



# *Screening* de Solventes para Extração Seletiva de Componentes do Óleo de Soja

Ana Caroline Rodrigues Vieira Alcantara

## Projeto Final de Curso

Orientadores

Profa. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

**Julho de 2021**

# **SCREENING DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COMPONENTES DO ÓLEO DE SOJA**

*Ana Caroline Rodrigues Vieira Alcantara*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Suely Pereira Freitas, D.Sc.

---

Rinaldo Farias da Luz, M. Sc.

Orientado por:

---

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

---

André Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2021

Alcantara, Ana Caroline Rodrigues Vieira.

*Screening* de solventes para extração seletiva de componentes do óleo de soja / Ana Caroline Rodrigues Vieira Alcantara - Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

x, 80 p.; il. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Raquel Massad Cavalcante e André Ferreira Young

1. Extração. 2. Óleo de soja. 3. Aspen HYSYS<sup>®</sup>. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Raquel Massad Cavalcante. 6. André Ferreira Young. I. Screening de solventes para a extração dos componentes do óleo de soja.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que me capacitou e me deu a sabedoria e o sustento necessário para que eu pudesse finalizar a minha graduação com este honroso projeto final. Aos meus pais, Marcia e Sérgio, que eu amo e admiro. Muito obrigada por terem me incentivado e compartilhado comigo a alegria de cada conquista que o curso de engenharia química na Universidade Federal do Rio de Janeiro me proporcionou. Agradeço ao meu amado marido Fabio, que me apoiou em todas as minhas decisões e momentos difíceis. Agradeço aos meus irmãos e demais familiares, por todo o apoio.

Aos meus orientadores, Raquel Massad Cavalcante e André Ferreira Young, que me ensinaram muito e me guiaram com muita dedicação. Vocês foram a minha luz no fim do túnel nesses tempos de pandemia e me ajudaram a produzir meu tão sonhado projeto final. Agradeço também a minha parceira de pesquisa Débora Freitas, que me ajudou com as simulações e foi uma grande aliada na troca de ideias.

A todos os professores que, ao longo da minha formação, me ajudaram a adquirir todo o conhecimento e pensamento crítico necessário para a produção deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

## **SCREENING DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO SELETIVA DE COMPONENTES DO ÓLEO DE SOJA**

Ana Caroline Rodrigues Vieira Alcantara

Julho, 2021

Orientadores: Profa. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

Durante o processo de produção do óleo de soja, uma das etapas chave é a extração do óleo, na qual o processo amplamente utilizado é a extração por solventes, através do emprego do hexano. No entanto, o hexano é um solvente altamente tóxico, poluente e perigoso, além de ser um solvente majoritariamente originado de fontes não-renováveis. Esses motivos justificam a necessidade de pesquisas por solventes verdes que possam substituir o hexano na extração do óleo de soja. No presente trabalho, dezessete solventes foram investigados quanto a sua capacidade extração seletiva dos componentes do óleo através de simulações no *software* Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12. O potencial de extração da maioria dos solventes foi testado a 30 °C, entretanto, devido a algumas imprecisões no cálculo termodinâmico do simulador, para alguns solventes foi utilizada a máxima temperatura que o Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12 foi capaz de simular mantendo o sistema na fase líquida. Além da análise a 30 °C, desejava-se avaliar o efeito no potencial de extração com o aumento da temperatura. Para tanto, foi realizada a simulação para a acetona, na temperatura de 45 °C. Os resultados mostraram que o solvente com o melhor resultado global foi o éster acetato de etila. Os álcoois, por sua vez, apresentaram bons resultados na extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis, com destaque especial para os álcoois isopropanol e 1-propanol que também apresentaram resultados promissores na extração dos esteróis. Todavia, o dioxano foi o solvente que apresentou o melhor resultado para a extração seletiva dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. As aminas, por outro lado, apresentaram interação seletiva com os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, sobretudo o solvente tripropilamina. Comparando os cenários de temperatura a 30 °C e 45 °C para a acetona, os resultados mostraram que não houve diferença significativa no potencial de extração.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the achievement of the degree of Chemical Engineer.

## **SOLVENT SCREENING FOR SELECTIVE EXTRACTION OF SOYBEAN OIL COMPOUNDS**

Ana Caroline Rodrigues Vieira Alcantara

July, 2021

Supervisors: Profa. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

In the soybean oil production process, one of the key steps is the oil extraction, in which the widely used process is the solvent extraction through the use of hexane. However, hexane is a highly toxic, polluting and dangerous solvent, in addition to being a solvent mostly originated from non-renewable sources. These reasons justify the need for research into green solvents that can replace hexane in the soybean oil extraction. In the present work, seventeen solvents were investigated for oil compounds selective extraction capacity through simulations in Aspen HYSYS® v.12 software. The extraction potential of most solvents was tested at 30 °C, however, due to some inaccuracies in the thermodynamic calculation of the simulator, for some solvents the maximum temperature that Aspen HYSYS® v.12 was able to simulate was used, keeping the system at liquid phase. In addition to the analysis at 30 °C, it was desired to evaluate the effect on the extraction potential with increasing temperature. Therefore, a simulation for acetone was performed at a temperature of 45 °C. The results showed that the solvent with the best overall result was the ester ethyl acetate. The alcohols, in turn, showed good results in the extraction of triglycerides, phospholipids and tocopherols, with special emphasis on the isopropanol and 1-propanol alcohols, which also showed promising results in the extraction of sterols. However, dioxane was the solvent that showed the best result for the selective extraction of triglycerides, phospholipids and tocopherols. Amines, on the other hand, showed selective interaction with sterols, tocopherols, hydrocarbons and fatty acids, especially the solvent tripropylamine. Comparing the temperature scenarios at 30 °C and 45 °C for acetone, the results showed that there was no significant difference in the extraction potential.

# ÍNDICE

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Contextualização                       | 1         |
| 1.2      | Objetivos do trabalho                  | 5         |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>           | <b>6</b>  |
| 2.1      | A semente de soja e sua composição     | 6         |
| 2.1.1    | Triglicerídeos e Ácidos Graxos         | 7         |
| 2.1.2    | Fosfolipídios                          | 9         |
| 2.1.3    | Matéria insaponificável                | 10        |
| 2.1.3.1  | Esteróis                               | 11        |
| 2.1.3.2  | Tocoferóis                             | 12        |
| 2.1.3.3  | Hidrocarbonetos e outros               | 14        |
| 2.2      | Extração do óleo de soja               | 15        |
| 2.2.1    | Preparo dos grãos                      | 16        |
| 2.2.2    | Extração mecânica                      | 17        |
| 2.2.3    | Extração por solvente                  | 19        |
| 2.3      | Processamento dos produtos da extração | 23        |
| 2.4      | Solventes                              | 26        |
| <b>3</b> | <b>AMBIENTE DE SIMULAÇÃO</b>           | <b>31</b> |
| 3.1      | Método de contribuição de grupos       | 31        |
| 3.2      | Propriedades Físicas                   | 34        |
| 3.3      | Solventes selecionados                 | 35        |
| 3.4      | Simulação                              | 39        |
| 3.5      | Correntes de alimentação               | 40        |
| 3.5.1    | Óleo de Soja                           | 40        |
| 3.5.2    | Hexano e Solventes testados            | 48        |
| 3.6      | Condições de operação                  | 48        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>          | <b>50</b> |
| 4.1      | 1-Propilamina                          | 50        |
| 4.2      | Trietilamina                           | 51        |
| 4.3      | Tripropilamina                         | 53        |
| 4.4      | Piridina                               | 54        |
| 4.5      | DBU                                    | 55        |
| 4.6      | Acetona                                | 57        |

|          |                               |           |
|----------|-------------------------------|-----------|
| 4.7      | Tetraidrofurano               | 58        |
| 4.8      | Dioxano                       | 59        |
| 4.9      | Ácido Acético                 | 60        |
| 4.10     | Etanol                        | 62        |
| 4.11     | 1-Propanol                    | 63        |
| 4.12     | Álcool Isopropílico           | 64        |
| 4.13     | 1-Butanol                     | 66        |
| 4.14     | Terc-butanol                  | 67        |
| 4.15     | Acetato de etila              | 68        |
| 4.16     | Acetato de Isopropila         | 70        |
| 4.17     | Carbonato de Dietila          | 71        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> | <b>75</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>            | <b>77</b> |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Produção, Exportação e Importação da Soja no Brasil.                                | 2  |
| Figura 2: Preços para a soja, o farelo da soja e o óleo de soja.                              | 3  |
| Figura 3: Partes da semente de soja (a) e sua composição em percentual de matéria seca (b).   | 6  |
| Figura 4: Molécula de triglicerídeo.  | 8  |
| Figura 5: Molécula de fosfolipídio.   | 10 |
| Figura 6: Moléculas de esterol.   | 12 |
| Figura 7: As quatro formas das moléculas do tocoferol.  | 13 |
| Figura 8: Representação 3D da molécula de Esqualeno.  | 15 |
| Figura 9: Diagrama de blocos das etapas para preparo do grão de soja.                         | 16 |
| Figura 10: Esquema de uma prensa com rosca helicoidal para extração mecânica do óleo de soja. | 19 |
| Figura 11: Extrator de DeSmet.  | 21 |
| Figura 12: Extrator de Bollman.   | 22 |
| Figura 13: Fluxograma das etapas do processo de fabricação do óleo de soja.                   | 24 |
| Figura 14: Fluxograma utilizado no software Aspen HYSYS® v.12 para realização das simulações. | 40 |
| Figura 15: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-propilamina a 15 °C.            | 51 |
| Figura 16: Gráfico comparativo da extração por hexano e por trietilamina a 25 °C.             | 52 |
| Figura 17: Gráfico comparativo da extração por hexano e por tripropilamina a 29 °C.           | 53 |
| Figura 18: Gráfico comparativo da extração por hexano e por piridina a 30 °C.                 | 54 |
| Figura 19: Gráfico comparativo da extração por hexano e por DBU a 30 °C.                      | 56 |
| Figura 20: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetona a 30°C.                   | 57 |
| Figura 21: Gráfico comparativo da extração por hexano e por tetraidrofurano a 27 °C.          | 58 |
| Figura 22: Gráfico comparativo da extração por hexano e por dioxano a 30 °C.                  | 59 |
| Figura 23: Gráfico comparativo da extração por hexano e por ácido acético a 30 °C.            | 61 |
| Figura 24: Gráfico comparativo da extração por hexano e por etanol a 30 °C.                   | 62 |
| Figura 25: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-propanol a 30 °C.               | 63 |
| Figura 26: Gráfico comparativo da extração por hexano e por álcool isopropílico a 30 °C.      | 65 |
| Figura 27: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-butanol a 30 °C.                | 66 |
| Figura 28: Gráfico comparativo da extração por hexano e por terc-butanol a 30 °C.             | 67 |
| Figura 29: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetato de etila a 30 °C.         | 69 |
| Figura 30: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetato de isopropila a 30 °C.    | 70 |

Figura 31: Gráfico comparativo da extração por hexano e por carbonato de dietila a 30 °C. 72

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Composição típica do óleo de soja cru.   | 7  |
| Tabela 2: Perfil em ácidos graxos livres presentes na composição do óleo de soja.  | 9  |
| Tabela 3: Composição dos fosfolipídios presentes na composição do óleo de soja.  | 10 |
| Tabela 4: Composição da matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.  | 11 |
| Tabela 5: Composição dos esteróis que constituem matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.   | 12 |
| Tabela 6: Composição dos tocoferóis que constituem matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.   | 13 |
| Tabela 7: Composição dos hidrocarbonetos que constituem a matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.  | 15 |
| Tabela 8: Solventes e sua miscibilidade com o óleo de soja a temperatura ambiente.   | 27 |
| Tabela 9: Solventes e sua solubilidade com o óleo de soja a diferentes temperaturas.   | 28 |
| Tabela 10: Solventes verdes.   | 29 |
| Tabela 11: Família química e solventes escolhidos para o presente estudo com seus respectivos parâmetros de Hildebrand, temperatura de ebulição, fórmula molecular e número da ONU               | 37 |
| Tabela 12: Família química e solventes escolhidos para o presente estudo com seus respectivos parâmetros de Hildebrand, temperatura de ebulição, fórmula molecular e número da ONU (continuação) | 38 |
| Tabela 13: Fração mássica dos componentes do óleo de soja.   | 41 |
| Tabela 14: Fração mássica dos componentes do óleo de soja (continuação).   | 42 |
| Tabela 15: Grupos de primeira ordem de Constantinou e Gani e suas contribuições.   | 44 |
| Tabela 16: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja.  | 45 |
| Tabela 17: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja (continuação).  | 46 |
| Tabela 18: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja (continuação).  | 47 |

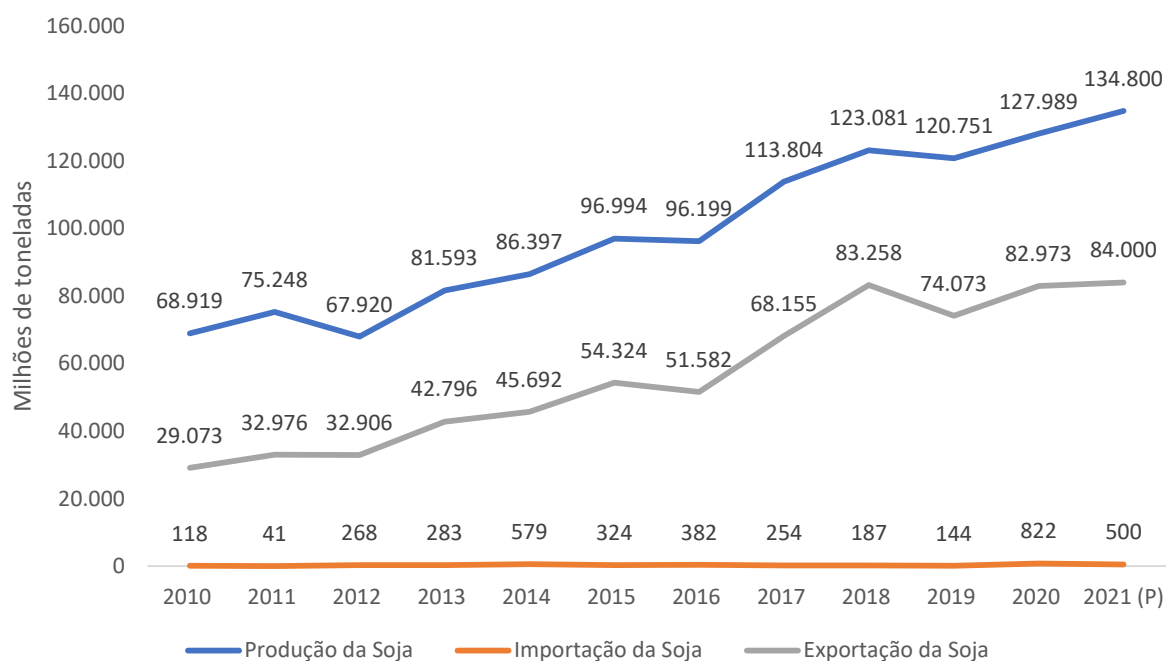
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

A soja é uma leguminosa de grande versatilidade quanto à sua aplicação, sendo utilizada nos setores alimentício, medicinal, de ração animal, químico e energético. Dentre as aplicações da soja em todo o mundo encontra-se diversos produtos alimentícios beneficiados, como a farinha de soja, o extrato, o tofu, o óleo, a proteína, os grãos de soja, entre outros. No setor químico, é possível encontrar diversos produtos com derivados da soja em sua formulação, como velas, gizes de cera, shampoos, condicionadores, lubrificantes, cartuchos de tinta para impressoras, sprays contra insetos, entre outros (RAGHUVANSHI; BISHT, 2010). Por fim, o óleo de soja é a matéria-prima majoritariamente utilizada para a produção do biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos (CESAR *et al.*, 2019).

Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o Brasil é o maior produtor de soja do mundo, e apresentou na safra 2019/20 uma produção cerca de 28 milhões de toneladas superior à produção do segundo maior produtor mundial desse grão, os Estados Unidos (EMBRAPA, 2021). Os estados brasileiros com a maior produção de soja são o Mato Grosso, com uma previsão de representar 46 % da produção do país em 2021, seguido do Paraná e Rio Grande do Sul, ambos com uma previsão de representar 15 % da produção do país em 2021 (USDA, 2020). A Figura 1 mostra os dados para produção, importação e exportação da soja no Brasil entre os anos de 2010 a 2020 e a previsão para o ano de 2021 (ABIOVE, 2021).

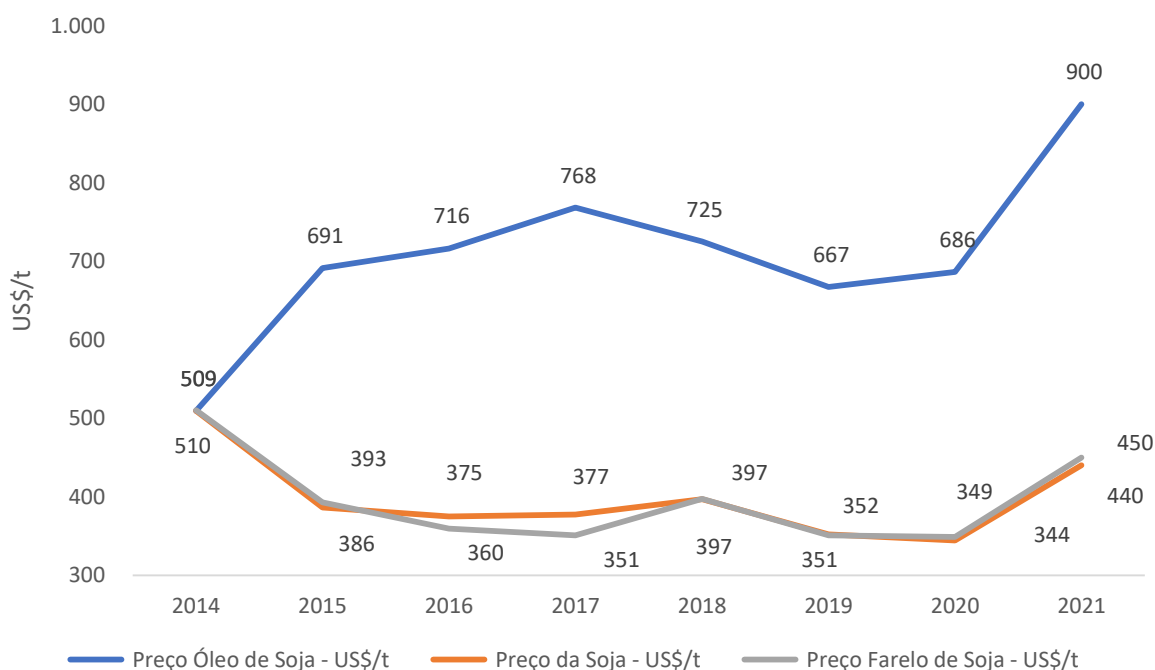
Figura 1: Produção, Exportação e Importação da Soja no Brasil.



Fonte: Elaboração própria, com base em ABIOVE (2021).

Entre os principais derivados da soja, destaca-se o óleo pela valorização do seu preço. A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) prevê um aumento de 31 % no preço do óleo na safra de 2020/21 em relação à safra de 2019/20, conforme é possível observar pela Figura 2, que mostra os preços por tonelagem para a soja, o farelo da soja e o óleo de soja dos últimos seis anos (ABIOVE, 2021).

Figura 2: Preços para a soja, o farelo da soja e o óleo de soja.



Fonte: Elaboração própria, com base em ABIOVE (2021).

Na produção do óleo de soja, o hexano é amplamente empregado como solvente na etapa de extração, devido à sua excelente interação com o óleo e alta seletividade, o que permite uma elevada eficiência de extração. Da mesma forma, ele também permite uma fácil separação óleo-solvente através do processo de evaporação devido ao baixo ponto de ebulição do hexano a pressão atmosférica, que varia entre 63 °C a 69 °C, correspondendo a um calor latente de vaporização de 330 kJ/kg (KUMAR *et al.*, 2017). Em contrapartida, o hexano é um solvente altamente tóxico, poluente e perigoso, além de ser um solvente, majoritariamente, originado de fontes não-renováveis. Esses motivos justificam a necessidade de pesquisas por solventes verdes que possam substituir o hexano na extração do óleo de soja (GANDHI *et al.*, 2003).

Inspirado na obra de P. Anastas e J. Warner (1998), que apresenta os doze princípios da química verde, Gu e Jérôme (2013) definiram doze critérios para um solvente ser

considerado verde. O primeiro deles é a disponibilidade, garantindo que o solvente terá uma constante disponibilidade de larga escala no mercado. O segundo critério é o preço, que deve ser competitivo e estável. Seguido pelo terceiro critério que é a reciclabilidade, ou seja, o solvente precisa ser totalmente reciclável através do emprego de métodos eco-eficientes. O quarto critério é a pureza, indicando que solventes que necessitam passar por processos de purificação que consomem alta quantidade de energia devem ser evitados. O critério seguinte discute como a síntese do solvente verde deve ser realizada, indicando que esse solvente deve ser produzido a partir de um processo com baixo consumo de energia e alta economia atômica nas reações sintéticas (GU; JÉRÔME, 2013).

Assim também, o sexto critério discorre sobre a toxicidade do solvente, afirmando que o solvente não pode ser tóxico, e o objetivo disso é evitar riscos pela manipulação humana ou ao meio ambiente. O sétimo critério, por sua vez, afirma que o solvente deve ser biodegradável e não produzir metabólitos tóxicos. O oitavo critério discute a performance do solvente verde e afirma que o mesmo deve apresentar performances superiores em termos de viscosidade, polaridade, densidade, etc., em comparação com o solvente atualmente empregado. O critério de número nove versa quanto à estabilidade do solvente, que deve ser térmica e eletroquímica. O décimo critério sustenta que um solvente verde não pode ser inflamável, por questões de segurança. O penúltimo critério discute sobre a estocagem do solvente e afirma que este deve ser de fácil estocagem e deve atender a todos os critérios legais para ser transportado com segurança. O décimo segundo e último critério estabelece que um solvente verde deve ser produzido a partir de matérias-primas renováveis (GU; JÉRÔME, 2013).

No entanto, além de apresentar características de um solvente verde, para se constituir de uma alternativa ao uso do hexano, o solvente deve apresentar igual ou superior interação

com as moléculas que compõem o óleo de soja durante o processo de extração. Desta forma, a simulação de processos se mostra de grande ajuda no processo de seleção de solventes alternativos. Ela possibilita o melhor entendimento do processo, a escolha estratégica dos solventes e o planejamento das próximas etapas através do fornecimento de informações valiosas para uma análise de risco mais assertiva (KELLNER; MADACHY; RAFFO, 1999). Outras vantagens são a maior velocidade e abrangência do estudo, além de menores custos.

## **1.2 Objetivos do trabalho**

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é apresentar solventes alternativos para a extração seletiva de componentes do óleo de soja e substituição do hexano no emprego da extração destes compostos pelo método de extração por solventes. Os solventes serão testados quanto à sua interação com os componentes do óleo de soja através do uso de simulação de processos, pela aplicação do *software* Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12. Serão considerados solventes alternativos os solventes que possuem características mais verdes quando comparados ao hexano.

