

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Felipe Brondani Teixeira Ribas

**ESTUDO TERMODINÂMICO, CINÉTICO E DE OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO
DE ÓLEO DO FARELO DE ARROZ UTILIZANDO SOLVENTES RENOVÁVEIS**

Santa Maria, RS
2023

Felipe Brondani Teixeira Ribas

**ESTUDO TERMODINÂMICO, CINÉTICO E DE OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO
DE ÓLEO DO FARELO DE ARROZ UTILIZANDO SOLVENTES RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em engenharia química.

Orientadora: Dr.^a Nina Paula Gonçalves Salau

Santa Maria, RS
2023

Ribas, Felipe Brondani Teixeira

Estudo termodinâmico, cinético e de otimização da extração de óleo do farelo de arroz utilizando solventes renováveis. / Felipe Brondani Teixeira Ribas.- 2023.

94 p.; 30 cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2023

1. Extração do óleo de farelo de arroz 2. Solventes alternativos 3. Triagem de solventes I. Salau, Nina Paula Gonçalves II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, FELIPE BRONDANI TEIXEIRA RIBAS, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Felipe Brondani Teixeira Ribas

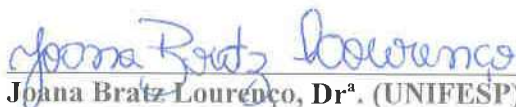
**ESTUDO TERMODINÂMICO, CINÉTICO E DE OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO
DE ÓLEO DO FARELO DE ARROZ UTILIZANDO SOLVENTES RENOVÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 16 de outubro de 2023:



Nina Paula Gonçalves Salau, Dr^a. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Joana Bratz Lourenço, Dr^a. (UNIFESP)



William Leonardo da Silva, Dr. (UFN)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

À minha mãe.

À minha orientadora, Dra. Nina Paula Gonçalves Salau, pelos aconselhamentos durante o mestrado e facilidade de contato para correções e sugestões no trabalho desenvolvido.

Ao colega, Henrique Gasparetto, por ter me passado a sua experiência na extração de óleo de soja e ter me ajudado bastante na parte experimental e de simulação.

Aos colegas do Laboratório de Biocombustíveis e do laboratório de Engenharia de Processos Assistida por Computador que conheci durante esse tempo.

Aos professores do PPGEQ que de alguma forma me ajudaram.

À empresa Arroz Guidolin por ter cedido o farelo de arroz.

À UFSM pela disponibilidade de espaço disponibilizado para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

À CAPES pela bolsa concedida.

Sou eternamente grato.

RESUMO

ESTUDO TERMODINÂMICO, CINÉTICO E DE OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DO FARELO DE ARROZ UTILIZANDO SOLVENTES RENOVÁVEIS

AUTOR: Felipe Brondani Teixeira Ribas
ORIENTADORA: Nina Paula Gonçalves Salau

A aplicação de solventes renováveis na extração do óleo de farelo de arroz como substituição ao hexano é o enfoque desta dissertação. No primeiro estudo de caso, foram aplicados os solventes etanol e acetato de etila. Para avaliar a interação desses solventes com o óleo, o modelo UNIFAC foi escolhido para determinar o coeficiente de atividade de diluição infinita. A extração Soxhlet foi utilizada para determinar o rendimento máximo possível. O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos e termodinâmicos de transferência de massa foi conduzido com a metodologia de superfície de resposta. Os dados experimentais concordaram com o modelo cinético baseado na transferência de massa sólido-líquido. O estudo termodinâmico mostrou que ambos os solventes possuem processos endotérmicos, espontâneos e irreversíveis. O acetato de etila teve maiores rendimentos de extração no início e atingiu seu maior rendimento em um intervalo de tempo menor devido à melhor compatibilidade com compostos oleosos presentes no farelo de arroz e sua menor viscosidade. Já para o segundo estudo de caso, o impacto da temperatura, relação solvente/sólido e teor de água no rendimento da extração de óleo usando 2-MeTHF foi avaliado. O software JCOSMO foi capaz de demonstrar a densidade de carga das moléculas de solvente e soluto. O óleo de farelo de arroz apresentou um maior teor de FFA em relação ao primeiro estudo. A análise FTIR identificou grupos funcionais nas biomassas e óleos. O DRX demonstrou o caráter amorfo do farelo de arroz. A análise da metodologia de superfície de resposta mostrou que a temperatura teve a influência mais significativa na eficiência de extração de ambas as extrações. O aumento do teor de água melhorou o rendimento em proporções solventes/sólidos mais baixas. O solvente hidratado superou o solvente anidro na extração do óleo do farelo de arroz. O 2-MeTHF resultou em maiores rendimentos em relação ao hexano. A análise estatística confirmou o bom ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico. Este estudo enfatiza os principais parâmetros para maior eficiência de extração de óleo, destacando a superioridade do 2-MeTHF sobre o hexano. Ambos estudos de caso demonstraram a possibilidade de otimização da extração de farelo de arroz beneficiando indústrias dependentes de petróleo.

