

Influência da Aplicação de Água Residuária de Suinocultura no Volume e Índice de Acidez do Óleo de Soja¹

Carlos de Jesus de Oliveira², Jonathan Dieter³, Emanuelle Iaçana Berté Parisotto⁴, Paulo André Cremonez⁵, Thompson Ricardo Weiser Meier⁶, Joel Gustavo Teleken³

¹Aceito para Publicação no 3º Trimestre de 2015

²Tecnólogo em Biocombustíveis pela Universidade Federal do Paraná- UFPR, carlosdo96@gmail.com

³Professor do Departamento de Engenharias e Exatas na Universidade Federal do Paraná- UFPR, jony.dieter@gmail.com, joel.teleken@ufpr.br

⁴Mestranda em Engenharia de Alimentos na Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, manuparisotto@gmail.com

⁵Doutorando em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná- UNIOESTE, pa.cremonez@gmail.com

⁶Mestrando em Bioenergia na Universidade Federal do Paraná- UFPR, thompson@ufpr.br

Resumo: Com crescimento populacional acelerado, se surge uma demanda alimentícia crescente para o mundo. Produção essa, por sua vez, de responsabilidade do agronegócio. Conseqüentemente, os sistemas agropecuários de produção de alimentos originam vários tipos de resíduos orgânicos, apresentando alto poder poluente, especialmente para os recursos hídricos, devido a sua elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO). Esses resíduos quando manejados e utilizados adequadamente, revertem-se em fornecedores nutricionais, os quais podem melhorar as condições do solo bem como a produtividade, e conseqüentemente elevam o volume de matéria-prima para o biodiesel, uma vez que mais de 80% desse biocombustível advém do óleo de soja. A atual pesquisa teve como intuito analisar a influência da utilização de água residuária da suinocultura na cultura da soja, visando aumentar o volume produzido e índice de acidez do óleo extraído a partir de dois solventes distintos, no intuito de avaliar o

índice de acidez dos ésteres produzidos. Por fim notou-se o potencial do ciclohexano como solvente alternativo na extração lipídica da soja. Além disso, observou-se que a utilização de ARS como fertilizantes não influenciou significativamente no volume de óleo produzido bem como no índice de acidez da mistura de ésteres produzida.

Palavras-chave: fertirrigação, soja, biodiesel.

Influence's Application of Swine Wastewater in Volume and Acid Value of Soybean Oil

Abstract: With the intense population growth arises a demand growing food for the world. This production, in turn, with responsibility of agribusiness. Consequently, the agricultural systems originate various types of organic waste, showing high pollutant, especially to water resources, due to its high chemical oxygen demand (COD). Such waste when managed and used properly, reverse in nutritional suppliers, which can improve the soil conditions as well as productivity, and consequently raise the volume of raw material for biodiesel since more than 80 that biofuel comes from soybean oil. The current research had as objective to analyze the influence of use of wastewater from pig farming in soy culture, in order to increase the volume produced and acid value of oil extracted from two different solvents, in order to assess the acid value of esters produced. Finally it was noted the potential of cyclohexane as solvent in lipid extraction soya alternative. In addition, it was observed that the use of ARS as fertilizers did not influence significantly the volume of oil produced and the acid value of the mixture of esters produced.

Keywords: fertigation, soybean, biodiesel.

Introdução

A soja (*Glycine max L.*) é uma planta que pertence à família *Fabaceae* sendo um alimento popularmente utilizado na culinária tradicional asiática e brasileira. Suas sementes são ricas em proteínas e apresentam elevado teor de óleo (GRIESHOP e FAHEY, 2001; BELLALOUÏ et al., 2010; OJOKOH e WEI, 2011).

A industrialização de oleaginosas constitui-se um importante setor do sistema agroindustrial, pela importância de seus produtos nas siderúrgicas, no setor de cosméticos e como matéria prima no processamento de alimentos para o consumo animal e humano (CUSTÓDIO, 2003). Além disso, sua fácil aceitação se dá por seu incremento protéico junto a outros produtos bem como seu baixo custo de produção (FRIAS et al., 2008).

O atual cenário da agricultura do Brasil necessita adaptar-se as novas circunstâncias e tendências em um ambiente de extrema competitividade, de forma que os produtores rurais precisam aperfeiçoar suas técnicas com maior aproveitamento possível dos recursos produtivos. As técnicas de irrigação estão diretamente ligadas à produção agrícola (OLIVEIRA et al., 2012).

A técnica de fertirrigação pode ser descrita como um método de adubação usando água com a finalidade de carrear nutrientes ao solo. Também pode ocorrer pelo emprego de fertilizantes comerciais quando diluídos ou ainda pela utilização de resíduos orgânicos, sendo que em grande parte, a técnica é utilizada como forma de adubação do solo de forma eficaz e barata, reduzindo a problemática de tratamento e disposição adequada de nutrientes (DALRI, 2002).

Os dejetos suínos são constituídos por fezes, urina, água desperdiçada pelos bebedouros, processo de higienização, resíduos de ração, pelos, poeiras e outros materiais decorrentes do processo criatório. A água residuária da suinocultura (ARS) proveniente destes dejetos podem apresentar diferentes substâncias em sua composição, de acordo com o sistema de manejo adotado. Em geral, eles apresentam matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro, zinco, cobre e outros elementos incluídos nas dietas dos animais (DIESEL et. al., 2002).

No caso da cultura da soja, a aplicação de ARS busca a melhoria da qualidade e da quantidade produzida, bem como a redução de custos com fertilizantes químicos. A utilização dos biofertilizantes de origem suína torna-se viável, visto que na atualidade a agricultura busca o aumento da produtividade e a redução de custos (SEIDEL et. al., 2002). Sua incorporação ao solo permite imediata disponibilização de nutrientes as plantas, bem como minimização de perdas por volatilização (COSTA et al., 2004; BASSO et al., 2004).

