleo extraído (%) obtido a partir do farelo</b>
Ensaio 2 para torta de polpa + etanol	67,6 ± 0,5	70,32
Ensaio 1 para torta de amêndoa + isopropanol	93,9 ± 0,4	92,04
Ensaio 9 para torta de amêndoa + etanol	96 ± 5	99,8

Nota-se na Tabela 12, os valores de rendimento obtidos a partir da mistura ou a partir do farelo, apresentaram valores próximos, com variação de no máximo 4%, reforçando a confiança nos resultados reportados na Tabela 11, assim como para os demais resultados de rendimento.

De acordo com a Tabela 11, de um modo geral, a extração de óleo residual da torta de polpa com etanol obteve menores rendimentos, quando comparado com a extração utilizando isopropanol, sendo observado rendimentos até 55% menores, quando o etanol foi utilizado.

Os menores rendimentos obtidos foram de 33% e 55%, para o etanol e isopropanol, respectivamente, nos ensaios que ocorreram em menor temperatura e proporção

sólido:solvente e máximo teor de água no solvente. Este resultado reflete que os parâmetros de processo, nas condições especificadas, influenciaram mais negativamente a extração com etanol do que com isopropanol. Isso provavelmente devido a maior tendência do isopropanol solubilizar o óleo, mesmo em presença de água, do que o etanol sob mesmas condições.

Este fato vem a ser confirmado pela literatura, como nos trabalhos de JOHNSON e LUSAS (1983), onde afirmam que a presença de água em solventes alcoólicos reduz a solubilidade dos óleos vegetais, de SCHALACK (2015) que reporta resultados onde o aumento da hidratação do solvente (etanol e isopropanol) prejudicou a extração de compostos lipídicos da torta de semente de girassol e de HRON e colaboradores (1982) onde afirmam que a solubilidade dos óleos vegetais em álcoois varia com a temperatura e a concentração do álcool, no qual a diminuição da concentração do álcool, pela adição de água, reduz a solubilidade do óleo no solvente.

O tipo de álcool utilizado como solvente, por si só, influencia na capacidade de extração de óleo. Sabe-se que o óleo, de um modo geral, possui caráter apolar, enquanto a polaridade dos álcoois diminui com o aumento da cadeia carbônica, sendo reportados para o metanol, etanol e isopropanol, constantes dielétricas de 32,7; 24,5 e 18,3, respectivamente. Ou seja, o óleo possui maior afinidade com o isopropanol do que com o etanol, por isso observa-se na Tabela 11 a maior extração de óleo para este tipo de solvente.

Quanto ao efeito da temperatura no processo de extração por solvente, conforme se pode ver na Figura 5, obtida do trabalho de SODRÉ DA SILVA (2011) que reporta curvas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas óleo de macaúba + etanol + água, que a presença de água no solvente altera significativamente, não só a solubilidade do óleo neste, mas o efeito da temperatura sobre a solubilidade do óleo no solvente. Desta forma, na Figura 5 nota-se que quanto maior o teor de água no solvente, menos o aumento da temperatura contribui para a solubilização do óleo no solvente, considerando o sistema com uma única fase líquida, vide dados no lado direito das curvas, fase rica em solvente.

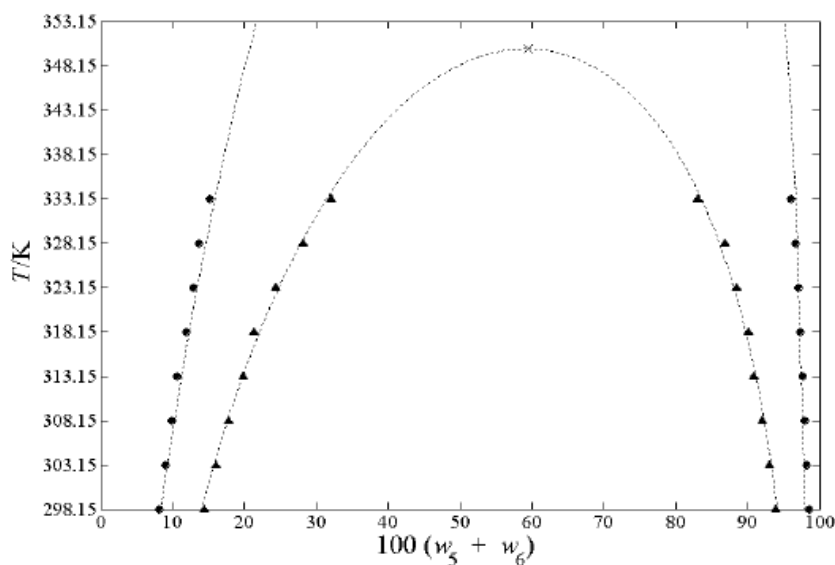


Figura 5: Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de macaúba (4) + etanol (5) + água (6): ●, composição da fase experimental ( $100 w_5 = 6,00 \pm 0,02$ ); ▲, composição da fase experimental ( $100 w_6 = 0,00$ ).

Adicionalmente, HARRIS et al. (1947), reportam que comparativamente, para isopropanol com 9% de água e etanol com 5% de água, o aumento da temperatura acima de  $70^{\circ}\text{C}$ , influencia mais significativamente, de forma positiva, a solubilidade do óleo de algodão em isopropanol do que em etanol. Em  $30^{\circ}\text{C}$ , os autores reportam que a solubilidade do óleo no isopropanol foi de cerca de 2,1 g óleo/ 100 g solvente, enquanto para o etanol foi de cerca de 0,9 g óleo/100 g solvente. Na temperatura de  $45^{\circ}\text{C}$ , os autores reportam que a solubilidade do óleo tanto no isopropanol, quanto no etanol é cerca de 1,5 vezes maior que as respectivas solubilidades obtidas à  $30^{\circ}\text{C}$ , assim como ocorre para o aumento de temperatura à  $60^{\circ}\text{C}$ , para ambos os solventes.

No entanto, em  $75^{\circ}\text{C}$ , a solubilidade em isopropanol aumentou cerca de 1,9 vezes, se comparada ao valor obtido em  $60^{\circ}\text{C}$ , mas para o etanol, o aumento foi de apenas 1,4 vezes. De um modo geral, a solubilidade do óleo em isopropanol é pelo menos 2,3 vezes maior que a observada para o etanol, considerando mesma temperatura, e o isopropanol contendo maior teor de água. Desta forma, o comportamento dos dados observados na Tabela 11 corroboram informações disponíveis na literatura.

Contudo, observa-se também na Tabela 11, que extrações com rendimentos acima de 90% foram obtidas, principalmente para o isopropanol em diferentes condições



experimentais. Quando o etanol foi utilizado como solvente de extração, apenas uma condição experimental resultou em rendimento acima de 90%, e foi a que ocorreu em menor temperatura e teor de água no solvente e maior proporção sólido:solvente, mais uma vez, reforçando que o teor de água no solvente exerce grande influência na extração, principalmente quando o etanol é utilizado, devido a menor solubilidade de óleo neste solvente quando na presença de água.

Por outro lado, relacionada com a capacidade do solvente em solubilizar o óleo, a proporção sólido:solvente também afeta o processo de extração de óleo. SETH et al. (2010) mencionam que devido a considerável miscibilidade do óleo no isopropanol, menores proporções sólido:solvente são requeridas na extração, quando comparado com solventes como etanol ou hexano. No entanto, quanto maior for a proporção, maior será a capacidade de extração de óleo pelo solvente. Tal comportamento também foi percebido nos resultados da Tabela 11.

CAPELLINE (2011) reporta rendimento acima de 80% na extração de óleo do farelo de arroz, utilizando o etanol e isopropanol em grau absoluto à temperatura de 70°C. Valor este inferior aos obtidos na Tabela 11, para condições mais brandas de temperatura.

RUSSIN et al. (2011) reportam diferentes condições na extração de óleo de soja empregando solventes. Rendimentos de extração acima de 98% foram obtidos para sistemas em batelada com refluxo de solvente, contendo flocos de soja, razão sólido:solvente de 1:2 e solventes do tipo, isopropanol anidro, etanol anidro, etanol com 4,4% de água e isopropanol com 12,2% de água. Desta forma, os resultados obtidos e apresentados na Tabela 11 se mostram satisfatórios, pois mesmo em temperaturas abaixo da ebulição dos solventes, bons rendimentos foram obtidos.

A fim de monitorar mais detalhadamente o processo de extração e condições do sistema que podem influenciar na extração do óleo da matriz sólida, o teor de água nas misturas (óleo + solvente) foi determinado, para os diferentes experimentos de extração de óleo das tortas de polpa de macaúba, empregando etanol e isopropanol. Os dados de teor de água nas misturas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 5: Teor de água nas misturas obtidas da extração de óleo residual da torta da polpa de macaúba empregando solvente.

Ensaio	Parâmetros investigados			Teor de água na mistura (%)	
	X <sub>1</sub> T (°C)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Etanol	Isopropanol
		Proporção sólido: solvente (m:v)	Teor de água no solvente (%)		
1	30	1:20	0	0,5 ± 0,7	0,20 ± 0,05
2	60	1:20	0	1,02 ± 0,01	0,7 ± 0,2
3	30	1:100	0	0,25 ± 0,03	0,16 ± 0,01
4	60	1:100	0	0,2 ± 0,5	0,06 ± 0,01
5	30	1:20	16	3,44 ± 0,02	3,9 ± 0,2
6	60	1:20	16	4,7 ± 2,1	4,03 ± 0,09
7	30	1:100	16	3,5 ± 0,2	4,1 ± 0,01
8	60	1:100	16	3,9 ± 3,89	3,2 ± 0,1
9	45	1:60	8	1,2 ± 0,9	2,07 ± 0,08
10	45	1:60	8	1,7 ± 0,16	-
11	45	1:60	8	3,7 ± 0,42	-

Conforme nota-se na Tabela 13, para ambos os solventes, conforme maior o teor de água no solvente inicialmente, maior é o teor de água na mistura de extração. O teor de água nas misturas, de ambos os solventes, foram próximas para os diferentes experimentos. O máximo teor de água na mistura foi de 4,7%.

BAKER e SULLIVAN (1983) mencionam a observação da migração de água do solvente para a matriz sólida, quando isopropanol com 9,5% de água foi utilizado, na extração de óleo de soja, onde os flocos de soja possuíam entre 9,5 e 11,5 % de umidade.

JOHNSON E LUSAS (1983) sugerem que na extração de óleo de soja com isopropanol com 9% de água, a partir de flocos de soja, o material sólido deve conter entre 8 a 11% de umidade, para que a água contida na matriz esteja em equilíbrio com a do solvente hidratado. Desta forma, água não será transferida entre as fases sólida e líquida, não ocorrendo alteração do teor de água no solvente.

Segundo SINGH et al. (2002), a boa miscibilidade do isopropanol com a água, quando em presença de óleo, confere certa vantagem operacional no uso do isopropanol como solvente para a extração de óleos, pois matrizes oleaginosas com alta umidade podem ser utilizadas garantindo extração de óleo satisfatória.

Ou seja, a transferência de água da matriz sólida para o solvente pode influenciar drasticamente na extração de óleo de matrizes sólidas quando solventes orgânicos são utilizados, principalmente se o teor de água no solvente atingir valores onde a miscibilidade do óleo não é favorável, acarretando separação de fases, uma rica em solvente (fase líquida contendo a água + solvente) e outra em óleo (matriz sólida contendo óleo), resultando em baixos rendimentos de extração.

Diante disto, pode-se dizer que o teor de água no solvente, assim como a umidade inicial das tortas residuais contendo óleo, são parâmetros importantes de controle, que influenciam diretamente no sucesso do processo de extração de óleos por solvente de matrizes sólidas, como as tortas de polpa de macaúba.

Contudo, considerando o teor de água inicial nas tortas de polpa, entre 3 e 6%, e dos solventes utilizados (etanol e isopropanol) entre 0,21e 15,15%, pode-se dizer que além do óleo, a água é um componente do sistema que também se transfere entre a fase líquida e sólida, durante o processo de extração.

Dependendo das condições experimentais, a água pode ser adsorvida ou desorvida da matriz sólida. Isso pode ser notado na Tabela 13, quando se nota aumento do teor de água nas misturas, quando o menor teor de água nos solventes foi utilizado. Em contrapartida, nota-se a diminuição do teor de água nas misturas, quando maior teor de água nos solventes foi utilizado, acima de 8%, ou seja, água dos solventes é transferida para a matriz. Comportamento semelhante foi relatado na literatura (CAPELLINI, 2011 e RODRIGUES, 2011).

SETH et al. (2010), reportam estudo que demonstra a influência do teor de umidade da matriz sólida (flocos de soja) no rendimento de óleo extraído, quando isopropanol com 9,5% de água é utilizado. Como resultado, os autores apresentam que a umidade da matriz, inicialmente, entre 8% e 13,4% geram rendimentos em óleo de 69% a 93,4% respectivamente. Quando a umidade da matriz foi de 16%, o rendimento apresentou valor de 88%. Ou seja, o aumento da umidade na matriz contribui para a extração do óleo, até certo valor, sendo que em umidades superiores a este máximo, o rendimento em óleo extraído tende a cair. Nota-se ainda, que teores de água muito baixo na matriz, também prejudicam o rendimento de extração. Desta forma, conclui-se que o equilíbrio entre o teor de água na matriz e no solvente é de fundamental importância para evitar a transferência de água entre as fases, garantindo um eficiente transporte de óleo da matriz para o solvente, refletindo no rendimento de extração.

Acredita-se que a transferência de água do solvente para a matriz, ou vice-versa, pode atrapalhar a transferência de óleo da matriz para o solvente, por isso, quando a umidade da matriz está em equilíbrio com a umidade do solvente, máxima extração de óleo é obtida, dentro de certo limite de umidade no solvente. Contudo, se a umidade do solvente aumenta, devido a transferência de água da matriz para o solvente, até atingir o limite onde o óleo não se torna solúvel no solvente, a extração de óleo será comprometida, reduzindo o rendimento de extração.

Segundo RODRIGUES e OLIVEIRA (2010) a transferência de água da matriz sólida para o solvente de extração será menor, quanto maior for o teor de água no solvente empregado para a extração.

Corroborando o que foi reportado na literatura e o observado anteriormente na Tabela 11, analisando a Tabela 13, nota-se que o pior rendimento em óleo extraído, para ambos os solventes, foi obtido para o experimento onde o teor de água no solvente foi de 16%, na menor temperatura e proporção sólido:solvente.

Neste ensaio a miscela apresentou teor de água de 3,44% e 3,91% quando etanol e isopropanol foram utilizados, respectivamente. Ou seja, água foi transferida do solvente para a matriz, o que provavelmente pode ter atrapalhado o transporte de óleo da matriz para o solvente, devido a formação no interior da matriz de microrregiões com separação de fases, uma fase líquida aquosa e outra oleosa. Conforme anteriormente discutido, a menor temperatura e proporção sólido:solvente também contribuíram, negativamente, para os

resultados, pois nota-se que ao aumentar a temperatura, mantendo-se os demais parâmetros, o rendimento aumentou pelo menos 20%. O mesmo identifica-se para o aumento de proporção, mantendo-se as demais variáveis constantes, um aumento de pelo menos 38% é observado no rendimento.

Conforme menciona a literatura, o emprego de tortas com maior teor de umidade, onde o equilíbrio com o teor de água do solvente fosse mantido, seria uma possível alternativa para melhorar o teor de óleo extraído, principalmente para o solvente etanol, onde o efeito da água parece ser mais significativo. Ainda confirmando o que foi reportado na literatura, a extração com isopropanol parece sofrer menos com os efeitos da maior presença de água no solvente.

É válido mencionar, que para nenhum experimento foi visualizado separação de fases nas misturas, mesmo na temperatura ambiente.

Assim, de um modo geral, o isopropanol mostra-se um solvente mais eficiente para a extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba, uma vez que, mesmo na pior condição de extração, o rendimento de óleo extraído foi superior a 55%.

Como já citado por SANGALETTI (2012), uma mistura de extração de óleo por solvente pode ser utilizada na produção de biodiesel, uma vez que as matérias primas envolvidas, óleo e solventes possuam especificações e qualidade mínima para o bom desempenho do processo de produção de biodiesel. Considerando a produção de biodiesel, por transesterificação utilizando catálise básica homogênea, método mais amplamente utilizado industrialmente, os altos teores de água e acidez na mistura podem atrapalhar o rendimento da produção, e até mesmo inviabilizá-la, principalmente devido a produção de sabões (CANAKCI, 2001).

A literatura reporta que solvente com níveis de 0,05% de água e óleos com 0,06% de água e 0,5 % de acidez livre são considerados significativos para influenciar negativamente no processo de produção de biodiesel via transesterificação por catálise homogênea básica (TOMAZIN JUNIOR, 2008). Para alguns casos, o teor de água na mistura extraída (Tabela 13) atende as especificações citadas.

Contudo, o mesmo autor cita que processos de transesterificação via catálise heterogênea ou esterificação via catalise ácida são alternativas para produção de biodiesel

com óleos de alta acidez e solventes hidratados. Desta forma, é importante avaliar o processo de extração de óleos também quanto as características das misturas obtidas, a fim de viabilizar o uso destas na produção de biodiesel, com o mínimo de necessidade de processos de tratamentos das mesmas.

Portanto, outro componente monitorado, presente nas misturas de extração, foi o teor de ácidos graxos livres. Na Tabela 14 são apresentados os teores de ácidos graxos livres nas misturas, para os dois solventes estudados.

Tabela 6: Teor de ácidos graxos livres nas misturas da extração de óleo residual da torta da polpa de Macaúba.

Ensaio	Parâmetros investigados			Teor de ácidos graxos livres (%)	
	X <sub>1</sub> T (°C)	X <sub>2</sub> Proporção sólido: solvente (m:v)	X <sub>3</sub> Teor de água no solvente (%)	Etanol	Isopropanol
1	30	1:20	0	0,060 ± 0,001	0,046 ± 0,002
2	60	1:20	0	0,087 ± 0,001	0,054 ± 0,001
3	30	1:100	0	0,171 ± 0,002	0,0195 ± 0,0005
4	60	1:100	0	0,062 ± 0,001	0,027 ± 0,001
5	30	1:20	16	0,173 ± 0,005	0,181 ± 0,003
6	60	1:20	16	0,216 ± 0,004	0,156 ± 0,002
7	30	1:100	16	0,045 ± 0,002	0,066 ± 0,001
8	60	1:100	16	0,0805 ± 0,0006	0,080 ± 0,002
9	45	1:60	8	0,098 ± 0,002	0,061 ± 0,002
10	45	1:60	8	0,0998 ± 0,0009	0,060 ± 0,002
11	45	1:60	8	0,0993 ± 0,0006	0,061 ± 0,001

Nota-se na Tabela 14, que a acidez das misturas contendo etanol são ligeiramente maiores que as observadas para o isopropanol. Isto pode estar associado a afinidade destes

componentes pelo solvente. Os ácidos graxos são ligeiramente polares, o etanol é um solvente com força iônica maior que a do isopropanol, com constantes dielétricas de 24,5 e 18,3, respectivamente, o que pode associar maior transferência deste componente para o solvente quando etanol é utilizado.