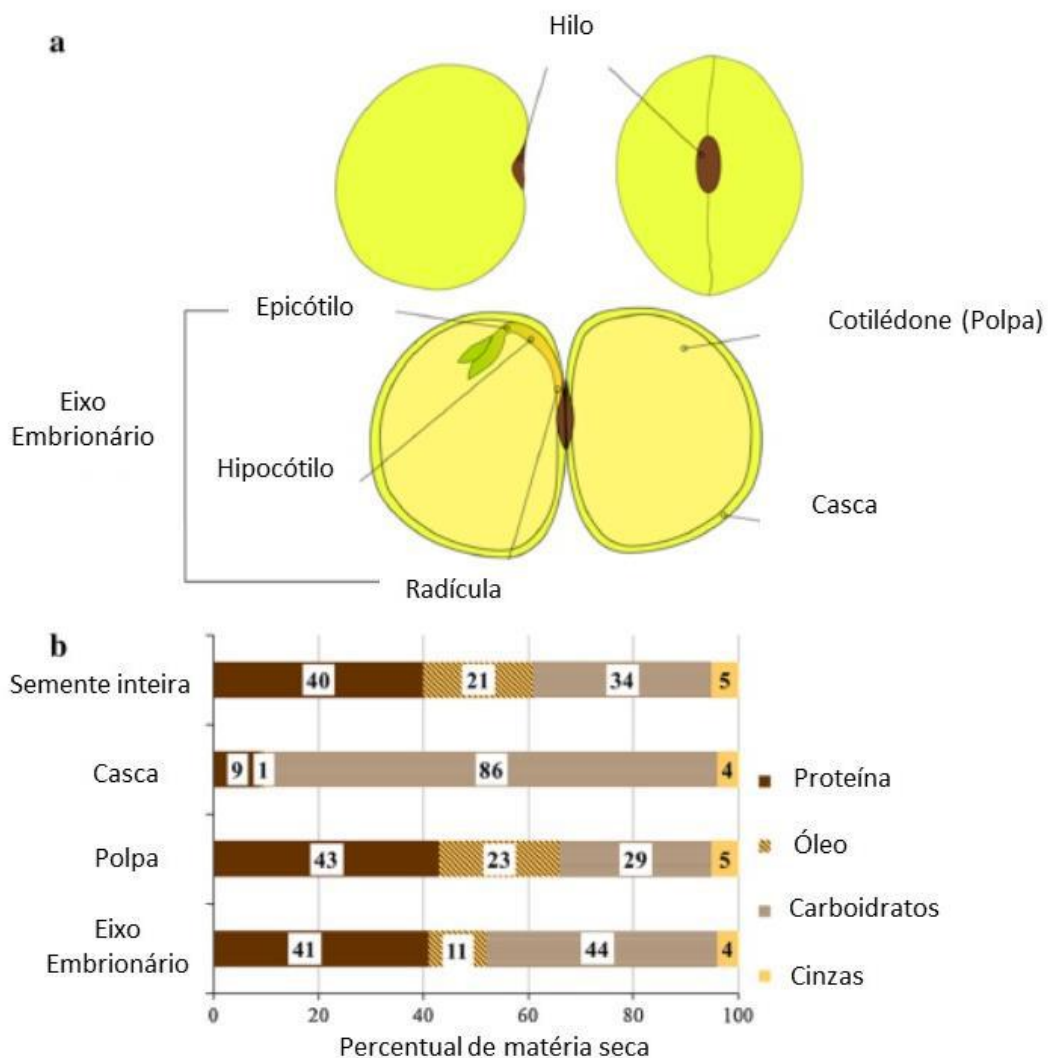


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A semente de soja e sua composição

A semente de soja é composta por três partes principais: a casca, a polpa e o eixo embrionário, vide Figura 3a. A composição de cada uma dessas partes é constituída basicamente de proteína, óleo, carboidratos e cinzas, conforme mostra a Figura 3b.

Figura 3: Partes da semente de soja (a) e sua composição em percentual de matéria seca (b).



Fonte: Traduzido de Medic, Atkinson e Jr (2014).

O percentual mássico médio do óleo na semente de soja corresponde a 21 % (MEDIC; ATKINSON; JR., 2014). A composição típica encontrada nesse percentual está apresentada na Tabela 1 (GERDE *et al.*, 2020).

Tabela 1: Composição típica do óleo de soja cru.

| Componente              | % em massa |
|-------------------------|------------|
| Triacilglicerol         | 94,40      |
| Fosfolipídios           | 3,70       |
| Matéria Insaponificável | 1,40       |
| Ácidos Graxos Livres    | 0,50       |
| Traço de metais         | 2,04 ppm   |
| Total                   | 100,00     |

Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

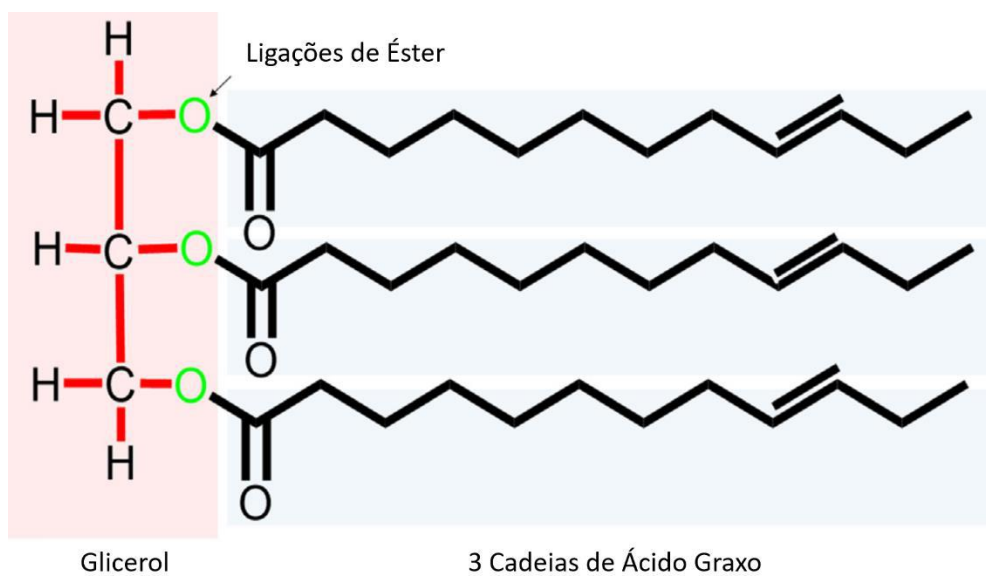
O componente majoritário encontrado no óleo de soja são os triacilgliceróis, também conhecidos como triglicerídeos, seguidos dos fosfolipídios, da matéria insaponificável, dos ácidos graxos e finalmente dos traços de metais. Nos traços de metais estão contidos 2 ppm de ferro e 0,04 ppm de cobre (GERDE *et al.*, 2020), representando um percentual pouco significativo na constituição do óleo de soja. O valor apresentado para o percentual em massa dos ácidos graxos livres é inferior a 1,0 % e, portanto, está na faixa de erro da análise de cromatografia, podendo ser tratado como traços.

### 2.1.1 Triglicerídeos e Ácidos Graxos

Os triglicerídeos, uma família de lipídeos, são os principais constituintes do óleo de soja e suas moléculas são formadas a partir da ligação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo (OI *et al.*, 2019), conforme mostra a Figura 4. Os ácidos graxos, por sua vez, são ácidos carboxílicos alifáticos de fórmula geral  $R(CH_2)_nCOOH$  e existem na

natureza como ácidos graxos livres ou como parte de moléculas mais complexas, como os triglicerídeos (BRONDZ, 2005). A Tabela 2 apresenta o perfil em ácidos graxos no óleo de soja (GERDE *et al.*, 2020). Os valores apresentados para os percentuais em massa dos ácidos graxos livres miristato, palmitoleato, araquidato, gondoato, behenato e lignocerato são inferiores a 1,0 % e, portanto, estão na faixa de erro da análise de cromatografia, podendo ser tratados como traços.

Figura 4: Molécula de triglicerídeo.



Fonte: Traduzido de Oi et al. (2019).

Tabela 2: Perfil em ácidos graxos livres presentes na composição do óleo de soja.

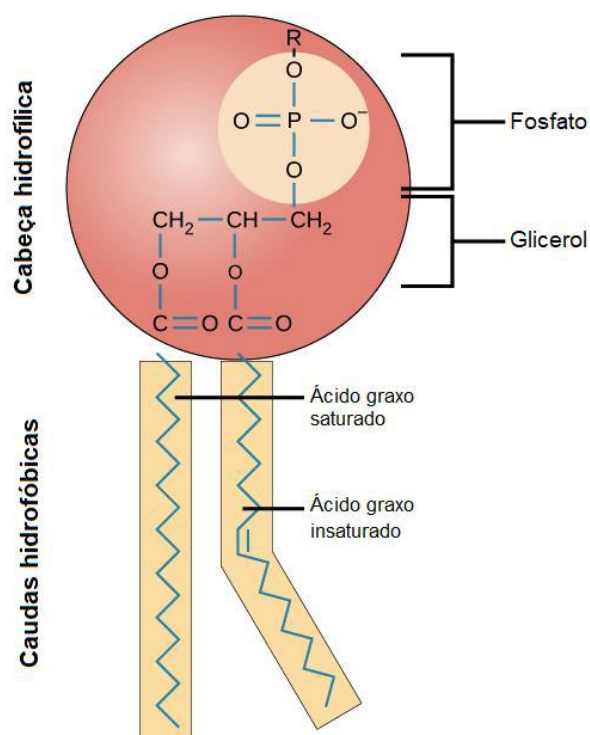
| Ácido Graxo  | % em massa | % em massa normalizado |
|--------------|------------|------------------------|
| Miristato    | 0,04       | 0,04                   |
| Palmitato    | 10,57      | 10,54                  |
| Palmitoleato | 0,02       | 0,02                   |
| Estearato    | 4,09       | 4,08                   |
| Oleato       | 22,98      | 22,91                  |
| Linoleato    | 54,51      | 54,35                  |
| Linolenato   | 7,23       | 7,21                   |
| Araquidato   | 0,33       | 0,33                   |
| Gondoato     | 0,18       | 0,18                   |
| Behenato     | 0,25       | 0,25                   |
| Lignocerato  | 0,10       | 0,10                   |
| Total        | 100,30     | 100,00                 |

Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

### 2.1.2 Fosfolipídios

Os fosfolipídios são moléculas caracterizadas pela presença de uma porção polar ou hidrofílica e uma porção não-polar ou hidrofóbica em sua estrutura. A Figura 5 mostra um exemplo de uma estrutura muito comum de fosfolipídio onde a cabeça hidrofílica é formada pelo grupo fosfato e pelo glicerol, enquanto a cauda hidrofóbica é formada por dois diferentes ácidos graxos. Além disso, os fosfolipídios possuem diferentes modificadores no grupo fosfato, indicado como R na figura e os quais são responsáveis por conferir diferentes propriedades e funções a essas moléculas, que são um dos principais componentes da membrana plasmática das células (OPENSTAXCOLLEGE, 2013). Na Tabela 3 está apresentada a composição dos fosfolipídios presente no óleo de soja (GERDE *et al.*, 2020).

Figura 5: Molécula de fosfolípido.



Fonte: Khan Academy (2021).

Tabela 3: Composição dos fosfolípídios presentes na composição do óleo de soja.

| Fosfolípídeos         | % em massa    |
|-----------------------|---------------|
| Fosfatidilcolina      | 55,30         |
| Fosfatidiletanolamina | 26,30         |
| Fosfatidilinositol    | 18,40         |
| <b>Total</b>          | <b>100,00</b> |

Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

### 2.1.3 Matéria insaponificável

A matéria insaponificável presente no óleo de soja é composta de esteróis, tocoferóis e hidrocarbonetos. A parte restante desse material consiste em outros produtos secundários e não identificados (GERDE *et al.*, 2020). A composição da matéria insaponificável em percentual mássico está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Composição da matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.

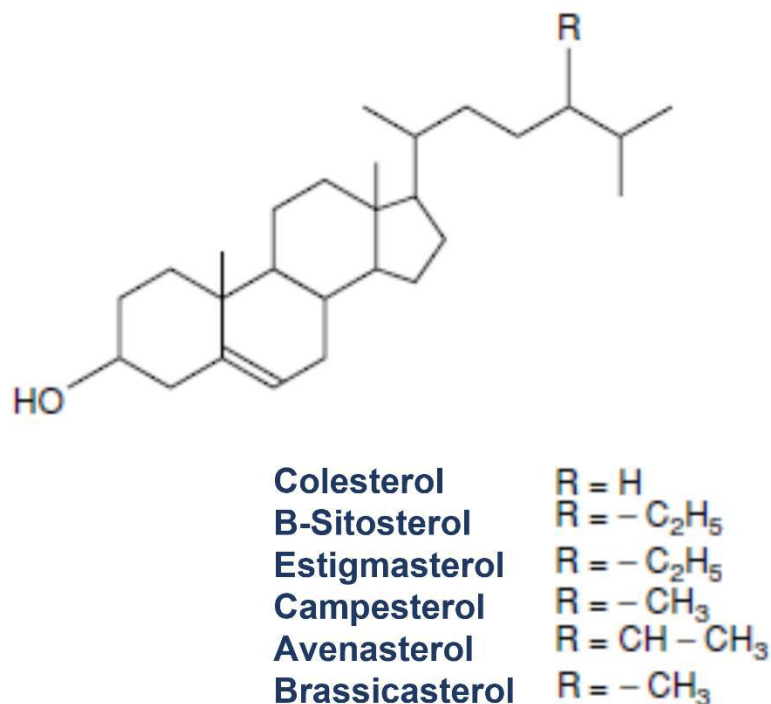
| Matéria Insaponificável | % em massa |
|-------------------------|------------|
| Esteróis                | 16,00      |
| Tocoferóis              | 8,50       |
| Hidrocarbonetos         | 26,00      |
| Outros                  | 49,50      |
| Total                   | 100,00     |

Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

### 2.1.3.1 Esteróis

Os esteróis são uma classe de esteroides que possuem uma ou mais hidroxilas em sua estrutura e nenhuma carbonila ou carboxila (BOTHAM; MAYES, 2017). Como todos os esteroides, os esteróis têm quatro anéis de carbono ligados entre si e são moléculas hidrofóbicas e insolúveis em água (OPENSTAXCOLLEGE, 2013). A estrutura de uma molécula de esterol pode ser observada na Figura 6, a qual mostra também que a diferenciação entre as moléculas do esterol é dada pelo hidrocarboneto presente no grupamento R (GORDON, 2003). Na Tabela 5 é possível encontrar a composição dos esteróis que constituem a matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja (GERDE *et al.*, 2020).

Figura 6: Moléculas de esterol.



Fonte: Traduzido de Gordon (2003).

Tabela 5: Composição dos esteróis que constituem matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.

| Esteróis      | % em massa    |
|---------------|---------------|
| β-Sitosterol  | 52,00         |
| Campesterol   | 25,00         |
| Estigmasterol | 23,00         |
| <b>Total</b>  | <b>100,00</b> |

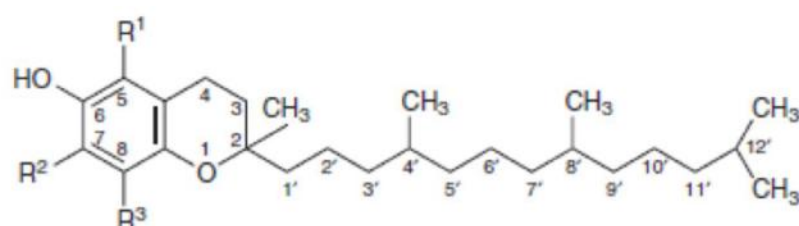
Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

### 2.1.3.2 Tocoferóis

Os tocoferóis constituem as quatro principais formas da vitamina E e, portanto, atuam como antioxidante nos sistemas celulares (MORRISSEY; KIELY, 2005). Sua estrutura molecular contém um anel aromático substituído, que atua no organismo reagindo e

destruindo os radicais livres, e uma cadeia lateral de isoprenoide. Nos alimentos, essas moléculas são frequentemente encontradas nos ovos, nos óleos vegetais e no germe de trigo (NELSON; COX, 2014). As quatro formas das moléculas do tocoferol estão apresentadas na Figura 7 (MORRISSEY; KIELY, 2005). Na Tabela 6 encontra-se a composição dos tocoferóis que constituem a matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja (GERDE *et al.*, 2020).

Figura 7: As quatro formas das moléculas do tocoferol.



| Componente  | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| α-Tocoferol | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| β-Tocoferol | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> |
| γ-Tocoferol | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| δ-Tocoferol | H               | H               | CH <sub>3</sub> |

Fonte: Traduzido de Morrissey, Kiely (2005).

Tabela 6: Composição dos tocoferóis que constituem matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.

| Tocoferóis   | % em massa    |
|--------------|---------------|
| α Tocoferol  | 7,60          |
| β Tocoferol  | 1,50          |
| γ Tocoferol  | 67,30         |
| δ Tocoferol  | 23,60         |
| <b>Total</b> | <b>100,00</b> |

Fonte: Adaptado de Gerde, Hammond et al. (2020).

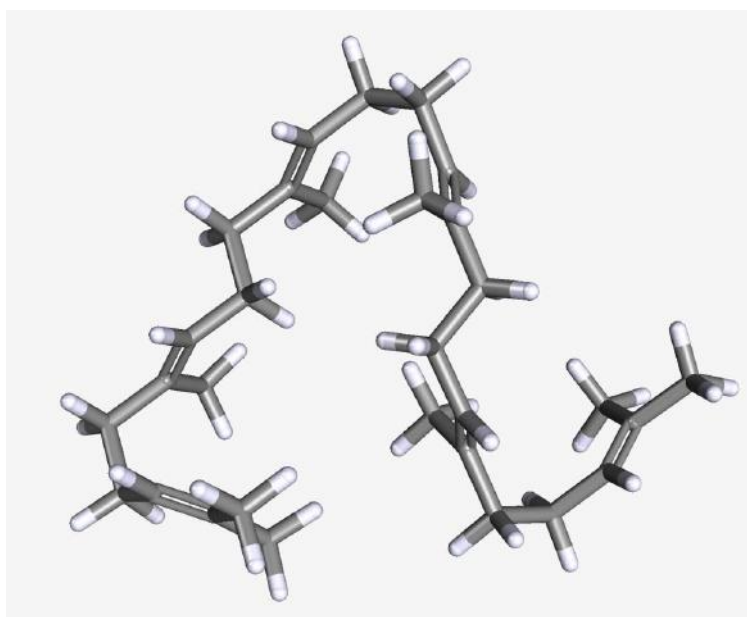


### 2.1.3.3 Hidrocarbonetos e outros

Hidrocarbonetos são moléculas constituídas exclusivamente pelos elementos carbono e hidrogênio e representam um dos compostos orgânicos mais abundantes na biosfera. São produtos da biossíntese de diversos organismos vivos, mas também podem ser formados através da transformação geológica de biomassa em sistemas de sedimentação. Os hidrocarbonetos podem se apresentar em sua forma saturada, ou seja, conter apenas uma ligação entre cada carbono, recebendo a nomenclatura de alcanos. Podem ser insaturados, com duas ou três ligações entre cada carbono, recebendo a nomenclatura respectiva de alcenos e alcinos. Podem apresentar também a forma de moléculas aromáticas, apresentando uma estrutura cíclica e ligações duplas conjugadas. Além disso, os hidrocarbonetos podem apresentar ramificações, ou seja, os átomos de carbono se ligam em diferentes modos, revelando configurações distintas à de moléculas lineares (WILKES; SCHWARZBAUER, 2010).

Na Tabela 7 está apresentada a composição dos hidrocarbonetos que constituem a matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja (PRYDE, 1980). A partir desta é possível observar que o hidrocarboneto presente em maior quantidade no óleo de soja é o esqualeno. Evidências sugerem que o esqualeno possui a característica de proteger o óleo contra a oxidação térmica durante o processo de fritura e estocagens por longos tempos. No entanto, ele precisa ser adicionado no óleo refinado para que sua concentração seja suficiente para que ele atue efetivamente com uma proteção antioxidante do óleo. Além disso, essa molécula possui propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e anti-ateroscleróticas, entre outras. A Figura 8 mostra a representação 3D dessa molécula (LOU-BONAFONTE *et al.*, 2018).

Figura 8: Representação 3D da molécula de Esqualeno.



Fonte: Lou-Bonafonte et al. (2018).

Tabela 7: Composição dos hidrocarbonetos que constituem a matéria insaponificável presente na composição do óleo de soja.

| Hidrocarbonetos                 | % em massa |
|---------------------------------|------------|
| Nonacosano                      | 1,08       |
| Triacotano                      | 0,32       |
| Untriacontano                   | 2,60       |
| Esqualeno                       | 50,00      |
| Alcanos Ramificados (C30 – C35) | 46,00      |
| Total                           | 100,00     |

Fonte: Adaptado de Pryde (1980).

## 2.2 Extração do óleo de soja

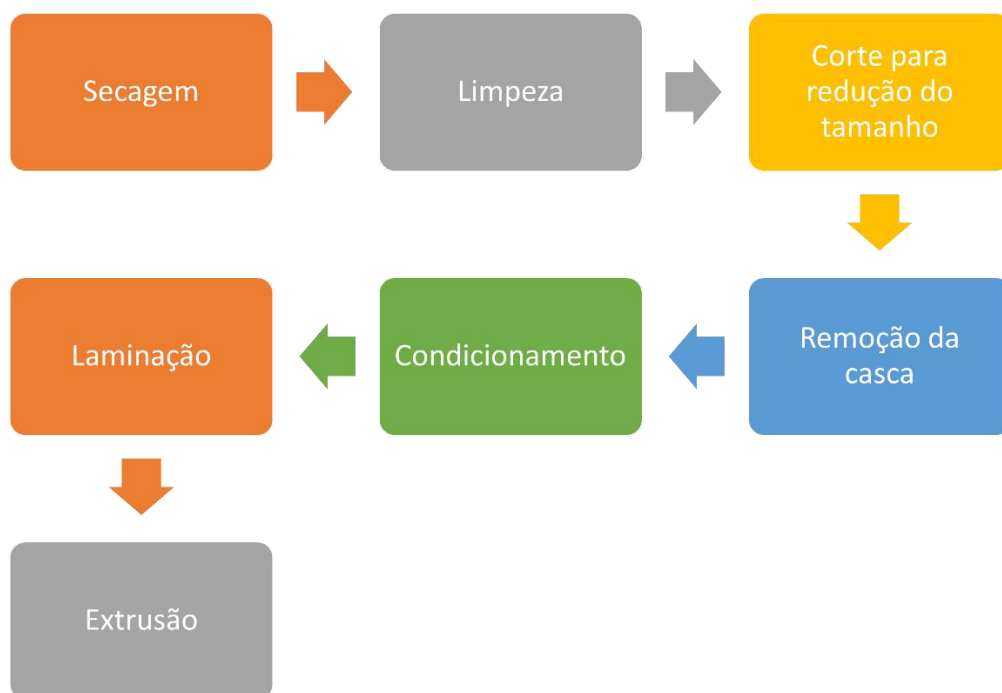
As indústrias para extração de oleaginosas trabalham com dois principais tipos de processos, sendo o primeiro deles uma combinação do processo de extração mecânica seguido da extração por solventes, o qual é mais utilizado nas unidades de fabricação mais

antigas. O segundo processo é o emprego direto da extração por solventes, o qual é utilizado nas fábricas mais modernas (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015)

### 2.2.1 Preparo dos grãos

A etapa que antecede a extração do óleo de soja é o preparo do grão de soja, que é realizado através de algumas etapas de processamento. Essas etapas são imprescindíveis para garantir que o grão obtenha as características necessárias para ser submetido ao processo de extração. A Figura 9 apresenta o diagrama de blocos com as etapas necessárias para o preparo do grão de soja (KEMPER, 2020).