Além do estresse hídrico, a composição do óleo essencial de culturas oleaginosas pode variar com diversos fatores bióticos e abióticos. Entre eles: a disponibilidade de nutrientes, época de plantio, fatores climáticos (ORMEÑO et al., 2008; PETRONILHO et al., 2011).

Devido escassez de trabalhos nesta área, o presente estudo teve por objetivo analisar a influência da utilização de água residuária da suinocultura na cultura da soja, para o aumento da produtividade em volume e índice de acidez do óleo utilizando-se de dois solventes. Além disso, objetivou-se avaliar o índice de acidez dos ésteres produzidos a partir do óleo produzido.

Materiais e métodos

O experimento foi desenvolvido na Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, com localização geográfica a 24° 17' 36" de latitude Sul e 53° 50' 26" de longitude Oeste e altitude de 348 metros. O clima é do tipo subtropical úmido (Cfa), com precipitação média anual de 1640 mm. O município apresenta temperatura média de 21° C e a UR do ar média de 76% (IAPAR, 2012). Analisaram-se os seguintes fatores independentes: taxa de água residuária da suinocultura (ARS); adubação mineral (ADM); intensidade de precipitação simulada (Ip); e declive do solo (i).

Para extração do óleo utilizou-se etanol hidratado com 94°GL, advindo do Laboratório de Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná, setor Palotina. Também foi utilizado outro agente extrator, ciclo hexano PA da marca Merck®.

As extrações foram realizadas em soxhlet, da marca Pirex®. Para a separação da fase lipídica e do solvente utilizou-se rotaevaporador Fisatom®, modelo 801. Para a determinação das curvas de extração utilizou-se soja comercial. A porcentagem de lipídeos extraídos para a construção das curvas de extração foi coletada de hora em hora, em um total de oito horas, sendo que o início da extração se dava após a primeira sifonada.

Índice de Acidez

Para determinação do índice de acidez, utilizou-se o método AOCS Cd3d-63 (AOCS, 1993). As amostras foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,05 mol/L até o aparecimento de coloração rósea, indicado o ponto de viragem. Os experimentos foram todos realizados em duplicata. O calculo é descrito na Equação 2.

$$I_A = \frac{\text{mg da base}}{\text{g de gordura}}$$

Equação 2.

Obtenção de Ésteres Metílicos

O processo de transesterificação ocorre com mais eficiência com emprego de agentes transesterificantes (álcool) de baixa massa molecular como metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os dois primeiros os mais utilizados (MA e HANNA, 1999; FERRARI et al., 2005). A razão molar de álcool/óleo no processo de transesterificação é de 3:1, no entanto usualmente um excesso de álcool é utilizado (6:1, 9:1 ou 12:1) a fim de deslocar o equilíbrio químico reacional. Dessa forma, maximizando a produção de ésteres (CORDEIRO et al., 2011; SCHUCHARDT et al. 1998).

O procedimento empregado foi pela rota homogênea alcalina utilizando como reagente transesterificante o metanol em proporções 6:1 (razão molar álcool : óleo), com emprego de catalisador hidróxido de sódio (NaOH) em razão 0,2M com base no óleo inicial. O tempo de reação foi fixado em 50 minutos em constante agitação de 30 rpm, além de temperatura fixa em $55 \pm 3^{\circ}\text{C}$ conforme as variáveis utilizadas por Zagonel (2000). Decorrido o tempo reacional a mistura remanescente foi centrifugada á 3500 rpm por 20 minutos, processo realizado no intuito de separar a fase contendo em sua maioria ésteres metílico e a fase contendo o glicerol.

A realização das reações de transesterificação foram realizadas de forma aleatória, conforme a sequência: 3, 7, 18, 5, 19, 15, 16, 22, 17, 10, 2, 8, 11, 24, 21, 26, 4, 20, 13, 23, 14, 28, 25, 27.

Purificação da mistura de ésteres

Atualmente existem três métodos diferentes para purificação do biodiesel: (a) o produto de lavagem com água destilada quente, (b) a dissolução do produto em éter de petróleo e lavagem sequencial com água destilada, e (c) neutralização do produto com ácido sulfúrico (1: 1) (BERRIOS et al. 2011).

De acordo com o autor citado, o melhor método de purificação é através da lavagem com água destilada à uma temperatura de 50°C , devido os compostos glicerol e metanol serem altamente solúveis em água.

Assim, após a remoção da fase do coproduto (glicerol) via centrifugação, as misturas de ésteres foram lavada com 10% (v/v) de água destilada a 50°C por 20 minutos a uma

rotação de 30 rpm. Seguidamente tais misturas foram centrifugadas nas mesmas condições anteriores (20 minutos a uma rotação de 3500 rpm). Após o processo de separação de fase entre a água, a mistura de ésteres passou por um processo de desumidificação, no qual consistiu em um aquecimento a uma temperatura de 105°C, por 20 minutos, visando à retirada das partículas de água presentes na mistura por meio de seus diferentes pontos de ebulição. Sucessivamente ao resfriamento, foi realizado o índice de acidez de cada mistura de ésteres de acordo com a metodologia descritas no item 2.3.

Resultados e discussões

Cinética de extração com etanol hidratado

Para a determinação da cinética de extração de óleo de soja com etanol e ciclo hexano utilizaram-se oito amostras de soja, as quais foram trituradas e acomodadas em extrator soxhlet. A extração de óleo foi analisada no decorrer do processo, conforme descrito na Tabela 1 e 2.