De um modo geral, o teor de acidez livre na miscela foi de no máximo 0,216%. Sendo observado maiores teores de acidez para as misturas com maiores teores de água e menor proporção sólido:solvente, o que corrobora a observação anterior, uma vez que a força iônica do solvente é aumentada quando em presença de água, por outro lado, a menor proporção de sólido:solvente contribui para a determinação de teor de ácidos graxos livres mais concentrado na miscela.

Contudo, a quantificação da acidez associada ao óleo extraído em cada processo pode ser estimada, e nota-se para o isopropanol que a acidez no óleo extraído é de no máximo 8,11% para os experimentos onde o solvente sem hidratação foi utilizado, mas o teor de ácidos graxos livres no óleo chega a 20,40% nos ensaios onde o solvente com maior hidratação foi utilizado para a extração. Vale destacar que nestas condições os teores de água nas misturas foram os maiores, o que contribui para a melhor solubilização dos ácidos graxos livres no solvente, conforme anteriormente mencionado, o que não necessariamente ocorre na extração de triglicerídeos (óleos), como foi notado na Tabela 11.

Para o etanol, nota-se que o teor de ácidos graxos livres no óleo extraído sempre foi maior que o observado para o isopropanol, chegando na maioria dos ensaios a valores em torno de 30%, mesmo em condições onde o teor de água na miscela não foi maior, independente do teor de óleo extraído, indicando que os solventes mais polares realmente contribuem para a extração de ácidos graxos. Teores de acidez menores, de até 6,12%, foram obtidos para os experimentos 1 e 2 do planejamento experimental, condições onde menor teor de água no solvente foi empregada em menor proporção sólido:solução. Desta forma, pode-se dizer que as condições da extração influenciam de forma significativa os mecanismos de extração de ácidos graxos livres e triglicerídeos pelos solventes (RODRIGUES, 2011).

Os ácidos graxos livres são compostos que impactam negativamente na qualidade do óleo extraído. A acidez livre nos óleos vegetais geralmente é originada pelo processo de hidrólise e decomposição dos triglicerídeos devido principalmente a ação de enzimas liberadas a partir do processamento e pré-tratamentos da matéria prima. A ação das enzimas

pode ser potencializada dependendo das características da matéria prima, condições de armazenagem, preparos que antecedem a extração de óleos e condições de extração dos óleos, acarretando em maior teor de ácidos graxos livres nos óleos brutos extraídos (SAWADA, 2012).

Segundo ANGELUCCI et al. (1987), o aumento da acidez de um óleo bruto aumenta a perda de óleo neutro na etapa de neutralização, ou seja, diminui o rendimento em óleo neutro ou triglicerídeos, podendo ser também indicador de matérias primas de baixa qualidade, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório. A acidez elevada do óleo pode dificultar o processo de transesterificação, na produção de biodiesel, pois induz a saponificação dos ácidos, consumo do catalisador básico, gerando dificuldades no processo de separação e purificação do produto final (MEHER, 2006).

Segundo a ANVISA, o teor máximo de ácidos graxos livres em óleos prensados a frio e não refinados é de 2% e para o óleo de palma bruto de 5%. Para a o óleo de polpa de Macaúba bruto, AMARAL (2007) reportou teores de ácidos graxos livres em torno de 30,1%, sendo o valor padrão de acidez do óleo bruto em torno de 2,5%. O autor cita que o alto teor de acidez no óleo pode revelar formas incorretas de colheita, amadurecimento, armazenagem e processamento dos frutos, pois a polpa de macaúba apresenta elevado teor de umidade, o que favorece processos enzimáticos e químicos de hidrólise do óleo.

O alto teor de ácidos graxos livres, além de diminuir a estabilidade oxidativa do óleo, impede que o mesmo seja utilizado para a alimentação humana ou para a produção de biodiesel via catálise homogênea básica. Para ser consumido, a acidez do óleo deve ser abaixo de 0,3%, enquanto para produzir biodiesel, deve conter no máximo 0,5% de acidez, contudo, a literatura reporta que óleos com teor de acidez de até 5% podem ser utilizados na produção de biodiesel via catálise básica (GHESTI,2006).

A acidez dos óleos geralmente é removida através de processos de refino como a desacidificação química ou física, o que associa etapas adicionais ao processamento de óleos, além de diminuir o rendimento em óleo neutro (REZENDE, 2009).

Desta forma, dependendo do objetivo de aplicação envolvido na extração do óleo da torta de polpa da macaúba, o mesmo pode ser refinado ou não, podendo os ácidos graxos livres ser recuperados para uso em outras aplicações, contudo, conhecer a acidez associada aos óleos extraídos das tortas de macaúba, em diferentes condições, possibilita avaliar a



produção de óleos menos ácidos, o que aumenta a estabilidade dos óleos obtidos, além desonerar as etapas posteriores de tratamento e refino do óleo, auxiliando também para o melhor aproveitamento e encaminhamento para uso industrial dos óleos extraídos (CAPELLINE, 2011).

Uma vez que se nota que as diferentes condições do processo de extração influenciam diretamente no rendimento em óleo extraído e nas características do mesmo, os dados apresentados na Tabela 11, referentes ao planejamento experimental fatorial  $2^3$ , foram analisados estatisticamente, a fim de identificar, como e quais são os efeitos dos parâmetros do processo de extração sobre a função resposta, rendimento em óleo extraído.

Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os diagramas de Pareto, que refletem o comportamento dos efeitos dos parâmetros de processo, sobre o rendimento de extração, para o etanol e isopropanol, respectivamente. A análise estatística dos dados foi realizada ao nível de confiança de 95%, sendo considerados estatisticamente significativos, os parâmetros com p-valor abaixo de 0,05.

Desta forma, dentro das faixas investigadas, os parâmetros que forem considerados estatisticamente significativos, são os que exercem algum efeito sobre a função resposta, rendimento de extração, quando variados.

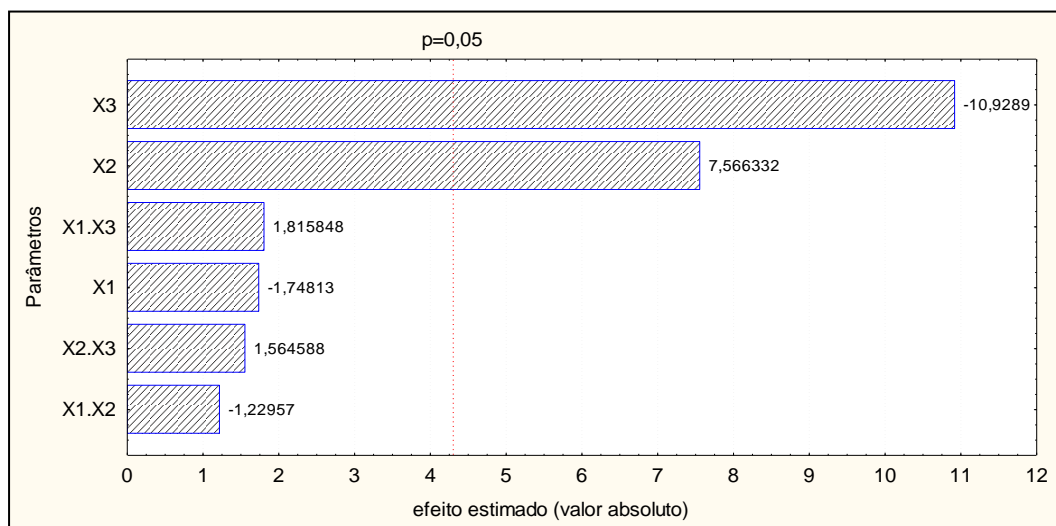


Figura 6 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba empregando etanol.

Pode-se observar na Figura 6, que para a extração de óleo das tortas da polpa de macaúba empregando etanol, os parâmetros proporção sólido:solvente (X2) e teor de água no solvente (X3) exercem influência significativa, ao nível de confiança de 95%, sobre os rendimentos de extração. A temperatura não exerceu influência significativa sobre os resultados de rendimento, considerando as faixas investigadas para o processo.

Nota-se ainda, que o teor de água no solvente exerce uma influência até 30% maior sobre o rendimento de extração, quando comparado com o efeito da proporção sólido:solvente ou seja, a variação no teor de água no solvente exerce maior efeito no rendimento, do que a variação na proporção de soluto:solvente.

Considerando os efeitos no rendimento, quando os parâmetros de processo são variados, observa-se que o teor de água no solvente exerce uma influência com peso negativo sobre o rendimento, ou seja, quanto maior o valor deste parâmetro, menor será o rendimento, dentro das faixas investigadas. Por outro lado, a proporção sólido:solvente exerce efeito contrário, ou seja, quanto maior o valor deste parâmetro, maior será o rendimento de extração. Desta forma, a fim de maximizar o rendimento de extração de óleos da torta de polpa de macaúba, empregando etanol, deve-se utilizar valores dos parâmetros próximo ao mínimo investigado para o teor de água no solvente, e próximo ao máximo investigado para a proporção sólido:solvente.

Assim, para o solvente etanol, o máximo rendimento de extração seria obtido nas condições onde a proporção sólido:solvente é 1:100, e o teor de água no solvente é 0 %, independente da temperatura de processo. Observando a Tabela 11, nota-se que foi exatamente nestas condições experimentais que os maiores valores de rendimento foram obtidos, entre 86 e 95%.

Ainda em acordo com o observado anteriormente nas Tabelas 11 a 14, nota-se que o maior teor de água no solvente atrapalha a extração de óleo das tortas, isso porque a presença de água nas misturas alcoólicas reduz a solubilidade dos óleos vegetais. RODRIGUES (2011), SAWADA (2012), OLIVEIRA et al (2012), CAPELLINE (2013) e SCHALACK (2015), reportam este comportamento em seus trabalhos. Por outro lado, a maior proporção sólido:solvente, permite que mais óleo seja solubilizado no solvente, antes que o equilíbrio ou saturação do solvente seja atingida.

Apesar da temperatura de processo influenciar na solubilidade dos óleos nos solventes, este parâmetro não influenciou no processo de extração de óleo da torta de polpa de macaúba com etanol, considerando as faixas investigadas dos parâmetros de processo.

Desta forma, trabalhos futuros de otimização dos parâmetros de processo de extração de óleos empregando o etanol, para maximização do rendimento de extração, podem ser realizados em faixas de temperaturas mais amplas, juntamente com outras combinações para o teor de água no solvente e proporção sólido:solvente. Outros parâmetros de processo podem também ser adicionalmente investigados, como o grau de agitação, o tempo de processo, umidade das tortas, entre outros.

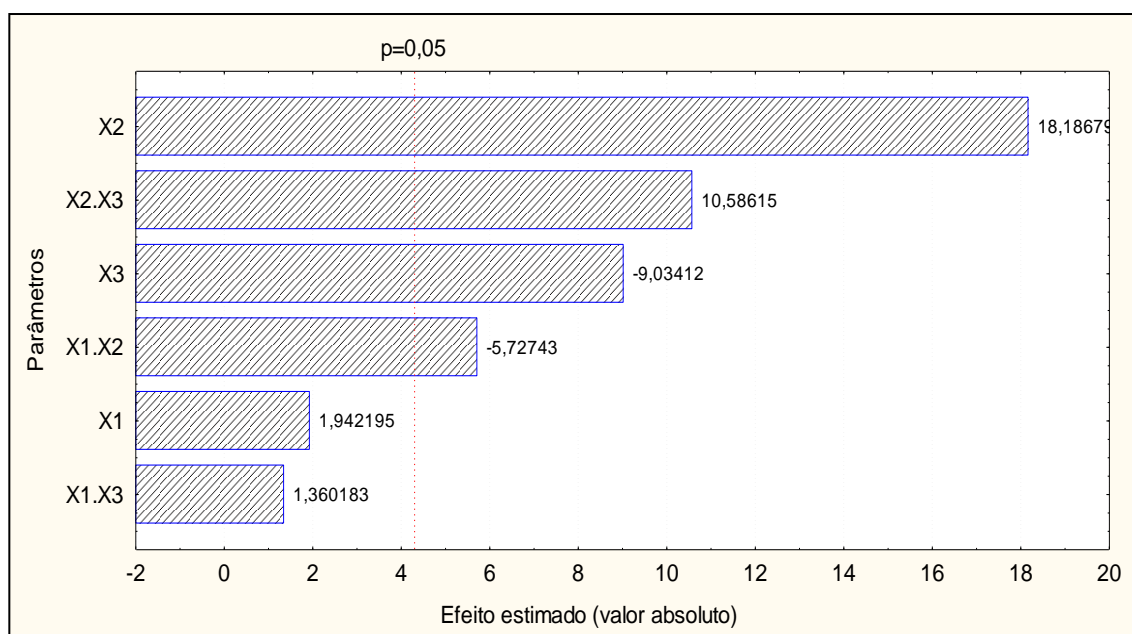


Figura 7 - Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de polpa de macaúba empregando isopropanol.

Pode-se observar na Figura 7, que de forma semelhante ao observado para a extração de óleo residual da torta de polpa, empregando etanol, os parâmetros de processo com efeito significativo sobre a função resposta, rendimento de extração, para a extração empregando isopropanol, foram a proporção sólido:solvente (X2) e teor de água no solvente (X3).

A temperatura (X1), para a extração com isopropanol, também não exerceu influência significativa, ao nível de confiança de 95%, sobre o rendimento de extração, nas faixas investigadas para este parâmetro.

Contudo, nota-se que interações entre os parâmetros também exerceram influência significativa ao nível de confiança de 95%. As interações significativas foram as entre os dois parâmetros significativos X2 e X3 e entre X1 e X2.

Os efeitos de interação indicam que os efeitos dos parâmetros não devem ser interpretados separadamente. No caso da interação X1 e X2, nota-se que o efeito desta interação possui peso negativo, ou seja, o efeito da temperatura existe para a proporção sólido:solvente na condição mínima de estudo. Este comportamento pode ser claramente notado na Tabela 11 onde o aumento da temperatura, em mínima proporção sólido:solvente, resultou em aumento de rendimento de até 17% em extração de óleo da polpa.

SAWADA, (2012); SPAGARINO e ALMEIDA, (2012); reportam que maior rendimento de extração é obtido quanto maior a temperatura e o tempo de contato com o solvente.

Com relação a interação dos parâmetros significativos, X2 e X3, nota-se que o efeito desta possui peso positivo no rendimento, ou seja, o efeito da proporção sólido:solvente é maior para maximizar o rendimento, quando máximo valor de teor de água é utilizado. Este comportamento também é notado na Tabela 11, onde um aumento na proporção sólido:solvente para a máxima condição de teor de água no solvente gera um aumento no rendimento de até 43%.

Observando o efeito dos parâmetros significativos isoladamente, percebe-se que como observado para o etanol, no caso da extração com isopropanol, o parâmetro proporção de sólido:solvente também exerceu efeito positivo para a maximização da função resposta, ou seja, em valores próximo ao máximo investigado para este parâmetro, o máximo rendimento de extração é obtido. Para o parâmetro teor de água no solvente, o efeito sobre a função resposta é negativo, ou seja, valores próximos ao mínimo investigado para este parâmetro, maximizam o rendimento de extração de óleo. Isso corrobora o efeito observado na interação destes dois parâmetros.

Contudo, o parâmetro proporção sólido:solvente exerce influência a 50% maior sobre a função resposta, quando variado, do que o parâmetro teor de água no solvente. Comportamento este exatamente oposto ao observado para o etanol. Ou seja, o efeito da variação do teor de água no solvente é mais significativo para o rendimento do processo que emprega etanol que para o processo que emprega isopropanol. RODRIGUES (2011) e

SAWADA et al (2014), reportam comportamento semelhante em seus trabalhos, no qual afirmam que a hidratação do etanol, solvente de extração utilizado no processo, exerce influência negativa sobre a solubilidade do óleo no solvente

Logo, conforme previsto, o tipo de solvente, associado as diferentes condições do meio, influencia no processo de extração, com consequências no rendimento, e viabilidade de emprego do mesmo no processo.

Desta forma, corroborando os dados apresentados na Tabela 11, nota-se para o solvente isopropanol, que diferentes condições de processo, onde a proporção sólido:solvente está acima de 1:60, o rendimento de extração sempre foi maior que 90%, independente do teor de água no solvente, reafirmando a maior influência da proporção de solvente que a de água no solvente no rendimento de extração.

Portanto, o uso do isopropanol, como solvente de extração de óleos de tortas de polpa de macaúba, mostrou-se mais eficiente, principalmente devido a flexibilidade de uso deste solvente, em faixas amplas dos parâmetros de processo, com manutenção do rendimento de extração acima de 90%. Para o caso investigado, o uso de teores de água no solvente entre 0 e 12%, com proporções de sólido:solvente acima de 1:60, garantem máxima extração do óleo das tortas de polpa de macaúba, quando isopropanol é utilizado. Adicionalmente, a temperatura não ter exercido influência no processo de extração, na faixa investigada, para ambos os solventes, garantindo mesmo assim rendimentos de até 99% é visto como uma vantagem do ponto de vista industrial, pois processos a temperatura ambiente podem ser propostos, gerando economia energética e tornando o processo sustentável.

### **5.3.2 Extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba utilizando etanol e isopropanol**

A seguir serão apresentados os resultados obtidos, nos ensaios do planejamento experimental (2<sup>3</sup>), de extração de óleo residual das tortas de amêndoa de macaúba, para os dois tipos de solventes investigados. A Tabela 15 apresenta os resultados de rendimento em óleo extraído para a torta de amêndoa de macaúba, empregando dois tipos de solvente para a extração, etanol e isopropanol.

Tabela 7: Rendimento em óleo extraído na extração do óleo residual da torta da amêndoa de macaúba.

Ensaio	Parâmetros investigados			Rendimento em óleo extraído (%)	
	X <sub>1</sub> T (°C)	X <sub>2</sub> Proporção sólido: solvente (m:v)	X <sub>3</sub> teor de água no solvente (%)	Etanol	Isopropanol
1	30	1:20	0	69 ± 9	94 ± 4,
2	60	1:20	0	84 ± 2	94 ± 2
3	30	1:100	0	88 ± 4	101 ± 1
4	60	1:100	0	79 ± 7	101,6 ± 0,7
5	30	1:20	16	45 ± 1	96 ± 2
6	60	1:20	16	39,1 ± 0,4	90 ± 4
7	30	1:100	16	46 ± 6	98 ± 4
8	60	1:100	16	43,1 ± 0,4	92 ± 1
9	45	1:60	8	96 ± 5	98 ± 5
10	45	1:60	8	96 ± 3	102 ± 8
11	45	1:60	8	96 ± 19	99,3 ± 0,7

É importante observar na Tabela 15, que os desvios associados aos valores de rendimento em óleo extraído alcançam dimensões de até 9%. Este fato está relacionado com a dificuldade de trabalho com solventes relativamente voláteis, principalmente em temperaturas mais elevadas de experimento, conforme anteriormente também relatado para os ensaios de extração com a torta da polpa.