Figura 9: Diagrama de blocos das etapas para preparo do grão de soja.



Fonte: Elaboração própria, com base em Kemper (2020).

A primeira etapa é a secagem dos grãos, que tem como objetivo reduzir a umidade presente na oleaginosa. Os grãos de soja normalmente apresentam umidade de 13 % e essa

umidade precisa ser reduzida a aproximadamente 10 % para facilitar a remoção das cascas na quarta etapa de preparo. A etapa seguinte trata-se da limpeza dos grãos, e consiste na remoção de impurezas como ervas daninhas, gravetos, vagens, poeira, solo, areia, pedras e metal residual que possam estar presentes junto aos grãos. A terceira etapa de tratamento diz respeito à redução do tamanho dos grãos, que objetiva o corte dos grãos de soja em pedaços de 3 a 4 mm e é necessária para melhorar a eficiência dos tratamentos seguintes, como a remoção das cascas. Para este efeito de redução do tamanho dos grãos da soja, o equipamento conhecido como moinho de rolos é amplamente utilizado. A quarta etapa consiste na remoção das cascas da soja, a qual se divide em dois estágios, sendo o primeiro a aspiração das cascas e o segundo a agitação combinada a um processo de varredura. A etapa subsequente é o condicionamento dos grãos, que consiste no aquecimento da oleaginosa na faixa de temperatura de 65 °C a 75 °C, o que permite que o grão apresente maior flexibilidade na etapa de corte em flocos formando o mínimo de partículas fragmentadas. A sexta etapa é amplamente utilizada antes da técnica de extração por solventes e constitui-se do corte do grão em flocos, objetivando a distorção da estrutura celular do grão permitindo que o solvente alcance mais facilmente o óleo contido no grão. A etapa de extrusão pode ser utilizada para alavancar a performance da extração do óleo de soja pela técnica de extração por solventes. Ela sucede a etapa de corte em flocos e o seu produto é um pellet com significativa ruptura celular, além de densidade aparente e porosidade superiores às encontradas nos flocos de soja (KEMPER, 2020).

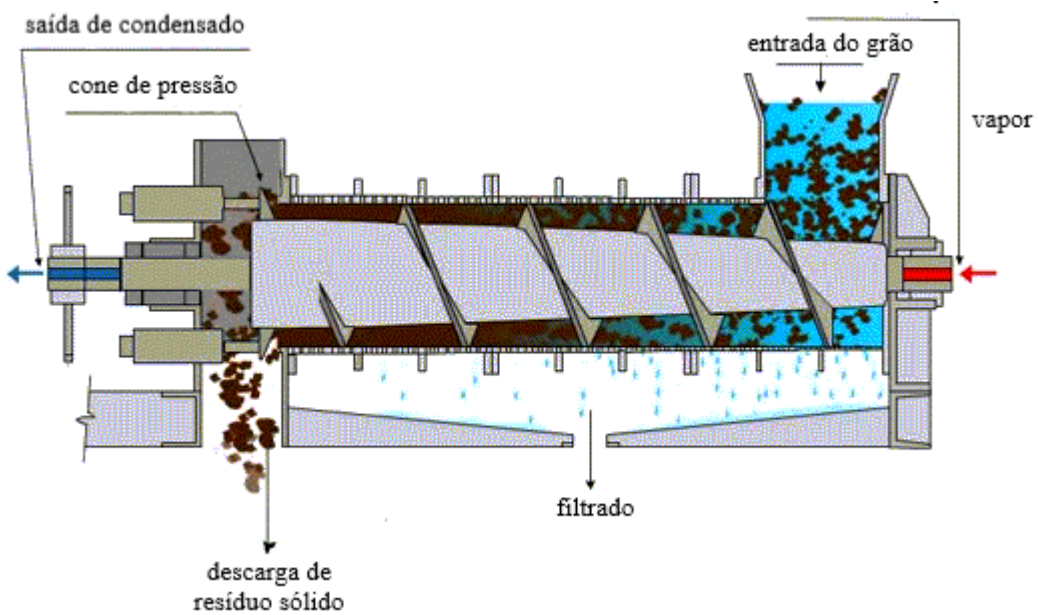
### **2.2.2 Extração mecânica**

O princípio utilizado para a extração do óleo através no processo mecânico é a prensagem do grão de soja. Equipamentos do tipo prensa são utilizados nesse processo, sendo

a prensa com rosca helicoidal, apresentada na Figura 10, amplamente aplicada. Este equipamento é composto de um parafuso com diâmetro crescente, de forma a aplicar pressão o suficiente para que as bolsas de óleo se rompam e o óleo seja extraído. O óleo é coletado por uma calha presente na lateral do parafuso e o resíduo da soja, conhecido como torta, é descarregado em outro compartimento, promovendo a separação (KEMPER, 2020).

Em termos de rendimento, a extração mecânica perde muito para a extração por solventes. O óleo residual contido na torta após o processo de extração por solventes é menor que 1 % por peso, enquanto para o processo por extração mecânica esse valor fica entre 5 % e 10 %. Como o preço da torta é de duas a três vezes inferior ao preço do óleo, essa diferença no rendimento acaba sendo muito significativa. Além disso, o processo de extração mecânica apresenta maior gasto energético e custos de manutenção. No entanto, existem quatro razões principais para a escolha da extração do óleo pelo processo mecânico. A primeira delas é o menor investimento necessário para equipar uma fábrica de extração mecânica de óleo de pequena escala em comparação com uma fábrica de extração por solventes. O segundo motivo é a existência de um nicho no mercado que enxerga um alto valor agregado para o óleo que não tenha entrado em contato com solventes. A terceira razão é que a extração mecânica pode gerar uma proteína para alimentação de animais ruminantes que possui valor de mercado superior ao da proteína obtida pelo processo de extração por solventes. A última razão é que na extração de materiais de difícil processamento em climas tropicais, a extração mecânica é considerada mais confiável (KEMPER, 2020).

Figura 10: Esquema de uma prensa com rosca helicoidal para extração mecânica do óleo de soja.



Fonte: Mongelli (2020).

### 2.2.3 Extração por solvente

O processo de extração por solventes consiste na transferência de massa entre as fases que compõem o sistema. O processo de extração do óleo de soja trata-se de uma extração sólido-líquido, pois conforme visto na seção de preparo dos grãos, a soja entra no processo de extração na forma de flocos ou pellets (KEMPER, 2020). O mecanismo da extração sólido-líquido envolve cinco principais estágios, sendo o primeiro deles a inundação dos sólidos pelo solvente, seguido da penetração do solvente no material, dissolução dos componentes extraíveis, difusão dos componentes para a superfície do sólido, e finalmente a dispersão dos componentes para a fase solvente (BERK, 2013).

A solução de óleo mais solvente é chamada de “micela” (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015) e a performance do processo de extração é influenciada por seis parâmetros específicos, sendo eles: tempo de contato, espessura das partículas,

temperatura do extrator, taxa de fluxo da micela, número de estágios de micela e a retenção de solvente (KEMPER, 2020).

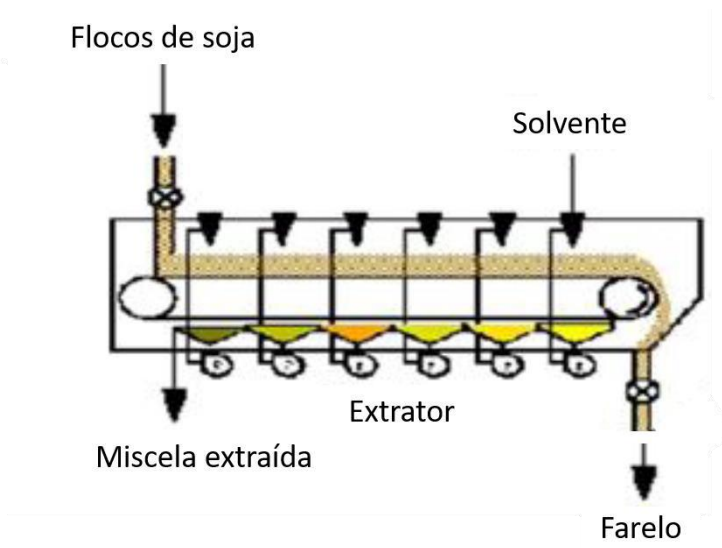
A temperatura é um parâmetro particularmente importante visto que com o aumento da temperatura nas micelas a taxa de difusividade através da parede celular da soja aumenta e, portanto, o rendimento da extração é maior (KEMPER, 2020). Por outro lado, existe um limite para a temperatura do sistema, pois o solvente deve permanecer na fase líquida para evitar a pressurização do equipamento e perda do solvente (ROQUE, 2015).

A extração por solventes pode ocorrer através do sistema semicontínuo ou contínuo. Na extração semicontínua emprega-se uma bateria de três a seis extratores, nos quais o solvente se movimenta em sentido contracorrente em relação ao material a ser extraído. Esse sistema é simples, porém apresenta um rendimento relativamente baixo e requer mais mão-de-obra (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). Para a extração contínua existem diversos sistemas, sendo os mais utilizados o extrator DeSmet, o extrator Bollman e o extrator Lurgi. Estes extratores são de leito pouco profundo, facilitando a drenagem e diminuindo o tempo em que o leito é atravessado pela micela. A grande vantagem disso é que o solvente residual nos sólidos é normalmente menor em comparação com os sistemas de leito profundo. A principal desvantagem desse sistema é que a drenagem é menos eficiente e obriga uma maior recirculação, exigindo um maior esforço das bombas (ROQUE, 2015).

O sistema DeSmet ou SMET é um dos sistemas mais utilizados no Brasil. Esse sistema é composto de uma esteira horizontal que contém o material sólido com altura regulada. O solvente é pulverizado sobre o material baseando-se no princípio da “chuva de solvente”. Sob a esteira existem receptáculos da micela, que através do uso de uma bomba centrífuga são recirculados para o atomizador. A micela é coletada pela seção de escoamento que vem após cada seção de irrigação. Neste sistema a micela é obtida praticamente livre de

finos, dispensando geralmente a etapa de filtração (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). O extrator de DeSmet está apresentado na Figura 11 (BURGHART; EVRARD, 2021)

Figura 11: Extrator de DeSmet.

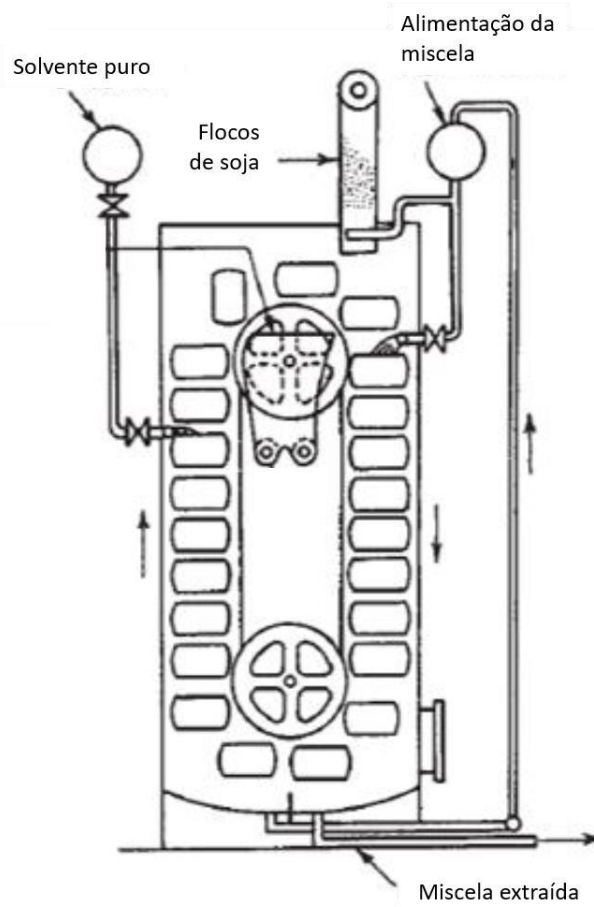


Fonte: Adaptado de Burghart, Evrard (2021).

O extrator de Bollman não difere muito do sistema anterior. Ele possui uma cadeia vertical com cestos perfurados que giram em torno de duas polias, conforme é possível observar pela Figura 12. Os cestos contêm o material sólido que é banhado com a micela, a qual é retornada para o sistema em sentido contracorrente em relação aos cestos (ROQUE, 2015).



Figura 12: Extrator de Bollman.



Fonte: Traduzido de Roque (2015).

O sistema Lurgi é ainda mais semelhante ao sistema DeSmet. Ele possui uma esteira horizontal que dispõe de semicanecas presas à sua estrutura. Essas semicanecas contêm o material sólido a ser extraído e o seu enchimento é regulado por uma válvula rotativa. Sob a esteira existe uma tela ou chapa perfurada que também gira. O solvente é injetado na esteira e a micela retornada é injetada na tela inferior, garantindo a extração completa do óleo de soja (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

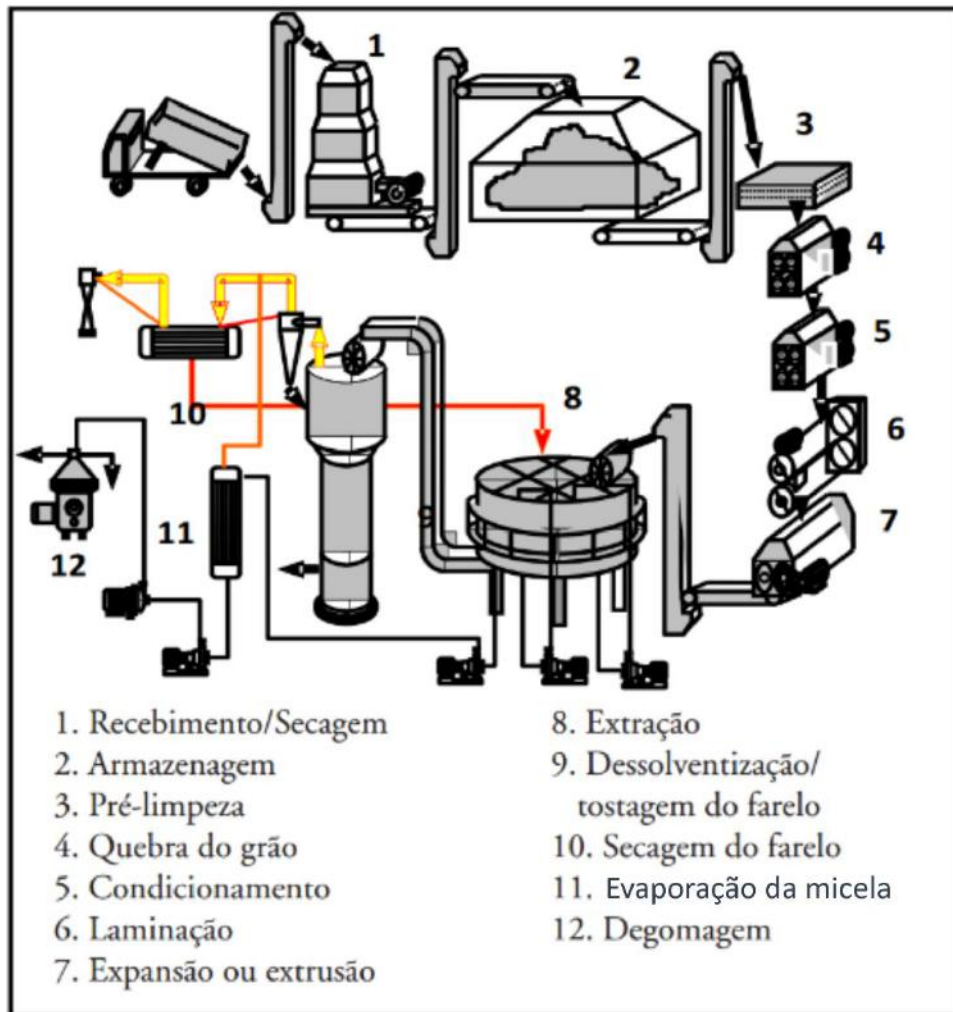
Conforme discutido anteriormente, o processo de extração por solventes apresenta duas grandes vantagens em relação ao processo de extração mecânica, que é o maior rendimento do óleo extraído e os menores custos de operação da unidade. Por outro lado, os

inconvenientes deste processo são o maior custo de capital de investimento para construir uma unidade de fabricação, a aplicação do hexano como principal solvente utilizado industrialmente e a necessidade do refino do óleo para remoção dos compostos de degradação que se formam na etapa de separação do solvente. Ao redor de todo o mundo o hexano é o solvente majoritariamente utilizado para a extração de oleaginosas, consoante com as vantagens já mencionadas. O hexano comercial é normalmente composto de 65 % hexano, e os demais 35 % em sua composição constitui-se de moléculas de ciclo pentano e isômeros do hexano (KEMPER, 2020).

### **2.3 Processamento dos produtos da extração**

Após a extração do solvente existem ainda as etapas de dessolventização e tostagem do farelo, secagem do farelo, evaporação da micela e degomagem do óleo, conforme é possível observar na Figura 13 (ROQUE, 2015). Essas etapas objetivam a recuperação do solvente, processamento do farelo e o refino do óleo de soja.

Figura 13: Fluxograma das etapas do processo de fabricação do óleo de soja.



Fonte: Adaptado de Roque (2015), adaptado de Dorsa (1988).

A dessolventização tem como objetivo remover o solvente que fica retido na torta. A tostagem é um processamento térmico ao qual o farelo obtido na etapa de extração é exposto. O objetivo deste tratamento é inativar os fatores antinutricionais e as substâncias que causam sabor indesejável, e o produto desta etapa é o farelo tostado (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). A secagem do farelo pode ser necessária para garantir que a umidade presente no produto atenda às especificações de umidade (ROQUE, 2015).

A evaporação é realizada para a remoção do hexano da micela, dando origem ao óleo bruto. O hexano é evaporado e em seguida encaminhado para a etapa de condensação, para

que sua recuperação possa ser realizada. Uma etapa de filtração para remoção de finos pode ser necessária antes da etapa de evaporação (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

A degomagem ou hidratação, como também é conhecida, é a primeira etapa do processo de refino do óleo bruto e é responsável pela remoção de substâncias coloidais, proteínas e de fosfatídeos do óleo de soja. Além da remoção das substâncias mencionadas, o refino também tem como objetivo a remoção de substâncias tais quais os ácidos graxos livres e seus sais, os ácidos graxos oxidados, as lactonas, os acetais e os polímeros, as substâncias coloridas, as substâncias voláteis, as substâncias inorgânicas e a umidade. A remoção de tais elementos fica a cargo dos processos de neutralização ou desacidificação, branqueamento ou clarificação, e desodorização. O produto após todos esses processos é o óleo de soja refinado. Um subproduto é a borra de soja, que consiste em uma mistura de sabão, óleo arrastado, substâncias insaponificáveis e impurezas, e que pode ser utilizado para fabricação de sabão em pó ou em barra (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

No contexto da biorrefinaria da soja, que pode ser descrita pela integração dos processos de extração, refino e transesterificação do óleo, o biodiesel produzido a partir do óleo de soja representa uma alternativa para reduzir a dependência do Brasil pelo óleo diesel, o qual é conhecidamente produzido a partir de origens fósseis. O biodiesel, por outro lado, apresenta grandes vantagens ambientais, como a redução da emissão de óxidos de enxofre e dióxido de carbono. Para a produção do biodiesel, seguindo a etapa de degomagem descrita anteriormente, o óleo passa por mais algumas etapas de refino, que são a neutralização, branqueamento e desodorização. A última etapa de produção do biodiesel é o processo de transesterificação. Em cada uma dessas etapas, são formados subprodutos e co-produtos,

como os hidrocarbonetos, os pigmentos, os tocoferóis e a glicerina, que são comercializados agregando valor ao processo de produção do biodiesel (BARREIROS *et al.*, 2020).

## 2.4 Solventes

Para que um solvente possa substituir o hexano, ele precisa apresentar alta interação com o óleo de soja, de forma que o óleo de soja tenda a se misturar com esse solvente durante o processo de extração com potencial igual ou superior à do hexano. Esse é um pré-requisito anterior à difusão dos componentes do óleo no solvente, que não será abordada neste trabalho. Uma forma de medir essa interação é através da solubilidade, que conceitualmente é baseada no princípio de “semelhante dissolve semelhante”. A partir dessa ideia, alguns parâmetros de solubilidade foram desenvolvidos com o intuito de tornar a solubilidade mensurável quantitativamente. Os parâmetros de solubilidade mais comumente descritos na literatura são o parâmetro de Hildebrand e o parâmetro de Hansen (HSP). O parâmetro de Hildebrand ( $\delta_T$ ) é amplamente utilizado devido à sua simplicidade. Ele é definido conforme a Equação 1, que relaciona o calor de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ), a constante universal dos gases (R), a temperatura (T) e o volume molar do composto ( $V_m$ ) (PEDERSEN; SHARMA; ROSENDAHL, 2020).

$$\delta_T^2 = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m} \quad (1)$$

O parâmetro de Hildebrand é derivado do conceito de densidade de energia coesiva: uma medida da energia de vaporização de substâncias químicas que reflete a intensidade das forças intermoleculares que mantêm a interação entre as moléculas de um líquido e que devem ser vencidas para que o processo de evaporação ocorra. De forma similar, a mesma

separação entre as moléculas de um solvente deve ocorrer para que essa substância se solubilize em outra e, para que isso ocorra, as forças intermoleculares dos solventes devem ser semelhantes. Assim sendo, o parâmetro de Hildebrand é um reflexo da medida das forças intermoleculares que atuam em uma substância e é esperado que moléculas com  $\delta_T$  similares sejam miscíveis (BURKE, 1984).

Phan et al. (2008) afirmam que o óleo de soja é miscível em solventes orgânicos de baixa polaridade, especialmente os solventes com o Parâmetro de Hildebrand menor ou igual a  $22 \text{ MPa}^{1/2}$  (PHAN *et al.*, 2008). Na Tabela 8 estão apresentados alguns solventes e sua miscibilidade com o óleo de soja a temperatura ambiente.

Tabela 8: Solventes e sua miscibilidade com o óleo de soja a temperatura ambiente.

| Solvente        | Parâmetro de Hildebrand ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) | Miscível |
|-----------------|--|----------|
| DBU             | -  | Sim      |
| Trietilamina    | 15,1   | Sim      |
| Tripropilamina  | 18,0   | Sim      |
| Tetraidrofurano | 18,6   | Sim      |
| 2-Propilamina   | -  | Sim      |
| Acetona         | 20,2   | Sim      |
| Dioxano         | 20,5   | Sim      |
| Ácido Acético   | 20,7   | Não      |
| Piridina        | 21,9   | Sim      |
| 2-Propanol      | 23,5   | Não      |
| 1-Propanol      | 24,3   | Sim      |
| Acetonitrila    | 24,3   | Não      |
| DMSO            | 24,5   | Não      |
| DMF             | 24,8   | Não      |
| Etanol          | 26,0   | Não      |
| Metanol         | 29,6   | Não      |

Fonte: Adaptado de Phan, Brown et al. (2008). Solvente é considerado miscível se a temperatura ambiente e em uma razão 2:1 Solvente/Óleo a mistura forma uma única fase.