Palavras-chave: Etanol. Acetato de etila. 2-MeTHF. UNIFAC. JCOSMO.

ABSTRACT

THERMODYNAMIC, KINETIC AND OPTIMIZATION STUDY OF OIL EXTRACTION FROM RICE BRAN USING RENEWABLE SOLVENTS

AUTHOR: Felipe Brondani Teixeira Ribas

ADVISOR: Nina Paula Gonçalves Salau

The application of renewable solvents in the extraction of rice bran oil as a substitute for hexane is the focus of this dissertation. In the first case study, ethanol and ethyl acetate solvents were applied. To evaluate the interaction of these solvents with the oil, the UNIFAC model was chosen to determine the infinite dilution activity coefficient. Soxhlet extraction was used to determine the maximum possible yield. The fitting of experimental data to kinetic and thermodynamic models of mass transfer was conducted using the response surface methodology. The experimental data aligned with the kinetic model based on solid-liquid mass transfer. The thermodynamic study revealed that both solvents undergo endothermic, spontaneous and irreversible processes. Ethyl acetate exhibited higher extraction yields at the beginning and reached its highest yield in a shorter time interval due to better compatibility with oily compounds present in rice bran and its lower viscosity. For the second case study, the impact of temperature, solvent/solid ratio and water content on oil extraction yield using 2-MeTHF was evaluated. The JCOSMO software successfully demonstrates the charge density of solvent and solute molecules. Rice bran oil exhibited a higher FFA content compared to the first study. FTIR analysis identified functional groups in biomass and oils. XRD demonstrated the amorphous character of rice bran. Analysis of the response surface methodology revealed that temperature had the most significant influence on the extraction efficiency of both extractions. Increasing water content improved yield at lower solvent/solid ratios. The hydrated solvent outperformed the anhydrous solvent in extracting oil from rice bran. 2-MeTHF resulted in higher yields compared to hexane. Statistical analysis confirmed the good fit of the experimental data to the theoretical model. This study emphasizes the key parameters for achieving oil extraction efficiency, highlighting the superiority of 2-MeTHF over hexane. Both case studies demonstrated the possibility for optimizing rice bran extraction benefiting industries dependent on oil.

Keywords: Ethanol. Ethyl acetate. 2-MeTHF. UNIFAC. JCOSMO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz e ilustração do processo de abrasão.....	18
Figura 2 - Esquemática do polimento do arroz.	19
Figura 3 - Comparação entre o grão integral e o polido.	20
Figura 4 - Esquemática dos pontos do planejamento composto central para 2 fatores.	30
Figura 5 - Diagramação das coordenadas espaciais para o BBD.	30
Figura 6 - Esquema experimental para os ensaios da matriz planejamento e da cinética.....	34
Figura 7 - Esquema experimental para o método de Soxhlet.	35
Figura 8 - Esquemática das análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz.	36
Figura 9 - Procedimento experimental para os ensaios com o solvente 2-MeTHF.	41
Figura 10 - Logaritmo neperiano do IDAC para diferentes triacilgliceróis do óleo para os solventes (a) etanol e (b) acetato de etila.	44
Figura 11 - Espectros FTIR de farelo de arroz antes e depois das extrações.	49
Figura 12 - Espectro do FTIR do óleo extraído com o hexano, acetato de etila e etanol.	50
Figura 13 - Dados experimentais e simulações para etanol (a) e acetato de etila (b).	52
Figura 14 - Gráfico de perspectiva para o rendimento da extração do óleo do farelo de arroz com etanol (a) e acetato de etila (b).....	57
Figura 15 - Gráficos de contorno para rendimento de extração de óleo do farelo de arroz com etanol (a) e acetato de etila (b).....	58
Figura 16 - Perfis sigma de (a) moléculas de solvente e (b) os principais triglicerídeos.....	62
Figura 17 - Espectros FTIR do óleo extraído com hexano e com 2-MeTHF.	64
Figura 18 - Espectros FTIR do farelo antes da extração e desengordurado.....	66
Figura 19 - DRX do farelo antes e em sua forma desengordurada.	67
Figura 20 - Superfícies para extração de óleo de farelo de arroz plotando razão solvente/sólido versus temperatura (a), teor de água versus temperatura (b) e teor de água versus razão solvente/sólido (c).....	70
Figura 21 - Contorno para óleo de farelo de arroz extraído plotando a razão solvente/sólido versus temperatura (a), teor de água versus temperatura (b) e teor de água versus razão solvente/sólido (c).....	71
Figura 22 - Gráfico de Pareto para a extração do óleo de farelo de arroz.....	72