Contudo, conforme anteriormente apresentado na Tabela 12, os rendimentos na extração de óleo das tortas de amêndoa também foram quantificados, tanto pela quantidade presente na miscela, quanto pela respectiva quantidade remanescente no farelo, demonstrando que o método de quantificação de óleo extraído, empregando a miscela, é confiável e representativo.

De acordo com a Tabela 15 a extração de óleo residual da torta de amêndoa com etanol também apresentou menores rendimentos de extração, assim como visto para as tortas de polpa, quando comparado com os rendimentos obtidos para o isopropanol, em mesmas condições de extração. Os rendimentos com etanol chegam a ser até quase 56% menores que os observados para o isopropanol.

Os menores rendimentos observados na Tabela 15 foram de 39,1% e 90% quando o etanol e isopropanol foram utilizados, respectivamente. Estes valores foram obtidos nas condições experimentais de menor proporção sólido:solvente e maior teor de água no solvente, na maior temperatura de ensaio, condições estas que desfavorece a solubilização do óleo no solvente, e por isso, diminui sua extração pelo solvente. Comportamento semelhante foi anteriormente observado para a extração de óleo da torta de polpa. Neste caso, o efeito negativo das condições experimentais também foi mais pronunciado para a extração com o etanol que para o isopropanol.

Contudo, a extração de óleos da torta de amêndoa empregando o isopropanol como solvente demonstra ser melhor que a observada para a torta de polpa. Provavelmente a característica de composição e estrutural das tortas pode influenciar no processo de extração de óleos.

No entanto, observa-se na Tabela 15, que extrações com rendimentos acima de 90% foram obtidos, para ambos os tipos de solvente utilizados, mas para o isopropanol, todas as condições estudadas apresentam rendimentos acima de 90%. Para o etanol, as maiores proporções de solvente em relação ao sólido e teores de água no solvente menores que 6% parecem melhorar o processo de extração. Comportamento semelhante também foi reportado para a extração de óleo da torta de polpa.

Para o isopropanol como solvente, nota-se que alguns valores na Tabela 15 são maiores que 100%, nas condições onde a extração demonstra ser favorecida. Contudo, considerando o desvio padrão da medida, estes valores são menores que 100%. Vale

mencionar, no entanto, que trabalhos na literatura reportam a possível extração de outros componentes da matriz sólida, além do óleo, solúveis no solvente de extração, o que explicaria também os valores obtidos acima de 100%.

RODRIGUES (2011); SAWADA (2012); WAKELYN e WAN (2006) mostram em suas pesquisas que óleos vegetais obtidos de extração com isopropanol apresentam maior estabilidade a oxidação induzida pela temperatura quando comparados a óleos extraídos com hexano, provavelmente devido ao maior teor de oxidantes extraídos pelo solvente, juntamente como óleo. TERIGAR et al. (2011) observaram que o aumento no rendimento de extração de óleo de farelo de arroz, utilizando o etanol, ocorreu quando a temperatura do processo foi aumentada de 50 para 73°C. No entanto, identificaram que grandes quantidades de cera também foram extraídas, ocasionando influência no valor de rendimento de óleo, assim como nas características e qualidade do óleo obtido.

A literatura ainda reporta que para matrizes de origem vegetal, o uso de temperaturas elevadas no processo de extração pode facilitar o arraste de outras substâncias indesejáveis presentes na matriz, assim como degradar a própria matriz sólida, fatores que podem influenciar no processo de extração e por isso no rendimento (TREYBAL, 1981).

Assim como feito para os dados apresentados da extração de óleo da torta de polpa, a fim de monitorar mais detalhadamente o processo de extração e condições do sistema que podem influenciar na extração do óleo da matriz sólida, o teor de água nas misturas (óleo + solvente) foi determinado, para os diferentes experimentos de extração de óleo das tortas de amêndoa de macaúba, empregando etanol e isopropanol. Os dados de teor de água nas misturas são apresentados na Tabela 16.



Tabela 8: Teor de água nas misturas obtidas da extração de óleo residual da torta da amêndoa de macaúba

Ensaio	Parâmetros investigados			Teor de água na mistura (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Etanol	Isopropanol
	T (°C)	Proporção sólido: solvente (m:v)	teor de água no solvente (%)		
1	30	1:20	0	0,28 ± 0,01	0,25 ± 0,02
2	60	1:20	0	0,143 ± 0,002	0,104 ± 0,005
3	30	1:100	0	0,261 ± 0,007	0,244 ± 0,007
4	60	1:100	0	0,16 ± 0,02	0,127 ± 0,007
5	30	1:20	16	3,8 ± 0,1	4,2 ± 1,7
6	60	1:20	16	3,467 ± 0,008	2,9 ± 0,3
7	30	1:100	16	3,2 ± 0,2	3,9 ± 0,8
8	60	1:100	16	2,5 ± 0,9	3,4 ± 0,2
9	45	1:60	8	1,6 ± 0,2	1,74 ± 0,04
10	45	1:60	8	1,7 ± 0,2	1,60 ± 0,08
11	45	1:60	8	1,8 ± 0,2	1,68 ± 0,07

Conforme nota-se na Tabela 16, para ambos os solventes, conforme maior o teor de água no solvente inicialmente, maior é o teor de água na mistura de extração. Os teores de água nas misturas, de ambos os solventes, foram próximos para os diferentes experimentos. O máximo teor de água na mistura foi de 4,2%.

O comportamento observado para o teor de água nas misturas de extração de óleos da torta de amêndoa foi muito semelhante ao anteriormente visto para as misturas de extração de óleo da torta de polpa. Considerando o teor de água inicial na torta de amêndoa, entre 5,0 e 5,4%, e dos solventes utilizados, entre 0,21 e 15,48%, pode-se notar que a água também foi um componente que se transferiu no sistema durante a extração, entre a fase líquida e a sólida. Conforme anteriormente citado, dependendo das condições experimentais, a água pode ser adsorvida ou desorvida da matriz sólida.

Nota-se na Tabela 16, que quando o teor de água no solvente foi mínimo, para a torta de amêndoa, mínima transferência de água entre a fase líquida e sólida ocorreu, provavelmente estando as umidades das respectivas fases, nestas condições, em equilíbrio. Neste contexto, bons resultados de extração foram observados para ambos os solventes, corroborando comportamento apresentado por SETH et al. (2010), que cita que o emprego de tortas com maior teor de umidade, onde o equilíbrio com o teor de água do solvente é mantido, aumenta o teor de óleo extraído, principalmente para o solvente etanol, onde o efeito da água parece ser mais significativo.

Contudo, quando teores de água no solvente acima de 8% foram empregados, transferência de água dos solventes para a matriz sólida pode ser notada, observando os dados da Tabela 16 para o teor de água nas misturas, nestas condições. Assim como visto para a extração de óleo da torta de polpa, na extração de óleo da torta de amêndoa, os maiores teores de água nas misturas são obtidos quando solvente com maior teor de água foi utilizado, nestas condições, o pior resultado de extração foi obtido para ambos os solventes, sendo a influência negativa, do maior teor de água nas misturas, mais pronunciado para o etanol, onde se observa rendimentos de extração abaixo de 50%.

Assim como visto para a extração de óleo das tortas de polpa, na extração das tortas de amêndoa, o teor de água nas misturas dos experimentos onde solvente com 8% de água foi utilizado não parece prejudicar a extração de óleos, logo nestas condições, para ambos os solventes, rendimentos de extração acima de 90% foram obtidos.

É válido mencionar, que para nenhum experimento foi visualizada separação de fases nas misturas, mesmo na temperatura ambiente.

Outro componente do sistema monitorado nos experimentos de extração de óleo de torta de amêndoa foi o teor de ácidos graxos livres das misturas. Na Tabela 17 são apresentados os dados de acidez livre nas misturas, para os dois solventes estudados.

Tabela 9 - Teor de ácidos graxos livres nas misturas da extração de óleo residual da torta da amêndoa de macaúba

Ensaio	Parâmetros investigados			Teor de acidez	
	X <sub>1</sub> T (°C)	X <sub>2</sub> Proporção sólido: solvente (m:v)	X <sub>3</sub> Teor de água no solvente (%)	Etanol	Isopropanol
1	30	1:20	0	0,062 ± 0,001	0,061 ± 0,005
2	60	1:20	0	0,062 ± 0,002	0,047 ± 0,009
3	30	1:100	0	0,0239 ± 0,001	0,031 ± 0,003
4	60	1:100	0	0,033 ± 0,001	0,028 ± 0,004
5	30	1:20	16	0,0872 ± 0,001	0,063 ± 0,005
6	60	1:20	16	0,075 ± 0,002	0,066 ± 0,006
7	30	1:100	16	0,0275 ± 0,001	0,027 ± 0,003
8	60	1:100	16	0,0565 ± 0,0004	0,0263 ± 0,001
9	45	1:60	8	0,037 ± 0,002	0,040 ± 0,001
10	45	1:60	8	0,0378 ± 0,0001	0,037 ± 0,003
11	45	1:60	8	0,036 ± 0,007	0,0371 ± 0,0002

Nota-se na Tabela 17, que a acidez das misturas foram muito semelhantes para os dois tipos de solventes utilizados. O máximo teor de acidez nas misturas foi de 0,0872%. Valor cerca de 59% menor que o observado nas misturas da extração de óleo de torta de polpa. Contudo, mesmo comportamento da acidez das misturas é observado na extração de óleos de

ambas tortas, ou seja, maiores teores de acidez são observados nas misturas com maiores teores de água e menor proporção de solvente.

Para as misturas obtidas na extração de óleo de torta de amêndoa, a acidez associada ao óleo extraído em cada processo também pode ser estimada, levando em consideração o teor de solvente na mistura, assim, nota-se que para o solvente isopropanol, a acidez do óleo extraído fica entre 1,38 e 8,19%, sendo que para a maioria dos ensaios a acidez no óleo gira em torno de 5%. Para os ensaios com etanol, a acidez dos óleos extraídos fica entre 3,29 e 13,76%, sendo os valores de acidez maiores que o observado para o óleo extraído com isopropanol. O mesmo comportamento foi observado para a extração de óleos da torta de polpa, e foi verificado que o solvente mais polar, como o etanol, em presença de água, potencializa a extração de ácidos graxos livres.

Contudo, a acidez dos óleos extraídos da torta de polpa foi muito maior que as dos óleos extraídos da torta de amêndoa, isso pode estar relacionado a alta capacidade de degradação dos óleos presentes na polpa devido a umidade mais elevada da mesma, quando o fruto está in natura, e devido à maior susceptibilidade a ação de enzimas hidrolíticas devido ao processo de despulpamento, o que não ocorre com a amêndoa, geralmente protegida pelo endocarpo do fruto.

Comparativamente, segundo SAWADA (2012), o óleo de soja bruto, extraído por solvente hexano, apresenta baixa acidez livre, entre 0,3 a 0,7%, valor muito abaixo ao encontrado para o óleo extraído da torta de amêndoa. Segundo MELO (2012), o teor de acidez encontrado no óleo de amêndoa de macaúba pode chegar a 2%, valor inferior ao encontrado para o óleo de polpa, devido principalmente a proteção que o endocarpo confere a amêndoa, minimizando influências externas como a umidade.

De um modo geral, pela acidez do óleo de amêndoa ser menor que a do óleo de polpa, este óleo, apesar de necessitar de processos de purificação para remoção da acidez livre, sofrerá menor perda de óleo neutro ao longo do processo, gerando melhores rendimentos, além de ser um óleo que mais se aproxima das especificações, em termos de acidez, para ser utilizado na produção de biodiesel.

Assim, pode-se notar que para processos idênticos, sendo a matéria prima diferente em termos de características físicas e químicas, os parâmetros de processo influenciam de forma diferente no processo e resultados diferentes podem ser obtidos, apesar de comportamentos

semelhantes serem observados. Desta forma, para um melhor dimensionamento dos processos industriais, se faz importante investigar as influências de diferentes parâmetros do processo sobre a matéria-prima específica com que se deseja trabalhar.

Logo, a fim de avaliar, como e quais são os efeitos dos parâmetros do processo de extração sobre o rendimento de extração de óleo da torta de amêndoa, para ambos os solventes, os resultados apresentados na Tabela 15, referentes ao planejamento experimental fatorial  $2^3$ , foram analisados estatisticamente, utilizando o software Statistica 7.0.

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os diagramas de Pareto, que refletem o comportamento dos efeitos dos parâmetros de processo sobre o rendimento de extração de óleo, para o etanol e isopropanol, respectivamente. A análise estatística dos dados foi realizada ao nível de confiança de 95%, sendo considerados estatisticamente significativos os parâmetros com p-valor abaixo de 0,05.

Assim, dentro das faixas investigadas, os parâmetros (X1= água, X2= proporção, X3= temperatura) que forem considerados estatisticamente significativos, são os que exercem algum efeito, seja positivo ou negativo, para maximizar a função resposta, o rendimento de extração de óleo, quando variados.

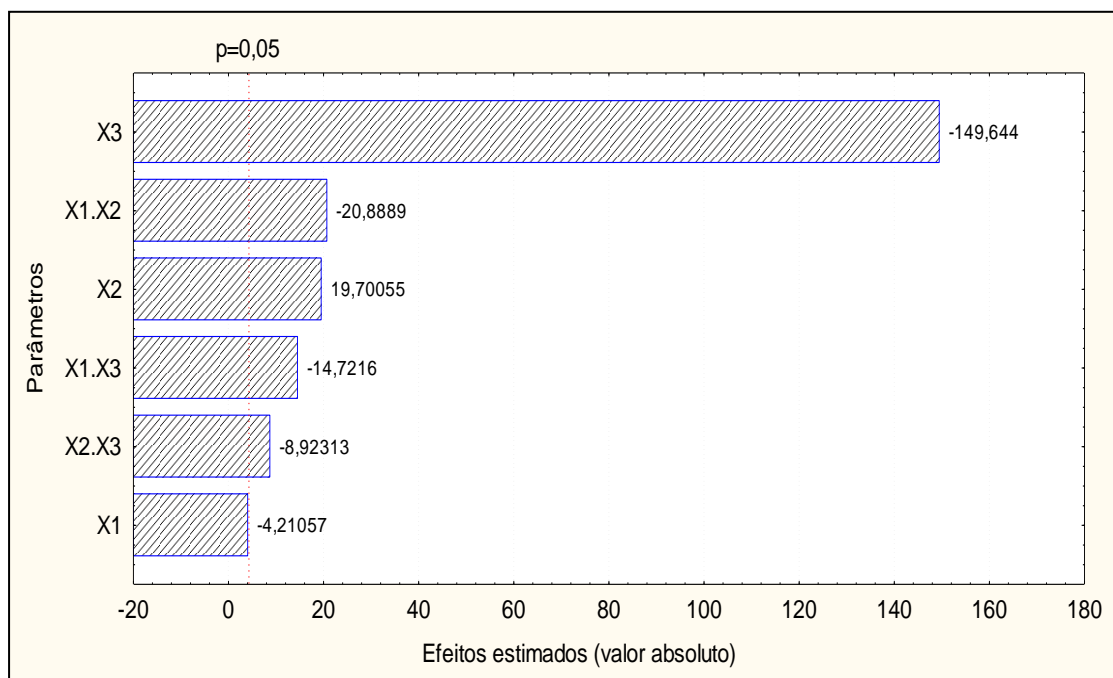


Figura 8: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba empregando etanol.

Pode-se observar na Figura 8, que para a extração de óleo das tortas de amêndoa de macaúba empregando etanol, apenas a temperatura não exerceu influência significativa, ao nível de confiança de 95%, quando variada dentro da faixa investigada de valores, sobre o rendimento de extração de óleo. Neste caso, resultado um pouco diferente foi obtido, quando comparado com os resultados observados para a extração de óleo da torta de polpa, reforçando a influência das características da matéria prima no processo de extração.

Vale mencionar, que a boa repetibilidade dos dados obtidos no ponto central do planejamento pode influenciar nos resultados estatístico observado, uma vez que, qualquer parâmetro pode ser considerado significativo dado ao pequeno erro experimental associado as repetições no ponto central, assim, qualquer pequena variação na função resposta, o rendimento, quando os parâmetros são variados, é entendido como um efeito e não um erro experimental, o que induz que todos os parâmetros sejam considerados significativos.

Contudo, nota-se na Figura 8, que todos os efeitos de interação entre as variáveis estudadas foram significativos, isso sugere a necessidade da interpretação dos efeitos dos parâmetros sobre o rendimento de forma integrada.

Desta forma, nota-se na Figura 8, que o efeito de interação dos parâmetros temperatura (X1) e proporção sólido:solvente (X2) demonstra peso negativo sobre a maximização do rendimento de extração, ou seja, a temperatura tem efeito apenas quando mínima proporção sólido:solvente é empregada. Adicionalmente, o efeito de interação entre a temperatura (X1) e teor de água no solvente (X3) também apresenta efeito com peso negativo, o que indica que a temperatura possui efeito quando mínimo teor de água é utilizado, este comportamento pode ser observado na Tabela 15.

Assim, pode-se dizer que o uso de maiores temperaturas no processo só é recomendado quando mínima proporção de sólido:solvente e teor de água no solvente são empregados na extração de óleo das tortas de amêndoa de macaúba.

De um modo geral, o aumento de temperatura geralmente auxilia no processo de extração, torna o sistema menos viscoso, aumenta a mobilidade das moléculas e aumenta a solubilidade do óleo no solvente, contudo, a observação feita aqui pode estar sendo influenciada pelos dados que carregam grande desvio experimental. ZHANG et al (2002) em seu estudo da extração do óleo de algodão empregando o isopropanol, relatam o aumento da

eficiência do solvente a extração do material sólido com diminuição do conteúdo de óleo residual da matriz sólida e aumento da viscosidade da fase extrato.

Nota-se na Figura 8, que o efeito de interação entre a proporção de sólido:solvente e teor de água no solvente também apresenta peso negativo sobre o rendimento de extração, ou seja, o efeito do aumento da proporção de sólido:solvente é maior sobre o rendimento, quando o teor de água no solvente é mínimo. O comportamento do teor de água no solvente suprimir o rendimento de extração de óleo é descrito por TODA (2016), SHARLACK (2015), CAPELLINE (2013), SAWADA et al (2014), OLIVEIRA et al (2012), RODRIGUES e OLIVEIRA (2010).

Avaliando a influência dos efeitos significativos individualmente, nota-se na Figura 8, que o teor de água no solvente (X3) foi o parâmetro que de forma mais intensa influenciou no rendimento de extração, quando comparado com os demais parâmetros, ou seja, a variação deste parâmetro influencia fortemente o processo e o rendimento de extração de óleo da torta de amêndoa. O peso deste parâmetro é negativo, o que indica que para maximizar o rendimento, o menor teor de água no solvente investigado deve ser empregado.