Gandhi et al. (2003) estudaram a solubilidade do óleo de soja nos solventes n-propanol, álcool isopropílico e etanol como alternativa para uso em substituição ao hexano. Em seu experimento Gandhi e demais colaboradores misturaram o óleo de soja e cada um dos solventes em uma razão 2:3 e mantiveram a mistura sob agitação e temperatura constante durante 30 minutos. A solução foi separada do precipitado, e o solvente presente na solução foi evaporado através do aquecimento do sistema. A massa de óleo obtida foi pesada e a solubilidade calculada. O experimento foi realizado a temperaturas de 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C. Apesar do parâmetro de Hildebrand ser superior a 22 Mpa<sup>1/2</sup> no caso dos solventes avaliados, o estudo demonstra que com o aumento da temperatura a solubilidade do óleo de soja é cada vez mais significativa, como é possível observar através da Tabela 9 (GANDHI *et al.*, 2003).

Tabela 9: Solventes e sua solubilidade com o óleo de soja a diferentes temperaturas.

| Temperatura<br>(° C) | Solubilidade do<br>n-Propanol<br>(%) | Solubilidade do<br>Álcool Isopropílico<br>(%) | Solubilidade do<br>Etanol<br>(%) |
|----------------------|--------------------------------------|---|----------------------------------|
| 0                    | -                                    | 7,4   | -                                |
| 10                   | 15,1                                 | 21,8  | -                                |
| 20                   | 21,2                                 | 45,1  | -                                |
| 30                   | 45,0                                 | 66,6  | 4,2                              |
| 40                   | 72,0                                 | 82,6  | 20,4                             |
| 50                   | 85,0                                 | Miscível                                      | 40,7                             |
| 60                   | Miscível                             | -   | 73,0                             |
| 70                   | -                                    | -   | Miscível                         |

Fonte: Adaptado de Gandhi, Joshi et al. (2003).

Jessop (2011) fornece em seu estudo uma ampla gama de solventes verdes para substituição dos solventes mais utilizados atualmente, independentemente de sua aplicação. Alguns dos critérios utilizados por Jessop para classificar esses solventes como verdes são a

quantidade de energia demandada para produção dos solventes, o retorno de energia que se obtêm pela incineração ou reciclagem do solvente e o impacto na saúde e no meio ambiente que o solvente pode trazer. Ao longo desse estudo teórico, o autor distingue os solventes como “próticos” ou “apróticos” e os classifica com base na sua basicidade e polaridade. A Tabela 10 apresenta alguns dos solventes verdes com polaridade e polarizabilidade abaixo de 0,55 destacados no estudo (JESSOP, 2011).

Tabela 10: Solventes verdes.

| Solvente                     |
|------------------------------|
| 1-Butanol                    |
| Terc-butanol                 |
| Etanol                       |
| Álcool Isopropílico          |
| CO <sub>2</sub> supercrítico |
| Carbonato de dietila         |
| Acetato de Isopropila        |

Fonte: Jessop (2011)

Lohani et al. (2015) estudaram a eficiência da extração pelo acetato de etila em comparação à extração por hexano para diversas oleaginosas, dentre elas a canola, a mostarda e a linhaça. Em seu estudo, os autores compararam experimentalmente a extração pelos solventes nas temperaturas de 80 °C, 100 °C e 120 °C em três níveis de extração de tempos iguais a 40 min, 65 min e 90 min. Os resultados mostraram que os rendimentos para a extração por acetato de etila foram quase equivalentes aos da extração por hexano para todas as oleaginosas testadas, indicando o potencial do uso do acetato de etila, que representa uma alternativa muito mais segura para a saúde ocupacional e amigável para o meio ambiente (LOHANI; FALLAHI; MUTHUKUMARAPPAN, 2015).



Pode-se notar, com a revisão da literatura apresentada, que há muitos estudos com o objetivo de se obter solventes mais verdes para a extração do óleo de soja e outras oleaginosas. Entretanto, não há estudos que tenham feito uma análise específica do desempenho de cada solvente na extração de compostos específicos do óleo, no sentido de orientar a extração seletiva destes compostos.

Desta forma, a contribuição deste trabalho está na investigação por simulação de diferentes solventes que podem ser empregados como alternativa ao hexano na extração seletiva de compostos do óleo no contexto da biorrefinaria de soja.

### 3 AMBIENTE DE SIMULAÇÃO

As simulações foram realizadas no *software* Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12. As informações sobre a alimentação do processo, os métodos termodinâmicos selecionados e as condições de operação do processo no ambiente de simulação estão apresentadas neste capítulo. Neste estudo, optou-se por trabalhar com os parâmetros temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ), volume crítico ( $V_c$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ) e temperatura de ebulição ( $T_b$ ) para cada um dos componentes calculados externamente, pelo método de Constantinou e Gani (1994) devido a inconsistências encontradas nas simulações quando os mesmos foram calculados internamente pelo Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12.

#### 3.1 Método de contribuição de grupos

Um método de contribuição de grupos é uma ferramenta para estimar as propriedades de uma molécula com base na contribuição individual dos grupos funcionais que compõem esta mesma molécula. As contribuições dos grupos são determinadas principalmente pela natureza das ligações *intra* e entre pequenos grupos de átomos, assumindo que os elementos podem ser tratados independentemente do seu arranjo espacial ou do arranjo dos grupos vizinhos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

O método de Constantinou e Gani (1994) é um método de contribuição de grupos desenvolvido em 1994 e baseado no método *Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficients* (UNIFAC), mas que permite funções mais sofisticadas que superam algumas das limitações do método UNIFAC através da adição das chamadas contribuições de segunda ordem. Conceitualmente, o método UNIFAC permite a determinação dos coeficientes de atividade de uma mistura com base nas interações entre os pares de grupos

estruturais, considerando as contribuições pelo tamanho e formato das moléculas e pelas interações moleculares. Já o método de Constantinou e Gani permite a estimação das propriedades críticas, como a temperatura crítica ( $T_c$ ), a pressão crítica ( $P_c$ ) e o volume crítico ( $V_c$ ), e permite a determinação do fator acêntrico ( $\omega$ ) e das temperaturas de ebulição ( $T_b$ ) e de solidificação ( $T_{fp}$ ). As fórmulas desenvolvidas pelos autores para a determinação de cada um desses parâmetros estão apresentadas nas Equações 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

$$T_c (K) = 181,128 \ln \left[ \sum_k N_k (tc_{1k}) + W \sum_j M_j (tc_{2j}) \right] \quad (2)$$

$$P_c (bar) = 1,3705 + \left[ \sum_k N_k (pc_{1k}) + W \sum_j M_j (pc_{2j}) + 0,10022 \right]^{-2} \quad (3)$$

$$V_c (cm^3 mol^{-1}) = -0,00435 + \left[ \sum_k N_k (vc_{1k}) + W \sum_j M_j (vc_{2j}) \right] \quad (4)$$

sendo  $N_k$  = número de grupos de primeira ordem do tipo  $k$  na molécula;  $M_j$  = número de grupos de segunda ordem do tipo  $j$  na molécula;  $W$  = zero para cálculos de primeira ordem e um para cálculos de segunda ordem;  $tc_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado  $1k$  para a temperatura crítica;  $tc_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado  $2j$  para a temperatura crítica;  $pc_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado  $1k$  para a pressão crítica;  $pc_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado  $2j$  para a pressão crítica;  $vc_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado  $1k$  para a volume crítica e  $vc_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado  $2j$  para a volume crítica. Os

parâmetros  $tc_{1k}$ ,  $tc_{2j}$ ,  $pc_{1k}$ ,  $pc_{2j}$ ,  $vc_{1k}$  e  $vc_{2j}$  são tabelados (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[ \sum_k N_k (w_{1k}) + W \sum_j M_j (w_{2j}) + 1,1507 \right] \right\}^{\frac{1}{0,5050}} \quad (5)$$

sendo  $w_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado 1k para o fator acêntrico e  $vc_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado 2j para o fator acêntrico. Os parâmetros  $w_{1k}$  e  $w_{2j}$  são tabelados (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

$$T_b (K) = 204,539 \ln \left[ \sum_k N_k (tb_{1k}) + W \sum_j M_j (tb_{2j}) \right] \quad (6)$$

$$T_{fp} (K) = 104,425 \ln \left[ \sum_k N_k (tfp_{1k}) + W \sum_j M_j (tfp_{2j}) \right] \quad (7)$$

sendo  $tb_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado 1k para a temperatura de ebulição,  $tb_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado 2j para a temperatura de ebulição.  $tfp_{1k}$  = contribuição do grupo de primeira ordem rotulado 1k para a temperatura de solidificação,  $tfp_{2j}$  = contribuição do grupo de segunda ordem rotulado 2j para a temperatura de solidificação. Os parâmetros  $tb_{1k}$ ,  $tb_{2j}$ ,  $tfp_{1k}$  e  $tfp_{2j}$  são tabelados (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004).

### 3.2 Propriedades Físicas

Modelos baseados em coeficientes de atividade podem ser utilizados para prever o equilíbrio em sistemas com interações do tipo líquido-líquido quando envolvem substâncias complexas e não usuais, como é o caso deste trabalho. Os modelos de coeficiente de atividade levam em consideração a não-idealidade da fase líquida e os mais utilizados são a equação de Wilson, a equação *Non-Random Two Liquid* (NRTL), a equação *Universal Quase-Chemical* (UNIQUAC) e a UNIFAC. A escolha do método mais apropriado para cada sistema depende de fatores como a pressão e temperatura do sistema, disponibilidade de dados experimentais e a natureza dos componentes que compõem o sistema, como a polaridade, reatividade, se são eletrolíticos ou se são poliméricos (SMITH, 2016).

A equação UNIQUAC, assim como as equações NRTL e Wilson, é um modelo semi-empírico baseado no conceito de “composição local”, em que as moléculas de um sistema se conformarão de acordo com as forças intermoleculares que atuam nessas moléculas. Dados experimentais de sistemas binários são utilizados para prever o equilíbrio multicomponente. O modelo UNIFAC é uma versão preditiva do modelo UNIQUAC, que pode ser usado caso os parâmetros não estejam disponíveis para algumas das substâncias que estão sendo estudadas. Para sistemas líquido-líquido, as equações NRTL e UNIQUAC (e UNIFAC) são as mais utilizadas. Neste trabalho era esperada a necessidade da estimação dos valores dos parâmetros de interação binária, por esse motivo o método UNIQUAC foi escolhido. A equação para o cálculo do coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) pelo método UNIQUAC está apresentada na Equação 8 (SMITH, 2016).

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^{NC} x_j I_j + q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j^{NC} \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j^{NC} \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_i^{NC} \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (8)$$

sendo  $\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k^{NC} r_k x_k}$  ;  $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k^{NC} q_k x_k}$  ;  $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$  ;

$\tau_{ji} = \exp - \left( \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right)$ ;  $u_{ij}$  = parâmetro de interação entre a molécula i e a molécula j;

$z$  = número de coordenação ( $z = 10$ );  $r_i$  = medida do volume molecular de Van der Waals para molécula i (tabelado);  $q_i$  = medida da área superficial molecular de Van der Waals para molécula i (tabelado);  $R$  = constante dos gases e  $T$  = temperatura absoluta (SMITH, 2016).

### 3.3 Solventes selecionados

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentadas as famílias químicas e os solventes escolhidos para o presente estudo com seus respectivos parâmetros de Hildebrand (BARTON, 2017), temperatura de ebulição (Aspen HYSYS® v.12), fórmula molecular e número da ONU (CETESB, 2021), (TCI EUROPE N.V., 2018). A seleção dos solventes foi realizada com motivações distintas, sendo classificados como Solventes 1 e 2.

A escolha dos Solventes 1, baseou-se na informação apresentada por Phan et al. (2008), que afirmam que os solventes com o Parâmetro de Hildebrand menor ou igual a  $22 \text{ MPa}^{1/2}$  apresentam miscibilidade com o óleo de soja (PHAN *et al.*, 2008). Além de atenderem ao critério do parâmetro de Hildebrand, os solventes acetato de isopropila, carbonato de dietila e terc-butanol também foram escolhidos por terem sido indicados como solventes verdes de baixa polaridade segundo o estudo teórico do Jessop (2011) e o acetato de etila por ter

apresentado rendimentos para a extração quase equivalentes ao da extração por hexano para todas as oleaginosas testadas segundo estudo experimental de Lohani et al. (2015) (JESSOP, 2011), (LOHANI; FALLAHI; MUTHUKUMARAPPAN, 2015).

Os Solventes 2 correspondem aos demais solventes selecionados para o estudo. Apesar do Parâmetro de Hildebrand ser superior a  $22 \text{ Mpa}^{1/2}$  no caso dos solventes avaliados, Gandhi et al. (2003) demonstraram em seu estudo que os solventes álcool isopropílico, etanol e 1-propanol apresentam significativa solubilidade com o óleo de soja, especialmente com o aumento da temperatura (GANDHI *et al.*, 2003). Da mesma forma, o solvente 1-butanol é um solvente verde de baixa polaridade, o que indica seu potencial de extração dos componentes do óleo de soja (JESSOP, 2011). No caso dos solventes 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 2-Propilamina, o Parâmetro de Hildebrand não foi encontrado na literatura, mas Phan et al. (2008) afirmam em seu trabalho que esses solventes são miscíveis no óleo de soja (PHAN *et al.*, 2008).

Tabela 11: Família química e solventes escolhidos para o presente estudo com seus respectivos parâmetros de Hildebrand, temperatura de ebulição, fórmula molecular e número da ONU

| Família Química   | Solvente              | Parâmetro de Hildebrand (Mpa <sup>1/2</sup> ) | Temperatura de ebulição (°C) | Fórmula Molecular                             | Número da ONU | Solventes   |
|-------------------|-----------------------|---|------------------------------|---|---------------|-------------|
| Hidrocarboneto    | Hexano                | 14,9  | 68,7                         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                | 1208          | -           |
| Amina             | Trietilamina          | 15,1  | 89,3                         | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N              | 1296          | Solventes 1 |
| Éster             | Acetato de isopropila | 17,2  | 88,5                         | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 1220          | Solventes 1 |
| Amina             | Tripropilamina        | 18,0  | 156,5                        | C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N              | 2260          | Solventes 1 |
| Éster             | Carbonato de dietila  | 18,0  | 152,7                        | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> | 2366          | Solventes 1 |
| Éster             | Acetato de etila      | 18,6  | 77,1                         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 1173          | Solventes 1 |
| Éter              | Tetraidrofurano       | 18,6  | 63,8                         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | 2056          | Solventes 1 |
| Cetona            | Acetona               | 20,2  | 56,0                         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | 1090          | Solventes 1 |
| Éter              | Dioxano               | 20,5  | 101,3                        | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 1165          | Solventes 1 |
| Ácido carboxílico | Ácido Acético         | 20,7  | 117,9                        | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 2790          | Solventes 1 |
| Álcool            | Terc-butanol          | 21,7  | 82,3                         | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 1120          | Solventes 1 |
| Amina             | Piridina              | 21,9  | 115,2                        | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N               | 1282          | Solventes 1 |
| Álcool            | 1-Butanol             | 23,3  | 117,7                        | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 1120          | Solventes 2 |
| Álcool            | Álcool Isopropílico   | 23,6  | 82,2                         | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O               | 1219          | Solventes 2 |

Fontes: Phan et al. (2008), Jessop (2011), Lohani et al. (2015), Gandhi et al. (2003), *Parâmetros de Hildebrand* - Barton (2017), *Temperatura de ebulição* - Aspen HYSYS®

v.12 e Família química, Fórmula molecular e Número da ONU – CETESB (2021).



Tabela 12: Família química e solventes escolhidos para o presente estudo com seus respectivos parâmetros de Hildebrand, temperatura de ebulição, fórmula molecular e número da ONU (continuação)

| Família Química | Solvente      | Parâmetro de Hildebrand (Mpa <sup>1/2</sup> ) | Temperatura de ebulição (°C) | Estrutura Química                             | Número da ONU | Solventes   |
|-----------------|---------------|---|------------------------------|---|---------------|-------------|
| Álcool          | 1-Propanol    | 24,9  | 97,1                         | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O               | 1274          | Solventes 2 |
| Álcool          | Etanol        | 26,1  | 78,2                         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 1170          | Solventes 2 |
| Amina           | 2-Propilamina | -   | 48,5 <sup>1</sup>            | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N              | 2383          | Solventes 2 |
| Amina           | DBU           | -   | 149,6                        | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> | 3267          | Solventes 2 |

Fontes: Phan et al. (2008), Jessop (2011), Lohani et al. (2015), Gandhi et al. (2003), *Parâmetros de Hildebrand* - Barton (2017), *Temperatura de ebulição* - Aspen HYSYS® v.12 e Família química, Fórmula molecular e Número da ONU – CETESB (2021), TCI EUROPE N.V. (2018).

<sup>1</sup> Temperatura de ebulição refere-se ao solvente 1-Propilamina, o qual foi utilizado em substituição ao solvente 2-Propilamina no *software* Aspen Hysys v.12.

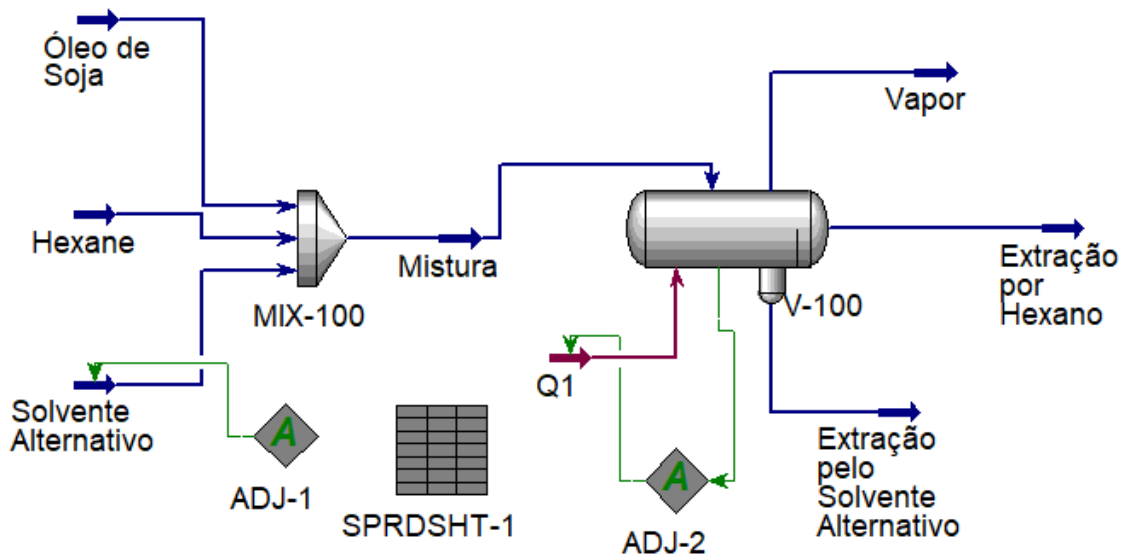
### 3.4 Simulação

A Figura 14 apresenta o fluxograma utilizado na simulação no *software* Aspen HYSYS® v.12. Considerando que o objetivo do presente trabalho é medir o potencial de extração seletiva de cada composto presente no óleo por cada “solvente” em comparação com o potencial de extração do hexano, ambos “solvente” e hexano devem ser alimentados juntos no simulador. O recurso utilizado para se garantir que “solvente” e hexano não se misturem é atribuir valores suficientemente elevados aos parâmetros de interação binária da equação UNIQUAC entre um e outro. Isso foi feito no simulador de forma automática, por meio da ferramenta UNIFAC LLE *Immiscible*. Esta consideração não apresenta uma realidade, pois muitas vezes o solvente poderá ser solúvel no solvente alternativo e vice e versa. Isto foi apenas um artifício matemático utilizado para investigar a afinidade dos solventes com cada composto a ser extraído.

Um misturador (MIX-100) foi utilizado para misturar as correntes de alimentação do óleo de soja, hexano e o solvente alternativo testado. Esse equipamento foi adicionado como um recurso matemático, porque o tanque trifásico (V-100) permite apenas uma corrente de alimentação. Para garantir que a vazão molar do solvente testado fosse sempre igual à vazão molar do hexano, um elemento de ajuste foi adicionado ao sistema (ADJ-1), o qual foi programado para que a diferença entre a vazão molar do hexano e do solvente fosse sempre igual a zero. Além disso, para garantir a temperatura do tanque trifásico igual à temperatura de operação definida de acordo com o cenário sendo testado, um segundo elemento de ajuste (ADJ-2) foi adicionado ao fluxograma. O elemento de ajuste 2 foi programado para manipular o fluxo de calor fornecido ao tanque através da corrente de energia Q1 para atingir a temperatura do vaso desejada. Como produto da simulação, três correntes foram geradas, sendo elas uma corrente de saída de vapor, a corrente rica em hexano e a corrente rica no

solvente testado. A corrente de vapor possui vazão zero, mas é uma exigência do simulador para o tanque trifásico.

Figura 14: Fluxograma utilizado no *software* Aspen HYSYS® v.12 para realização das simulações.



Fonte: Própria autoria.

### 3.5 Correntes de alimentação

#### 3.5.1 Óleo de Soja

A fração mássica para cada componente do óleo de soja foi obtida através da multiplicação do percentual em massa para cada componente (apresentados nas Tabelas 2 a 7) pelo percentual em massa de cada família de componente (apresentado na Tabela 1). As Tabelas 13 e 14 apresentam a fração mássica para cada componente. Foi assumida uma simplificação que considera apenas as moléculas de triglicerídeos com cadeias de ácido graxo idênticas. A vazão molar utilizada para alimentação do óleo de soja foi de 1000 kmol/h e a temperatura utilizada foi de 25 °C a pressão de 1 atm.