Figura 23 - Verificação do efeito de impacto no uso do solvente hidratado. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes majoritários do óleo de farelo de arroz.	21
Tabela 2 - Potenciais aplicações do óleo de farelo de arroz em diferentes áreas.	22
Tabela 3 - Solventes com suas especificidades e perfil toxicológico.	27
Tabela 4 - Matriz planejamento contendo as codificações dos fatores.	32
Tabela 5 - Matriz planejamento contendo os ensaios experimentais.	40
Tabela 6 - Caracterização físico-química do óleo de farelo de arroz.	45
Tabela 7 - Rendimento máximo de extração e quantidade de ácidos graxos livres obtidos para cada solvente.	46
Tabela 8 - Rendimento máximo de extração de óleo de farelo de arroz para cada solvente.	46
Tabela 9 - Resultados da metodologia de superfície de resposta.	54
Tabela 10 - Análise estatística do modelo empírico completo para cada solvente.	55
Tabela 11 - Parâmetros estimados e seus respectivos intervalos de confiança correspondentes para o modelo cinético.	59
Tabela 12 - Avaliação termodinâmica para ambos solventes.	60
Tabela 13 - Comparação do máximo rendimento na extração de óleo usando 2-MeTHF e n-hexano.	63
Tabela 14 - Teor de compostos presentes detectados no óleo de farelo de arroz.	68
Tabela 15 - Matriz planejamento referente ao processo de extração dos óleos de farelo de arroz.	69
Tabela 16 - ANOVA do modelo reduzido usando 2-MeTHF na extração com farelo de arroz.	73
Tabela 17 - λ para a transformação Box-Cox e os p-valores para os testes de normalidade de Shapiro-Wilk e de heterocedasticidade de Breusch-Pagan para o modelo final.	74