Quanto ao parâmetro proporção sólido:solvente, por outro lado, exerce efeito contrário, ou seja, quanto maior o valor deste parâmetro, maior será o rendimento de extração, considerando as faixas investigadas. Assim, para maximizar a extração de óleo das tortas de amêndoa empregando etanol, deve-se utilizar os parâmetros proporção sólido:solvente próximo ao máximo valor investigado e para o teor de água no solvente, próximo ao mínimo, preferencialmente.

Os efeitos dos parâmetros proporção de sólido: solvente e teor de água no solvente sobre o rendimento para a extração de óleo de torta da polpa e da amêndoa, empregando o etanol, apresentaram mesma tendência, o que é esperado, pois menores teores de água no etanol e maior proporção de sólido: solvente são favoráveis para a maior transferência de óleo das tortas para o solvente.

Observando a Tabela 15, nota-se que os máximos rendimentos de extração são obtidos seguindo esta tendência. Assim, da mesma forma como sugerido para o processo de extração de óleos da torta de polpa, faixas diferentes para os parâmetros investigados, além da investigação de outros parâmetros de processo podem ser propostos em futuros estudos para o

delineamento mais completo e preciso da otimização dos parâmetros de processo de extração de óleo da torta de amêndoa pelo solvente etanol.

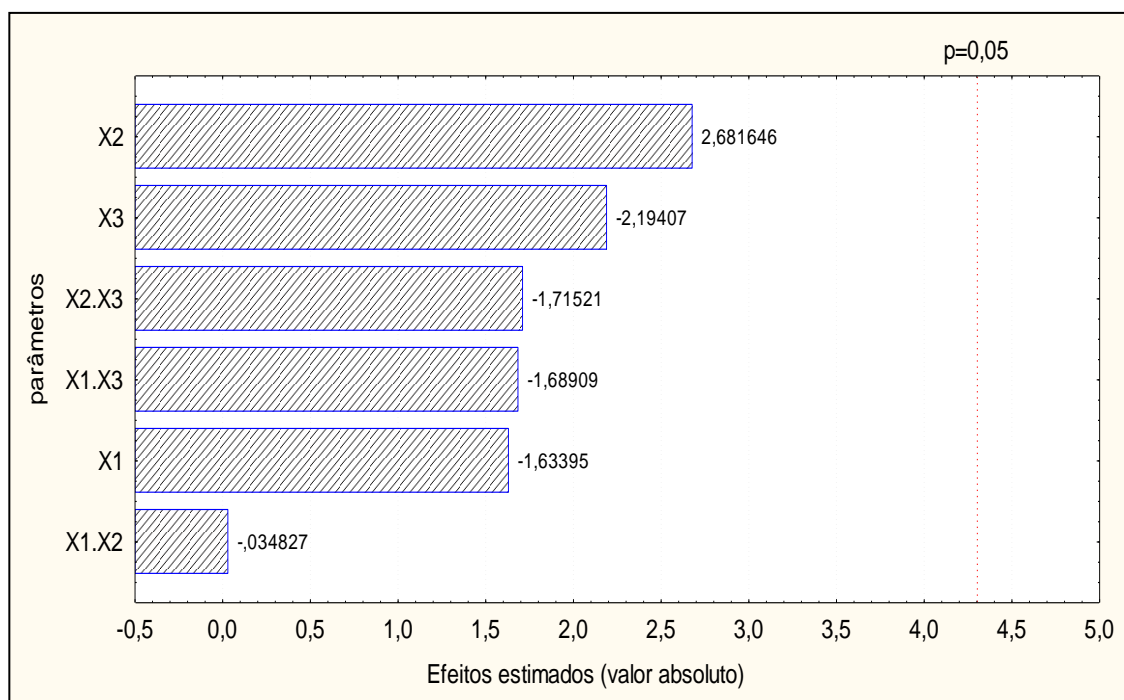


Figura 9: Diagrama de Pareto para os efeitos dos parâmetros de processo na extração de óleo residual da torta de amêndoa de macaúba empregando isopropanol.

Pode-se observar na Figura 9, que para a extração de óleo das tortas de amêndoa de macaúba empregando isopropanol, nenhum dos parâmetros investigados exerceu influência significativa, ao nível de confiança de 95%, quando variados dentro das faixas investigadas de valores, sobre o rendimento de extração de óleo. Resultado diferente foi obtido para a extração de óleo da torta de polpa, reforçando que as diferentes características da matéria prima exercem influência no processo de extração.

Devido o comportamento dos dados apresentados na Tabela 15 conforme anteriormente observado, diferentes condições experimentais resultaram em rendimentos de óleo considerados satisfatórios, acima de 90%, desta forma, dentro da faixa investigada para os parâmetros e o nível de significância escolhido, o rendimento é considerado o mesmo para qualquer condição experimental estudada.



Assim, novamente nota-se que o tipo de solvente influencia de forma diferente o processo de extração, e o isopropanol mais uma vez demonstrou melhor resultado para o processo de extração de óleo de torta de amêndoa de macaúba. CAPELLINI (2013), em seu trabalho de extração de óleo do farelo de arroz verificou que o isopropanol apresentou melhor rendimento de extração que o etanol.

Contudo, apesar de não significativos, o efeito dos parâmetros sobre a função resposta pode ser observados na Figura 9. Nota-se, assim como visto para os dados anteriores apresentados, que para maximizar a função resposta o efeito da proporção sólido: solvente continua sendo positivo e o do teor de água no solvente negativo.

Isso porque como visto anteriormente, mesmo em intensidade diferente para ambos os solventes e tortas, o teor de água no solvente reduz a solubilidade do óleo no mesmo, minimizando a extração do óleo pelo solvente, assim como a maior proporção de solvente possibilita maior extração, pois solubiliza mais óleo (DAGOSTIN, 2015).

Nas condições estudadas, a temperatura foi o parâmetro que influenciou nos processos sempre de forma integrada a outros parâmetros, no entanto, o uso de altas temperaturas gera gasto energético e dificulta a operação do processo, desta forma, estudos considerando este parâmetro fixo na condição ambiente poderiam ser avaliados.

Desta forma, conforme previsto, o tipo de solvente, o tipo de matéria prima e as diferentes condições de operação do processo influenciam de forma diferente o rendimento de extração no processo de extração de óleos por solvente. Desta forma, a investigação e o delineamento dos efeitos dos diferentes parâmetros de processo, para otimização do rendimento de extração, são relevantes para a implantação de um processo industrialmente eficiente e viável.

É relevante mencionar, que a partir das análises estatísticas dos resultados obtidos nos planejamentos experimentais apresentados, apenas os ensaios realizados com etanol e torta de polpa de macaúba gerou modelo estatisticamente significativo, ao nível de confiança de 95%, para a descrição do rendimento em função dos parâmetros investigados. O Modelo codificado obtido, na faixa de valores investigadas para os parâmetros, apresentou um coeficiente de correlação de 91% e é representado pela equação 14 a seguir:

$$R(\%) = 67,52 + 10,61.X2 - 15,33.X3 \quad (14)$$

A partir do modelo obtido e validado pela ANOVA, a superfície de resposta apresentada na Figura 10 foi obtida, e demonstra o efeito dos parâmetros proporção sólido:solvente (X2) e teor de água no solvente (X3) sobre a resposta, rendimento de extração.

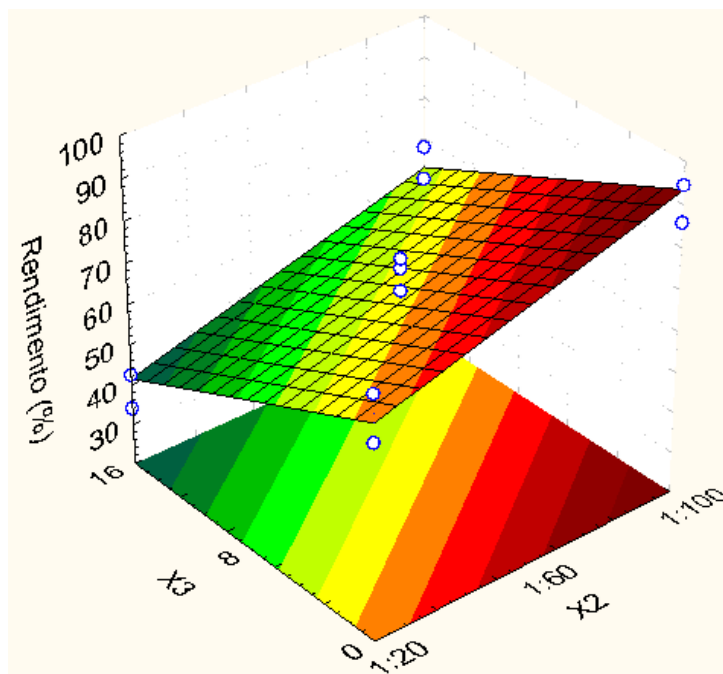


Figura 10: Superfície de resposta obtida para o processo de extração de óleos de torta de polpa de macaúba empregando etanol.

A partir dos resultados obtidos nos planejamentos experimentais apresentados e a definição do efeito dos parâmetros de processo investigados sobre o rendimento, ensaios cinéticos nas melhores condições estabelecidas no planejamento experimental foram conduzidos, a fim de avaliar o comportamento do processo de extração de óleos das tortas de macaúba com relação uma ótica microscópica e fenomenológica do processo, considerando a transferência de massa ao longo do processo de extração. Conhecendo parâmetros que descrevam o comportamento da extração de óleos das tortas, equipamentos e os próprios parâmetros de processo podem ser projetados e otimizados.

## 5.4 Ensaios cinéticos do processo de extração de óleos de tortas de polpa e amêndoa de macaúba por solvente

### 5.4.1 Obtenção de curvas cinéticas

Os ensaios cinéticos empregando as tortas de polpa e amêndoa de macaúba e solvente etanol e isopropanol foram realizados, a fim de avaliar o comportamento da extração de óleos das tortas pelos solventes de forma microscópica, considerando os princípios de transferência de massa do processo, que fornecem informações indispensáveis para o projeto de equipamentos e implantação do processo em escala industrial. Conjuntamente à extração de óleos da matriz sólida, a transferência de água no sistema também foi monitorada, parâmetro este que exerce influência relevante no processo de extração de óleos por solvente.

Conforme anteriormente mencionado, os ensaios foram conduzidos em condições experimentais consideradas favoráveis para a extração de óleo nos diferentes solventes, segundo o planejamento experimental realizado para cada tipo de torta. Adicionalmente, ensaios empregando o solvente hexano também foram realizados, para efeito de comparação com os solventes etanol e isopropanol.

Desta forma, 6 ensaios foram conduzidos, conforme descrito no item 4.2.5, considerando as tortas de polpa e amêndoa de macaúba, com o objetivo de descrever a cinética de extração de óleos pelos diferentes solventes. Os parâmetros experimentais utilizados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 10: Parâmetros experimentais utilizados nos estudos cinéticos de extração de óleos de tortas de polpa e amêndoa de macaúba.

<b>Tipo de solvente</b>	<b>Hexano</b>	<b>Etanol</b>	<b>Isopropanol</b>
Proporção sólido: solvente (m:v)	1:60	1:100	1:60
Teor de água no solvente (%)	0,02 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,21 ± 0,02
Temperatura (°C)	25	25	25

Na Figura 11 são apresentadas as curvas cinéticas obtidas para os 6 ensaios de extração de óleos das tortas de polpa e amêndoa de macaúba empregando os diferentes solventes.

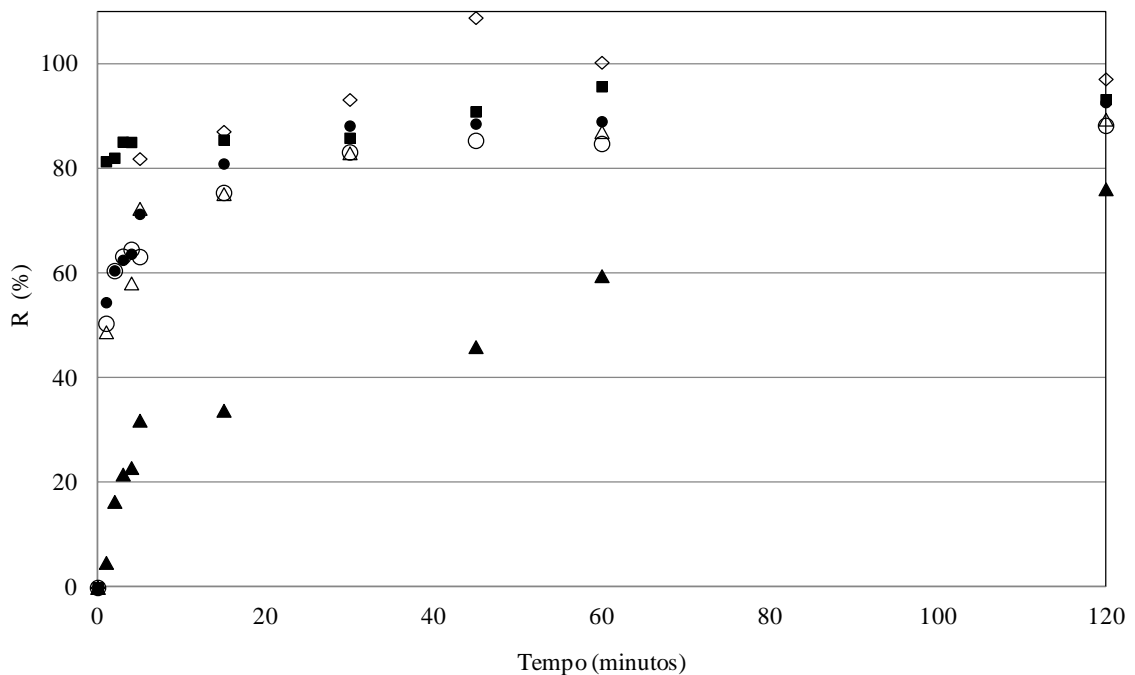


Figura 11 - Curvas cinéticas de extração de óleos. Torta de polpa: (▲) etanol; (○) isopropanol; (■) hexano. Torta de amêndoa: (△) etanol; (●) isopropanol; (◇) hexano.

Como se pode observar na Figura 11 de um modo geral, a extração de óleos nas diferentes condições foi acima de 70%, ao final de 120 minutos de extração. A maioria das curvas apresentou comportamento semelhante, principalmente as extrações ocorridas com a torta de amêndoa, onde os diferentes solventes demonstram uma capacidade de extração de óleos muito semelhante.

No entanto, para a torta da polpa nota-se que o comportamento da curva para a extração de óleos com etanol é muito diferente das demais curvas, quando os solventes isopropanol e hexano foram utilizados. O emprego do etanol para extração de óleos da polpa apresenta o pior comportamento.

Nota-se na Figura 11, que para a maioria dos ensaios, a maior parte da extração ocorreu nos primeiros 15 minutos de extração, onde pelo menos 70% do óleo foi extraído das tortas pelos solventes. A exceção foi para o etanol e a torta de polpa, que aos 15 minutos apresentou uma extração inferior a 40%. Pelo fato de as tortas de macaúba terem sido geradas a partir da prensagem da polpa e amêndoa, acredita-se que grande parte das células que contém o óleo foi rompida. Assim, o comportamento cinético observado para a maioria das

curvas sugere que a etapa de lavagem ou lixiviação do óleo superficialmente livre e presente na matriz é muito rápida, quando comparada à etapa de difusão do óleo pela matriz, sendo a maior parte do óleo extraída na primeira etapa (TREYBAL, 1981).

Assim, pode-se dizer que para a maioria das curvas obtidas, partir de 1 hora de extração, o sistema entra em equilíbrio, onde pelo menos 80% de óleo é extraído e quando não se nota grande variação na concentração de óleo extraído. Mais uma vez, a exceção que ocorreu com etanol e torta de polpa percebe-se que ao final de 2 horas de extração, o equilíbrio parece não ter sido atingido.

TODA et al. (2016) reportam um tempo de extração de 1 hora, para a extração de óleo de grãos de soja, até que o equilíbrio seja atingido, quando etanol anidro foi utilizado em proporção sólido:solvente de 1:3 e temperatura de processo de 40°C. O mesmo comportamento é reportado por SANTOS et al. (2015) para a extração de óleo de *Jatropha* empregando etanol anidro.

O uso de proporção sólido:solvente adequada garante um gradiente de concentração entre a fase líquida e sólida suficiente para que a transferência de massa ocorra de forma adequada durante todo o processo de extração. O emprego de proporções baixas gera a partir de certo tempo de extração, quando grande parte do óleo foi extraído, baixo gradiente, o que influencia na baixa taxa de extração e solubilização do óleo no solvente (HAZMAN et al., 2013).

Nota-se nas curvas da Figura 11, que o emprego de proporções sólido:solvente 1:60, para o isopropanol e hexano e 1:100 para o etanol, garantiram um bom processo de extração.

Outro fator importante a ser considerado no processo de extração sólido-líquido é o tamanho das partículas da matriz sólida, sabe-se que a taxa de extração aumenta com a diminuição do tamanho das partículas da matriz sólida (SULAIMANET al., 2013).

De um modo geral, as partículas das tortas de polpa apresentaram tamanho um pouco menor que as partículas das tortas de amêndoa, no entanto, não se nota nas curvas cinéticas obtidas (Figura 11) grandes diferenças no processo de extração para as diferentes tortas, isso provavelmente devido a ampla faixa de tamanho de partículas considerada para as tortas empregadas nos estudos.

A agitação do sistema de extração também pode influenciar na taxa de extração, contudo, GEANKOPLIS (2003) relata que no processo de extração de óleos de matrizes oleaginosas este parâmetro influencia minimamente no processo de transferência de massa externo à partícula. A literatura reporta que em velocidade de agitação acima de 200 rpm uma suficiente homogeneidade é obtida no sistema, garantindo resistência externa a transferência de massa desprezível, para sistemas em batelada de 150 ml (PEREZ et al., 2011) e FENANDEZ et al., 2012).

Observa-se ainda na Figura 11, que a maior quantidade de óleo extraído, aos 15 minutos, ocorreu quando o hexano foi utilizado, tanto para a extração de óleo da torta da amêndoa como da polpa, atingindo pelo menos 85% de óleo extraído. Este resultado já era esperado, uma vez que o hexano é uma mistura de compostos saturados de carbono, o que o torna totalmente apolar e assim é capaz de solubilizar prontamente o óleo (SCHARLACK, 2015). Segundo PARAISO (2001) a extração de óleo da torta de soja com hexano produz farelos com 0,8 a 1,4% de óleo residual.