Tabela 1. Dados obtidos por extração em soxhlet com agente extrator etanol

| Tempo (h) | Massa de soja (g) | Massa de óleo (g) | Porcentagem de óleo (%) |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 35,378 | 1,034 | 2,92 |
| 2 | 35,055 | 1,289 | 3,67 |
| 3 | 35,099 | 1,485 | 4,23 |
| 4 | 35,341 | 2,775 | 7,85 |
| 5 | 35,131 | 3,226 | 9,18 |
| 6 | 35,674 | 3,556 | 9,97 |
| 7 | 34,990 | 3,486 | 9,96 |
| 8 | 35,264 | 3,678 | 10,42 |

Tabela 2. Dados obtidos por extração em soxhlet com agente extrator ciclohexano

| Tempo (h) | Massa de soja (g) | Massa de óleo (g) | Porcentagem de óleo (%) |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 35,142 | 4,571 | 13,01 |
| 2 | 35,251 | 5,893 | 16,71 |
| 3 | 35,066 | 6,339 | 18,07 |
| 4 | 35,884 | 6,925 | 19,29 |
| 5 | 35,234 | 6,799 | 19,29 |

| | | | |
|---|--------|-------|-------|
| 6 | 35,058 | 6,720 | 19,16 |
| 7 | 35,202 | 6,788 | 19,23 |
| 8 | 35,130 | 6,798 | 19,35 |

Atualmente as cultivares de soja comercial no Brasil têm segundo Bonato (2000), um teor de lipídeos variando entre 18 a 22 %. O tempo utilizado para a extração da soja com aplicação de ARS (com o ciclohexano), foi de quatro horas, onde observou-se a máxima de extração lipídica (19,29 % de óleo). A partir da Figura 1 pode-se visualizar a comparação da extração de óleo com extrator etanol e ciclohexano, de acordo com o transcorrer do tempo.

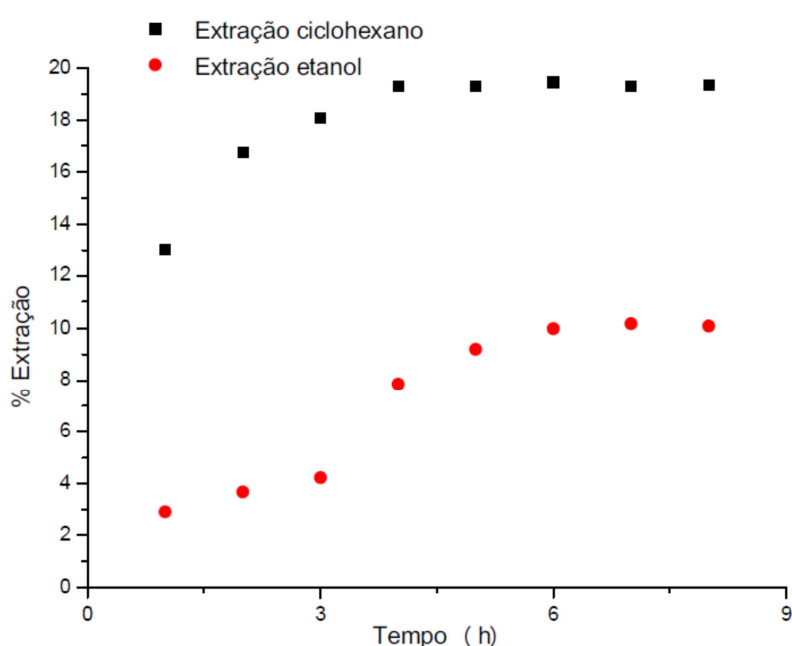


Figura 1. Comparação da extração de lipídeos com etanol e com ciclohexano em função do tempo.

De acordo com Mandarino (2001), extração lipídica ocorre em duas etapas: inicialmente uma rápida e fácil chamada de “dissolução”, posteriormente uma etapa mais demorada que é a “difusão”. Dessa forma, no decorrer da extração, a velocidade do desengorduramento dos grãos laminados é, inicialmente, muito rápida, diminuindo com o avanço do processo. Ainda, segundo o mesmo autor, a mistura do óleo com o agente extrator é dita “micela” e a velocidade de extração é determinada pelo equilíbrio no sistema óleo-miscela solvente.

Observou-se que o agente extrator ciclohexano promoveu extração do maior volume e o menor tempo no processo de extração quando comparado ao extrator etanol. Ocorrência

essa que pode ser justificada, devido o do ciclohexano possuir polaridade semelhante ao óleo, o que permite fácil dissolução, não agindo sobre outros componentes dos grãos; é imiscível em água, com a qual não forma azeótropos. Além disso, tem um baixo ponto de ebulição o que pode ter contribuído para um maior volume no óleo extraído da soja (MANDARINO, 2001).

Segundo Rodrigues (2011), etanol com teores de água elevado, resulta em um aglomerado molecular advindo de uma série de configurações de pontes de hidrogênio entre etanol e água, o que pode influenciar na extração dos triglicérides contidos na soja quando utiliza essa substância como solvente extrator. Dessa forma, independente da matriz oleaginosa verifica-se, no geral, que a extração de sólidos solúveis é afetada de maneira intensa pelo teor de água no solvente alcoólico.

Desta forma, o menor rendimento do etanol em relação ao ciclohexano pode ser explicado pelo etanol utilizado nas extrações do óleo de soja com tratamento da ARS conter 6% de água em suas moléculas.