LISTA DE SIGLAS

2-MeTHF	2-metiltetrahidrofurano
ANOVA	Análise de variância
BBD	Box-Behnken design
C16:0	Ácido graxo palmítico
C18:0	Ácido graxo esteárico
C18:1	Ácido graxo oleico
C18:2	Ácido graxo linoleico
C18:3	Ácido graxo linolênico
COSMO	<i>COnductor-like Screening Model</i>
DAG	Diacilglicerídeos
DCC	Delineamento composto central
DRX	Difração de raio-x
FAMES	Éster Metílico de Ácido Graxo (<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>)
FFA	Ácidos graxos livres (<i>Free fatty acid</i>)
FID	Detector por Ionização de Chama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
FTIR	Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GC	Cromatografia Gasosa (<i>Gas chromatography</i>)
IDAC	Coefficiente de atividade de diluição infinita (<i>Infinite dilution activity coefficient</i>)
MAG	Monoacilglicerídeos
MTKM	Modelo cinético de transferência de massa (<i>Mass transfer kinetic model</i>)
PSO	Otimização por enxame de partículas (<i>Particle swarm optimization</i>)
RS	Solvente real (<i>Real solvent</i>)
SAC	Coefficiente de atividade de segmento (<i>Segment activity coefficient</i>)
SFA	Ácidos graxos saturados (<i>Saturated fatty acids</i>)
MUFAs	Ácidos graxos monoinsaturados (<i>Monounsaturated fatty acids</i>)
PUFAs	Ácidos graxos poli-insaturados (<i>Polyunsaturated fatty acids</i>)
TAG	Triacilglicerídeos
TG	Triacilglicerol
UNIFAC	Coefficientes de Atividade de Grupos Funcionais Quase Químicos Universais (<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients</i>)
UNIQUAQ	Modelo quase-químico universal (<i>Universal quasichemical</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração de óleo extraído (g.g^{-1})
C_0	Concentração de óleo de farelo de arroz obtido experimentalmente (g.g^{-1})
C_∞	Concentração de óleo extraído no equilíbrio (g.g^{-1})
D	Difusividade do óleo na partícula esférica ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
h	Espessura de flocos (m)
$\ln\gamma_i$	Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade de uma espécie i
$\ln\gamma_i^c$	Termo referente à contribuição combinatória influente no coeficiente de atividade de uma espécie i
$\ln\gamma_i^R$	Termo referente à contribuição residual influente no coeficiente de atividade de uma espécie i
$\ln(IDAC)$	Logaritmo neperiano do coeficiente de atividade à diluição infinita
K	Coefficiente de distribuição
$P_s(\sigma)$	Perfil sigma
r	Raio da partícula (m)
R	Constante universal dos gases ($\text{kJ}/(\text{mol.K})$)
R^2	Coefficiente de determinação
R_{adj}^2	Coefficiente de determinação ajustado
$RMSE$	Raiz do erro quadrático médio (<i>Root mean square error</i>)
SSE	Soma quadrada dos erros (<i>Sum of squared errors</i>)
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
x_1	Variável codificada para a temperatura (K)
x_2	Variável codificada para a razão solvente/sólido (-)
x_3	Variável codificada para o teor de água (% mássica)
y_i	Dados observados
\hat{y}_i	Dados preditos
ΔG^0	Varição da energia livre de Gibbs padrão (kJ/mol)
ΔH^0	Varição da entalpia padrão (kJ/mol)
ΔS^0	Varição da entropia padrão ($\text{J}/(\text{mol.K})$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	16
1.2.1 Objetivo geral.....	16
1.2.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 FARELO DE ARROZ E SEUS MICRONUTRIENTES.....	17
2.1.1 Óleo de farelo de arroz.....	20
2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	24
2.3 SOLVENTES RENOVÁVEIS NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL.....	26
2.4 TRIAGEM DE SOLVENTES.....	28
2.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	29
3 METODOLOGIA	31
3.1 ESTUDO DE CASO 1.....	31
3.1.1 Metodologia de superfície de resposta.....	31
3.1.2 Montagem experimental.....	32
3.1.3 Análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz.....	35
3.1.4 Modelagem cinética e termodinâmica.....	36
3.2 ESTUDO DE CASO 2.....	38
3.2.1 Metodologia de superfície de resposta.....	38
3.2.2 Montagem experimental.....	40
3.2.3 Análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 ESTUDO DE CASO 1.....	43
4.1.1 Modelo UNIFAC.....	43
4.1.2 Análise do farelo de arroz e do óleo de farelo de arroz extraído com hexano.....	45
4.1.3 Extração com o método de Soxhlet.....	46
4.1.4 Caracterização do óleo e do farelo de arroz.....	48
4.1.5 Cinética das extrações para ambos os solventes.....	50
4.1.6 Metodologia de superfície de resposta e análise de variância.....	52

4.1.7 Estudo termodinâmico das extrações	58
4.2 ESTUDO DE CASO 2	60
4.2.1 Utilização da ferramenta JCOSMO	60
4.2.2 Método de Soxhlet	62
4.2.3 Caracterização do farelo e do óleo extraído	63
4.2.4 Metodologia de superfície de resposta	68
4.2.5 Análise de variância de resposta	72
4.2.6 Transformação Box-cox e testes estatísticos	73
4.2.7 Análise da influência da hidratação do solvente 2-MeTHF no rendimento	74
5 CONCLUSÕES	76
6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

De forma introdutória, são apresentados inicialmente os motivos que justificam a realização deste estudo e é fornecido o contexto no qual o trabalho está inserido. Os aspectos referentes à forma como o farelo de arroz é gerado e a potencialidade presente na aplicabilidade dos nutrientes presentes no farelo embasa a importância da pesquisa desenvolvida. Dessa forma, é relatada a utilização de solventes alternativos para a obtenção do óleo de farelo de arroz, partindo-se da interação teórica entre o solvente e o soluto oleoso, aplicando-se os modelos cinéticos e termodinâmicos para comparação com os dados experimentais. Além disso, são apontados os objetivos a serem alcançados na pesquisa realizada.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

O arroz pertence à família dos cereais e é um dos alimentos mais produzidos mundialmente, alcançando uma produção global de aproximadamente 503,27 milhões de metros cúbicos entre 2022 e 2023 segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. O arroz branco que é consumido pela população advém de um processo de refino do grão, promovendo a geração de subprodutos neste processo. O polimento do grão de arroz produz cascas, gérmen e farelo, os quais apresentam menor valor agregado para serem comercializados (XU *et al.*, 2021). Entretanto, o farelo de arroz possui um potencial campo de aplicação, já que apresenta um teor nutricional interessante e contém micronutrientes, podendo ser utilizados nas indústrias farmacêutica e cosmética (MANZOOR *et al.*, 2023).