Contudo, nota-se na Figura 11, que o isopropanol, tanto na extração de óleos da polpa, quanto da amêndoa, apresentou um comportamento muito semelhante ao observado para o hexano, quando este foi empregado nas extrações. Isso demonstra que o isopropanol é um solvente que apresenta condições em potencial para ser empregado como alternativa ao uso do hexano, em processos de extração de óleos de matrizes oleaginosas. O potencial do isopropanol em extrair óleos foi reportado por SETH et al. (2010) e GHANDHI et al. (2003) que obtiveram um rendimento em óleo extraído de flocos de soja de até 98%. Os mesmos autores reportam um rendimento de extração em óleo para o hexano de 99,5%.

Observando o comportamento para a extração com o etanol na Figura. 11 nota-se que na extração de óleo da torta de amêndoa o etanol apresentou comportamento muito semelhante ao observado para os demais solventes, demonstrando assim que este solvente também pode ser considerado como uma potencial alternativa ao uso do hexano nas extrações de óleos de matrizes oleaginosas. Nota-se que aos 15 minutos, que pelo menos 75% de óleo foi extraído pelo etanol, assim como pelo isopropanol. TODA et al. (2016) reportam um rendimento em óleo extraído de grãos de soja, com etanol anidro, de 57%, empregando temperatura de 40°C e proporção sólido:solvente de 1:3.

GANDHI et al. (2003) reportam uma extração em óleo de flocos de soja de até 99% empregando etanol em proporção sólido:solvente de 1:2, após 600 minutos de extração.

LIAUW et al. (2008) reportam que a extração de óleo de Neem a 30°C foi quase 11% maior empregando-se hexano, quando comparado com a extração com etanol. MEZIANEAET (2006) reportam um rendimento até 44% superior para a extração de óleo de torta de oliva empregando hexano, quando comparado à extração com etanol 96%.

Contudo, na extração de óleo da torta da polpa, empregando etanol, aos 15 minutos, na Figura 11, nota-se que apenas 33% do óleo foi extraído. Ou seja, pelo menos 56% menos que o observado para os demais solventes nas extrações de óleo das tortas de polpa e amêndoa. Este comportamento pode ser uma consequência da presença de água no solvente, transferida da torta da polpa para o solvente, que conforme visto anteriormente influencia mais significativamente a extração de óleo, quando o solvente etanol é empregado, do que quando isopropanol é utilizado, em mesmas condições. SANTOS et al. (2015) reportam a influência negativa no rendimento de extração de óleos de *Jatropha* empregando etanol anidro e matrizes com diferentes teores de água.

Conforme visto anteriormente e citado pela literatura, quando o teor de água no solvente e na matriz sólida não está em equilíbrio, a água tende a migrar do solvente para a matriz ou vice-versa, fator que pode influenciar na extração de óleo pelo solvente (SETH et al., 2010 e BACKER & SAULIVAN 1983). O teor de água na torta da polpa foi de 6,12% contra 0,28% no etanol.

TODA et al. (2016), relatam que o etanol com 5,98% de água possui apenas 50% da capacidade de extração de óleo de grãos de soja com 6,8% de umidade, quando comparado ao etanol anidro, em mesmas condições de extração. GANDHI et al. (2003) reportam um rendimento de extração em óleo de 76%, após 120 minutos, para a extração de óleo de flocos de soja empregando etanol com 10% de água.

A fim de avaliar a influência do teor de água na miscela de extração, ao longo do tempo de extração de óleos pelos solventes, o teor de água nas misturas extraídas nos ensaios cinéticos foi monitorado. A Figura 12 apresenta o comportamento da água presente nas misturas ao longo do tempo, para os ensaios cinéticos de extração de óleos por solvente.

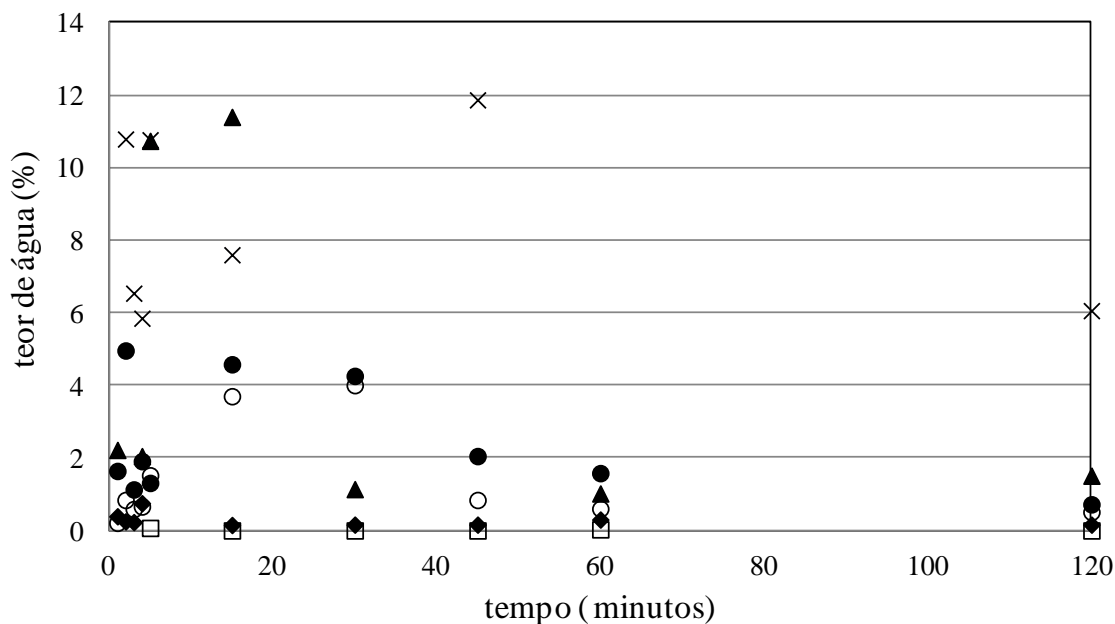


Figura 12: Teor de água nas misturas de extração. Torta de polpa: (X) etanol; (○) isopropanol; (◻) hexano. Torta de amêndoa: (▲) etanol; (●) isopropanol; (◻) hexano.

Na Figura 12 nota-se que as misturas com etanol na extração de óleo da torta de polpa apresentam os maiores teores de água ao longo de todo o processo de extração, chegando a valores de até 11% nos primeiros minutos de extração, oscilando entre este valor e 6% até o fim da extração, em 120 minutos. Este dado confirma a hipótese anteriormente sugerida para o baixo rendimento de extração de óleo da torta de polpa empregando o etanol. Vários trabalhos na literatura corroboram a observação feita e mencionam que o óleo de soja se torna insolúvel em etanol, em concentrações de água inferiores a 15%, mesmo na temperatura de ebulição do solvente (MAGNE e SKAU, 1953 e RAO et al., 1955).

SILVA e TURATTI (1991) reportam que o processo de extração de óleos de matriz sólida por solventes é mais significativamente influenciado pela presença de água no solvente do que pela temperatura do processo, este comportamento foi observado anteriormente nos estudos de avaliação de efeitos dos parâmetros de processo sobre o rendimento de extração.

Nota-se nas Figuras 11 e 12, que a partir de 40 minutos, quando o teor de água na mistura de etanol tende a diminuir, na extração de óleo da torta de polpa, o teor de óleo na mistura tende a aumentar. FRANCO et al. (2007) reportam que a concentração de óleo de *Rosa rubiginosa* no etanol anidro é três vezes maior do que a concentração de óleo observada para a extração de óleo com etanol 96 e 92%. SANTOS et al. (2015) também reportam a



queda no rendimento de extração (quase 32%) de óleo de jatropha quando etanol anidro é utilizado na presença de matriz com 8,73% de umidade quando comparado à matriz com 0% de umidade.

De um modo geral, água foi transferida das tortas para os solventes anidros, principalmente para o etanol e isopropanol. As misturas contendo hexano permaneceram praticamente inalteradas com relação ao teor de água durante a extração, provavelmente devido à baixa afinidade entre o hexano e a água, decorrente da baixa polaridade do solvente hexano (constante dielétrica de 1,9). Desta forma, o hexano extrai de forma eficiente e seletiva o óleo, sem arraste de água para a mistura. SHARLACK (2015) descreve este comportamento em seu estudo relacionando a transferência de água da matriz sólida para o solvente, de acordo com a polaridade do mesmo. Desta forma, um solvente polar tem maior capacidade de extração de água do que um solvente mais apolar.

Contudo, nota-se na Figura 11 e Figura 12, que até os primeiros 15 minutos de extração, tanto a água como o óleo foram transferidos das tortas para os solventes etanol e isopropanol, pelo fato de ambos solventes possuírem afinidade tanto com a água como com o óleo, sendo considerados solventes polares, com constantes dielétricas de 30 e 18, respectivamente (REICHARDT, 1994). Assim, sendo o etanol mais polar, este foi capaz de extrair mais água das tortas que o isopropanol, até os 15 minutos de extração.

Na Figura 11 nota-se que aos 15 minutos de extração de óleos, mais de 70% do óleo havia sido solubilizado nos solventes, e que a partir dos 20 minutos de extração, o óleo continua sendo extraído, porém, o teor de água nas misturas decresce (Figura 12). Isso ocorre mais pronunciadamente para a extração de óleo com etanol, do que para a extração com isopropanol, sendo o teor de água nas misturas de isopropanol maiores que as observadas para o etanol, até os 40 minutos de extração.

Este comportamento provavelmente ocorre, pois, o etanol sendo mais polar que o isopropanol, este é capaz de solubilizar menos água na mistura que contém óleo, ou limitar a solubilidade do óleo na mistura com maior teor de água, devido às forças de interação molecular da água, como ligações de hidrogênio (SANTOS et al., 2015).

Assim, acredita-se que a grande quantidade de água, inicialmente extraída com o óleo, nos primeiros instantes de extração, quando o solvente puro em contato com a matriz é capaz de remover eficientemente o óleo, e, portanto, a partir de certa concentração de óleo nas

miscelas a água passa a ser expulsa do ambiente apolar que se forma, sendo adsorvida novamente na matriz sólida, que possui cada vez menos óleo. Isso pode atrapalhar a extração de óleo, provavelmente por isso nota-se uma velocidade menor na extração de óleos após os 15 minutos de extração.

Diante do exposto, reafirma-se a importância do controle de certos parâmetros de processo, como o teor de água no solvente e a umidade da matriz sólida, uma vez que estes parâmetros influenciam no rendimento do processo de extração de óleos por solvente de matrizes sólidas.

De um modo geral, a extração de óleos a partir de tortas de macaúba, empregando o isopropanol, etanol e hexano, apresentou resultados satisfatórios, sendo obtidos rendimentos acima de 80% na maioria dos casos. O isopropanol demonstrou ser um solvente com potencial para substituir o hexano, devido ao comportamento de extração muito semelhante ao observado para o hexano, solvente tradicionalmente empregado na extração de óleos na indústria. Apesar do etanol também demonstrar bons rendimentos de extração, a presença de água no sistema de extração, dentro de certos teores pode prejudicar o desempenho deste solvente na solubilização e extração de óleos de matrizes sólidas.

#### **5.4.2 Ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais da extração de óleos das tortas de macaúba por solvente**

Empregando os dados experimentais cinéticos, apresentados na Figura 11, para a extração de óleos das tortas de polpa e amêndoa de macaúba por solventes, foi possível ajustar modelos matemáticos que descrevem o comportamento do processo de extração de óleos de matrizes sólidas, obtendo assim, parâmetros cinéticos dos modelos (coeficientes de transferência de massa  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ )) que são capazes de representar como a transferência de massa ocorre nos processos investigados. A definição destes parâmetros é indispensável para o desenvolvimento de equipamentos e processos eficientes e aplicáveis em escala industrial.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos dos ajustes de três modelos cinéticos diferentes, que podem descrever o comportamento do processo de extração de óleos de matrizes sólidas por solvente, a saber, modelo cinético de primeira ordem; modelo cinético de dois estágios e modelo cinético de segunda ordem.

### 5.4.2.1 Ajuste do modelo cinético de primeira ordem

A Figura 13 apresenta os dados experimentais cinéticos e o modelo de primeira ordem ajustado aos dados experimentais, para a extração de óleo das tortas de polpa e amêndoa empregando hexano, isopropanol e etanol.

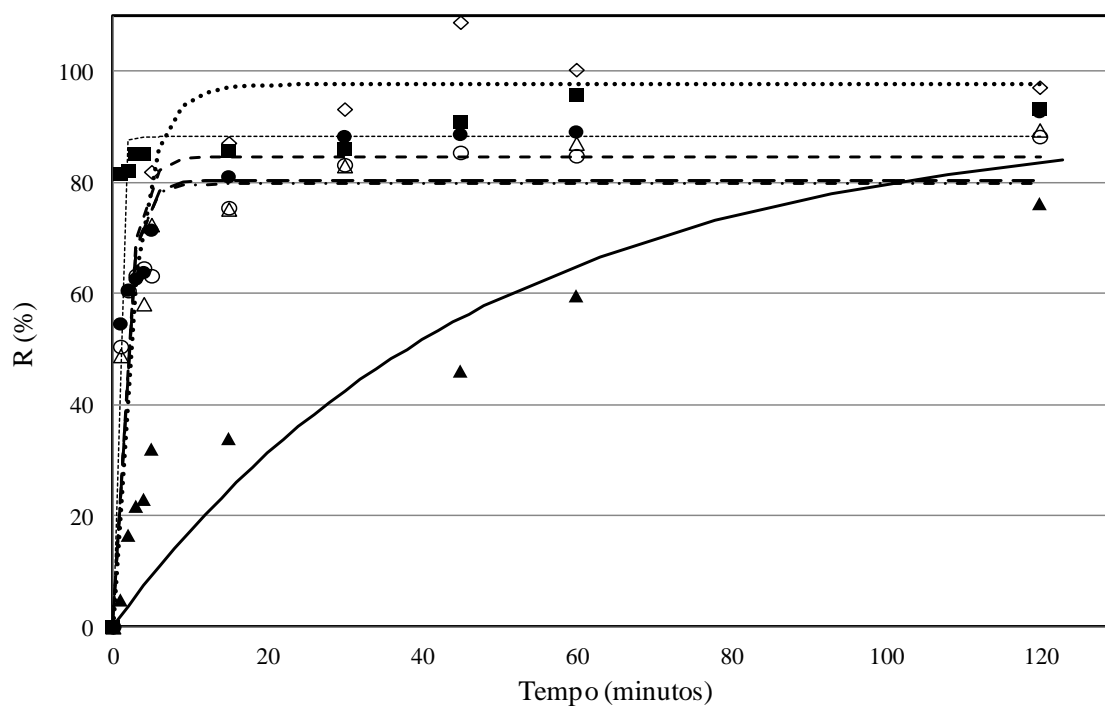


Figura 13: Curva cinética para extração de óleo da torta da amendoa: hexano experimental (◇); ajuste (\*\*\*\*); etanol experimental (Δ); ajuste (---); isopropanol experimental (●); ajuste (- - -). Para a torta de polpa: hexano experimental (■); ajuste (-----); etanol experimental (▲); ajuste (—); isopropanol experimental (○); ajuste (- · -).

A Tabela 19 apresenta os parâmetros cinéticos ajustados do modelo para as diferentes curvas cinéticas, assim como os respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e desvios relativos médios (DRM) para o modelo e os dados experimentais.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de primeira ordem na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol.

Experimentos		Parâmetros do modelo		R <sup>2</sup>	DRM (%)
		Re (%)	k (min <sup>-1</sup> )		
Amêndoa	Hexano	97,64 ± 3,28	0,355 ± 0,100	0,984	5,12
	Etanol	80,39±5,51	0,629±379	0,953	12,04
	Isopropanol	84,71±4,19	0,581±0,153	0,947	10,57
Polpa	Hexano	88,23±1,59	2,426±0,651	0,989	4,12
	Etanol	90,88±14,52	0,021±0,011	0,914	42,82
	Isopropanol	79,71±3,83	0,658±0,183	0,949	10,41

Nota-se na Figura 13 e Tabela 19, que o ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais foi satisfatório principalmente para a extração de óleo da torta da amêndoa e polpa quando hexano foi empregado. Nestes experimentos, o coeficiente de correlação foi maior que 98%, e o desvio relativo médio abaixo de 6%, que reflete um bom ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais.

Para o isopropanol, o ajuste dos parâmetros do modelo aos dados pode ser considerado satisfatório, apesar de o modelo não apresentar mesmo desempenho para explicar o comportamento dos dados experimentais como observado para o hexano. Coeficiente de correlação em torno de 95% e desvio relativo médio em torno de 10,57% foram obtidos.

Contudo, os ajustes dos parâmetros do modelo de primeira ordem aos dados de extração empregando etanol, demonstraram que o modelo não é capaz de explicar o comportamento dos dados de forma satisfatória. Coeficiente de correlação abaixo de 95% foi observado, além de desvio relativo médio acima de 12%.

Desta forma, pode-se dizer que para os solventes isopropanol e hexano, nas condições dos experimentos, a maior resistência à transferência de massa se encontra na difusão do óleo

superficialmente aderido à matriz para o seio do solvente de extração, prerrogativa assumida pelo modelo cinético de primeira ordem.

De um modo geral, a literatura reporta valores de coeficiente de correlação acima de 95% e desvios relativos médios menores que 3%, para ajustes dos parâmetros do modelo cinético de primeira ordem a dados experimentais de extração de óleos de diferentes matrizes oleaginosas empregando etanol e hexano (SULAIMAN et.al., 2013; SANTOS et.al., 2015).

Observando os valores dos parâmetros ajustados, para o isopropanol e hexano, que tiveram ajuste do modelo satisfatório, nota-se que o hexano foi capaz de extrair mais óleo das tortas, ao final do processo, que o isopropanol. No entanto, os rendimentos de extração, para ambos solventes, foram acima de 80%. Este fato está intimamente ligado a afinidade do hexano pelo óleo, o que provavelmente auxilia o processo de solubilização do óleo no solvente e por isso sua extração.

É importante notar que o rendimento de extração para as tortas de polpa sempre foram menores (até 9% menor), isso provavelmente devido ao efeito negativo da maior presença de água na matriz da polpa (6,12%) que na de amêndoa (4,98%). O efeito negativo da presença de água na matriz foi reportado por Santos et.al. (2015), para a extração de óleo de jatropha empregando etanol anidro.

Observando os valores obtidos para o parâmetro (k) coeficiente de transferência de massa, nota-se que este parâmetro foi sempre maior para a extração de óleo da polpa, chegando a ser 85% maior na comparação com a extração para a amêndoa, quando o hexano foi utilizado.

De um modo geral, pode-se dizer que o isopropanol apresenta um comportamento de extração muito semelhante para ambas as tortas, pois os valores de (k) diferem no máximo em 11%. O mesmo não é observado para o hexano, sendo a extração na polpa muito mais rápida que a observada para a amêndoa.