Volume de óleo extraído com etanol hidratado das amostras de soja fertirrigadas com ARS

A partir da Tabela 3 é possível visualizar os resultados das extrações para as 28 amostras de soja com aplicação de fertirrigação a base de ARS. Extrações essas que deve como parâmetros reacionais, uma massa aproximada de 35 gramas de sementes de soja, um volume de 150 mL de solvente (etanol), com uma velocidade/quantidade de 8 a 10 sifonagens por hora à temperatura constante e um fluxo de gotejamento entre 130 e 180 gotas por minuto.

Tabela 3. Extração de óleo com extrator etanol das amostras de soja tratada com ARS

| Amostras de soja | Massa de soja (g) | Massa de óleo (g) | Óleo (%) |
|------------------|-------------------|-------------------|----------|
| 1 | 35,096 | 1,580 | 4,5 |
| 2 | 35,572 | 2,097 | 5,89 |
| 3 | 35,457 | 2,079 | 5,86 |
| 4 | 35,710 | 2,639 | 7,39 |
| 5 | 35,253 | 2,904 | 8,20 |
| 6 | 35,434 | 2,49 | 6,34 |
| 7 | 35,102 | 2,613 | 7,45 |
| 8 | 35,102 | 2,236 | 6,37 |
| 9 | 35,228 | 3,239 | 9,19 |
| 10 | 35,117 | 3,664 | 10,43 |
| 11 | 35,095 | 2,990 | 8,51 |
| 12 | 35,252 | 3,119 | 9,41 |
| 13 | 35,339 | 3,043 | 8,61 |
| 14 | 35,635 | 3,248 | 9,11 |
| 15 | 35,206 | 4,010 | 11,39 |
| 16 | 35,211 | 3,680 | 10,45 |
| 17 | 35,603 | 4,285 | 12,03 |
| 18 | 35,130 | 4,745 | 13,50 |
| 19 | 35,188 | 3,429 | 9,74 |
| 20 | 35,090 | 4,218 | 12,02 |
| 21 | 35,718 | 3,625 | 10,14 |
| 22 | 35,113 | 4,248 | 12,09 |
| 23 | 35,771 | 2,855 | 7,89 |
| 24 | 35,117 | 3,596 | 10,24 |
| 25 | 35,105 | 3,169 | 9,02 |
| 26 | 35,104 | 3,343 | 9,52 |
| 27 | 35,114 | 3,371 | 9,60 |
| 28 | 35,138 | 4,119 | 11,72 |

Pode-se observar que as porcentagens de óleo extraído ficaram próximo ao da curva de extração para etanol que utilizou soja comercial, com exceção das amostras da 1 a 8, conforme Figura 2, onde se obteve valores de lipídeos menores que a soja comercial.

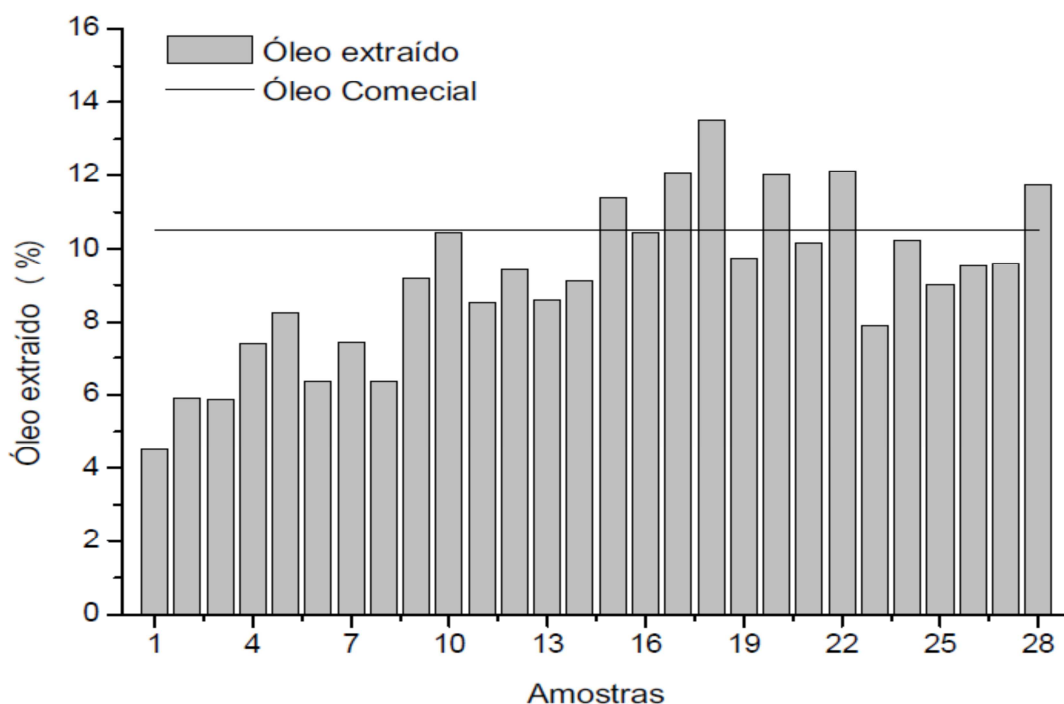


Figura 2. Comparação entre a extração de óleo por etanol na soja comercial e nas amostras com tratamentos de ARS.

Volume de óleo extraído com ciclo hexano das amostras de soja fertirrigadas com ARS

O ciclohexano é o solvente orgânico mais utilizado no processo de extração de óleos, por ser mais seletivo, possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível com a água, o que evita misturas azeotrópicas (MORETTO e FETT, 1998). Desse modo, a Tabela 4 expressa os resultados das extrações com o ciclohexano para as 28 amostras de soja com aplicação de fertirrigação a base de ARS.