Existem diferentes métodos para extrair o óleo contido no farelo. A extração com solvente tem sido bastante explorada, já que garante uma alta eficiência ao processo e apresenta baixo custo em sua implementação e escalabilidade, devido à simplicidade operacional e possibilidade de recuperação e reutilização do solvente (ALMEIDA-COUTO *et al.*, 2022). O solvente mais utilizado a nível industrial na extração de óleos é o hexano, devido ao seu baixo custo e à facilidade de separá-lo do óleo extraído. Porém, apesar das vantagens em seu uso, o hexano é um solvente tóxico, oriundo de fontes não renováveis, apresenta certo grau carcinogênico e está associado à emissão de CO₂ para atmosfera contribuindo para o agravamento do efeito estufa (GASPARETTO *et al.*, 2022a).

Dessa forma, os solventes renováveis são uma alternativa para a extração do óleo vegetal, já que a tendência é que as fontes não renováveis sejam cada vez mais abolidas com o decorrer dos anos. Para que um solvente tenha bom desempenho na extração de compostos oleosos, é necessário que exista uma compatibilidade de cargas com o soluto, baixa viscosidade e pouca polaridade. Além disso, deve ser economicamente viável (GU; JÉRÔME, 2013).

Uma forma de prever o desempenho do solvente no processo é com a utilização de modelos teóricos que avaliam o coeficiente de atividade em diluição infinita (LUO *et al.*, 2018) O modelo UNIFAC (*Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients*) se baseia na contribuição de cada grupo funcional presente na estrutura química, levando-se em consideração o volume e a área de superfície de cada grupo subdividido da molécula de solvente e do soluto oleoso. Outra ferramenta aplicada no estudo de solventes é o software JCOSMO, que embora não seja um modelo, é baseado no COSMO-SAC e possibilita a geração dos perfis sigmas das moléculas, os quais traduzem os valores de cargas predominantes em função da área observada (GERBER; SOARES, 2010).

Além disso, a metodologia de superfície de resposta permite avaliar quais são as variáveis que trazem maior impacto à eficiência do processo para condições que correspondam ao equilíbrio. A temperatura, a razão solvente/sólido e a porcentagem de hidratação de um solvente são fatores que interferem na extração de óleo vegetal (OLIVEIRA; GARVAZO; RODRIGUES, 2012). O tempo em que se atinge o equilíbrio é importante de ser avaliado para otimizar o processo e reduzir custos. O estudo do tempo estimado para se atingir o estado estacionário desse sistema envolve a utilização de modelos cinéticos, os quais são baseados no estudo de transferência de massa (COMERLATTO *et al.*, 2021). Os modelos se diferenciam entre si de acordo com os mecanismos que consideram presentes na passagem do óleo do farelo para a fase líquida. Outro aspecto a ser apreciado é a compreensão do comportamento termodinâmico do sistema, que indica a espontaneidade ou não para que se alcance o equilíbrio (MGOMA; BASITERE; MSHAYISA, 2021).

O óleo obtido após o processo de extração é denominado como bruto, pois ainda não foi submetido a uma etapa de refinamento e pode possuir em sua estrutura compostos indesejados. Dessa forma, é importante que o óleo seja analisado em função da composição de ácidos graxos presentes e da quantidade de ácidos graxos livres gerados por meio de análise cromatográfica. O óleo de farelo de arroz apresenta uma composição única que traz benefícios à saúde graças ao

equilíbrio da proporção de ácidos graxos e presença de micronutrientes antioxidantes. Outras caracterizações envolvidas são o infravermelho e a difração de raios X, as quais fornecem informações sobre grupos funcionais específicos do óleo e aspectos de cristalinidade da matriz sólida, respectivamente.

Simplificando, esta dissertação busca fornecer informações sobre a possibilidade de substituição do solvente hexano por solventes de origem renovável (etanol, acetato de etila e 2-MeTHF), tendo como base uma triagem de solventes de acordo com: 1) Estimação do coeficiente de atividade de diluição infinita (IDAC) pelo modelo UNIFAC e a obtenção do perfil sigma dos solventes e soluto por meio da ferramenta JCOSMO; 2) Verificação da variação do rendimento com as alterações promovidas nos fatores de temperatura, razão solvente/sólido e hidratação do solvente (no caso do 2-MeTHF) baseada na metodologia de superfície de resposta; 3) Modelagem cinética e de transferência de massa e verificação termodinâmica; e 4) Caracterização do óleo extraído.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo central da pesquisa é propor alternativas ao uso do n-hexano na extração do óleo de farelo de arroz por meio de um estudo teórico e experimental.