Quanto ao efeito do solvente para uma mesma matriz, nota-se que o isopropanol apresentou maior coeficiente para a extração de óleo da amêndoa, quando comparado com o hexano. No entanto, para a extração de óleo da polpa, o coeficiente foi maior para o hexano do que para o isopropanol.

A literatura reporta valores para o parâmetro (k) entre 0,03 a 0,08 ( $\text{min}^{-1}$ ) para etanol e 0,38 ( $\text{min}^{-1}$ ) para hexano, ambos em temperaturas de 30° C em proporção sólido:solvente de 1:8 e 1:5, respectivamente. Em geral, nota-se que os valores obtidos foram maiores aos reportados na literatura.

Sabendo que o processo de extração de óleos e, portanto, a transferência de massa é dependente de fatores como, tamanho de partícula, proporção sólido:solvente, tipo e características do solvente, temperatura de extração, entre outros, pode-se dizer que a variação observada entre os dados da Tabela 18 e os apresentados na literatura é esperada.

Os experimentos conduzidos neste trabalho foram conduzidos em proporções sólido:solvente muito maiores aos aplicados na literatura, justamente como forma de comparação no efeito sobre o processo de extração. Maiores proporções garantem força motriz maior entre a concentração de óleo no solvente e matriz, o que proporciona uma transferência de massa maior e mais rápida (TREYBAL, 1981).

Além disso, o tamanho de partícula da matriz sólida também influi positivamente no processo de extração, quanto menor for seu valor, assim, menor é o caminho a ser percorrido pelo óleo do interior da matriz à superfície para ser extraído, sendo ainda, maior a área superficial de contato. A literatura reporta que para maiores tamanhos de partícula, o rendimento de extração pode ser até 50% menor, assim como o valor de (k), até 63% menor (SANTOS et.al., 2015; LIAUW et.al., 2008).

Apesar da distribuição de tamanho de partículas para a torta de polpa ser maior do que o observado para a torta de amêndoa, o efeito negativo sobre o valor de (k) para a torta de polpa não foi observado na Tabela 18; Isso pode ter ocorrido, pois acredita-se que o tamanho real das partículas da torta não pode ser determinado, uma vez que devido a característica da matriz fibrosa, o óleo inicialmente presente nesta pode ter aglomerado partículas finas menores, implicando na determinação de tamanhos de partículas maiores, quando na verdade eram menores, isso explicaria os valores de k maiores para a polpa do que para a amêndoa.

#### **5.4.2.2 Ajuste do modelo cinético de dois estágios**

A Figura 14 apresenta os dados experimentais cinéticos e o modelo de dois estágios ajustado aos dados experimentais, para a extração de óleo das tortas de polpa e amêndoa empregando hexano, isopropanol e etanol.

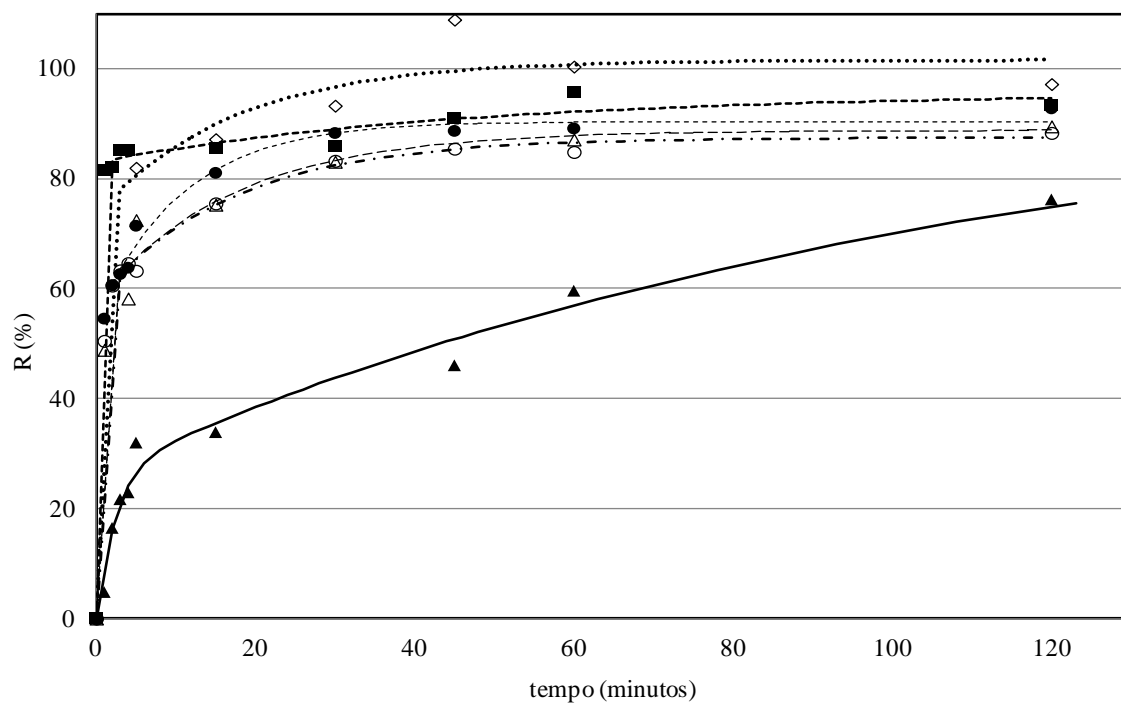


Figura 14: Curva cinética para extração de óleo da torta da amêndoa: hexano experimental (◇); ajuste (\*\*\*\*); etanol experimental (Δ); ajuste (— —); isopropanol experimental (●); ajuste (- - -). Para a torta de polpa: hexano experimental (■); ajuste (-----); etanol experimental (▲); ajuste (—); isopropanol experimental (○); ajuste (- · -).

A Tabela 20 apresenta os parâmetros cinéticos ajustados do modelo de 2 estágios, para as diferentes curvas cinéticas, assim como os respectivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) e desvios relativos médios (DRM) para o modelo e os dados experimentais.

Tabela 12: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de 2 estágios na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol.

Experimentos		Parâmetros do modelo				Estima	R <sup>2</sup>	DRM (%)
		Rle (%)	kl (min <sup>-1</sup> )	Rde (%)	kd (min <sup>-1</sup> )	Re (%)		
Amêndoa	Hexano	75,63±3,98	4,45±0,77	24,02±3,99	0,052±0,022	99,65	0,99	3,65
	Etanol	58,08±7,31	1,66±0,64	30,72±6,71	0,057±0,037	88,80	0,99	3,24
	Isopropanol	54,62±3,02	2,80±0,95	35,77±2,69	0,094±0,022	90,39	0,99	1,53
Polpa	Hexano	82,94±1,51	3,83±1,57	12,60±3,41	0,022±0,013	95,54	0,99	1,63
	Etanol	26,39±3,73	0,42±0,12	73,94±4,96	0,0089±0,0013	100,33	0,99	15,17
	Isopropanol	57,99±1,32	1,87±0,18	29,44±1,29	0,058±0,009	87,43	0,99	1,18



Nota-se na Figura 14 e Tabela 20, que o ajuste do modelo de 2 estágios aos dados experimentais foi satisfatório para todos os casos estudados. Sendo obtidos nos experimentos, coeficiente de correlação de 99%, e desvio relativo médio abaixo de 2%, que reflete um bom ajuste do modelo de 2 estágios aos dados experimentais. A única exceção foi o ajuste para os dados de extração de óleo da torta de polpa pelo etanol, onde desvio relativo médio de 15% foi obtido, apesar disso, um resultado melhor foi obtido, se comparado aos resultados observados para o ajuste cinético de primeira ordem.

Desta forma, pode-se dizer que, nas condições dos experimentos, a extração de óleos das matrizes sólidas segue um mecanismo de 2 estágios, o primeiro de lavagem do óleo aderido superficialmente a matriz e outro de difusão do óleo remanescente no interior das células por difusão.

De um modo geral, a literatura reporta valores de coeficiente de correlação acima de 98% e desvios relativos médios menores que 2%, para ajustes dos parâmetros do modelo cinético de 2 estágios a dados experimentais de extração de óleos de diferentes matrizes oleaginosas empregando etanol e hexano (TODA et.al., 2016; SO e MACDONALD, 1986; MEZIANE et.al., 2006).

Observando os dados apresentados na Tabela 20, nota-se que o rendimento total de extração estimado ( $R_e$ ), apresenta valores acima de 87% para todos os casos. O hexano apresentou rendimentos de extração acima de 95% para ambas as tortas, fato que já era esperado devido à alta afinidade entre o óleo e o hexano (MEZIANE et.al., 2006).

Contudo, os solventes etanol e isopropanol também demonstraram satisfatório rendimento de extração para ambas as tortas. Para a torta de amêndoa, nota-se que os três solventes investigados apresentam um mesmo comportamento de extração, onde maior parte do óleo é extraído na fase de lavagem ( $R_{le} > 54\%$  e  $R_{de} < 24\%$ ), etapa que ocorre nos primeiros 5 minutos de extração. Para a torta da polpa os solventes hexano e isopropanol mantêm a mesma tendência de extração ( $R_{le} > 57\%$  e  $R_{de} < 29\%$ ), no entanto, o etanol apresenta um comportamento contrário, onde menor teor de óleo é extraído na fase de lavagem ( $R_{le} = 26\%$ ), primeiros 5 minutos de extração, sendo a maior parte do óleo da matriz ( $R_{de} = 74\%$ ) extraído por difusão.

Este comportamento na torta da polpa, para a extração com etanol, pode estar sendo influenciado pela presença de água na matriz, que conforme visto na Figura 14, reflete no teor de água da miscela, diminuindo a solubilidade do óleo nas misturas etanólicas com alto teor de água nos primeiros minutos de extração. Conforme o teor de água na miscela diminui, mais o óleo vai sendo solubilizado no solvente, aumentando o rendimento de extração.

TODA et.al. (2016) reporta para a extração de óleo de pellets de torta de soja com etanol anidro e hidratado (5,98%), que o rendimento de extração de óleo na fase de lavagem, para o etanol hidratado, foi menor que o observado para o etanol anidro.

MEZIANE et.al. (2006) reportam que para a extração de óleo de torta de oliva, empregando etanol 96%, quanto maior o tamanho da partícula da matriz, menor a quantidade de óleo extraída na fase de lavagem, mas maior na fase de difusão. O mesmo não é observado para o hexano, os autores reportam que para este solvente, qualquer tamanho de partícula garante um maior rendimento de extração na etapa de lavagem, sendo este valor maior conforme menor a partícula. Este comportamento é notado na Tabela 20 para o hexano e isopropanol, uma vez que, que ambos os solventes apresentam boa capacidade de solubilização do óleo a partir das matrizes, além do tamanho de partícula da torta de amêndoa ser, supostamente, conforme anteriormente mencionado, considerado maior que o obtido para a torta de polpa.

Desta forma, pode-se dizer que o tamanho de partícula, assim como o teor de água no sistema de extração, influencia de forma diferente o processo de extração, dependendo do tipo de solvente empregado no processo. Nota-se que o comportamento do isopropanol na extração de óleo assemelha-se ao observado para o hexano.

Quanto aos valores dos coeficientes de transferência de massa ( $k$ ), nota-se para todos os casos, que o valor do coeficiente de transferência de massa na lavagem ( $k_l$ ) sempre foi maior que o coeficiente de transferência de massa na fase de difusão ( $k_d$ ), chegando a ser até 99% maior, para alguns casos. Isso demonstra que a etapa de lavagem é realmente muito mais rápida que a etapa de difusão. Se maior parte do óleo é extraído na fase mais rápida, o processo de extração é mais eficiente, pois demanda menor tempo (MEZIANE et.al., 2006; So e MACDONALD, 1986; TODA et.al., 2016). Isso é observado para o hexano e isopropanol, principalmente.

De um modo geral, os valores dos coeficientes de transferência de massa,  $k_l$  e  $k_d$ , foram maiores para a extração de óleo da torta da amêndoa. O maior tamanho de partícula influencia de forma negativa os coeficientes de transferência de massa (MEZIANE et al., 2006; SO e MACDONALD, 1986), mas como as partículas de torta da polpa podem sofrer aglomeração, formando uma pasta, devido sua característica fibrosa e o teor de óleo presente na mesma, os tamanhos das partículas da polpa podem ser efetivamente menores ao que foi determinado, conforme anteriormente mencionado.

No entanto, segundo SAYYAR et.al. (2009), a presença de finos e a formação de aglomerados de partículas podem prejudicar o contato efetivo do solvente com a matriz sólida, reduzindo a área superficial de contato das partículas aglomeradas, influenciando assim na menor transferência de massa do óleo para o solvente de um modo geral, o que explica os menores coeficientes obtidos para a torta de polpa.

Além disso, o maior teor de água no solvente também pode diminuir o coeficiente de transferência de massa, principalmente em temperaturas próximas a 25°C, quando menor teor de óleo é solubilizado em solventes orgânicos hidratados (TODA et. al., 2016; SANTOS et.al., 2015).

Desta forma, acredita-se que a maior presença de água na torta da polpa pode ter influenciado significativamente para os menores coeficientes obtidos, sendo a transferência da água da matriz para o solvente e vice-versa, um impedimento para o transporte do óleo tanto na fase de lavagem, quanto na fase de difusão, sendo esta influência notada mais significativamente para menores tamanhos de partícula e solvente orgânico polar como o etanol (SANTOS et. al., 2015).

Nota-se para o hexano, solvente mais apolar, que o maior teor de água na matriz da polpa gera preferencial acumulo da água na matriz (Figura 12) o que influencia mais na diminuição da velocidade de difusão do óleo pela matriz (queda em  $k_d$  de 57%), do que na de lavagem do óleo (queda em  $k_l$  de 13%), pois dificulta o acesso do solvente ao interior da matriz na fase de difusão, para extração do óleo.

Nota-se na Tabela 20, que os coeficientes de transferência de massa,  $k_l$  e  $k_d$ , foram maiores para o hexano, isopropanol e etanol, nesta ordem. MEZIANE et.al. (2006) também reporta este comportamento para a extração de óleo de torta de oliva por etanol (96%) e hexano, demonstrando a maior eficiência de extração do hexano.

Quanto aos valores dos coeficientes,  $k_1$  e  $k_d$ , a literatura reporta grandezas da ordem de  $0,28$  a  $1,97 \text{ min}^{-1}$  e  $0,01$  a  $0,02 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, para etanol hidratado, com proporção sólido:solvente de 1:4 e temperaturas de  $25$  a  $40^\circ\text{C}$ . Para o hexano em proporção de 1:4, temperaturas entre  $25$  e  $40^\circ\text{C}$ , valores entre  $6,73$  a  $0,38 \text{ min}^{-1}$  e  $0,0023$  a  $0,108 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Os valores obtidos estão em concordância com os valores encontrados na literatura, sendo observados na Tabela 20, valores ligeiramente maiores aos reportados na literatura. Isso pode ser decorrência da proporção sólido:solvente maior empregado nos experimentos apresentados neste trabalho, o que aumenta a força motriz entre o solvente e o sólido, melhorando a transferência de massa. Além disso, outros fatores já mencionados, como tamanho de partícula, umidade e característica da matriz sólida, também podem influenciar no processo de extração e por isso nos valores dos parâmetros obtidos.

#### 5.4.2.3 Ajuste do modelo cinético de segunda ordem

A Figura 15 apresenta os dados experimentais cinéticos e o modelo de segunda ordem ajustado aos dados experimentais, para a extração de óleo das tortas de polpa e amêndoa empregando hexano, isopropanol e etanol.

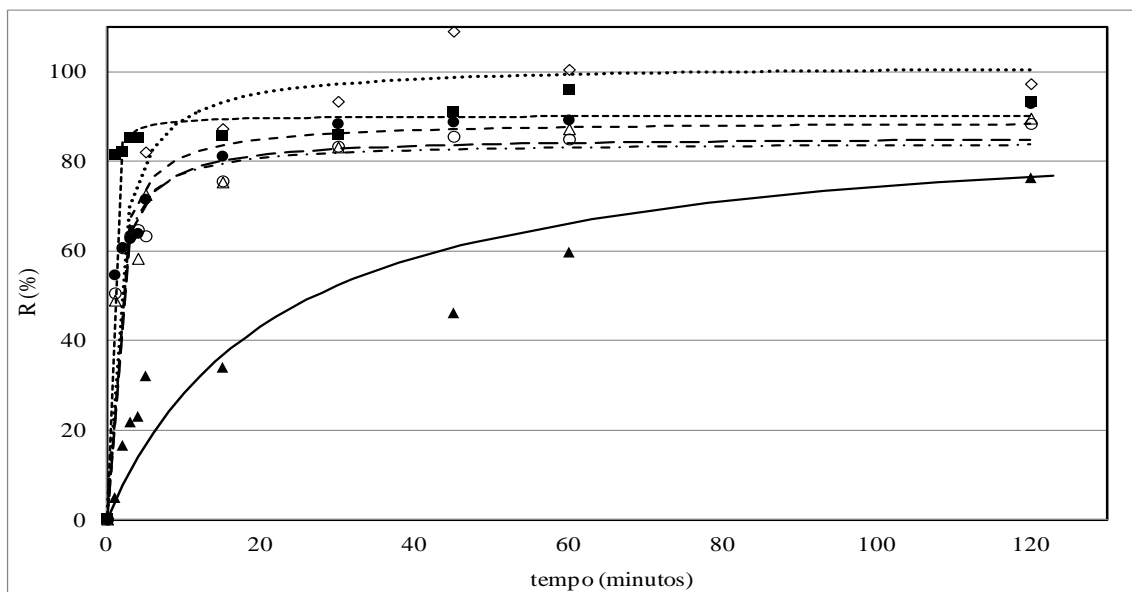


Figura 15: Curva cinética para extração de óleo da torta da amêndoa: hexano experimental ( $\diamond$ ); ajuste ( $\cdots$ ); etanol experimental ( $\Delta$ ); ajuste ( $-\ -$ ); isopropanol experimental ( $\bullet$ ); ajuste ( $- - -$ ). Para a torta de polpa: hexano experimental ( $\blacksquare$ ); ajuste ( $-----$ ); etanol experimental ( $\blacktriangle$ ); ajuste ( $—$ ); isopropanol experimental ( $\circ$ ); ajuste ( $- \cdot -$ ).

A Tabela 21 apresenta os parâmetros cinéticos ajustados do modelo de segunda ordem, para as diferentes curvas cinéticas, assim como os respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e desvios relativos médios (DRM) para o modelo e os dados experimentais.

Tabela 13: Parâmetros cinéticos ajustados para o modelo cinético de segunda ordem na extração de óleos de tortas de amêndoa e polpa de macaúba empregando hexano, etanol e isopropanol.