Tabela 4. Extração de óleo com extrator ciclohexano das amostras de soja tratadas com ARS

| Amostras de soja | Massa de soja (g) | Massa de óleo (g) | Óleo (%) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 | 35,218 | 6,998 | 19,87 |
| 2 | 35,514 | 6,399 | 18,02 |
| 3 | 35,213 | 6,457 | 18,33 |
| 4 | 35,261 | 6,815 | 19,32 |
| 5 | 35,455 | 7,256 | 20,46 |
| 6 | 35,240 | 9,261 | 26,28 |
| 7 | 35,486 | 8,695 | 24,50 |
| 8 | 35,562 | 8,062 | 22,67 |
| 9 | 35,229 | 9,670 | 24,45 |
| 10 | 35,192 | 9,248 | 26,28 |
| 11 | 35,355 | 4,414 | 12,48 |
| 12 | 35,138 | 4,914 | 13,98 |
| 13 | 35,347 | 6,080 | 17,20 |
| 14 | 35,753 | 5,812 | 16,25 |
| 15 | 35,281 | 6,628 | 18,78 |
| 16 | 35,178 | 6,197 | 17,61 |
| 17 | 35,239 | 6,434 | 18,25 |
| 18 | 35,269 | 6,313 | 17,90 |
| 19 | 35,456 | 6,415 | 18,09 |
| 20 | 35,606 | 7,042 | 19,77 |
| 21 | 35,428 | 6,836 | 19,29 |
| 22 | 35,510 | 7,210 | 20,30 |
| 23 | 35,193 | 6,831 | 19,41 |
| 24 | 35,19 | 8,081 | 22,96 |
| 25 | 35,449 | 8,414 | 23,73 |
| 26 | 35,254 | 7,307 | 20,72 |
| 27 | 35,093 | 6,370 | 18,15 |

Pode-se observar que as porcentagens de óleo extraído ficaram próximas ao da curva de extração para o ciclohexano que utilizou soja comercial, com exceção das amostras 7, 8, 9, 10, 24 e 25, as quais obtiveram percentuais de extração lipídica superiores ao teor de 18% de óleo presente na soja evidenciado Cavalcante, Sousa e Hamawaki (2011), conforme a Figura 3.

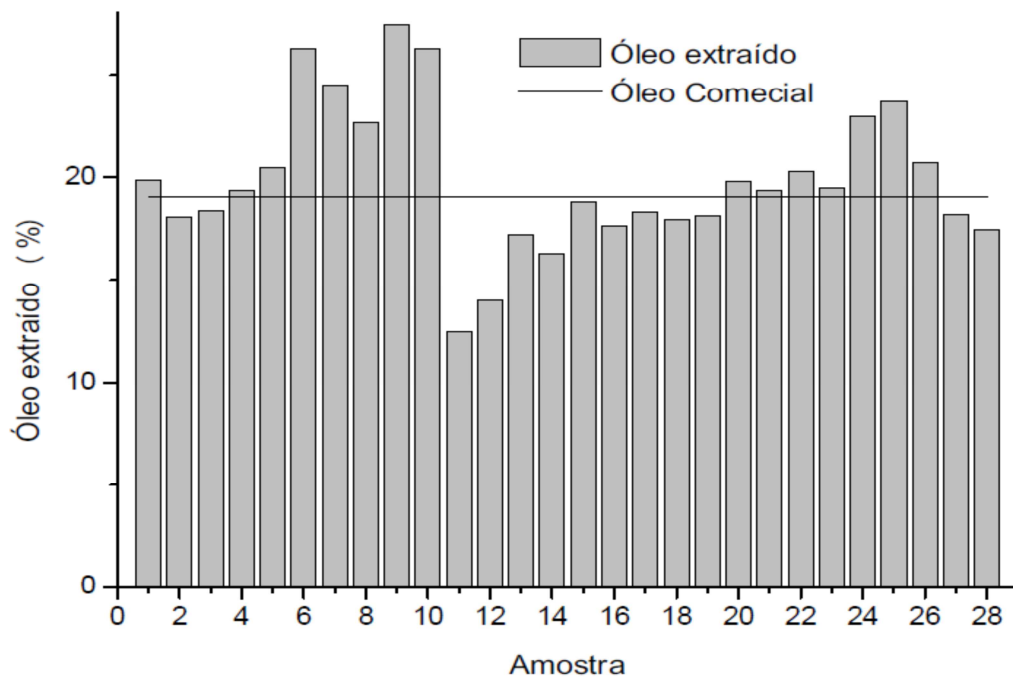


Figura 3. Comparação entre a extração de óleo por ciclohexano na soja comercial e nas amostras com tratamento de ARS.

O resultado elevado na extração pode ser em decorrência das amostras ser proveniente de uma fertirrigação com ARS, composto esse rico em matéria orgânica, micro e macronutrientes, além outros elementos possivelmente proveniente da dieta alimentar dos animais (DIESEL et. al., 2002). Nesse mesmo contexto, Tomazin, (2008), citou a obtenção de resultados de extrações utilizando a soja laminada com rendimento superior aos 18% (rendimento de 25% em massa) mencionado por alguns pesquisadores.

Entre tais solventes utilizado em extrações citados na literatura encontra-se uma mistura de isômeros de hexano (faixa de ebulição de 65 a 71 °C) conhecida industrialmente como hexana. Onde tal mistura pode apresentar de 45 a 70% de n-hexano, além de metil-

ciclopentano, 3-metil-pentano, 2-metil-pentano e ciclohexano. Solvente esse largamente empregado nas indústria de extração de óleos de matrizes oleaginosas (RODRIGUES, 2011).