1.2.2 Objetivos específicos

- Utilizar os solventes acetato de etila, etanol e 2-MeTHF anidro e em sua forma hidratada para extrair óleo de farelo de arroz;
- Avaliar a seletividade dos solventes por meio do modelo UNIFAC e do software JCOSMO;
- Verificar a interação do solvente com os principais triacilgliceróis presentes no óleo;
- Caracterizar o farelo de arroz original e desengordurado por meio da espectroscopia de infravermelho e difração de raio-X;
- Caracterizar o óleo em termos do perfil de ácidos graxos, a quantidade presente de ácidos graxos livres e composição estrutural;
- Estudar o comportamento cinético e termodinâmico do sistema.

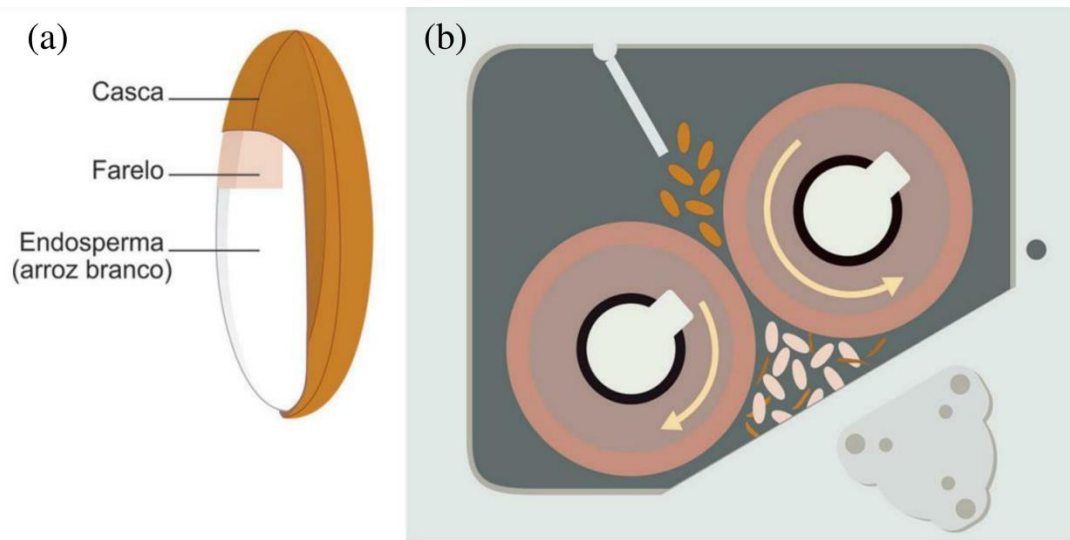
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FARELO DE ARROZ E SEUS MICRONUTRIENTES

O grão de arroz pode ser consumido em sua forma polida ou integral. Majoritariamente a população no Brasil consome o arroz em sua forma beneficiada e polida (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008). A estrutura do grão de arroz apresenta a cariopse (parte interna) e a casca, que blinda o grão e é demonstrada na Figura 1(a). A estrutura da cariopse é composta por várias camadas distintas, das quais as mais superficiais incluem o pericarpo, o tegumento e a camada de aleurona (CHEN *et al.*, 2019). Estas camadas, combinadas, compreendem aproximadamente de 5% a 8% da massa total do grão de arroz não polido. A camada de aleurona é notável por conter duas estruturas de armazenamento proeminentes: os grãos de aleurona, também conhecidos como corpos proteicos, e os corpos lipídicos (WU *et al.*, 2016). O embrião, também conhecido como gérmen, encontra-se na base inferior do grão, na parte ventral, sendo caracterizado por sua riqueza em proteínas e lipídios, constituindo cerca de 2% a 3% da composição do arroz não polido (MOONGNGARM; DAOMUKDA; KHUMPIKA, 2012; RONDANELLI *et al.*, 2021). O endosperma, que compreende a maior proporção do grão, é composto por células repletas de grânulos de amido e algumas inclusões de corpos proteicos (KASEM *et al.*, 2011).