Tabela 13: Fração mássica dos componentes do óleo de soja.

| Componentes           | Grupo de compostos | Fração Mássica |
|-----------------------|--------------------|----------------|
| Miristato             | Triglicerídeos     | 0,000376471    |
| Palmitato             | Triglicerídeos     | 0,099482353    |
| Palmitoleato          | Triglicerídeos     | 0,000188235    |
| Estearato             | Triglicerídeos     | 0,038494118    |
| Oleato                | Triglicerídeos     | 0,216282353    |
| Linoleato             | Triglicerídeos     | 0,513035294    |
| Linolenato            | Triglicerídeos     | 0,068047059    |
| Araquidato            | Triglicerídeos     | 0,003105882    |
| Gondoato              | Triglicerídeos     | 0,001694118    |
| Behenato              | Triglicerídeos     | 0,002352941    |
| Lignocerato           | Triglicerídeos     | 0,000941176    |
| Fosfatidilcolina      | Fosfolipídios      | 0,020461000    |
| Fosfatidiletanolamina | Fosfolipídios      | 0,009731000    |
| Fosfatidilinositol    | Fosfolipídios      | 0,006808000    |
| $\beta$ -Sitosterol   | Esteróis           | 0,001164800    |
| Campesterol           | Esteróis           | 0,000560000    |
| Estigmasterol         | Esteróis           | 0,000515200    |
| $\alpha$ Tocoferol    | Tocoferóis         | 0,000090440    |
| $\beta$ Tocoferol     | Tocoferóis         | 0,000017850    |
| $\gamma$ Tocoferol    | Tocoferóis         | 0,000800870    |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 14: Fração mássica dos componentes do óleo de soja (continuação).

| Componentes          | Grupo de compostos | Fração Mássica |
|----------------------|--------------------|----------------|
| δ Tocoferol          | Tocoferóis         | 0,000280840    |
| Nonacosano           | Hidrocarbonetos    | 0,000039312    |
| Triacotano           | Hidrocarbonetos    | 0,000011648    |
| Untriacontano        | Hidrocarbonetos    | 0,000094640    |
| Esqualeno            | Hidrocarbonetos    | 0,001820000    |
| Alcanos (C30 - C35)  | Hidrocarbonetos    | 0,001674400    |
| Outros / Alcanos C33 | Hidrocarbonetos    | 0,006930000    |
| Ácido Mirístico      | Ácidos graxos      | 0,000001994    |
| Ácido Palmítico      | Ácidos graxos      | 0,000526919    |
| Ácido Palmitoleico   | Ácidos graxos      | 0,000000997    |
| Ácido Esteárico      | Ácidos graxos      | 0,000203888    |
| Ácido Oleico         | Ácidos graxos      | 0,001145563    |
| Ácido Linoleico      | Ácidos graxos      | 0,002717348    |
| Ácido Linolênico     | Ácidos graxos      | 0,000360419    |
| Ácido Araquidônico   | Ácidos graxos      | 0,000016451    |
| Ácido Gondoico       | Ácidos graxos      | 0,000008973    |
| Ácido Behênico       | Ácidos graxos      | 0,000012463    |
| Ácido Lignocérico    | Ácidos graxos      | 0,000004985    |
| Total                |                    | 1,000000000    |

Fonte: Própria autoria.

Os traços de metais presentes no óleo de soja, segundo a literatura, constituem-se de 2 ppm de ferro e 0,04 ppm de cobre (GERDE *et al.*, 2020) e, portanto, foram desprezados na

simulação. A parte da matéria insaponificável que consiste em outros produtos secundários e não identificados (GERDE *et al.*, 2020), assim como os alcanos ramificados (C30 – C35), foram tratados como alcanos lineares C33 para fins de simplificação. Para os fosfolipídeos, os grupos graxos considerados para cada molécula estão especificados a seguir. A molécula de fosfatidilcolina selecionada para o estudo contém grupos graxos igual a oleato e palmitato. Para a fosfatidiletanolamina, os grupos graxos são palmitato e linoleato. E para o fosfatidilinositol, os grupos graxos são estearato e araquidonato.

As propriedades críticas, ponto de ebulição e o fator acêntrico foram calculados para cada componente através das Equações 2 a 6 do método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani, apresentadas anteriormente. A Tabela 15 apresenta os valores para as contribuições dos grupos de primeira ordem de Constantinou e Gani utilizados neste estudo. As contribuições dos grupos de segunda ordem não foram utilizadas. Para os fosfolipídeos algumas considerações foram necessárias para compensar a não existência de grupos que expressem as partículas  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_3$ . No caso das moléculas fosfatidilcolina e fosfatidilinositol, os grupos  $-\text{COOH}$  e  $-\text{CH}$  foram considerados para compensar o íon  $\text{PO}_4^{3-}$ . Já para a molécula de fosfatidiletanolamina, os grupos  $-\text{COOH}$  e  $-\text{CH-NH}_2-$  foram considerados para compensação das partículas  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_3$ . Os resultados para os cálculos dos parâmetros  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_b$  e  $\omega$  estão apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 15: Grupos de primeira ordem de Constantinou e Gani e suas contribuições.

| Grupo    | tc1k    | pc1k    | vc1k    | tb1k   | w1k     |
|----------|---------|---------|---------|--------|---------|
| -CH3     | 1,6781  | 0,0199  | 0,0750  | 0,8894 | 0,2960  |
| -CH=CH-  | 7,3691  | 0,0179  | 0,0954  | 1,8433 | 0,2520  |
| -CH2-    | 3,4920  | 0,0106  | 0,0558  | 0,9225 | 0,1470  |
| -COO-    | 12,1084 | 0,0113  | 0,0859  | 3,6446 | -       |
| >CH-     | 4,0330  | 0,0013  | 0,0315  | 0,6033 | -0,0710 |
| -COOH    | 23,7593 | 0,0115  | 0,1019  | 5,8337 | 0,5700  |
| -CH-NH2- | 10,2075 | 0,0107  | 0,0753  | 2,5983 | -       |
| -OH      | 9,7292  | 0,0051  | 0,0390  | 3,2152 | 1,5240  |
| -C       | 4,8823  | -0,0104 | -0,0003 | 0,2878 | -0,3510 |
| -C=CH-   | 8,9582  | 0,0126  | 0,0733  | 1,7957 | 0,2350  |
| -C=C-    | 11,3764 | 0,0020  | 0,0762  | 1,8881 | -0,2100 |
| CH3-CO   | 13,2896 | 0,0251  | 0,1340  | 3,5668 | 1,0150  |
| CH2-N+   | 5,5172  | 0,0049  | 0,0670  | 1,2171 | 0,0750  |

Fonte: Poling, Prraunitz e O'Connel (2004).

Tabela 16: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja.

| Componentes           | Grupo de compostos | Tc (K)    | Pc (KPa) | Vc (m <sup>3</sup> /Kmol) | Tb (K)   | $\omega$ |
|-----------------------|--------------------|-----------|----------|---------------------------|----------|----------|
| Miristato             | Triglicerídeos     | 938,6561  | 4,1676   | 2,6303                    | 796,4112 | 1,6471   |
| Palmitato             | Triglicerídeos     | 958,8026  | 3,6556   | 2,9651                    | 818,1726 | 1,8300   |
| Palmitoleato          | Triglicerídeos     | 959,8509  | 3,7256   | 2,9165                    | 818,1536 | 1,8045   |
| Estearato             | Triglicerídeos     | 976,9308  | 3,2724   | 3,2999                    | 837,8381 | 2,0028   |
| Oleato                | Triglicerídeos     | 977,8795  | 3,3254   | 3,2513                    | 837,8208 | 1,9787   |
| Linoleato             | Triglicerídeos     | 978,8233  | 3,3806   | 3,2027                    | 837,8035 | 1,9544   |
| Linolenato            | Triglicerídeos     | 979,7622  | 3,4383   | 3,1541                    | 837,7862 | 1,9299   |
| Araquidato            | Triglicerídeos     | 993,4086  | 2,9780   | 3,6347                    | 855,7761 | 2,1667   |
| Gondoato              | Triglicerídeos     | 994,2750  | 3,0191   | 3,5861                    | 855,7603 | 2,1438   |
| Behenato              | Triglicerídeos     | 1008,5115 | 2,7471   | 3,9695                    | 872,2659 | 2,3226   |
| Lignocerato           | Triglicerídeos     | 1022,4515 | 2,5625   | 4,3043                    | 887,5239 | 2,4714   |
| Fosfatidilcolina      | Fosfolipídios      | 938,0616  | 4,2904   | 2,5366                    | 796,2764 | 1,7585   |
| Fosfatidiletanolamina | Fosfolipídios      | 941,6314  | 4,8175   | 2,3595                    | 794,7505 | 1,5765   |
| Fosfatidilinositol    | Fosfolipídios      | 1001,1233 | 4,3865   | 2,7474                    | 861,6945 | 2,8839   |

Fonte: Própria autoria.



Tabela 17: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja (continuação).

| Componentes          | Grupo de compostos | Tc (K)    | Pc (KPa) | Vc (m <sup>3</sup> /Kmol) | Tb (K)   | $\omega$ |
|----------------------|--------------------|-----------|----------|---------------------------|----------|----------|
| $\beta$ -Sitosterol  | Esteróis           | 850,0609  | 9,8446   | 1,4232                    | 665,0086 | 1,0566   |
| Campesterol          | Esteróis           | 844,1739  | 10,3929  | 1,3674                    | 657,5961 | 1,0186   |
| Estigmasterol        | Esteróis           | 850,6985  | 10,0098  | 1,4070                    | 664,9952 | 1,0458   |
| $\alpha$ Tocoferol   | Tocoferóis         | 976,9308  | 3,2724   | 3,2999                    | 837,8381 | 2,0028   |
| $\beta$ Tocoferol    | Tocoferóis         | 977,8795  | 3,3254   | 3,2513                    | 837,8208 | 1,9787   |
| $\gamma$ Tocoferol   | Tocoferóis         | 978,8233  | 3,3806   | 3,2027                    | 837,8035 | 1,9544   |
| $\delta$ Tocoferol   | Tocoferóis         | 979,7622  | 3,4383   | 3,1541                    | 837,7862 | 1,9299   |
| Nonacosano           | Hidrocarbonetos    | 993,4086  | 2,9780   | 3,6347                    | 855,7761 | 2,1667   |
| Triacotano           | Hidrocarbonetos    | 994,2750  | 3,0191   | 3,5861                    | 855,7603 | 2,1438   |
| Untriacontano        | Hidrocarbonetos    | 1008,5115 | 2,7471   | 3,9695                    | 872,2659 | 2,3226   |
| Esqualeno            | Hidrocarbonetos    | 1022,4515 | 2,5625   | 4,3043                    | 887,5239 | 2,4714   |
| Alcanos (C30 - C35)  | Hidrocarbonetos    | 938,0616  | 4,2904   | 2,5366                    | 796,2764 | 1,7585   |
| Outros / Alcanos C33 | Hidrocarbonetos    | 941,6314  | 4,8175   | 2,3595                    | 794,7505 | 1,5765   |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 18: Propriedades críticas, ponto de ebulição e fator acêntrico para cada componente do óleo de soja (continuação).

| Componentes  | Grupo de compostos | T <sub>c</sub> (K) | P <sub>c</sub> (KPa) | V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /Kmol) | T <sub>b</sub> (K) | ω      |
|--------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------|--------|
| Miristato    | Ácidos graxos      | 762,5082           | 16,2986              | 0,8422                                | 588,3109           | 0,7184 |
| Palmitato    | Ácidos graxos      | 780,3814           | 14,1238              | 0,9538                                | 608,4731           | 0,8007 |
| Palmitoleato | Ácidos graxos      | 781,3175           | 14,4298              | 0,9376                                | 608,4554           | 0,7891 |
| Estearato    | Ácidos graxos      | 796,6483           | 12,3918              | 1,0654                                | 626,8235           | 0,8813 |
| Oleato       | Ácidos graxos      | 797,5042           | 12,6373              | 1,0492                                | 626,8074           | 0,8699 |
| Linoleato    | Ácidos graxos      | 798,3560           | 12,8911              | 1,0330                                | 626,7912           | 0,8585 |
| Linolenato   | Ácidos graxos      | 799,2038           | 13,1536              | 1,0168                                | 626,7750           | 0,8470 |
| Araquidato   | Ácidos graxos      | 811,5740           | 10,9901              | 1,1770                                | 643,6611           | 0,9600 |
| Gondoato     | Ácidos graxos      | 812,3622           | 11,1901              | 1,1608                                | 643,6462           | 0,9489 |
| Behenato     | Ácidos graxos      | 825,3627           | 9,8397               | 1,2886                                | 659,2164           | 1,0370 |
| Lignocerato  | Ácidos graxos      | 838,1757           | 8,8840               | 1,4002                                | 673,6709           | 1,1122 |

Fonte: Própria autoria.

### 3.5.2 Hexano e Solventes testados

A vazão molar do hexano foi calculada através da relação da vazão mássica de 1,0:0,9 óleo de soja / hexano utilizada por Cheng et al. (2018) em seu estudo (CHENG et al., 2018). A vazão molar utilizada para cada um dos solventes testados foi a mesma vazão molar definida para o hexano, com o objetivo de manter a mesma quantidade de matéria para ambos os solventes. Portanto, a vazão molar utilizada para o hexano e para os demais solventes testados foi de 8822 kmol/h. A temperatura das correntes foi de 25 °C a pressão de 1 atm, para que se possa contabilizar a diferença de calor requerido para aquecimento das correntes em cada caso.

Os solventes 2-Propilamina, DBU e Carbonato de dietila não foram encontrados no simulador Aspen HYSYS® v.12. Contudo, para o solvente 2-Propilamina, o solvente 1-Propilamina estava disponível e foi utilizado em substituição. Para os solventes DBU e Carbonato de dietila não foram encontrados nenhum solvente de fórmula química semelhante e, portanto, a estratégia para inclusão destes solventes na simulação foi através da inserção destes como componentes hipotéticos pela contagem dos seus grupos químicos, e seus parâmetros foram estimados internamente pelo Aspen HYSYS® v.12.

### 3.6 Condições de operação

A princípio, o potencial de extração de todos os solventes foi testado a 30 °C, de modo a prover igualdade de condições para todos os solventes e trabalhar em condições próximas às consideradas “ambientes” em uma realidade industrial no Brasil. Entretanto, devido a algumas imprecisões no cálculo termodinâmico do simulador, alguns solventes acabam indo para a fase vapor nesta temperatura, o que constitui uma inconsistência. Para

esses solventes, que foram a trietilamina, a tripropilamina, o tetraidrofurano e a 1-propilamina, foi utilizada a máxima temperatura que o Aspen HYSYS<sup>®</sup> v.12 foi capaz de simular mantendo-os na fase líquida, sendo essa temperatura de 25 °C para a trietilamina, 29 °C para a tripropilamina, 27 °C para o tetraidrofurano e 15 °C para a 1-propilamina.

Além da análise a 30 °C, desejava-se avaliar um segundo cenário, para os três solventes com a temperatura de ebulição menor que a do hexano, em que a temperatura de operação fosse definida como a mais próxima possível da temperatura de ebulição do solvente, que tende a ser a condição ótima de aplicação do solvente, porém com uma pequena margem para evitar a perda de solvente por evaporação e conseqüente risco de explosão. Os solventes mencionados são o tetraidrofurano, a 1-propilamina e a acetona, sendo que apenas para a acetona foi possível a realização da análise, visto que para os demais solventes não foi possível realizar a simulação a 30 °C, conforme mencionado anteriormente. Então este teste foi feito apenas para a acetona, na temperatura de 45 °C. O objetivo dessa análise era verificar se o potencial de extração de cada composto variava significativamente para o solvente testado em função da temperatura. Em caso negativo, pode-se supor que o mesmo também ocorra para os demais solventes e que o desempenho seria semelhante caso estivéssemos trabalhando próximo às suas respectivas temperaturas de ebulição.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

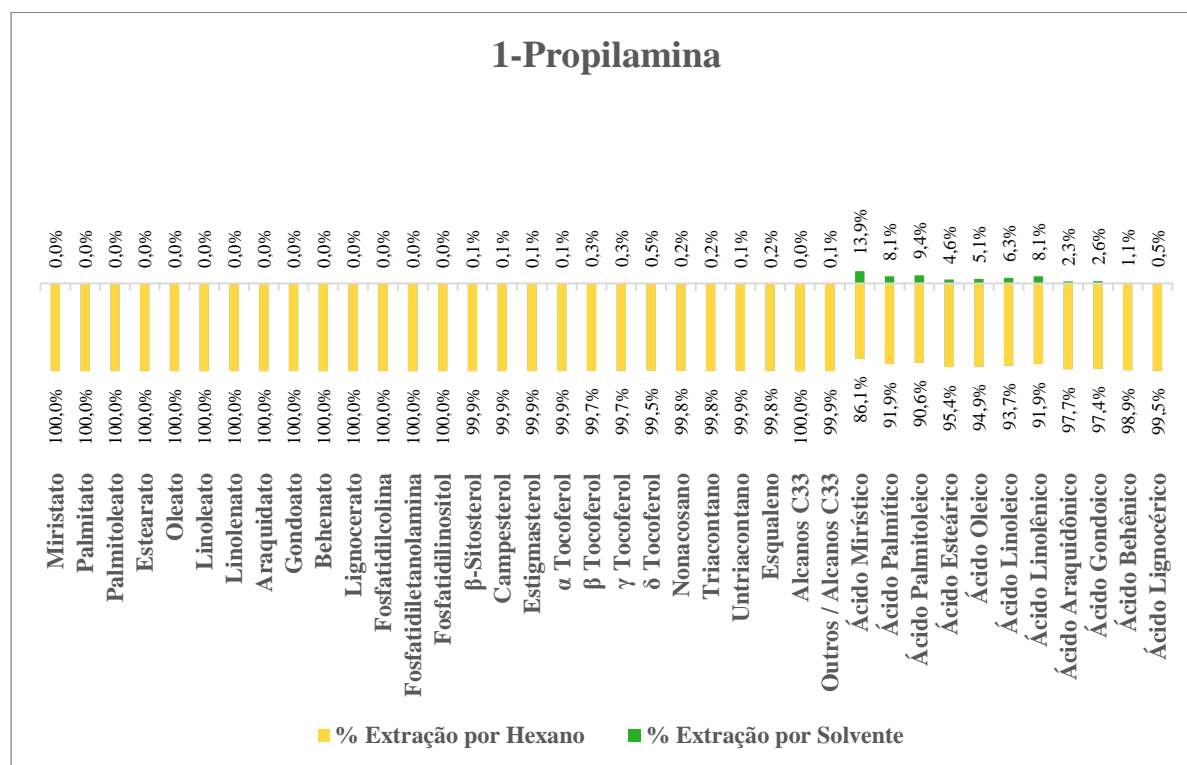
Os gráficos apresentados neste capítulo indicam os resultados do potencial de extração de cada componente do óleo de soja para os solventes e condições avaliadas. Após o cálculo de flash, só há duas opções para os compostos do óleo de soja: ou eles sairão com o solvente testado, ou sairão com o hexano. As barras de cor verde representam, portanto, o percentual do composto que saiu junto ao solvente testado, e as barras de cor amarela representam o percentual que saiu junto ao hexano. Indica-se, assim, o potencial relativo de extração de cada um desses compostos em comparação com o hexano.

Os resultados estão ordenados pelos grupos químicos dos solventes e em ordem crescente da cadeia carbônica dentro de um mesmo grupo químico. São eles: amina, cetona, éter, ácido carboxílico, álcool e éster.

### **4.11-Propilamina**

A Figura 15 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e 1-propilamina a 15 °C.

Figura 15: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-propilamina a 15 °C.



Fonte: Própria autoria.

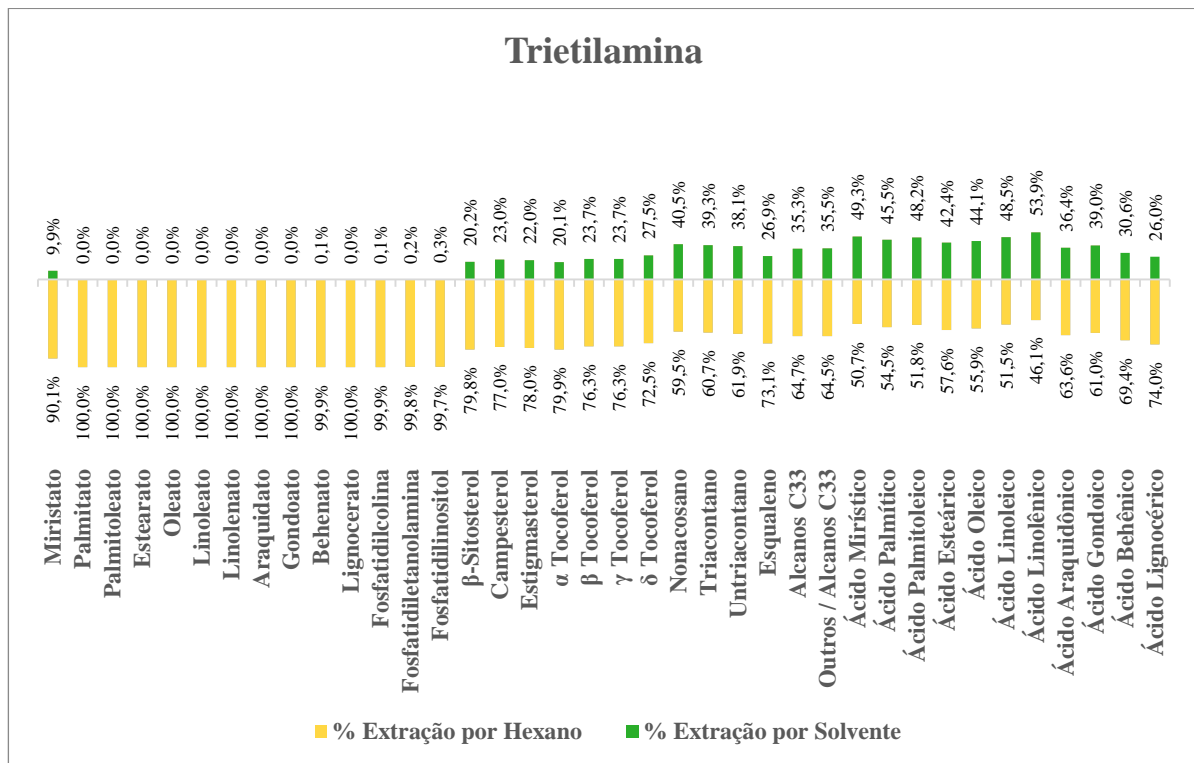
A partir dos dados apresentados na Figura 15 observa-se que o solvente 1-propilamina apresentou muito baixa ou nenhuma interação com os componentes do óleo de soja. Tal resultado é surpreendente, visto que Phan et. Al. (2008) afirmaram em seu estudo que este solvente apresenta miscibilidade com o óleo de soja (PHAN *et al.*, 2008).

Entretanto, apesar de muito pouco significativo, algum percentual de extração para os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos pôde ser observado, o que será visto a partir dos próximos resultados ser o perfil de extração obtido para as aminas.

## 4.2 Trietilamina

A Figura 16 apresenta os resultados comparativos para a extração utilizando os solventes hexano e trietilamina a 25 °C.

Figura 16: Gráfico comparativo da extração por hexano e por trietilamina a 25 °C.



Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados apresentados na Figura 16, observa-se que o hexano apresentou maior potencial de extração para todos os componentes do óleo de soja em relação à trietilamina, exceto para o ácido linolênico, que apresentou um percentual de 53,9 % de extração pela trietilamina. Novamente, os triglicerídeos e os fosfolípidos tiveram muito baixa ou nenhuma interação com a trietilamina e apesar de pouco significativa, é possível notar alguma interação da trietilamina com os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos.