Comparativo entre a extração com etanol e com ciclohexano

O etanol teve um rendimento menor de extração de lipídeos em comparação como ciclohexano, como pode-se observar na Figura 4. Segundo Sawada (2012), o etanol absoluto tem um rendimento de extração de óleo superior em relação ao etanol contendo 6% de água. Dessa forma, verifica-se uma tendência de aumento do rendimento de óleo com a elevação da temperatura. No caso do solvente etanol com 12% de água, a temperatura também apresentou influência significativa na extração de óleo.

Pois o processo de extração está relacionada com a temperatura próxima do ponto de ebulição do solvente, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua solubilidade no solvente, garantindo a eficiência da extração (TOMAZIN, 2008).

Dessa maneira, o baixo rendimento do etanol na extração desse compostos lipídicos pode ser contribuído pela diferença de polaridade dos compostos entre os triglicerídeos e as moléculas de água. Pois a quantidade de energia requerida pelo solvente para remover os analitos alvo a partir da amostra são distintas reduzindo assim o processo de extração (CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

Nesse âmbito, o *n*-hexano absoluto, produto esse derivado do petróleo, vem sendo amplamente utilizado como solvente na extração do óleo contido nas sementes de soja e outras sementes oleaginosas, devido as suas características de afinidade com os lipídeos, baixa temperatura de vaporização (ponto de ebulição 63-69 °C), uma elevada estabilidade, baixa corrosividade, baixo efeito residual gorduroso no processo produtivo (SETH et al., 2007). Dessa forma, devido a uma maior afinidade entre o solvente e o soluto, o ciclohexano evidenciou uma maior eficiência na extração dos lipídios presentes na soja, como evidencia a Figura 4.

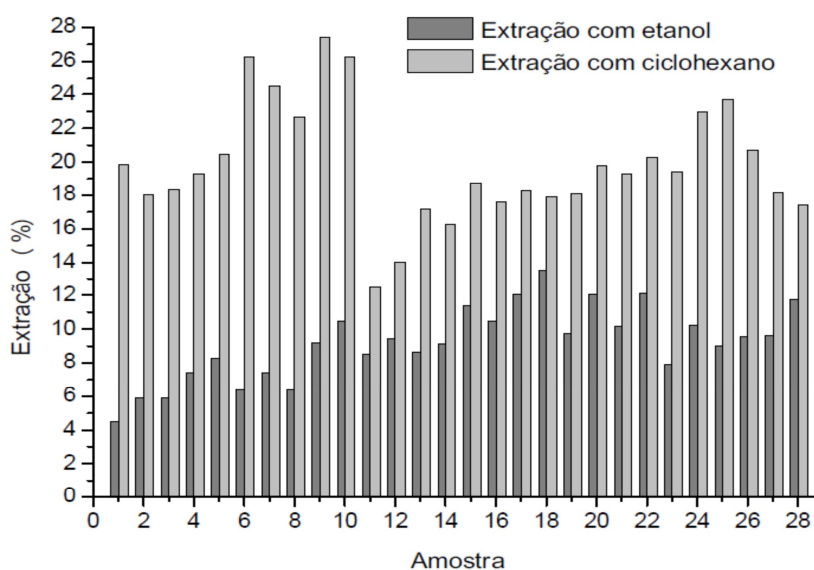


Figura 4. Comparação entre a extração por etanol e por ciclohexano na soja tratada com ARS.

Mesmo tendo um baixo rendimento de extração comparado ao hexano, o uso do etanol como solvente alternativo vem sendo extensivamente pesquisado devido seu baixo custo baixo, sua produção proveniente de uma grande variedade de materiais biológicos usando simples tecnologia. Além disso, este álcool é reconhecido como não-tóxico, menores riscos de inflamabilidade e temperatura de ignição quando comparado com outros solventes. Nesse mesmo contexto, devido ao fato do etanol ser sintetizado também pelo processo fermentativo e, portanto, o mesmo é rotulado como “natural” (FERREIRA-DIAS; VALENTE; ABREU, 2003).

Conseqüentemente ao utilizar o etanol como solvente tem-se a vantagem de descartar a etapa de destilação das micelas extraídas (óleo + solvente) sendo suficiente apenas um curto período de resfriamento (até 30°C), processo o qual obtém-se duas fases distintas, uma micela rica em óleo e outra micela rica em álcool. Além de ocasionar diminuição da viscosidade do óleo, aumento de solubilidade permitindo uma maior interação do etanol com o óleo, conduzindo-o para fora da célula (TOMAZIN, 2008).

Índice de Acidez

Os índices de acidez para a extração da soja tratado com ARS, apresentou-se menor para extração com etanol em comparação com o ciclohexano, conforme demonstra a Figura 5.

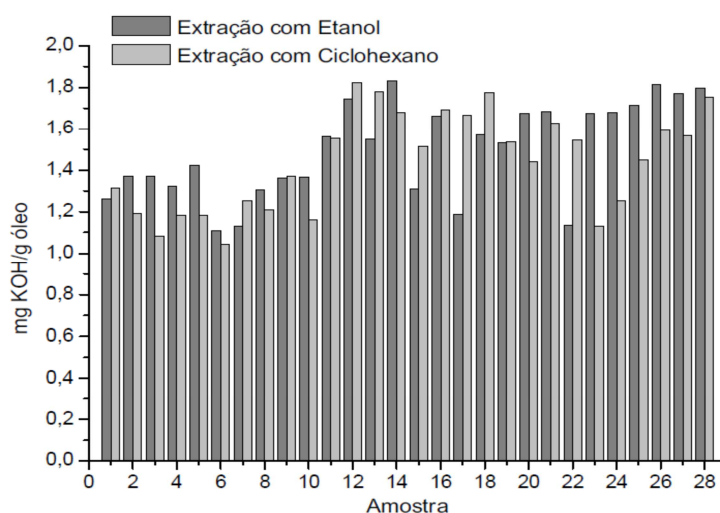


Figura 5. Índice de acidez na extração com etanol e com ciclohexano.