Para produzir o arroz polido e refinado, a primeira etapa é a remoção da casca do grão de arroz, como pode ser visto na Figura 1(b), pelo movimento abrasivo de cilindros, resultando no arroz integral. Em seguida, o grão despido é submetido a processos de branqueamento e polimento, que resultam na remoção do embrião e da maior parte da película que envolve o grão (TUMANIAN *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2021). O branqueamento é seguido pelo polimento, que confere ao produto seu acabamento final e elimina quaisquer resíduos de farelo (SCHEFER; CONDE-PETIT; MÜLLER, 2021).

Figura 1 - Estrutura do grão de arroz (a) e ilustração do processo de abrasão (b).



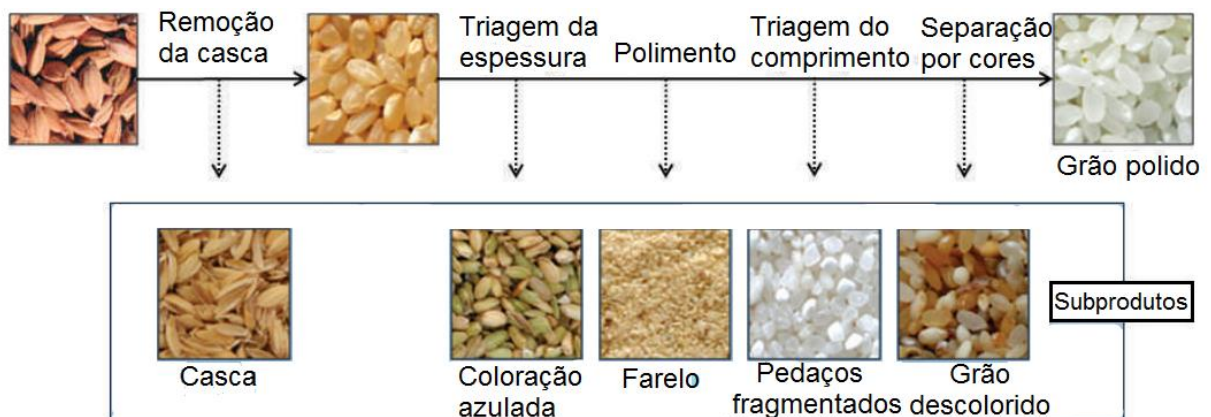
Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2021).

Conforme a Figura 1, o grão de arroz se subdivide em três partes principais: a casca, o farelo e o endosperma. A casca corresponde à parte protetora do grão e devido à presença de celulose e lignina em sua estrutura é utilizada como combustível na queima e produção de calor (PIYATHISSA *et al.*, 2023; STEVEN *et al.*, 2022). Além disso, por ser uma fonte de sílica e potássio, pode ser aplicada em fertilizantes para auxiliar no desenvolvimento de plantas (FRANÇA *et al.*, 2017; LIM *et al.*, 2012; THIYAGESHWARI *et al.*, 2018). A sílica presente também possibilita a aplicação da casca do arroz no campo de nanomateriais, catálise e na indústria farmacêutica otimizando a forma como certos comprimidos são distribuídos no corpo humano (AMIN *et al.*, 2021; GEBRETATIOS *et al.*, 2023; MA *et al.*, 2021). O endosperma corresponde ao arroz branco comumente consumido, sendo formado majoritariamente de carboidratos, especialmente de amido, o que o torna a parte do grão com maior conteúdo energético. No entanto, ele contém uma pequena parte proteica e, conseqüentemente, um teor nutritivo menor do que as outras partes do grão. Já o farelo apresenta importantes componentes nutricionais que são benéficos à saúde humana, apresentando um amplo campo de aplicabilidade devido à sua composição de fibras, gorduras, carboidratos, proteínas, vitaminas e moléculas antioxidantes (FRATERRIGO GAROFALO; TOMMASI; FINO, 2021; SAPWAROBOL; SAPHYAKHAJORN; ASTINA, 2021). Segundo o Instituto Internacional de Pesquisa de Arroz (IRRI), a quantidade de farelo de arroz produzida corresponde a cerca de 5 a 10% do arroz a ser

polido, atingindo uma produção mundial de cerca de 25 a 50 milhões de metros cúbicos entre 2022 e 2023. Assim, é de interesse extrair o óleo de farelo de arroz, já que o farelo é gerado em quantidade significativa e tem baixo valor de mercado. De forma usual, o farelo é utilizado na pecuária, como alimento para os animais na sua forma bruta. Entretanto, devido ao óleo contido em sua estrutura apresentar características únicas, pode ser submetido ao processo de extração para a remoção do conteúdo oleoso. O farelo desengordurado pode ainda ser utilizado na dieta para alimentação animal quando adicionado à ração (MANZOOR et al., 2023).