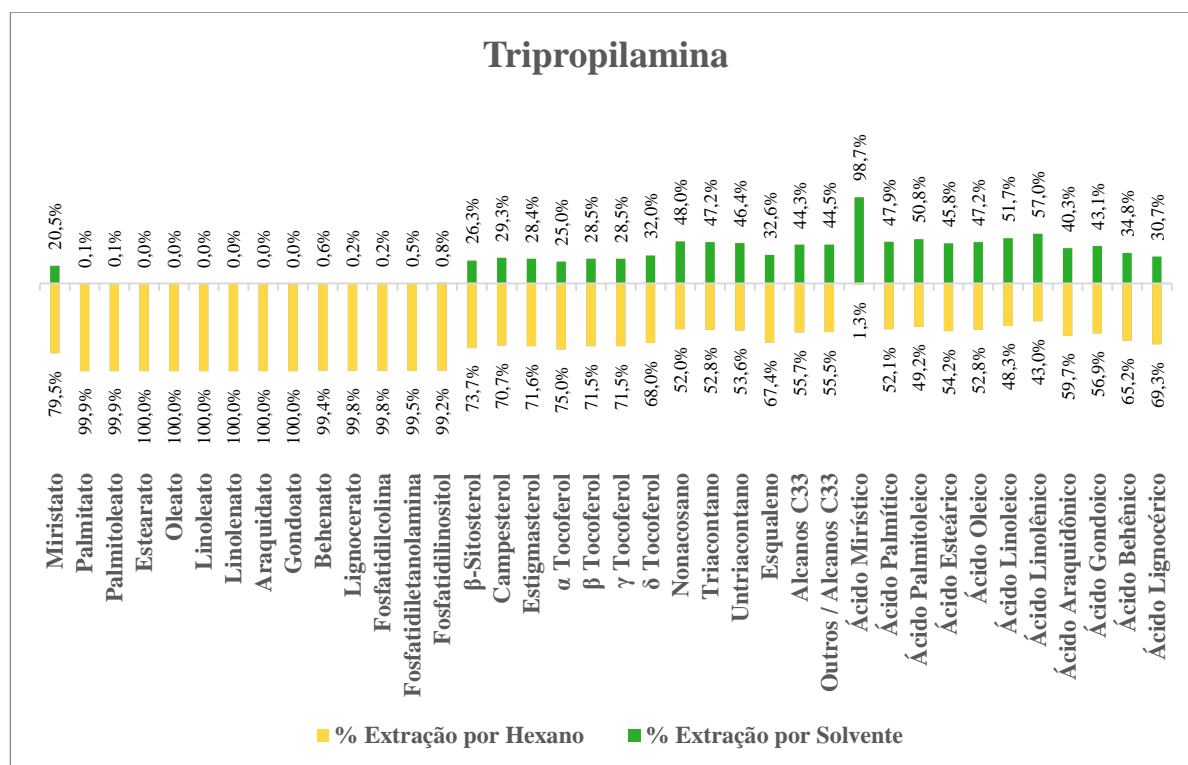
Com base no parâmetro de Hildebrand para a trietilamina, que dentre os solventes testados é o mais próximo do parâmetro de Hildebrand do hexano ( $\delta_T$  trietilamina = 15,1  $\text{Mpa}^{1/2}$  e  $\delta_T$  hexano = 14,9  $\text{Mpa}^{1/2}$ ) era esperado que o resultado para o potencial de extração deste solvente apresentasse maior equivalência em relação ao potencial de extração

do hexano e não um potencial de extração tão inferior, sobretudo para os triglicerídeos e fosfolipídios (BARTON, 2017).

### 4.3 Tripropilamina

A Figura 17 apresenta os resultados comparativos para a extração pelos solventes hexano e tripropilamina a 29 °C.

Figura 17: Gráfico comparativo da extração por hexano e por tripropilamina a 29 °C.



Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Figura 17 indicam que o perfil de extração para os componentes do óleo de soja pela tripropilamina se assemelha aos resultados obtidos para a extração com a 1-propilamina e a trietilamina, onde se observa a extração dos esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos mais evidenciada e muito baixa ou nenhuma



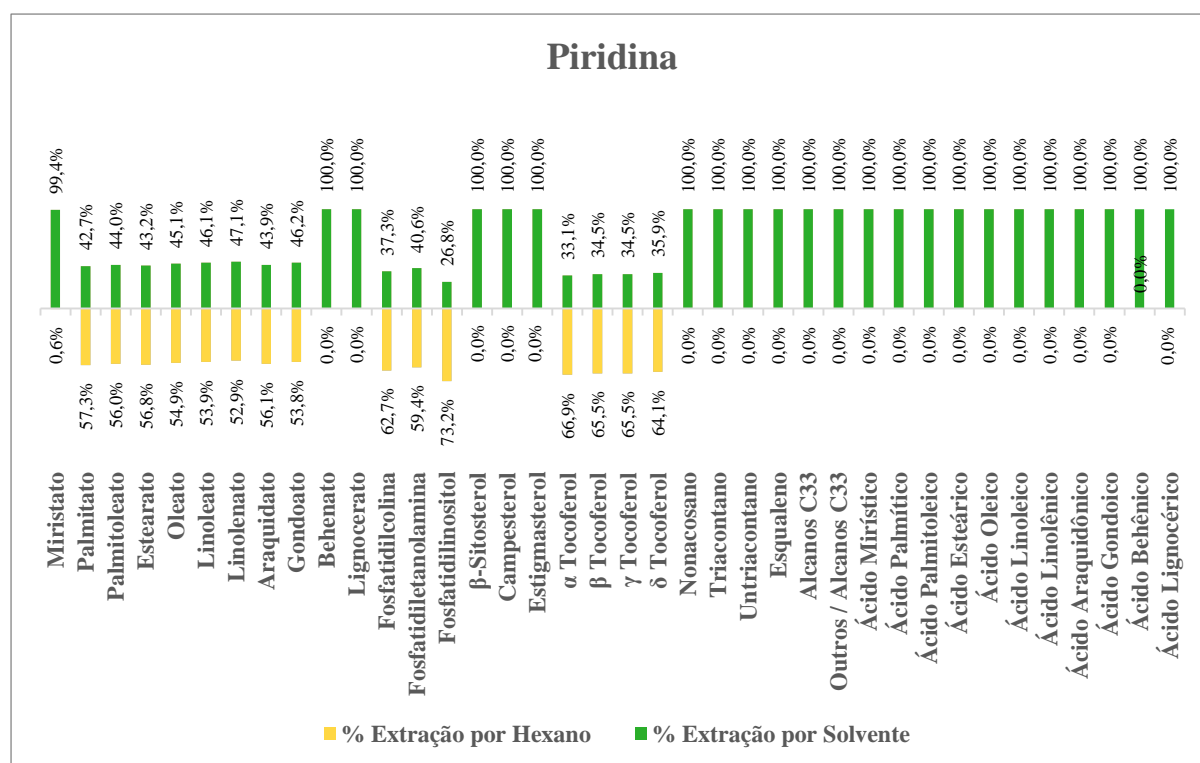
interação com os triglicerídeos e fosfolípidios. Nota-se ainda, um potencial de extração significativamente mais elevado para o ácido mirístico pela tripropilamina em relação ao hexano, destoando dos valores para os demais compostos.

Examinando com atenção os resultados apresentados para estas aminas é possível chegar uma observação bastante interessante: quanto maior a cadeia carbônica da amina, maior foi a interação obtida com os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos.

#### 4.4 Piridina

A Figura 18 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e piridina a 30 °C.

Figura 18: Gráfico comparativo da extração por hexano e por piridina a 30 °C.



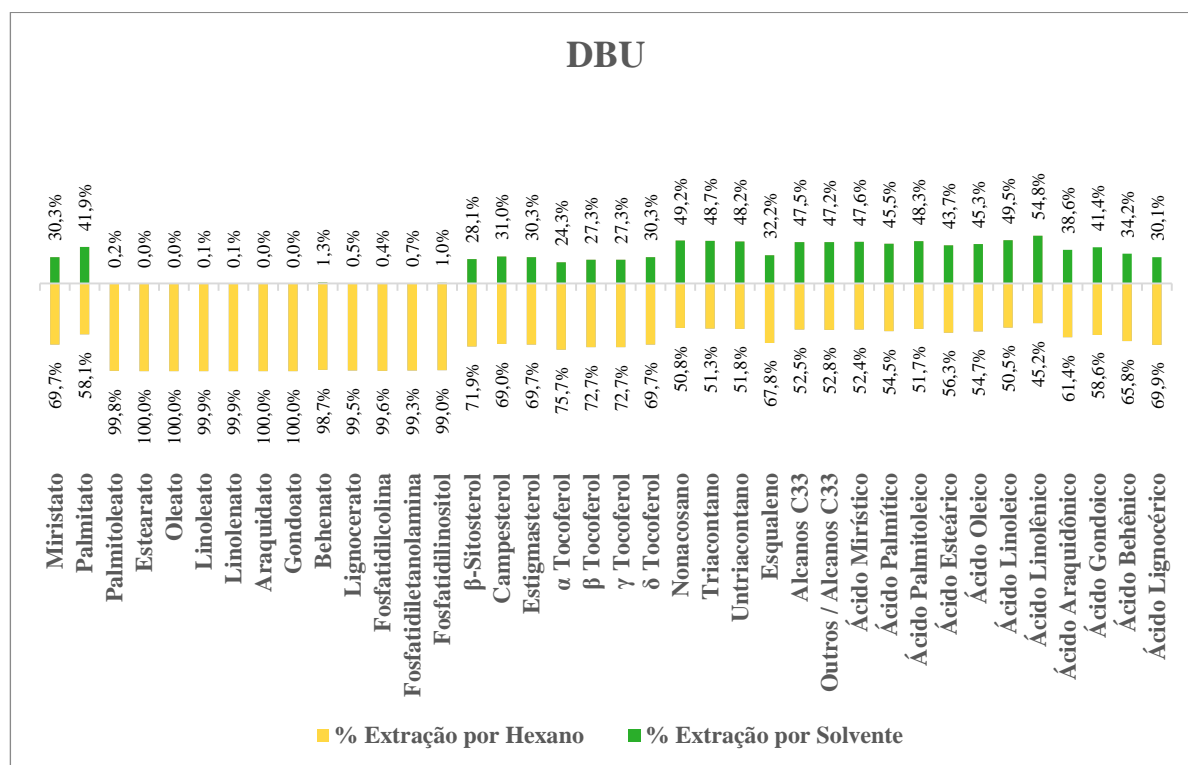
Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados apresentados na Figura 18, observa-se que as simulações indicaram para o solvente piridina um elevado potencial de extração para 23 dos 38 componentes do óleo de soja, com fracionamento de 100 % para o solvente alternativo para 22 deles. As exceções a esse resultado foram os triglicerídeos palmitato, palmitoleato, estearato, oleato, linoleato, linolenato, araquidato e gondoato, os fosfolipídios e os tocoferóis. Para esses componentes, o hexano apresentou maior potencial de extração. No entanto, devido ao alto percentual de extração para a maioria dos componentes do óleo de soja pela piridina, este solvente ficou entre os melhores resultados obtidos, sobretudo, neste caso, se almeja-se uma recuperação proporcionalmente maior dos compostos não-triglicerídeos, não-fosfolipídios e não-tocoferóis. Entretanto, a literatura mostra que a piridina é um solvente tóxico sistêmico (U.S. EPA, 1986) sendo prejudicial à saúde e, portanto, não atendendo ao critério de solvente verde.

#### **4.5 DBU**

A Figura 19 apresenta os resultados comparativos para a extração utilizando os solventes hexano e DBU a 30 °C.

Figura 19: Gráfico comparativo da extração por hexano e por DBU a 30 °C.



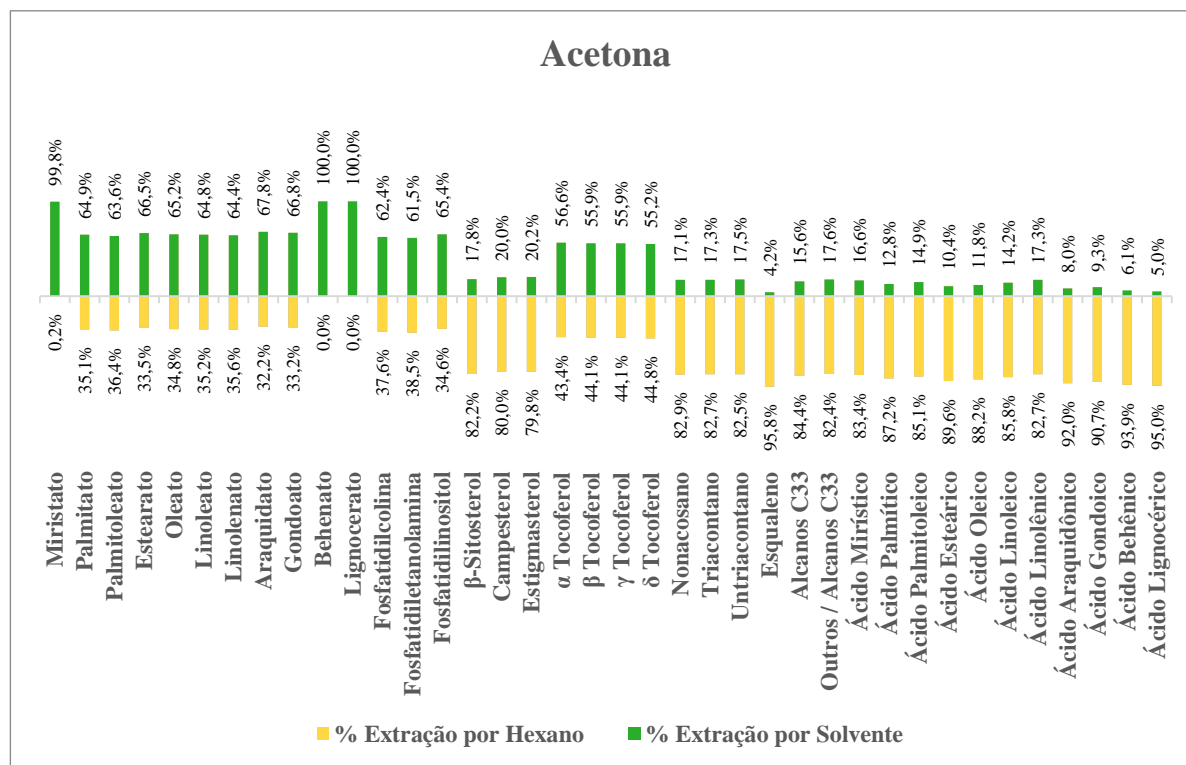
Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados apresentados na Figura 19 observa-se que o DBU apresenta perfil de extração similar ao das demais aminas testadas, com valores de potencial de extração muito similares aos obtidos pela tripropilamina. Entretanto, o hexano apresentou maior potencial relativo de extração que o solvente DBU para todos os componentes do óleo de soja, com exceção ao ácido linolênico, que apresentou potencial de extração de 54,8 % pelo DBU. Para 14 dos 38 componentes do óleo o percentual de extração pelo DBU foi superior a 40 %, com destaque para os hidrocarbonetos e os ácidos graxos. É importante lembrar que este solvente foi inserido na simulação como um componente hipotético, apesar de não haver evidências de que este fato possa ter interferido no resultado obtido.

## 4.6 Acetona

A Figura 20 apresenta os resultados comparativos para a extração pelos solventes hexano e acetona a 30 °C.

Figura 20: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetona a 30°C.



Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Figura 20 indicam que a acetona apresenta maior potencial de extração que o hexano na extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis, e menor potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Para a simulação da extração com a acetona a 45 °C, os resultados foram muito similares aos resultados apresentados para a extração a 30 °C, com um aumento médio no potencial de extração de 0,5 % para os componentes do óleo de soja. Esse resultado é um indicativo de que as simulações a 30 °C podem ser consideradas, pelo menos a princípio, e um bom

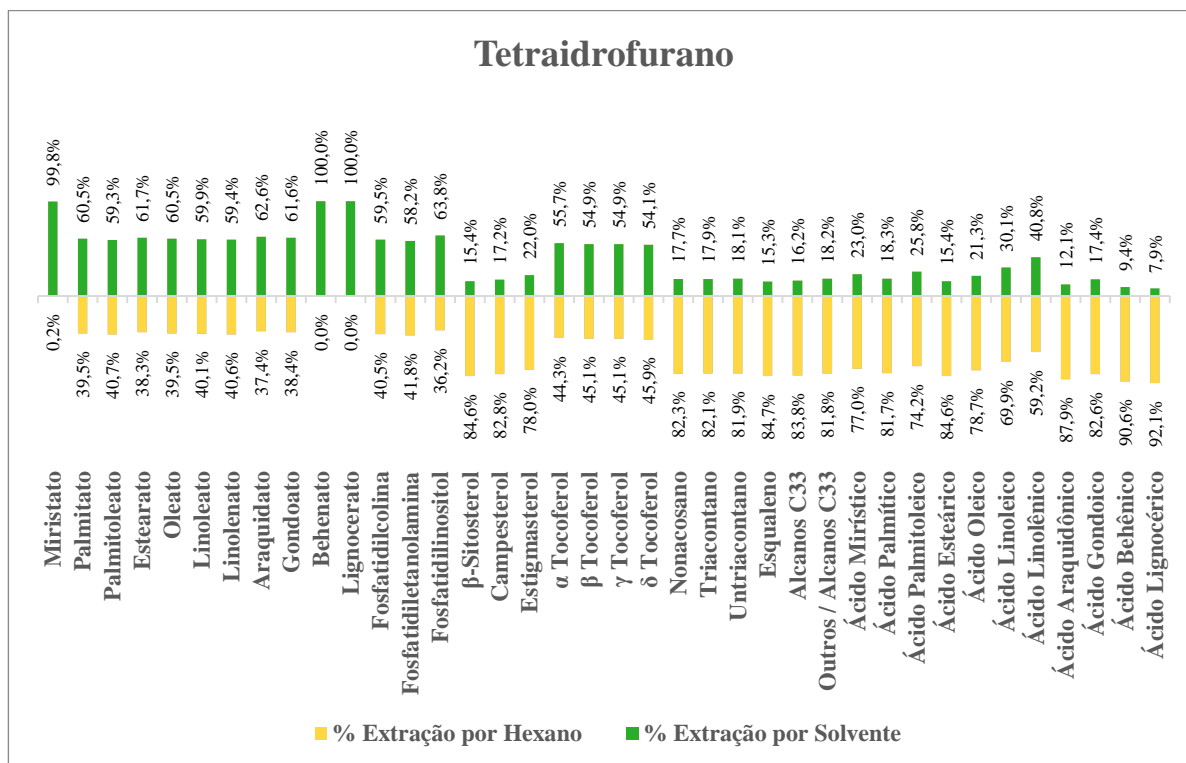
indicativo do potencial de extração seletiva dos solventes, ainda que o potencial de extração de fato varie com a temperatura de operação.

A mudança no perfil de extração da acetona em relação as aminas testadas, que ao contrário da acetona apresentaram muito baixa interação com os triglicerídeos e fosfolípidios, pode estar associada a presença do oxigênio e tal suposição poderá ser observada a partir dos resultados para os solventes a seguir.

#### 4.7 Tetraidrofurano

A Figura 21 apresenta os resultados comparativos para a extração pelos solventes hexano e tetraidrofurano a 27 °C.

Figura 21: Gráfico comparativo da extração por hexano e por tetraidrofurano a 27 °C.



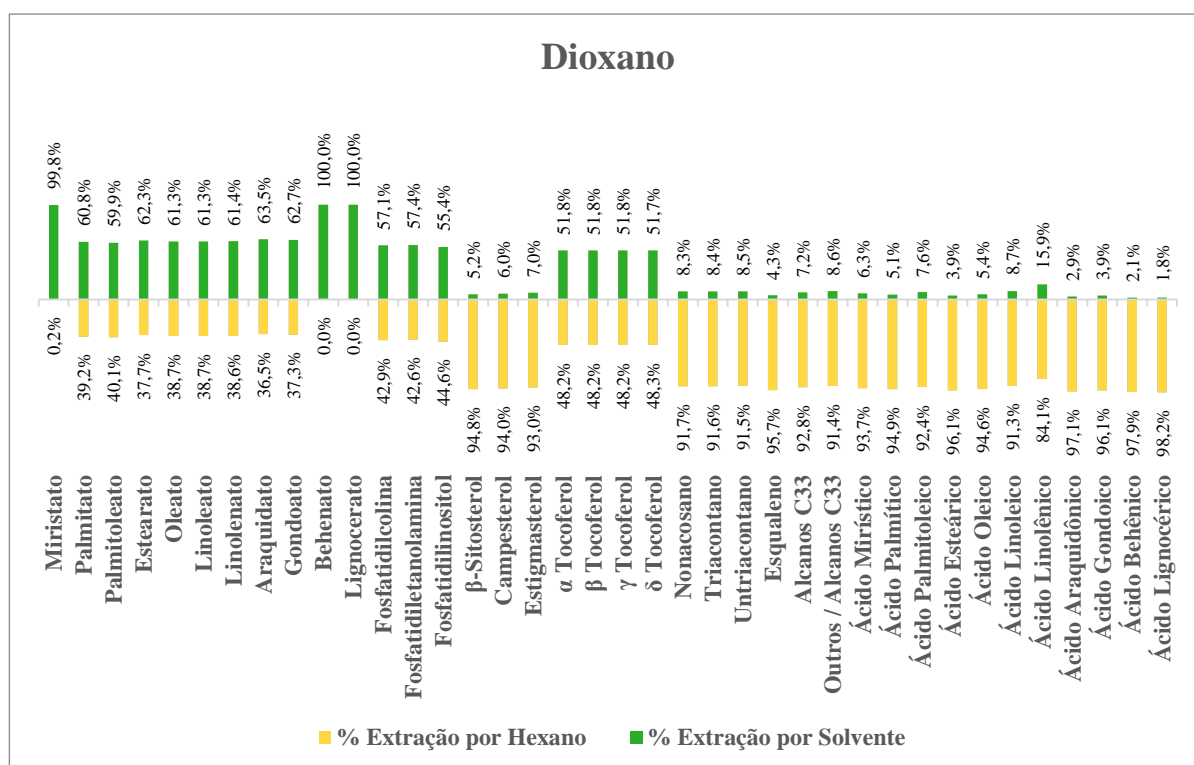
Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos para a extração pelo tetraidrofurano apresentados na Figura 21 indicam que este solvente a 27 °C apresenta maior potencial de extração que o hexano na extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis, e menor potencial de extração dos esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Apesar do solvente tetraidrofurano pertencer a uma família química diferente da acetona, esses solventes mostraram resultados similares, o que pode estar associado a presença em comum do oxigênio.

#### 4.8 Dioxano

A Figura 22 apresenta os resultados comparativos para a extração usando os solventes hexano e dioxano a 30 °C.

Figura 22: Gráfico comparativo da extração por hexano e por dioxano a 30 °C.