Nota-se também que os índices de acidez encontrados no estudo, são superiores ao encontrados na literatura. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) os óleos de soja refinado para ter boa qualidade e baixo teor de rancidez deve apresentar um índice acidez de 0,6 mg KOH/g, ao passo que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), define de $\leq 0,20$ mg KOH/g para o tipo 1 e $> 0,20 \leq 0,60$ mg KOH/g para o tipo 2 (VICARI, 2013).

Dessa forma maior volume de extração foi utilizando o ciclohexano como solvente. Tal resultado pode ser em consequência de sua maior solubilidade dos lipídeos quando comparado com o etanol evidenciado por Tomazin, (2008), através da tabela de polaridade dos solventes.

Tabela 7. Polaridade de alguns solventes

| Solvente | Polaridade |
|------------------|------------|
| Ciclohexano | 0,04 |
| Hexano | 0,1 |
| Éter etílico | 2,8 |
| Tetrahidrofurano | 4,0 |
| Cloroformio | 4,1 |
| Etanol | 4,3 |
| Metanol | 5,1 |
| Acetonitrila | 5,8 |

Nesse mesmo contexto, Zarnowski e Suzuki (2004) também relatou o ciclohexano foi o solvente mais eficiente em comparação a acetona, clorofórmio, éter dietílico, acetato de etilo e hexano na extração de frações lipídicas resorcinolítica.

Por conseguinte, quando se compara o óleo de soja bruto com outros tipos de óleos vegetais verifica-se que o óleo de soja bruto apresenta baixa acidez livre, 0,3 a 0,7%, enquanto os outros podem conter altos índices (1,9 a 2,8%). O óleo de soja possui em sua composição dois ácidos graxos insaturados sendo que o ácido linoléico pode representar 57% e o ácido linolênico 10% dos ácidos graxos totais (Firestone, 2006; Swern, 1964; Hammond et al., 2005). Dessa maneira, o maior índice de acidez evidenciado nos óleos extraídos das sementes de soja tratadas com ARS, pode ser explicada pelo período de armazenamento dos grãos até a realização das extrações. Visto que a semente de soja possui um ciclo de vida curta e, por isso, condições desfavoráveis de armazenamento podem acelerar ainda mais a deterioração (CARDOSO et al., 2004).

Em conformidade com Peske, Rosenthal e Rota (2003), durante a deterioração das sementes acontecem mudanças em sua composição química tais como: oxidação das frações lipídicas caracterizando por aumento dos ácidos graxos livres, redução da solubilidade, digestibilidade e quebra parcial de proteínas. Desta forma, a peroxidação lipídica bem como a produção de radicais livres têm sido correlacionadas com uma possível deterioração dos óleos extraídos.

Índice de acidez da mistura de ésteres produzida

O índice de acidez das misturas de ésteres produzida observado na Figura 8, demonstrou que os ácidos graxos livres o qual caracteriza o índice de acidez dessas misturas não foram alterados pelos solventes utilizados no processo de extração dos óleos. Dessa maneira essa diferença nos resultados do índice de oxidação evidenciado também na Tabela 8, pode ser em consequência do período de armazenamento dos óleos extraído para posteriormente ser utilizado na síntese dos ésteres metílicos. Pois a ordem reacional (3, 7, 18,5, 19, 15,16,22,17,10,2,8,11,24,21,26, 4, 20,13,23,14,28,25,27) coincide com a variação do índice de acidez das misturas de ésteres produzidas.

De acordo com Albuquerque et al., (2009), algumas características físico-químicas das misturas de ésteres, tais como a viscosidade, ponto de fusão, índice de cetano, estabilidade térmica e índice de acidez, podem está correlacionados com as propriedades química da matéria-prima utilizada na síntese. Á vista disto, pode-se prognosticar os valores das características químicas do biodiesel produzido de um óleo vegetal específico, comparando com a natureza química do óleo vegetal na produção. Tais como o teor de polinsaturação, dessa forma quanto mais alto que seja propenso à oxidação (FATTAH et al., 2014). Sendo, o óleo de soja contém cerca de 110 g kg⁻¹ palmítico, 40 g kg⁻¹ esteárico, 240 g kg⁻¹ oleico, 540 g kg⁻¹ linoleico e 70 g kg⁻¹ de ácido linolênico (PATIL et al., 2010). Além disso o biodiesel é composto por cerca de 50% de metil-ésteres insaturados (dependendo da matéria-prima) tornando-o mais suscetível à oxidação (SCHULTZ, 2010).

Conclusão

A partir do presente trabalho se conclui que o ciclohexano apresenta grande potencial como solvente alternativo na extração lipídica da soja. Em contrapartida a utilização de ARS para propriedades fertilizantes não influenciou significativamente no volume de óleo produzido e também no índice de acidez.

Referências bibliográficas

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. I.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, J. C. J.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE J., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v. 31, p.857-859, mar. 2009.

BASSO, C. J.; CERRETA, C. A.; PAVINATO, P. S.; SILVEIRA, M. J. Perdas de nitrogênio de dejetos líquidos de suínos por volatilização de amônia. **Ciência Rural**, v.34, n.6, p.1773-1778. 2004.