Experimentos		Parâmetros do modelo			$R^2$	DRM (%)
		Re (%)	k (1/min)	h (g/ml.min)		
Amêndoa	Hexano	101,63±3,56	0,72±0,32	1,12x10 <sup>-5</sup>	0,99	4,58
	Etanol	85,46±3,29	1,15±0,35	1,29x10 <sup>-5</sup>	0,98	6,82
	Isopropanol	88,97±2,48	1,16±0,23	3,82x10 <sup>-5</sup>	0,98	5,61
Polpa	Hexano	90,18±1,48	7,84±2,87	2,2x10 <sup>-4</sup>	0,99	3,16
	Etanol	90,61±11,13	0,05±0,03	5,26x10 <sup>-7</sup>	0,95	27,18
	Isopropanol	84,28±2,24	1,32±0,26	3,24x10 <sup>-5</sup>	0,98	5,56

Nota-se na Figura 15 e Tabela 21, que o ajuste do modelo de segunda ordem aos dados experimentais foi satisfatório principalmente para a extração de óleo da torta da amêndoa e polpa quando hexano e isopropanol foram empregados. Nestes experimentos, o coeficiente de correlação foi maior que 98%, e o desvio relativo médio abaixo de 6%, que reflete um bom ajuste do modelo de segunda ordem aos dados experimentais.

Contudo, os ajustes dos parâmetros do modelo de segunda ordem aos dados de extração empregando etanol, demonstraram que o modelo não é capaz de explicar o comportamento dos dados de forma satisfatória. Sendo observado coeficiente de correlação de 95%, além de desvio relativo médio de até 27%.

No entanto, o modelo cinético de segunda ordem parece ser o segundo melhor modelo para descrever o comportamento cinético dos ensaios de extração, considerando os modelos abordados.

Desta forma, pode-se dizer que para os solventes isopropanol e hexano, nas condições dos experimentos, simultaneamente, a lavagem do óleo superficial e a difusão do óleo retido no interior das células da matriz sólida estão envolvidas no processo de extração.

De um modo geral, a literatura reporta valores de coeficiente de correlação acima de 94%, para ajustes dos parâmetros do modelo cinético de segunda ordem a dados experimentais de extração de óleos de diferentes matrizes oleaginosas empregando hexano (MUHAMMAD et.al., 2013; SAYYAR et al., 2009).

Observando os valores dos parâmetros ajustados, para o isopropanol e hexano, que tiveram ajuste do modelo satisfatório, nota-se que o hexano foi capaz de extrair mais óleo das tortas, ao final do processo, que o isopropanol. No entanto, os rendimentos de extração, para ambos solventes, foram acima de 84%. Este fato está intimamente ligado a afinidade do hexano pelo óleo, o que provavelmente auxilia o processo de solubilização do óleo no solvente e por isso sua extração.

É importante notar que o rendimento de extração para as tortas de polpa sempre foram menores (até 11% menor), isso provavelmente devido ao efeito negativo da maior presença de água na matriz da polpa (6,12%) que na de amêndoa (4,98%). O efeito negativo da presença de água na matriz foi reportado por SANTOS et.al. (2015), para a extração de óleo de jatropha empregando etanol anidro. A presença de água na matriz pode atrapalhar o transporte de óleo, assim como a presença de água no solvente minimiza a solubilidade do óleo.

Contudo, observando o valor obtido para o parâmetro (k) coeficiente de transferência de massa, nota-se que este parâmetro foi sempre maior para a extração de óleo da polpa, chegando o coeficiente (k) a ser 91% maior na comparação com a extração para a amêndoa, quando o hexano foi utilizado. O menor tamanho das partículas da torta de polpa, conforme

suposto anteriormente, pode ter auxiliado na transferência de massa, uma vez que o caminho a ser percorrido pelo óleo e o solvente através da partícula até a superfície é menor (TREYBAL, 1981).

O parâmetro  $h$ , velocidade inicial de extração foi significativamente maior para o hexano, na extração de óleo da polpa, enquanto que para o isopropanol este parâmetro manteve-se praticamente constante para ambas as tortas. O valor de  $h$  foi maior para o isopropanol que para o hexano na extração de óleo da torta da amêndoa. Provavelmente devido ao efeito da água na matriz, ser mais significativo para a extração com hexano.

De um modo geral, pode-se dizer que o isopropanol apresenta um comportamento de extração muito semelhante para ambas as tortas, pois os valores de  $(k)$  diferem no máximo em 12%. O mesmo não é observado para o hexano, sendo a extração na polpa muito mais rápida que a observada para a amêndoa, para este solvente.

Quanto ao efeito do solvente para uma mesma matriz, nota-se que o isopropanol apresentou maior coeficiente de transferência de massa  $(k)$  para a extração de óleo da amêndoa, quando comparado com o hexano. No entanto, para a extração de óleo da polpa, o coeficiente foi maior para o hexano do que para o isopropanol. O modelo cinético de primeira ordem apresentou mesmo comportamento.

Isso pode estar refletindo a influência das características da matriz sólida sobre o processo de extração de óleo nos diferentes solventes. A torta da polpa, por apresentar uma matriz fibrosa, tem a tendência de intumescer-se de solvente, o que no processo global pode auxiliar a extração do óleo, principalmente nos instantes iniciais, quando a maior parte do óleo é lavada pelo solvente praticamente puro. Contudo, se o arraste de água da matriz também é favorecido, o aumento de água inicial na miscela pode prejudicar a extração do óleo, como se vê para o etanol. No entanto, quando solvente apolar é utilizado, como o hexano, a formação de dois ambientes distintos, um polar, no interior da matriz rica em água, e outro apolar, no solvente livre de água, podem auxiliar a transferência do óleo da matriz para o solvente, devido a maior afinidade com a fase apolar, pelo menos na fase de lavagem.

A literatura reporta valores para o coeficiente de transferência de massa  $(k)$  entre 0,009 a 0,05 (ml/g.min) para hexano em temperaturas de 45 °C e 65°C e proporção sólido:solvente de 1:12 e 1:6, respectivamente. Em geral, nota-se que os valores obtidos na Tabela 20 estão acima dos reportados na literatura. Este comportamento justifica-se, pois os experimentos

conduzidos neste trabalho foram realizados em proporções sólido:solvente muito maiores aos aplicados na literatura, justamente como forma de comparação no efeito sobre o processo de extração. Maiores proporções garantem força motriz maior entre a concentração de óleo no solvente e matriz, o que proporciona uma transferência de massa maior e mais rápida (TREYBAL, 1981).

Quanto ao parâmetro  $h$ , velocidade inicial de extração, os valores apresentados na literatura ficam em torno de 0,011 e  $2,9 \times 10^{-3}$  (g/ml.min), para as mesmas condições especificadas anteriormente. Os valores observados na Tabela 21 são menores, justamente pelo fato da velocidade inicial de extração ser dependente da concentração na miscela de extração, ou seja, como maiores proporções sólido:solvente foram empregados neste trabalho, menores concentrações de óleo na miscela foram obtidas, o que reflete em uma menor velocidade inicial de extração, quando comparado aos valores reportados na literatura para proporções menores de sólido:solvente.

De um modo geral, os modelos de 2 estágios e de segunda ordem melhor representaram os dados experimentais, demonstrando que o processo de extração de óleos das tortas de macaúba ocorre por um mecanismo de lavagem e difusão do óleo pela matriz.

O teor de água na matriz sólida, as características estruturais da mesma, assim como o tipo de solvente, são parâmetros que demonstram influenciar o processo de extração dos óleos. Com destaque para a água na matriz, esta parece influenciar negativamente a extração quando solvente com grande afinidade pela água é utilizado, como o etanol, que ao extrair a água preferencialmente, diminui a solubilidade do óleo na miscela, em contrapartida, o isopropanol que permite maior solubilização do óleo, apresenta comportamento semelhante na extração para ambas as tortas. O hexano por ser altamente apolar, repelindo a água, viabiliza maior lavagem do óleo superficial, provavelmente, a difusão de óleo se torna prejudicada devido o acúmulo de água na matriz.

Desta forma, o isopropanol demonstrou comportamento na extração de óleo das tortas de macaúba muito semelhante ao hexano, solvente comumente empregado na indústria de processamento de óleos. No entanto, o etanol também apresentou bons resultados de rendimento. O emprego eficiente do etanol para a extração de óleos demonstra exigir maiores cuidados no preparo da matéria prima (teor de água), com eventual influência nas escolhas das condições de processo (temperatura, proporção sólido:solvente).



Diante dos resultados, a extração de óleos de tortas de macaúba empregando isopropanol e etanol foi satisfatória.

## 6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos para os estudos de extração de óleo das tortas da polpa e amêndoa da macaúba utilizando o etanol e isopropanol como solventes, pode-se afirmar que o controle de certos parâmetros de processo, como o teor de água no solvente e a umidade da matriz sólida, é essencial para a obtenção de bons rendimentos no processo de extração de óleos por solvente a partir de matrizes sólidas vegetais especialmente o etanol. O uso de teores de água no solvente entre 0 e 16%, com proporções de sólido:solvente acima de 1:60, garantem máxima extração do óleo das tortas de macaúba, quando isopropanol é utilizado.

De um modo geral, a extração de óleos a partir de tortas de macaúba, empregando o isopropanol, etanol e hexano, apresentou resultados satisfatórios, sendo obtidos rendimentos acima de 80% na maioria dos casos. O isopropanol demonstrou ser um solvente com potencial para substituir o hexano, devido ao comportamento de extração muito semelhante para ambos os solventes. O processo de extração foi eficiente mesmo quando temperatura de 25 °C foi empregada, demonstrando que o processo de extração pode ocorrer com economia de energia durante a extração.

No entanto, o etanol também apresentou bons resultados de rendimento. O emprego eficiente do etanol para a extração de óleos demonstra exigir maiores cuidados no preparo da matéria prima, principalmente com relação a umidade, com eventual influência na escolha das outras condições de processo (temperatura, proporção sólido:solvente).

O ajuste dos três modelos cinéticos propostos aos dados cinéticos de extração de óleos, indicaram que o comportamento de extração de óleos das tortas de polpa e amêndoa de macaúba é melhor descrito pelos modelos de 2 estágios e de segunda ordem, demonstrando que o processo de extração de óleos ocorre por um mecanismo de lavagem e difusão do óleo pela matriz.

Os coeficientes de transferência de massa demonstraram que a extração com hexano e isopropanol foram rápidas e eficientes. O teor de água na matriz sólida, as características estruturais da mesma, assim como o tipo de solvente, são parâmetros que demonstram influenciar o processo de extração dos óleos. Com destaque para a água na matriz, esta parece influenciar negativamente a extração, quando solvente com grande afinidade pela água é

utilizado, como o etanol, que ao extrair a água preferencialmente, diminui a solubilidade do óleo na miscela, tornando o processo de extração mais lento e menos eficiente.

O isopropanol, por permitir maior solubilização do óleo, mesmo na presença de água, apresenta comportamento semelhante na extração de óleo para ambas as tortas. O hexano por ser altamente apolar, repelindo a água, viabiliza maior lavagem do óleo superficial, provavelmente, a difusão de óleo se torna prejudicada devido o acúmulo de água na matriz.

Desta forma, os solventes investigados para a extração de óleos das tortas de macaúba mostram-se potencialmente promissores para a substituição do hexano, no entanto, investigações adicionais acerca da influência da água, em diferentes proporções sólido:solvente e temperatura podem ser realizadas quando o etanol é empregado como solvente de extração, visando viabilizar o emprego deste solvente nos processos de extração, principalmente devido sua disponibilidade no Brasil, sustentabilidade e segurança no processo, além de permitir a integração entre extração de óleos e produção de biodiesel.

## 7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Com base dos resultados obtidos neste trabalho sugerem-se os seguintes tópicos para estudos em trabalhos futuros:

- Estudo da cinética da extração de compostos minoritários, ácidos graxos livres além de outros componentes como amido e proteínas presentes nas tortas de macaúba.
- Estudo da aplicação de outros solventes orgânicos (butanol, propanol, metanol) e suas misturas na extração dos óleos das tortas.
- Investigação de diferentes faixas e parâmetros do processo na extração dos óleos e outros biocomponentes.
- Estudo do efeito da umidade das tortas e solventes no processo de extração de óleos e biocomponentes.
- Avaliação da viabilidade de aplicação das misturas extraídas no processamento de biodiesel.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS.

Coordenadoria de economia e estatística. Disponível em:

<[http://www.abiove.com.br/balanco\\_br.html](http://www.abiove.com.br/balanco_br.html)>. Acesso em: 25 mar 2016.

ABRAPALMA: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ÓLEO DE PALMA. Disponível em: <<http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>>.

Acesso em: 06 de jan. 2016.

AGRIANUAL: anuário da agricultura brasileira. 17. ed. São Paulo: FNP Consultoria & Agroinformativos, 2012. 498p.

ALMEIDA, D.T. L; SPAGARINO, A. Estudo da viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de borra de café. 2012. 106 p.Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ALMEIDA, F. H. L. Desenvolvimento, acúmulo de óleo e armazenamento de frutos da macaúba.83f.Dissertação (mestrado) -Universidade Estadual de Montes Claros -Unimontes, Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal no Semiárido/PPGPVSA, Janaúba, 2014.

AMARAL, F.P. Estudos das características físico-químicas dos oleos da amendoa e polpa da macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. Ex Mart]. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Agronomicas. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, São Paulo. 2007.

AMINI, S. K. et al. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Jatropha Curcas in Aqueous Acidic Hexane Solutions. **Journal of American Science**, 6(11), 2010;

ANGELUCCI , E. et al. Análises químicas de alimentos: Manual Técnico. Campinas: ITAL, 1987. 123p.

ANDERSON, G.E. Edible Oil Processing solvent extraction. Library, 2011. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/processing/solventextract/index.htm>>. Acesso em: 09 març. 2014.

AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. Press, 3 ed., Champaign, v.1-2. 1998.

ARAÚJO, K. M; OLIVEIRA, A. K. C; COSTA, G. B; QUEIROGA, R. N. G.; PANNIR SELVAM, P. V. Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível. Natal: UFFRN, 2002.

BAKER, E.C.; SULLIVAN,D.A. Development of a pilot-plant process for the extration of soy flakes with aqueous isopropyl alcohol. Journal of the American OIL Chemists' Sociey. V.60(7); p. 1271-1277.1983

BHERING, L. Macaúba: Matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. 2009. Disponível em:

<<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21272&secao=Artigos%20Especiais>>. Acesso em: 25 fev. 2014.

- BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. Food engineering operations. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.
- CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. Transactions **ASAE**. 44:1429, 2001.
- CAPELLINI, M.C. Extração de óleo de farelo de arroz utilizando solvente alcoólico: avaliação de alteração na fração proteica e na composição do óleo. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. USP. Pirassununga, 2013.
- CARGININ, A; JUNQUEIRA, N.T.V; FOGAÇA, C.M; COSTA, C.J; AGUIAR, J.L.P. Potencial da macaubeira como fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. Anais IX Simpósio Nacional do Cerrado, Brasília, 2008.
- CARVALHO, C. M. A expansão sustentável do cultivo da palma para a e atividade antimicrobiana. 2011, 109 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais.), Universidade do Estado do Amazonas, 2011.
- CETEC. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/Cetec. Programa de Combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Volume 1: Estudo das oleaginosas nativas de minas Gerais. Belo Horizonte. 1983.
- CHAN, C-H.; YUSOFF, R.; NGOH, G-C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction.(Reviw). **Chemical Engineering Research and Design**. V. 92, p.1169–1186, 2014;
- CICONINI, G. Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas cerrado e pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. Dissertação (mestrado em biotecnologia) – Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2011.
- CISSÉ, M.; BOHUON, P.; SAMBE, F.; KANE, C.; SAKHO, M.; DORNIER, M Aqueous extraction of anthocyanins from Hibiscus sabdariffa: Experimental kinetics and modeling. **Journal of Food Engineering** 109, p. 16–21, 2012;
- COIMBRA, M.C. & JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. Food Research International. 44, p. 2139–2142, 2011.
- 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**. 74, p. 69–75; 2015.
- DESSIMONI-PINTO, N. A. V.; SILVA, V. M. da; BATISTA, A. G.; VIEIRA, G.; SOUZA, C. R. de. DUMONT, P. V.; SANTOS, G. K. M dos. Características físico-químicas da amêndoa de Macaúba e seu aproveitamento na elaboração de barras de cereais. **Alim. Nutr.** v.21, n.1, p. 79-86, Araraquara, SP jan./mar. 2010
- DUARTE, I.D; ROGERIO, B.J; ANTONIASSI, R; BIZZO, H.R; JUNQUEIRO, N.T.V. Variação da composição de ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba.

Trabalhos científicos. v. 1, p. 63-64. Lavras: UFLA, 2010. Disponível em: <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/874219>>. Acesso em: 21 de dez. 2015.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. USDA. gov - United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.usda.gov>>. Acesso em: 25 set. 2015.

FARIAS, T.M. Biometria e processamento do fruto da macaúba (*Acrocomia sp.*) para a produção de óleo. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Belo Horizonte, 2010.

FÉRNANDEZ, M.B.; PEREZ, E.E.; CRAPISTE, G.H.; NOLASCO, S.M. Kinetic study of canola oil and tocoferol extraction: Parameter comparison of nonlinear models. **Journal of Food Engineering, Essex**, v.111,p.682-689. 2012.

FILHO, J. A. A.; COLOMBO, C. A., BERTON, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. **Pesquisa & Tecnologia**, v.9, n.2, 10p., jul-dez 2012.

FORNASARI, C. H. Otimização da extração de óleo por solventes e secagem em espécies vegetais com potencial energético. 24 p.Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Energia na produção de biodiesel no Brasil: o caso do estado do Pará. 2015.

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

FRANCO, D. et al. Processing of *Rosa rubiginosa*: Extraction of oil and antioxidant substances. **Bioresource Technology** 98, p. 3506–3512, 2007;

FRANCO, L. F. M.; PESSÔA FILHO. P.D.A. On the solubility of proteins as a function of pH: Mathematical development and Application. *Fluid Phase Equilibria*. 306, p.242– 250, 2011.

FREITAS, S.P; SILVA, O.F; MIRANDA, I.C; COELHO, M.A.Z. Extração e fracionamento simultâneo de óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Food Science and Technology**. Vol. 27. Suppl.1. Campinas, 2007.

GALVANI, F.; FERNANDES, J. Extração mecânica da polpa da bocaiuva coletada na região de Miranda, MS. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2010. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/C T93.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2013.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; KRISHNA, J.; PARIBAR, D. C.; SRIVASTAV, P. R.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N.; *Int. J. Food Sci. Technol.* 38, 369, 2003.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W. W. D.; ZAGONEL, G. F.; SUCHEK, E. M.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo Comparativo da Estabilidade Oxidativa de Diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat. CERBIO: Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis – Instituto de Tecnologia do Paraná –

TECPAR. 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/>>. Acesso em: 20 jun. 2008.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. 1024p. 3 ed., PrenticeHall, 2003.

GHESTI, Grace F. Estudos de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

GOMES, A.C.G; FLEURY, C.S; ZUNICA, A.D.G; PINEDO, A.A; CARDOSO, R.M. Cinética de extração do óleo de babaçu visando a produção de biodiesel. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p 3334, 2013.