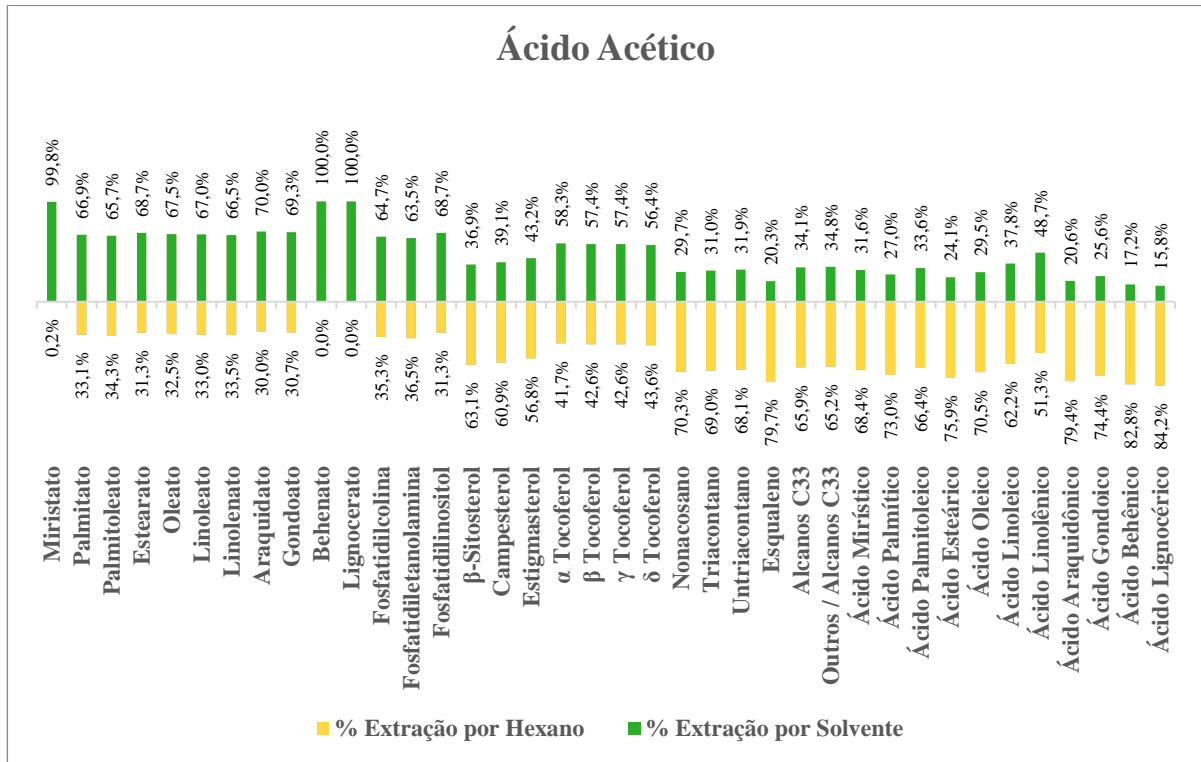
Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos para a extração pelo dioxano, apresentados na Figura 22, indicam que este solvente apresenta potencial de extração que o hexano na extração dos triglicerídeos, fosfolípidios e tocoferóis, e menor potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, assim como a acetona e o tetraidrofurano. O dioxano possui parâmetro de Hildebrand muito similar ao parâmetro de Hildebrand da acetona ( $\delta_T$  dioxano = 20,5 Mpa<sup>1/2</sup> e  $\delta_T$  acetona = 20,2 Mpa<sup>1/2</sup>), o que pode ser uma explicação adicional a presença em comum do oxigênio para a similaridade do perfil de extração desses componentes (BARTON, 2017).

#### **4.9 Ácido Acético**

A Figura 23 apresenta os resultados comparativos para a extração pelos solventes hexano e ácido acético a 30 °C.

Figura 23: Gráfico comparativo da extração por hexano e por ácido acético a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

Os resultados obtidos e apresentados na Figura 23 indicam que o ácido acético, assim como o tetraidrofurano, a acetona e o dioxano, apresentou maior potencial de extração que o hexano para os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis, e menor potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. No entanto, o ácido acético apresenta um percentual um pouco mais significativo na extração dos esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos se comparado a esses três solventes, o que o torna o solvente menos seletivo dentre os quatro solventes comparados.

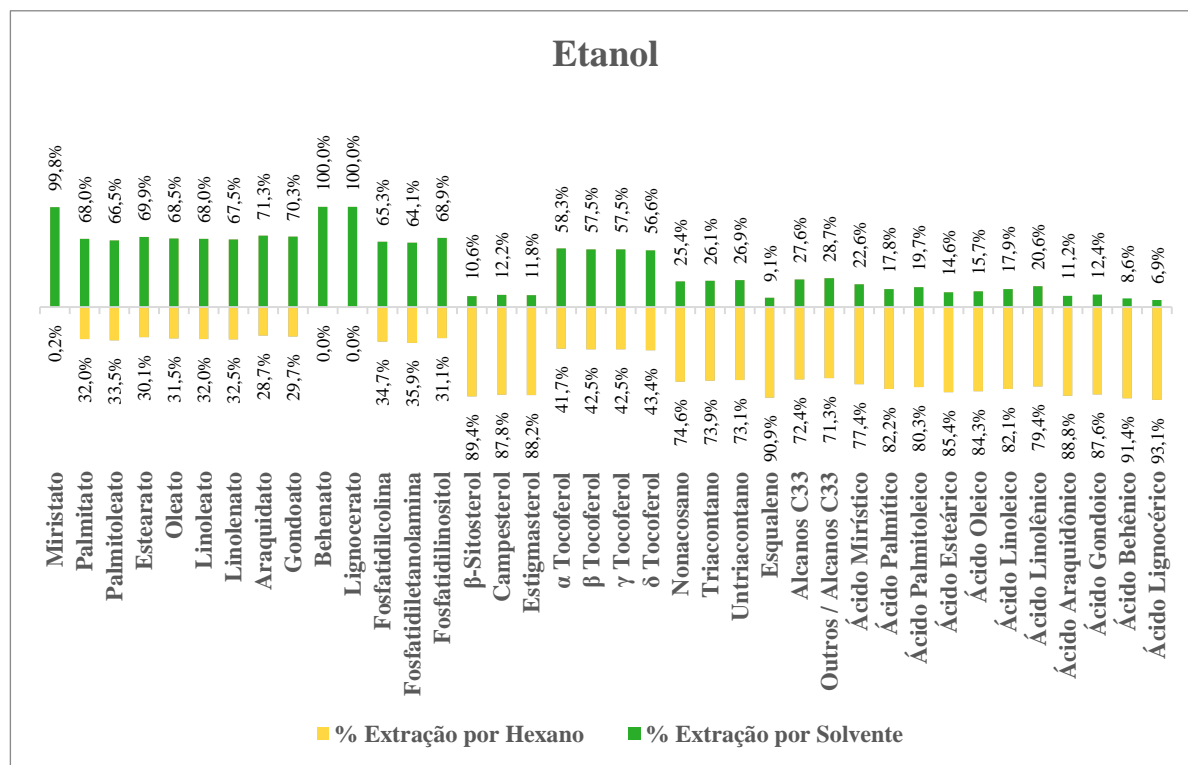
O potencial de extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis apresenta a seguinte ordem dentre os solventes comparados: Ácido acético > Acetona > Tetraidrofurano > Dioxano. Assim sendo, é possível afirmar que o potencial de extração dos componentes mencionados diminui com o aumento da cadeia carbônica destes solventes.



## 4.10 Etanol

A Figura 24 apresenta os resultados comparativos para a extração pelos solventes hexano e etanol a 30 °C.

Figura 24: Gráfico comparativo da extração por hexano e por etanol a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

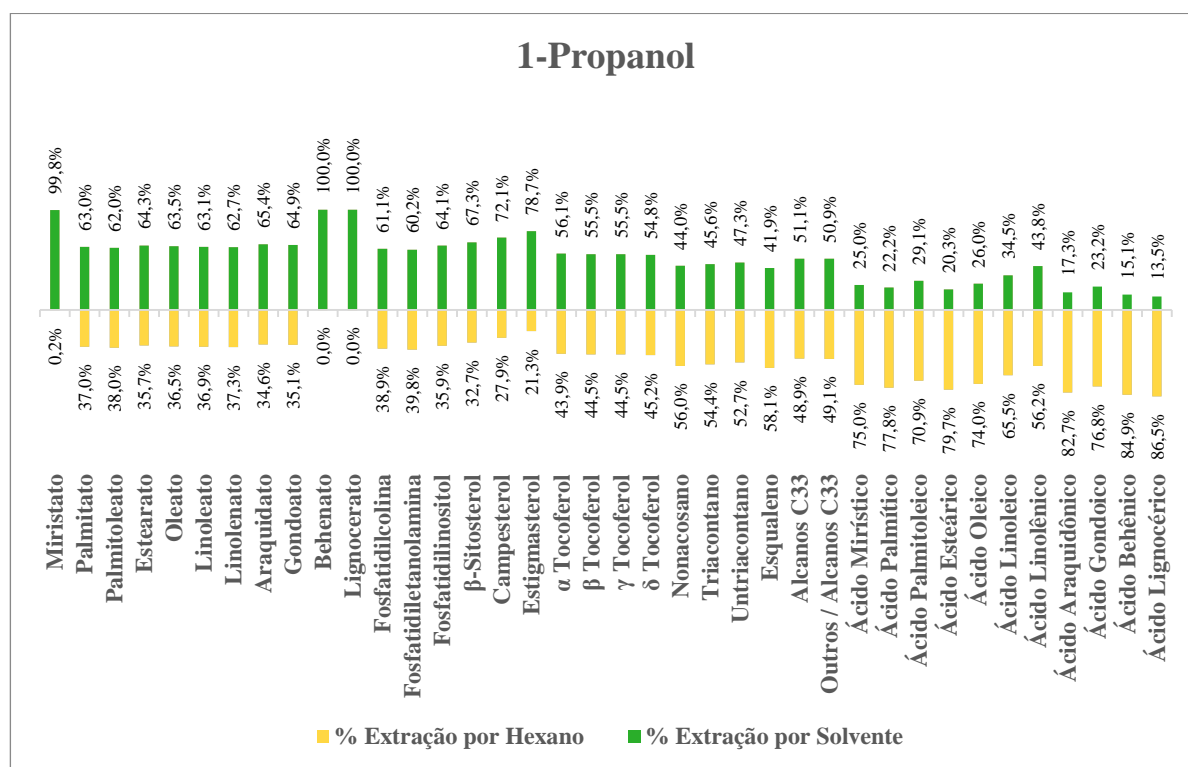
A partir dos resultados apresentados na Figura 24, surpreendentemente observa-se que o etanol apresentou potencial relativo de extração superior ao hexano para todos os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. O resultado obtido é superior ao esperado, visto que os experimentos de Gandhi et al. (2003) mostraram que o óleo de soja apresenta baixa solubilidade neste solvente a 30 °C e, somado a isso, este solvente apresenta o maior parâmetro de Hildebrand dentre todos os solventes testados ( $\delta_T$  etanol = 26,1 Mpa<sup>1/2</sup>) (GANDHI et al., 2003), (BARTON, 2017). Por outro lado, este solvente apresentou menor

potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, evidenciando um perfil de extração similar aos dos solventes das famílias químicas cetona e éter, mostrado anteriormente. Tal semelhança pode, mais uma vez, estar associada a presença em comum do oxigênio na estrutura desses solventes.

#### 4.11 1-Propanol

A Figura 25 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e 1-propanol a 30 °C.

Figura 25: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-propanol a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

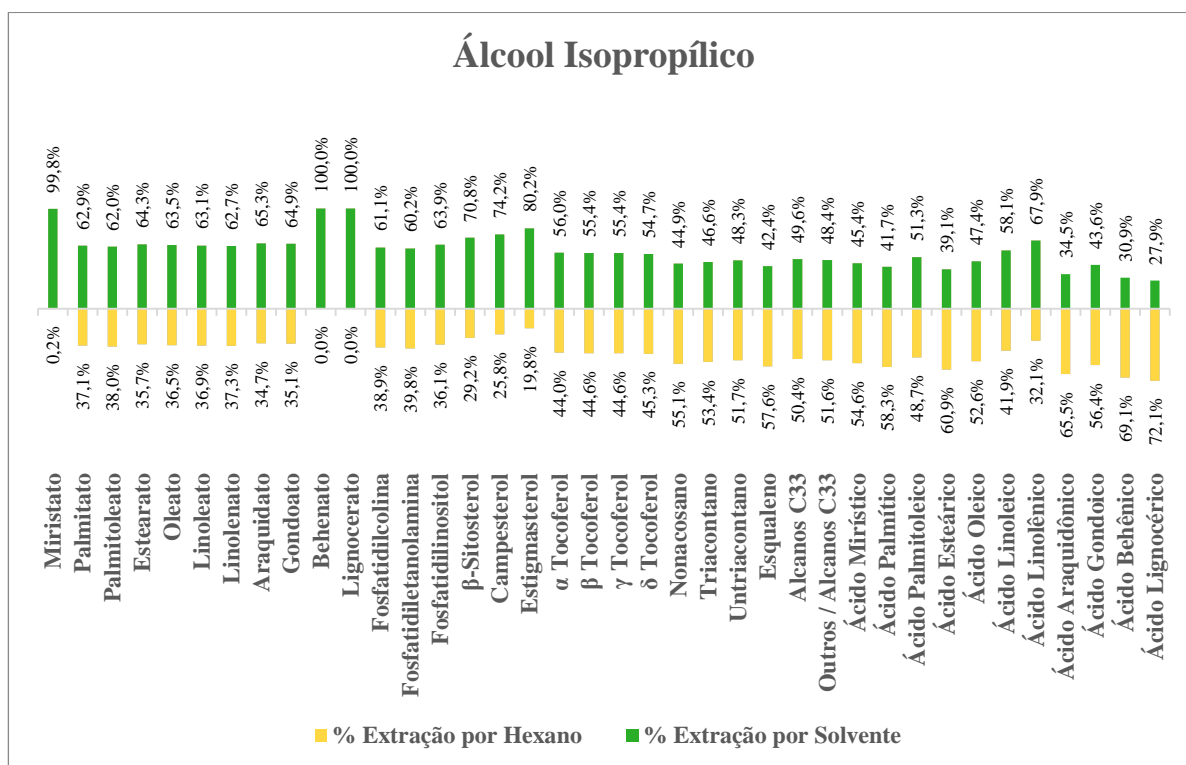
Os resultados obtidos para a extração pelo 1-propanol, apresentados na Figura 25, indicam que este solvente apresenta maior potencial para a extração dos triglicerídeos,

fosfolipídios, esteróis e tocoferóis e menor potencial de extração em relação ao hexano para os ácidos graxos e hidrocarbonetos, exceto para os alcanos C33. Os resultados foram similares ao do etanol, salvo o fato do 1-propanol ter apresentado potencial de extração bastante significativo para os esteróis. No entanto, era esperado que os resultados para o 1-propanol fossem muito superiores em relação ao etanol, visto que a literatura mostrou que a solubilidade dos componentes do óleo de soja no solvente 1-propanol é cerca de dez vezes superior a solubilidade em etanol a 30 °C (GANDHI *et al.*, 2003).

#### **4.12 Álcool Isopropílico**

A Figura 26 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e álcool isopropílico a 30 °C.

Figura 26: Gráfico comparativo da extração por hexano e por álcool isopropílico a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que o potencial de extração pelo álcool isopropílico foi superior ao potencial de extração pelo hexano para os triglicerídeos, fosfolipídios, esteróis e tocoferóis, sobretudo para os triglicerídeos miristato, behenato e lignocerato. Por outro lado, os componentes que apresentaram potencial de extração pelo álcool isopropílico ligeiramente inferior em relação ao hexano foram os hidrocarbonetos e 73 % dos ácidos graxos.

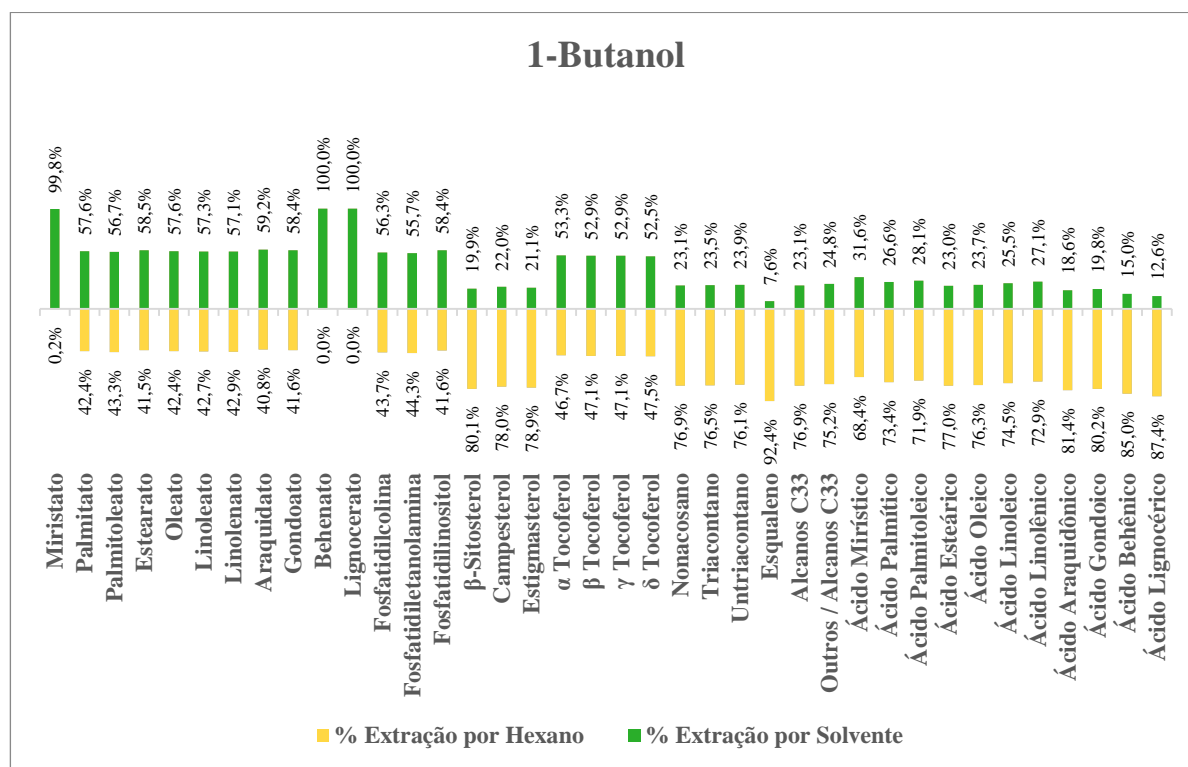
O perfil de extração apresentado está em acordância com o observado para os solventes etanol e 1-propanol. Um pequeno aumento no potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos deste solvente em relação ao 1-propanol pode ser observado e corresponde ao esperado se comparados os percentuais de solubilidade do óleo

apresentados por Gandhi et al. (2003) para cada um desses solventes a 30 °C, com valores de 45,0 % para o 1-propanol e 66,6 % para o álcool isopropílico (GANDHI *et al.*, 2003).

#### 4.13 1-Butanol

A Figura 27 apresenta os resultados comparativos para a extração entre os solventes hexano e 1-butanol a 30 °C.

Figura 27: Gráfico comparativo da extração por hexano e por 1-butanol a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

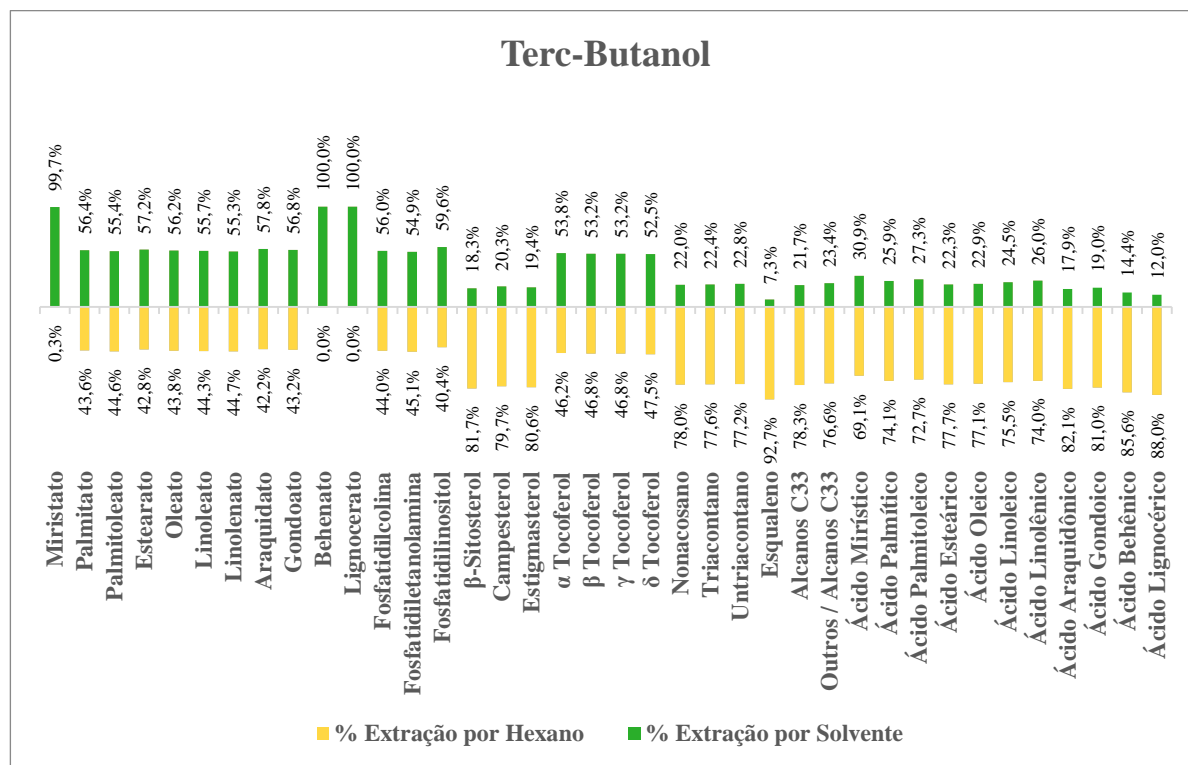
Observa-se a partir dos resultados apresentados na Figura 27 que o 1-butanol, assim como os demais álcoois testados, apresentou potencial de extração superior ao hexano para todos os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. Por outro lado, este solvente apresentou menor potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Destoando dos

resultados para o 1-propanol e álcool isopropílico, este solvente apresentou muito baixa interação com o grupo de componentes esteróis.

#### 4.14 Terc-butanol

A Figura 28 apresenta os resultados comparativos para a extração usando os solventes hexano e terc-butanol a 30 °C.

Figura 28: Gráfico comparativo da extração por hexano e por terc-butanol a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

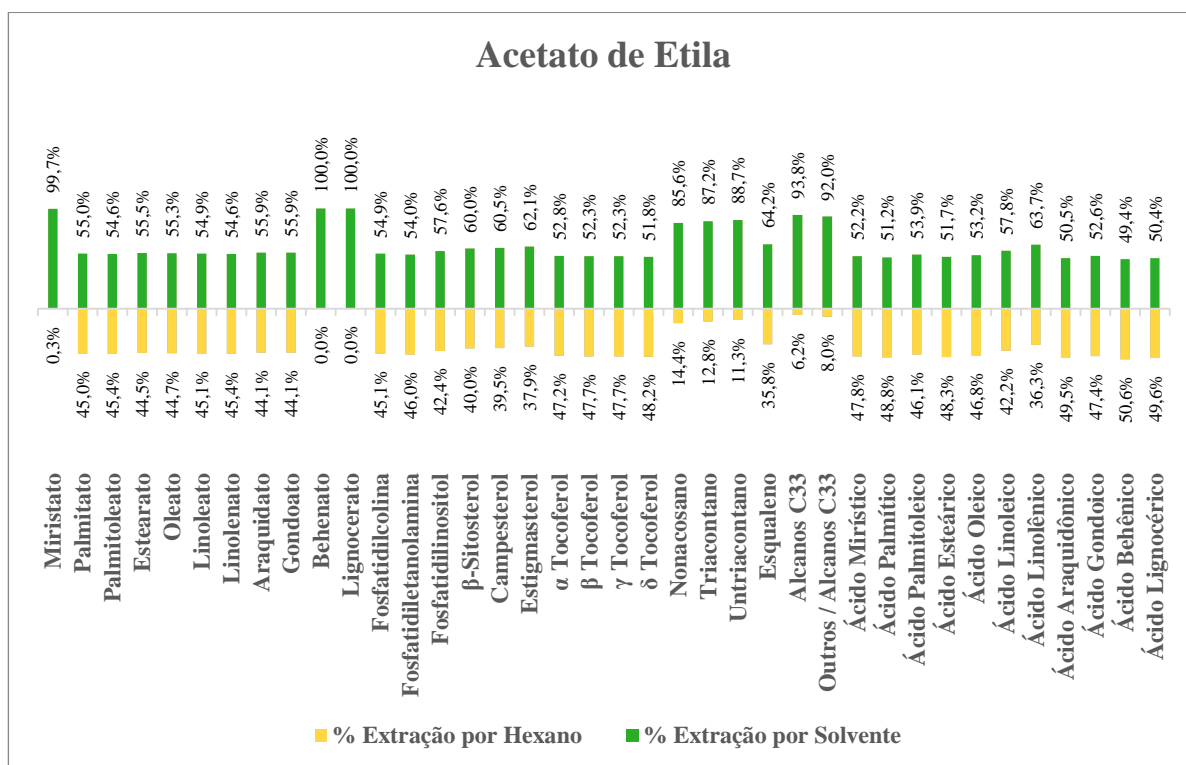
Pelos resultados apresentados na Figura 28, observa-se que o terc-butanol apresentou perfil de extração similar ao do etanol e 1-butanol, exibindo menor potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos e maiores potenciais de extração para os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis em relação ao hexano.