BELLALLOUI, N.; ARNOLD BRUNS, H.; GILLEN, A. M.; ABBAS, H. K. ZABLOTOWICZ, R. M.; MENGISTU, A.; PARIS, R. L. Soybean seed protein, oil, fatty acids, and mineral composition as influenced by soybean–corn rotation. **Agriculture Science**, v.1, n.3, p.102–109, 2010.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Purification of biodiesel from used cooking oils: Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v.88, p.3625-3631. 2011.

CARDOSO, P. C.; BAUDET, L.; PESKE, S. T.; FILHO, O. A. L. Armazenamento em sistema a frio de sementes de soja tratadas com fungicida. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 26, n. 1, p.15-23, 2004.

CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v.1217, p.2383-2389, apr. 2010.

CAVALCANTE, A. K.; SOUSA, L. B.; HAMAWAKI, O. T. Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet. **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 27, n. 1, p.8-15, jan/fev. 2011.

COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. Manual de Procedimentos analíticos: Alimentos para animais; método analítico 37. Método nº. 10, folha 1. 1998.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL). **Quím. Nova**, v. 34, n. 3. p. 477-486. Jan. 2011.

COSTA, A. C. S.; FERREIRA, J. C.; SEIDEL, E. P.; TORMENA, A.; PINTRO, J. C. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos argilosos tratados com uréia. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.26, n.4, p.467-473. 2004.

CUSTÓDIO, A. F. **Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de soja-hexano por evaporação**, Tese de Mestrado – FEQ/UNICAMP, 2003.

DALRI A. B.; CRUZ R. L. Efeito da frequência de irrigação subsuperficial por gotejamento no desenvolvimento da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). **Irriga**, Botucatu, v.7, n.1, p.29-34. 2002.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. Porto Alegre: **Emater**, 2002.

FATTAH, I. M. R.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; HAZRAT, M. A.; MASUM, B. M.; IMTENAN, S.; ASHRAFUL, A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstock's. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p.356-370, feb. 2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005.

FERREIRA-DIAS, S.; VALENTE, D. G.; ABREU, J. M.F. Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from quercus suber L. fruits. **Grasas y Aceites**, v. 54, n. 4, p.378-383, 2003.

FIRESTONE, D. (Ed.) **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. 2nd ed. Washington, D.C: AOCS Press, 2006. 237p.

FRIAS, J.; SONG, Y.S.; MARTINEZ-VILLALUENGA, C.; GONZALEZ DE MEJIA, E.; VIDAL-VALVERDE, C. Immunoreactivity and amino acid content of fermented soybean products. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p.99-105. 2008.

GRIESHOP, C. M.; FAHEY, G. C. J. Comparison of quality characteristics of soybeans from Brazil, China, and the United States. **Journal of Agriculture of Food Chemistry**, 49, p. 2669–2673. may.2001.

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

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15. Oct, 1999.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2001. 40p.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

OJOKOH, A. O.; WEI, Y. Effect of fermentation on chemical composition and nutritional quality of extruded and fermented soya products. **International Journal of Food Engineering**, v.7, p. 1556-3758. 2011.

OLIVEIRA, M. R.; SANTO, R. F.; ROSA H. A, WERNER, O.; VIEIRA, M. D.; DELAI, J. M. Fertirrigação da cultura de linhaça *Linum usitatissimum*. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.1, n.1, p.22-32. 2012.

ORMEÑO, E.; BALDY, V.; BALLINI, C. Production and diversity of volatile terpenes from plants on calcareous and siliceous soils: effect of soil nutrients. **Journal of Chemical Ecology**, v.34, p.1219-1229. 2008.

PATIL, A. G.; OAK, M. D.; TAWARE, S. P.; TAMHANKAR, S. A.; RAO, V. S. Nondestructive estimation of fatty acid composition in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] seeds using Near-Infrared Transmittance Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 120, p.1210-1217, jun. 2010.

PESKE, S. T.; ROSENTHAL, M. D.; ROTA, G. R. M. *Sementes: Fundamentos Científicos e Tecnológicos*. Pelotas – RS: 2003. 414 p.

PETRONILHO, S.; MARASCHIN, M.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A.; ROCHA, S. M. Sesquiterpenic composition of the inflorescences of brazilian chamomile (*Matricaria recutita* L.): Impact of the agricultural practices. **Industrial crops and products**, v.34, p.1282-1490. 2011.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 171 f. Tese (Doutorado) - Livre-docente, na área de

equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga - SP, 2011.

SAWADA, M. M. **Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade.** 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga – SP. 2012.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Braz. Chem. Soc.** v.9, p.199 -210, 1998.

SCHULTZ, F. M. **Avaliação de microrganismos com potencial de degradação de diesel e biodiesel.** 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Básicas da Saúde Pós-graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

SEIDEL, E.; GONÇALVES, J. A. C.; VANIN, J. P.; STREY, L.; SCHAWANTES, D.; NACKE, H. A aplicação de dejetos suínos na cultura do milho cultivado em sistema de plantio direto. **Acta Scientiarum. Technology**, v.32, n.2, p.113-117. 2010.

SETH, S.; AGRAWAL, Y. C.; GHOSH, P. K.; JAYAS, D. S.; SINGH, B. P. N. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, v. 97, p.209-217, jun. 2007.

SWERN, D. (Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat products.** 3rd ed. New York: Wiley and Sons. 1964.

TOMAZIN, C. J. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela.** 2008. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2008.

VICARI, J. S. O. **Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET (Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência de luz.** 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Biotecnologia, Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande- MS, 2013.

ZAGONEL, G. F. Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. 2000. 85f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.

ZARNOWSKI, R.; SUZUKI, Y. Expedient Soxhlet extraction of resorcinolic lipids from wheat grains. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, p.649-663, oct. 2004.