GUARIENTI, E. P.; PINHEIRO, E.; GODOY, L. P.; EVANGELISTA, M. L. S.; LOVATO, A. Perdas de matéria-prima: um estudo de caso na indústria de óleo de soja. **ENGEVISTA**, V. 14, n. 1. p. 58-73, abril 2012.

HAMMOND, E.G; JOHNSON,L.A; WANG, T. WHITE, P.J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. (Ed) Bailey's Industrial Oil and Fat Products. V.02 (six volume ste), 6th ed. Cap. 13, p. 577-650. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.

HARRIS, W.D., BISHOP, F.F.; LYMAN, C.M. HELPERT, R. Isopropanol as a solvent for extration of cottonseed oil. *Journal of the American OIL Chemists' Sociey*, v.24(11), p.370-375. 1947.

HIANE, P. A.; BALDASSO, P. A.; MARANGONI, S.; MACEDO, M. L. R. Chemical and nutritional evaluation of kernels of bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. . **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 26, n3, p. 683-689, 2006.

HOJNIK, M.; SKERGET, M.; KNEZ, Z. Extraction of lutein from Marigold flower petals e Experimental kinetics and modelling. **LWT - Food Science and Technology** 41, p. 2008-2016, 2008.

HRON,R.J.; KOLTUN, S.P.; GRACI JR., A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extration. **The Journal of the American Oil Chemists' Sociey**. V. 59, n. 9, Sept. 1982

JOHNSON, L.; LUSAS, E. Comparison of alternative solvents for oil extraction. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.60, n. 2, p. 229-241, 1983.

LAGO, R. C. A.; FREITAS, S. P. Extração dos óleos de café verde e da borra de café com etanol comercial. Comunicado Técnico nº. 92, Embrapa, dezembro de 2006.

LIMA, D.F.B. Equilíbrio liquido-liquido em sistemas contendo óleo de oliva, ácidos graxos livres, etanol e água. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014

LIAW, M.Y; NATAN, F.A; WIDYANDI, P; IKASARI, D; INDRASWADI, N; SOETAREDJO, F.E. Extraction of Neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and



ethanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. **Journal of Engineering and Applied Sciences**. Vol.3. nº 3. p. 49-54. 2008.

LIRA, F. F.; MACHADO, W.; SANTOS, J. V. D.; TAKAHASHI, S. A.; GUIMARÃES, M. F.; LEAL, A. C. Avaliação da composição centesimal de frutos de macaúba. In: Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia. 3. Anais. Londrina, 2013.

LORENZI, G. M. A. C. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Arecaceae: Bases para o Extrativismo Sustentável. Tese (Doutorado em Fitotecnia e Fitossanitarismo). 156 p. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

MACHADO, S.A. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macauba pela rota etílica. Universidade de São Paulo. Escola de engenharia de Lorena. Dissertação eng. Química, 2013.

MACHADO, C. A. C.; SANJINEZ ARGANDONA, E. J.; HOMEM, G. R.; TOMMASSELLI, M. A. G. Modelo de viabilização da produção do consórcio: macaúba (*Acrocomia aculeata*) e cana-de-açúcar (*saccharum officinarum*). XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. São Carlos, SP, Brasil, 12 a 15 de outubro de 2010, SP, 2010.

MAN, H.C; HAMZAH, M.H; JAMALUDIN, H; ABIDIN, Z.Z. Preliminary Study: Kinetics of Oil Extraction from Citronella Grass by Heated Hydro Distillation. *APCBEE Procedia* (3). p. 124-128. 2012

MANDARINO, J. M.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 1ª ed. Embrapa Soja: Londrina, 2001.

MANFIO, C.E; MOTOIKE, S.Y; RESENDE, M.D.V; SANTOS, C.E.M; SATO, A.Y. Avaliação de progênies de macaúba na fase juvenil e estimativas de parâmetros genéticos e diversidade genéticos. *Pesquisa Florestal Brasileira*. V. 32. Nº 69. P 63-68. 2012.

MELO, P.G.M. Produção e Caracterização de Biodiesel Obtidos a Partir da Oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*). Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química. 2012

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v.10, n.3, p. 248-268, 2006.

MEZIANE, S; KADI, H; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. *Grasas y aceites*. V. 57(2). p. 157-179. 2006.

MILIC, P. S. et al. Kinetic modeling and optimization of maceration and ultrasound-extraction of resinoid from the aerial parts of white lady's bedstraw (*Galium mollugo* L.). **Ultrasonics Sonochemistry** 20, p. 525–534, 2013;

MIGLIATO, K. F.; CORREA, M. A.; SALGADO, H. R. N.; TOGNOLII, J. O.; SACRAMENTO, L. V. S.; MELLO, J. C. P.; GIANNINI, J. S.M.; ALMEIDA, A. M. F.; PIZZOLITTO, A. C. Factorial design of the optimization extraction of *Syzygium cumini* (L.) skeels fruits **Química Nova** .vol.34 n<sup>o</sup>.4 .p695. 2011.

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

MOTTA, P.E., OLIVEIRA FILHO, A.T., GOMES, J.B.V. Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais. **Pesq. Agrop. Bras.** 37, 1023–1031. 2002.

MOUBARIK, A.; EL-BELGHITI, K.; VOROBIEV, E. Kinetic model of solute aqueous extraction from Fennel (*Foeniculum vulgare*) treated by pulsed electric field, electrical discharges and ultrasonic irradiations. **Food and Bioproducts Processing**. 89, p. 356–361, 2011.

MPAGALILE, J.J., HANNA, M.A., WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1855-1866, 2006.

MUHAMMAD HAZWAN, H; AZLINA, C.M; HASFALINA,C.M; ZURINA, Z.A; HISSHAMUDDIN, J. Optimization and kinetics study of Gaharu oil extraction. **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**. Volume 7, n<sup>o</sup> 6. P. 454-457. 2013.

NAVARRO-DÍAZ, A, H.J, GONZALEZA, S.L; IRIGARAYB, B.; VIEITEZB, I.; JACHMANIÁNB, I.; HENSEA, H.; OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **Journal of Supercritical Fluids**, Vol.93, 130-137, 2014

NUNES, S.P. Produção de óleos vegetais no Brasil. Boletim eletrônico agrícola. n 159. Junho 2007. Disponível em: <<http://www.deser.org.br/documentos/doc/Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20consumo%20de%20C3%B3leos%20vegetais.pdf>>. Acesso em: 12 de novembro de 2014.

OLIVEIRA, R., OLIVEIRA, V., ARACAVAL, K.K., RODRIGUES, C.E.C. Effects of the Extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol— a response surface approach. **Food Bioprod. Process.** 90,22–31. 2012

ORDÓÑEZ, J. A. et al. Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos. v.1. Porto Alegre: ARTMED, 2005.

PARAÍSO, P.R. Modelagem e Análise do Processo de Obtenção do Óleo de Soja. Tese de Doutorado, Campinas: UNICAMP, 2001.

FRANCO, L. F. M.; PESSÔA FILHO. P.D.A. On the solubility of proteins as a function of pH: Mathematical development and Application. **Fluid Phase Equilibria** 306, p.242– 250, 2011.

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**. Volume 105. Pag.180–185. 2011.

PESCHEL, W; SÁNCHEZ-RABANEDA, F.; DIEKMANN, W.; PLESCHER, A.; GRATZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTOS, R.; BUXADERAS, S.; CODINA, C. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food chemistry**. 97, 137-150, 2006.

PIGHINELLI , A.L.M.T; PARK, K.J; RAUEN, A.M; BEVILAQUA, G; FILHO, J.A.G. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 28(Supl.): 66-71, dez. 2008.

PIMENTA, T.V; Metodologias de Obtenção e Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba com Qualidade Alimentícia: da Coleta á Utilização. Belo Horizonte, Dissertação de Mestrado – UFMG, 2010.

PIRES, T.P; SOUZA, E.S; KUKI, K.N; MOTOIKE, Y,S. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. **Industrial Crops and Products** 44. 2013.

PRZYBYLSKI, R. Flax oil and High linoleic oils. Bailey's Industrail Oil and Fat Products. In: F. Shahidi Editor, p 281-301, New Jersey. 2005.

POOJARY, M.M; PASSAMONT,P. Extraction of lycopene from tomato processing waste: kinetics and modelling. **Food Chemistry**. Vol. 173, pp.943-950. 2015

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. Revista Virtual Quimca, v. 5 (1), 2-15. 2013.

REGITANO D-ARCE, M.A.B. Ensaios De Extração de Oleo de Girassol (*Helianthus annus L.*) com álcool etílico. 133 p. Dissertação (mestrado). Escola Superior de Agricultura Luis de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

REGITANO D-ARCE, M.A.B. Extração e refino de óleos vegetais. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. São Paulo. Manole, cap.7, pag.300-351. São Paulo. 2006.

REICHARD, C. Solvatochomic dyes as solvente polarity indicators. **Chemical Reviews, Washington**, v.94, p. 2319-2358, 1994.

RETTORE, R.P.; MARTINS, H. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais. Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. CETEC, Belo Horizonte, vol. 1. 1983.

REVELLO, C. Z. P. Avaliação do valor nutricional de resíduos do processamento da macaúba (*acrocromia aculeata*) e de seus produtos de Bioconversão. Dissertação de mestrado (em Ciência e Tecnologia Ambiental) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal da Grande Dourados. 81f.

REZENDE, J.R; Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel. Pós-Graduação Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. UESB. Itapetinga, Bahia. 2009

ROCHA, M.G. Fatores limitantes à expansão dos sistemas produtivos da palma na Amazônia. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em agronegócios. Faculdade Agronomia e medicina veterinária. UnB. Brasília – DF. 2011.

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

RODRIGUES, C.E.C. Utilização de um solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais. Tese (Livre docência). Área de concentração: Equilíbrio de fases e Processos de separação na indústria de alimentos. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. USP. Pirassununga, 2011.

RODRIGUES, C.E.C., OLIVEIRA, R.. Response surfacemethodology applied to the analysis of rice bran oil extractionprocess with ethanol. **Int. J. Food Sci. Technol.** 45, 813–820. 2010.

RODRIGUES, H.S. Production of ethyl and methyl esters by transesterificationreaction of the Latin American palm macauba – *Acrocomia aculeata* (in Por-tuguese, Abstract in English), D.Sc. Dissertation, University of Sao Paulo, Brazil, 2007.

ROSCOE, R., RICHETTI, A. & MARANHO, E. Análise de viabilidade técnica de oleaginosas para produção de biodiesel em Mato Grosso do Sul. *Revista Política Agrícola*, 16, 48-59. 2007.

RUFINO, L.M.A; BARRETO, S.M.P; DUARTE, E.R; GERASEEV, L.C; SANTOS, A.C.R; JARUCHE, Y.G. Efeitos da inclusão de torta de macaúba sobre a população de protozoários ruminais de caprinos. *Revista Brasileira Zootecnia*, v.40, n.4, p.899-903. Montes Claros-MG. 2011.

RUSSIN, T. A; BOYE, J. I; ARCAND, Y.; RAJAMOHAMED, S. H. Alternative techniques for defatting soy: A practical review. **Food and Bioprocess Technology**, v.4, p.200-223, 2011.

SANGALETTI, N. Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja. Tese (Doutorado). Programa de pós graduação Ciências. Área de concentração: Química na Agricultura e o Ambiente. USP. Piracicaba, 2012.

SANGALETTI,N; VIEIRA,T.M.F.S; REGITANO-D'ARCE,M.A.B.; BORTOLETTI, G.M. Caracterização de miscela etanolica como matéria-prima para a produção de ésteres etílicos. In: CONGRESSO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, OLEOS, GORDURAS E BIODISEL, 6., 2009, Montes Claros, MG. Lavras: UFLA, 2009.

SANTOS, H. T. L. Avaliação da torta de macaúba como insumo para produção de bioetanol. Dissertação de Mestrado (Química Orgânica) da UFVJM. Ff. 87. Diamantina-MG, 2011.

SANTOS, S.B; MARTIS, 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**. Volume 2015. p. 1-9. 2015.

SANTOS, R. F. dos.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. de T.; REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). O agronegócio da mamona no Brasil: EMBRAPA-SPI, p.17-35. 2001.

SARKIS, J. R. Extração de compostos bioativos de tortas de nozes e sementes e aplicação de tecnologias elétricas no gergelim. Tese de Doutorado (em engenharia Química) da UFRS. 228f. Porto Alegre-RS, 2014;

SARTORI, M.A; PEREZ, R.; JÚNIOR, A.G.S; MACHADO, S.R.S; SANTOS, M.M.S; CASTRO MIRANDA,C.A.C. Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel. **Rev. Econ. Sociol. Rural**. vol.47, no.2, 2009.

SASMAZ, D.A. Evolution of diffusion coefficient of Rapeseed Oil during solvent Extration with Hexane. **JAOCs**. Vol. 73, nº 5. 1996.

SAWADA, M.M., VENÂNCIO, L.L., TODA, T.A., RODRIGUES, C.E.C..Effects of different alcoholic extraction conditions on soybeanoil yield, fatty acid composition and protein solubility ofdefatted meal. **Food Res. Int.** 62, 662–670. 2014.

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 índices de qualidade. 2012. 128p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. USP. Pirassununga, 2012.

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**, 14, 2, p.29 —34, 2012;

SAYYAR, S; ABIDIN, Z.Z; YUNUS, R; MUHAMMAD, A. Extration of Oil From *Jatropha* Seeds- Optimization and Kinects. **American Journal of Applied Sciences** 6. Volume 7. p.1390-1395. 2009.

SCHARLACK, N.K. Estudo do efeito do tipo e grau de hidratação de solventes clorogenicos de torta de sementes de girassol. Dissertação (Mestrado). Faculdade de zootecnia e Engenharia de alimentos- USP. 2015.

SETH, S; AGRAWAL Y.C; GHOSH P.K; JAYAS D. S; SINGH, B.P.N. Effect of moisture content on the quality of soybean oil and extracted by isopropyl alcohol and hexane. **Food Bioprocess Technology**. V.3, n.3,p.121-127, 2010.

SILVA, M.T.C.; TURATTI, J.M. Extração de óleo de soja com etanol. *Coletânea Ital.* v21, n1, p73-89, 1991.

SILVA, I. C. C. Uso de processos combinados para o aumento do rendimento da extração e da qualidade do óleo de macaúba. Dissertação de Mestrado (em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 99f. 2009.

SILVA, J.C. Macaúba: Fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial. Departamento de Engenharia Florestal. UFV. Viçosa, 2007. Disponível em: <[http://www.entabanbrasil.com.br/downloads/Macauba\\_Jose-de-Castro-UFV.pdf](http://www.entabanbrasil.com.br/downloads/Macauba_Jose-de-Castro-UFV.pdf)>. Acesso: 25 mar. 2014.

SILVA, M. R., LACERDA, D. B. C. L., SANTOS, G. G. & MARTINS, D. M. DE O. Caracterização química de frutos nativos do Cerrado. *Ciência Rural*. 38, 1790-1793. 2008.

SILVA, O.F.; MIRANDA, I.C.; COELHO, M.A. Extração e fracionamento simultâneo do óleo da castanha-do-Brasil com etanol. **Food Science and Technology**. v. 27., 2007.

SILVA, T.A.R. Biodiesel de óleo residual: produção de transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. 151f. Tese (doutorado). Universidade Federal de Uberlândia. 2011.

SINGH, J. & BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of Food Engineering**, 43, 75-82. 2000.

SINGH, K. K., WIESENBORN, D. P., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, p.165–170, 2002.

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

SODRE DA SILVA, C. A. Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes sistemas durante a produção de biodiesel. Campinas, SP. 2011.

SOLOMONS, T.W.G; FRYHLE, C.B. Organic chemistry. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

SONG, Y.; DU, B.; ZHOU, T.; HAN, B.; YU, F.; YANG, R.; HU, X.; NI, Y.; LI, Q. Optimization of extraction process by response surface methodology and preliminary structural analysis of polysaccharides from defatted peanut (*Arachis hypogaea*) cakes. *Carbohydrate Research* 346, pg. 305–310, 2011.

SULAIMAN, S.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. **Journal of Food Engineering** 114, p.228–234, 2013.

TANDY, D. C. Oilseed extraction. In: WAN, P. J. Introduction to fats and oils technology. Champaign, Illinois: American Oil Chemists' Society, 1991.

TAVERNARI, F.C.; ALBINO, L.F.T., JUNIOR, W.M.D.; LELIS, G.R.; NERY, L.R.; MAIA, C.R. Farelo de Girassol: composição e utilização na alimentação de frangos de corte. *Revista Eletronica*, V.5, nº 5, p. 638-647. Artigo numero 64. 2008.

TEIXEIRA, L. C. Produção de biodiesel. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005.

TEIXEIRA, C. M.; ANDRADE, A.T.; PAES, J. M. V.; ANDRADE, J. P. R.; MOTOIKE, S.Y.; PIMENTEL, L.D. Crescimento da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Mart.) sob diferentes doses pós-plantio de nitrogênio, fósforo e potássio. In: I Minas. I Congresso Brasileiro de Macaúba: Consolidação da Cadeia Produtiva. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2014.

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, p. 208–217, 2011.

TODA, A.T; 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. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de energia nuclear na agricultura, USP, Piracicaba, 2008.

TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. Terceira Edição. Mc Graw –Hill Book Company. Singapore, 1981.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. The Oilseeds Group. World markets and trade 2001. Washington: USDA, 2011. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2011oilseeds.pdf>>. Acesso em: set. 2014.

VAN HOED, V; ALI, C.B; SLAN, M. & VERHE, R. Quality differences between pre-pressed and solvent extracted rapeseed oil. European **Journal of Lipid Science and Technology**, 112. 1241-1247p. 2010.

VERIDIANO, F. C. Aproveitamento da torta residual da extração do óleo da Polpa de Macaúba para fins alimentícios. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2012.

VIEIRA, A.S. et al. Estudo preliminar para o desenvolvimento de um Processo Industrial de Extração de Óleo do Fruto da Palma de Macaúba. Relatório de Pesquisa: Laboratório de Operações e Processos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2005.

WALKELY, P.J.; WAN, P.J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: C.C. Akon (editor), Handbook of Functional Lipids. P. 89-131. 2006

WANDECK, F.A; JUSTO, P.G. Macaúba, fonte de energia e insumo industrial: sua significância no Brasil. In: Simpósio sobre o cerrado e savanas. Alimento e energia. Anais: Planaltina: Embrapa. P. 541-577. 1988.



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

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K.. One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification. **Bioresource Technology**, v. 147, p.59–64. 2013.

ZHONG, C.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y-M.; JIA, S-R.; SUN, Z.; DALE, B. E Integrating kinetics with thermodynamics to study the alkaline extraction of protein from caragana korshinskii kom. **Biotechnology and Bioengineering**, Vol. 111, No. 9, September 2014;