Analisando com atenção os resultados obtidos para os álcoois, pode-se chegar a uma conclusão interessante. Com o crescimento da cadeia carbônica, pode-se perceber uma tendência da redução do desempenho dos solventes em relação ao hexano na extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. Por outro lado, com o aumento da cadeia carbônica entre etanol, 1-propanol e álcool isopropílico nota-se um aumento no potencial de extração dos esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. No entanto, tal tendência se desfaz para os solventes 1-butanol e terc-butanol.

#### **4.15 Acetato de etila**

A Figura 29 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e acetato de etila a 30 °C.

Figura 29: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetato de etila a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

Examinando os resultados apresentados na Figura 29 para o acetato de etila, observa-se que este solvente apresentou maior potencial de extração para todos os componentes em relação ao hexano, exceto para o ácido behênico, para o qual o potencial de extração pelo solvente testado foi de 49,4 %. Estes são resultados promissores, especialmente para a extração dos triglicerídeos miristato, behenato e lignocerato, e para os hidrocarbonetos nonacosano, triacotano, untriacontano e alcanos C33, embora o desempenho para o esqualeno, que costuma ser o composto de maior interesse dentro desta classe, não tenha sido tão alto quanto para os demais.

Tal resultado é ainda mais significativo do que o esperado de acordo com o descrito por Lohani et al. (2015), que descreveu os rendimentos das extrações para os óleos de canola,

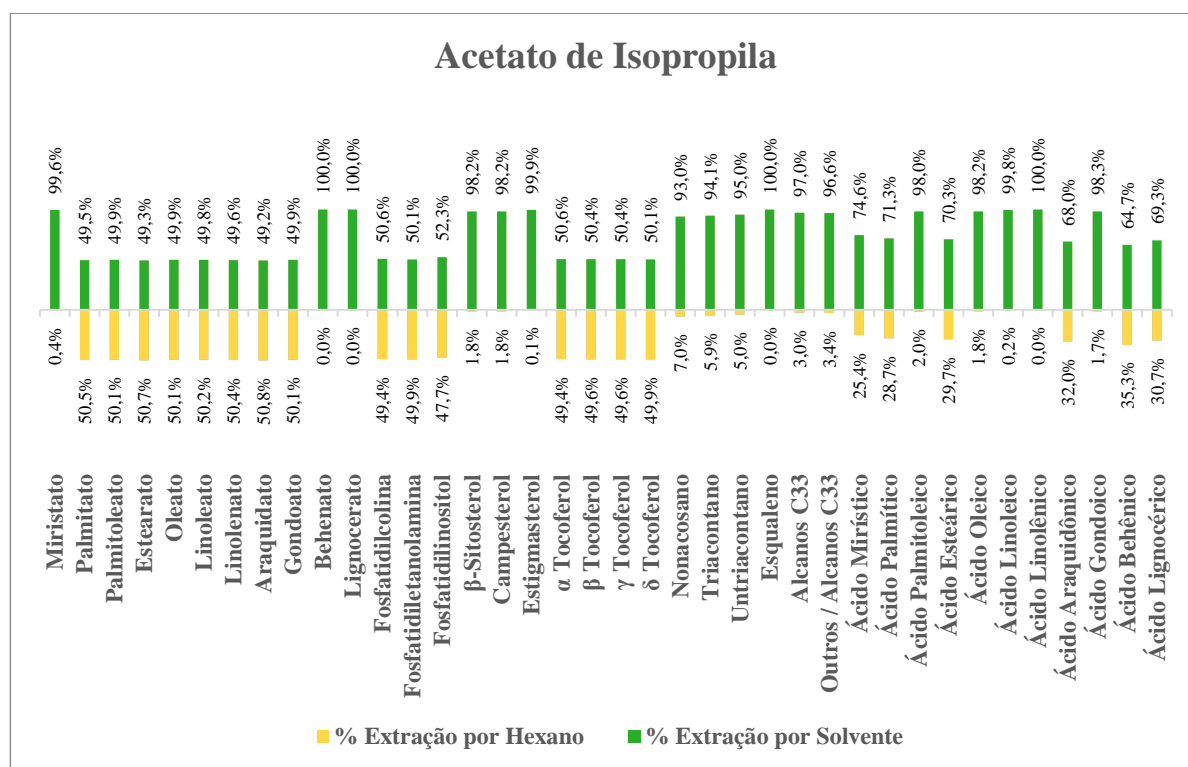


mostarda e linhaça como quase equivalentes ao rendimento obtido empregando-se o hexano (LOHANI; FALLAHI; MUTHUKUMARAPPAN, 2015).

#### 4.16 Acetato de Isopropila

A Figura 30 apresenta os resultados comparativos para a extração utilizando os solventes hexano e acetato de isopropila a 30 °C.

Figura 30: Gráfico comparativo da extração por hexano e por acetato de isopropila a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

A partir dos dados apresentados na Figura 30, nota-se que o acetato de isopropila apresentou maior potencial de extração que o hexano para 30 dos 38 componentes do óleo de soja (cerca de 79% dos componentes), exceto para os triglicerídeos palmitato, palmitoleato,

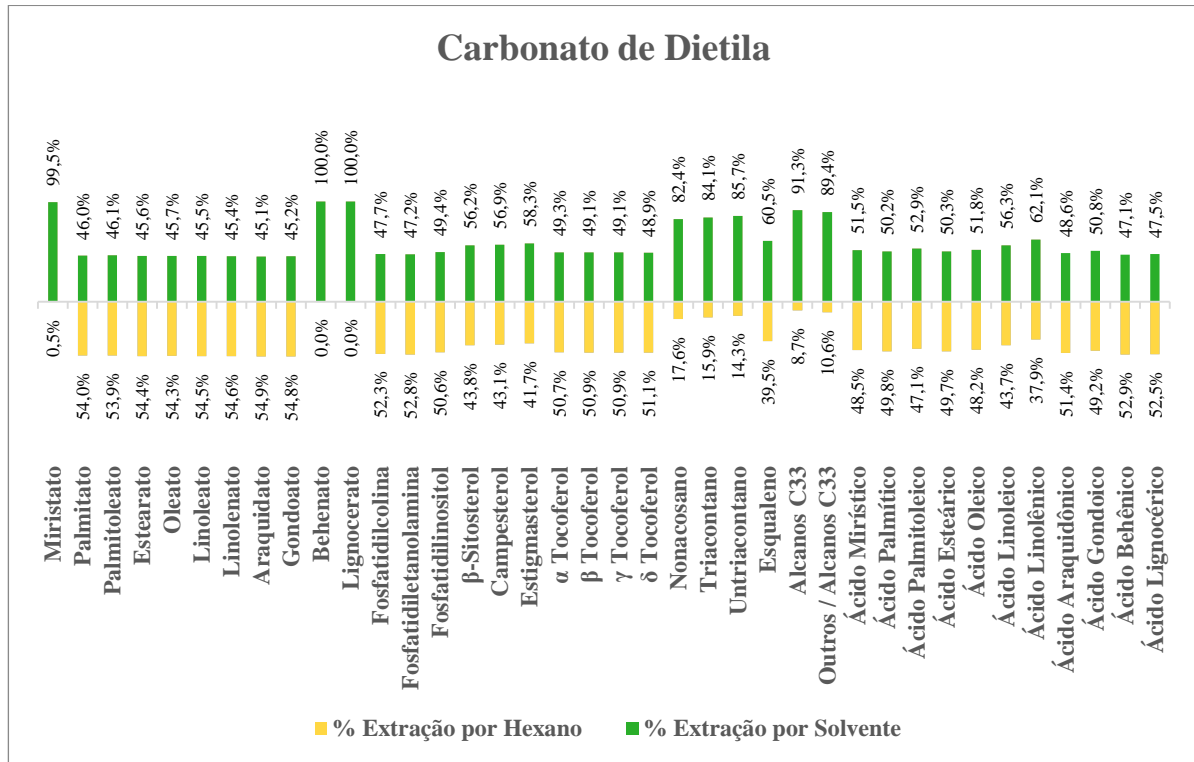
estearato, oleato, linoleato, linolenato, araquidato e gondoato, para os quais os valores de fracionamento relativo ficaram em torno de 50% para cada solvente. Esse resultado indica que o acetato de isopropila está dentre os solventes com alto potencial para substituição do hexano.

Os resultados obtidos para potencial de extração do acetato de isopropila foram consideravelmente superiores aos resultados para o acetato de etila para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos. Uma possível justificativa, pode estar associada ao aumento da cadeia carbônica entre esses dois solventes.

#### **4.17 Carbonato de Dietila**

A Figura 31 apresenta os resultados comparativos para a extração com os solventes hexano e carbonato de dietila a 30 °C.

Figura 31: Gráfico comparativo da extração por hexano e por carbonato de dietila a 30 °C.



Fonte: Própria autoria.

Observa-se, a partir dos resultados apresentados na Figura 31, que o carbonato de dietila apresentou resultados promissores para a extração dos triglicerídeos miristato, behenato e lignocerato, e para os hidrocarbonetos nonacosano, triacontano, untriacontano e alcanos C33, mostrando perfil de extração similar aos dos demais ésteres testados, com valores especialmente similares aos da extração pelo acetato de etila para os hidrocarbonetos e ácidos graxos. Uma possível justificativa, poderia estar nos valores para os parâmetros de Hildebrand para esses dois solventes, que são muito próximos:  $\delta_T$  acetato de etila = 18,6 Mpa<sup>1/2</sup> e  $\delta_T$  carbonato de dietila = 18,0 Mpa<sup>1/2</sup> (BARTON, 2017). É importante lembrar que este solvente foi inserido na simulação como um componente hipotético, porém nada indica que este fato tenha interferido nos resultados.

Comparando-se os resultados apresentados para os ésteres, observa-se que o potencial de extração para os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis foi maior para o acetato de etila, seguido do acetato de isopropila e do carbonato de dietila. O que pode estar associado ao aumento da cadeia carbônica entre esses solventes e a presença de um oxigênio adicional no caso do carbonato de dietila.

Contudo, é possível afirmar que as aminas apresentaram similar tendência de extração para os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, intensificada com o aumento da cadeia carbônica e são, portanto, indicadas para extração de compostos não-triglicerídeos e não-fosfolipídios. A amina em destaque com relação ao potencial de extração e seletividade é o solvente tripropilamina.

Os solventes das famílias químicas cetona, éter e ácido carboxílico expressaram maior potencial extração que o hexano para os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. Dentre esses solventes, o dioxano apresentou o melhor resultado em termos de seletividade, com muito baixo potencial de extração para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos.

Os álcoois, por sua vez, manifestaram maior potencial de extração para os triglicerídeos, fosfolipídios, esteróis (pelos álcoois isopropanol e 1-propanol) e tocoferóis, apesar de baixa seletividade no geral. Foi observado que para esta família química o potencial de extração tende a diminuir com o aumento da cadeia carbônica para os triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis.

Finalmente, os ésteres apresentaram potenciais de extração superiores ao hexano para os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos e similares ao hexano para os demais compostos. Dito isso, pode-se afirmar que com estes solventes é possível a extração de todos os compostos do óleo com igual ou maior potencial que o hexano, com destaque para o solvente

acetato de etila. Portanto, afirma-se que o acetato de etila apresentou um potencial geral superior como solvente, mas é um desempenho que pode se inverter no caso de uma extração seletiva, o que justifica a realização de ensaios de bancada.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho, dezessete solventes foram testados como candidatos alternativos ao hexano para a extração dos componentes do óleo de soja. Os solventes foram testados comparativamente ao hexano por meio de simulações realizadas no *software* Aspen HYSYS® v.12. O potencial de extração relativo de cada composto para cada solvente foi calculado com base no fracionamento de cada componente entre o solvente em questão e o hexano. Os cálculos foram todos feitos a 30 °C ou à maior temperatura que permitisse que todo o sistema ficasse em fase líquida, e um teste para o solvente acetona indicou que essa estratégia pode ser uma boa representativa do que ocorreria nas temperaturas reais de operação.

O solvente com o melhor resultado global foi o éster acetato de etila. Os álcoois, por sua vez, apresentaram bons resultados na extração dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis, com destaque especial para os álcoois isopropanol e 1-propanol que também apresentaram resultados promissores na extração dos esteróis. Todavia, o dioxano foi o solvente que apresentou o melhor resultado para a extração seletiva dos triglicerídeos, fosfolipídios e tocoferóis. As aminas, por outro lado, apresentaram interação seletiva com os esteróis, tocoferóis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, sobretudo o solvente tripropilamina.

A comparação dos cenários de temperatura a 30 °C e 45 °C para a acetona, mostraram que o potencial de extração não aumenta significativamente com a temperatura.

Como sugestão de trabalho futuro indica-se a realização de estudos experimentais de extração com cada um dos solventes analisados, para que se possa validar os resultados teóricos obtidos neste trabalho, que apresentam elevado nível de incerteza, estando sujeitos à qualidade da modelagem termodinâmica adotada. Deste modo, valores absolutos não devem ser assumidos à risca, mas considerados de forma qualitativa. Se confirmados por via experimental, indicarão a viabilidade de uma nova metodologia para escolha de solventes,

que se baseia no uso de recursos computacionais e é, portanto, muito menos custosa. Para entender quais tipos de interações são estabelecidas entre os solventes e os componentes do óleo de soja e, então, ser capaz de explicar as tendências observadas neste trabalho, um estudo de simulação molecular pode ser realizado. Trabalhos semelhantes para escolha de solventes voltados a outros processos de extração já estão sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisas.

## REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Estatísticas mensais do complexo soja com dados atualizados até janeiro de 2021 e projeções anuais**. <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em 18 de março de 2021. 2021.

ANASTAS, Paul T.; WARNER, John C. **Green chemistry: theory and practice**. Oxford [England]: New York: Oxford University Press, 1998.

ASPEN HYSYS® v.12.

BARREIROS, Thaís; YOUNG, André; CAVALCANTE, Raquel; QUEIROZ, Eduardo. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. **Renewable Energy**, Rio de Janeiro, 2020. 1066 - 1083.

BARTON, Allan F. M. **Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters**. Second Edition. Routledge, 2017.

BERK, Zeki. Extraction. *In*: BERK, Zeki **Food Process Engineering and Technology**. 2nd Edition. 2013. cap. 11, p. 287 - 307.

BOTHAM, Kathleen M.; MAYES, Peter A. Metabolismo dos Lipídios. *In*: RODWELL, Victor W.; Bender, David A.; Botham, Kathleen M.; Kennelly, Peter J.; Weil, P. Anthony. **Bioquímica Ilustrada de Happer**. 30a edição. AMGH Editora Ltda., Grupo A Educação S.A. Company., 2017. cap. 5.

BRANDTECH. Solvent Boiling Points Chart. **Brand Tech Scientific, Inc**. Disponível em: <https://www.brandtech.com/solventboilingpointschart/>. Acesso em: 11 Maio 2021.

BRONDZ, I. LIPIDS | Fatty Acids. *In*: WORSFOLD, Paul; TOWNSHEND, Alan; POOLE, Colin **Encyclopedia of Analytical Science**. 2nd. ed. Elsevier, 2005. p. 76 - 88.

BURGHART, Pierre ; EVRARD, Jacques. CETIOM's Oil Mill Pilot Plant. **The Regional Institute Online Publishing**, 2021. Disponível em: <http://www.regional.org.au/au/gcirc/5/318.htm>. Acesso em: 24 Abril 2021.

BURKE, John. Part 2 - The Hildebrand Solubility Parameter. *In*: BURKE, John **Solubility Parameters: Theory and Application**. [S.l.]: Craig Jensen, v. 3, 1984.

CESAR, Aldara da Silva; Conejero, Marco Antonio; Ribeiro, Eliene Cristina Barros; Batalha, Mario Otávio. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, 2019. 1147 - 1157.

CETESB. Ficha de Informação de Produto Químico. **CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, 2021. Disponível em: [https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto\\_consulta\\_completa.asp?qualpagina=1&sqlQuery=sp%5FTBPRODIDENTIFICACAO%5Fsel](https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/produto_consulta_completa.asp?qualpagina=1&sqlQuery=sp%5FTBPRODIDENTIFICACAO%5Fsel). Acesso em: 11 Julho 2021.

CHENG, Ming-Hsun.; SEKHON, Jasreen J.K.; ROSENTRATER, Kurt A.; WANG, Tong; JUNG, Stephanie; JOHNSON, Lawrence A. Environmental impact assessment of soybean



oilproduction: Extruding-expelling process, hexaneextraction and aqueous extraction. **Food and Bioproducts Processing**, 2018. 58 - 68.

CONSTANTINOU, Leonidas ; GANI, Rafiqul. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, p. 1697 - 1710, Outubro 1994.

DORSA, Renato. **Tecnologia de processamento de óleos e gorduras vegetais e derivados**. 3a. ed., 1988.

EMBRAPA. Soja em números. **EMBRAPA**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 18 Março 2021.

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

GERDE, José A.; HAMMOND, Earl G.; JOHNSON, Lawrence A.; SU, Caiping; WANG, Tong; WHITE, Pamela J. Soybean Oil. *In*: SHAHIDI, Fereidoon **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. Seventh Edition, 2020. p. 1 - 68.

GORDON, M. H. FATS/Classification. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)**, Reading, UK, p. 2287 - 2292, 2003.

GU, Yanlong ; JÉRÔME, François. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. **The Royal Society of Chemistry**, 2013.

JESSOP, Philip G. Searching for green solvents. **Green Chemistry**, 2011. 1391 - 1398.

KELLNER, Marc I.; MADACHY, Raymond J.; RAFFO, David M. Software process simulation modeling: Why? What? How? **The Journal of Systems and Software**, 1999. 91 - 105.

KEMPER, Timothy G. Oil Extraction. *In*: SHAHIDI, Fereidoon **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, Ltd., 2020.

KHANACADEMY. **Khan Academy**. Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/biology/macromolecules/lipids/a/lipids>. Acesso em: 08 Abril 2021.

KUMAR, S. P. Jeevan; PRASAD, S. Rajendra; BANERJEE, Rintu; AGARWAL, Dinesh K.; KULKARNI, Kalyani S.; RAMESH, K. V. Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. **Chemistry Central Journal**, 2017. 1 - 7.

LOHANI, Umesh C.; FALLAHI, Parisa; MUTHUKUMARAPPAN, K. Comparison of Ethyl Acetate with Hexane for Oil Extraction from Various Oilseeds. **J Am Oil Chem Soc**, 2015. 743 - 754.

LOU-BONAFONTE, José M.; MARTÍNEZ-BEAMONTE, Roberto; SANCLEMENTE, Teresa; SURRA, Joaquín C.; HERRERA-MARCOS, Luis V.; SANCHEZ-MARCO, Javier; ARNAL, Carmen; OSADA, Jesús. Current Insights into the Biological Action of Squalene. **Molecular Nutrition & Food Research**, 2018.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; HIRAKURI, Marcelo Hiroshi; ROESSING, Antonio Carlos. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Segunda edição. Londrina: Embrapa Soja, 2015.

MEDIC, Jelena; ATKINSON, Christine; JR., Charles R. Hurburgh. Current Knowledge in Soybean Composition. **J Am Oil Chem Soc**, 2014. 363 - 384.

MONGELLI, Letícia Tartari. BetaEQ, 2020. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2020/06/29/extracao-do-oleo-de-soja/>. Acesso em: 13 Abril 2021.

MORRISSEY, P. A.; KIELY, M. VITAMIN E/Physiology and Health Effects. **Encyclopedia of Human Nutrition (Second Edition)**, 2005. 389 - 398.

TCI EUROP N. V. **Safety Data Sheet of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene**. TCI EUROPE N.V. [S.l.]. 2018.

NELSON, David L.; COX, Michael M. Lipídeos. *In*: NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6a edição. ARTMED EDITORA LTDA., 2014. cap. 10, p. 357 - 384.

OI, Lee Eng; CHOO, Min-Yee; LEE, Hwei Voon; RAHMAN, Noorsaadah Abdul; JUAN, Joon Ching. Mesoporous and other types of catalysts for conversion of non-edible oil to biogasoline via deoxygenation. *In*: RAI, Mahendra; INGLE, Avinash **Sustainable Bioenergy: Advances and Impacts**. 1st. ed. Elsevier, 2019. cap. 9, p. 257 - 281.

OPENSTAXCOLLEGE. Biological Macromolecules. *In*: UNIVERSITY, Rice **Biology**. 2013. p. 67 - 104. Disponível em: <https://cnx.org/content/col11448/1.9>.

PEDERSEN, Thomas H.; SHARMA, Kamaldeep ; ROSENDAHL, Lasse A. Understanding and predicting the solubility of bio-crude oils. **Fuel**, 2020.

PHAN, Lam; BROWN, Heather; WHITE, James; HODGSONC, Allan; JESSOP, Philip G. Soybean oil extraction and separation using switchable or expanded solvents. **Green Chemistry**, 2008. 53 - 59.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P. **The Properties of Gases and Liquids**. Fifth Edition. The McGraw-Hill Companies, 2004.

PRYDE, E. H. Composition Of Soybean Oil. *In*: ERICKSON, D.R.; Pryde, E.H.; Brekke, O.L.; Mounts, T.L.; Falb, R.A. **Handbook of Soybean Oil Processing and Utilization**. American Soybean Association, 1980. cap. 2, p. 13 - 31.

RAGHUVANSHI, Rita S.; BISHT, Kavita. Uses of Soybean: Products and Preparation. *In*: SINGH, Guriqbal **The Soybean: Botany, Production and Uses**. CAB International, 2010. cap. 18, p. 404 - 426.

ROQUE, Teresa Manuela Varandas. **Análise das Perdas de Hexano numa Unidade de Extração de Óleos e Bagaços**. Instituto Superior Técnico Lisboa. 2015.

SMITH, Robin. **Chemical Process Design and Integration**. 2nd edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2016.

USDA. **Oilseeds and Products Update**. United States Department of Agriculture. 2020.

U.S. EPA. Health And Environmental Effects Profile for Pyridine. **United States Environmental Protection Agency**, 1986. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=48673>. Acesso em: 12 Julho 2021.

WILKES, H. ; SCHWARZBAUER, J.. Hydrocarbons: An Introduction to Structure, Physico-Chemical Properties and Natural Occurrence. *In*: TIMMIS, Kenneth N.; McGenity, Terry J.; Meer, Jan Roelof van der; Lorenzo, Victor de. **Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.