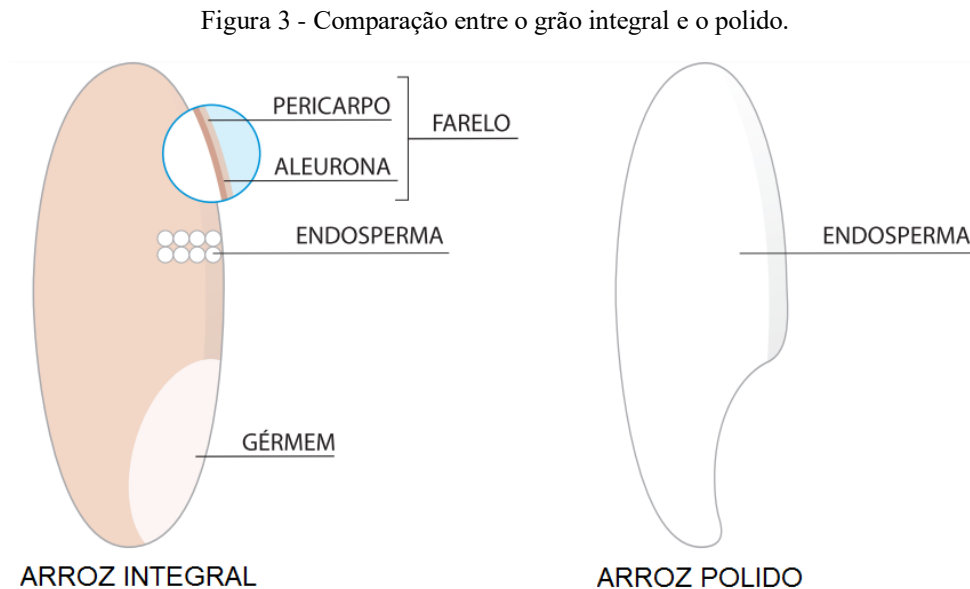
Além da remoção dos subprodutos, o polimento do grão de arroz envolve outras etapas nesse processo. Como pode ser visto na Figura 2, primeiramente há o branqueamento do grão com a remoção da casca. Após isso, os grãos resultantes são submetidos à triagem de espessura para a verificação de possível contaminação fúngica. Então ocorre o polimento por fricção suave, com a eliminação do farelo e do gérmen, sendo às vezes necessária a repetição desta etapa para remoção completa dos resíduos. A triagem do comprimento acontece para a remoção de possíveis grãos quebradiços, que não correspondem à qualidade dos formatos esperada no processo. Por fim, há a separação por cores que visa melhorar a aparência do grão de arroz. Esta etapa tem como objetivo identificar grãos de arroz que não tenham sido polidos de uma forma satisfatória em termos de qualidade e valor comercial, apresentando descoloração, manchas ou aspectos defeituosos (LEE et al., 2011; REDDY et al., 2017).

Figura 2 - Esquemática do polimento do arroz.



Fonte: Adaptado de LEE et al., 2011.

As diferenças estruturais entre o grão integral e o grão polido são mostradas na Figura 3. O grão após o polimento permanece apenas com o interior correspondente ao endosperma, enquanto que o grão integral apresenta conjuntamente o gérmen e a camada externa do farelo.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA (2021).

2.1.1 Óleo de farelo de arroz

O óleo contido no farelo tem um bom efeito para a saúde humana, sendo confirmado por várias associações, incluindo a Associação Americana do Coração, e é amplamente consumido em países da Ásia, os quais também são grandes produtores de arroz (MOHIDEM *et al.*, 2022; TANG *et al.*, 2022). O uso desse óleo é popular na alimentação devido ao seu teor equilibrado de ácidos graxos (DUNFORD, 2019). Além disso, o óleo contém micronutrientes em sua fase insaponificável, como fosfolípidios e tocoferóis (ROHMAN, 2014; SULTANA *et al.*, 2021). Esses micronutrientes possuem inúmeras boas propriedades, tornando o óleo um composto valioso nos setores alimentício, farmacêutico, cosmético e industrial (LERMA-GARCÍA *et al.*, 2009; LOURENÇO *et al.*, 2021; PALI, 2013). Como exemplo, podem-se citar os benefícios para a saúde da pele, sendo o óleo do farelo frequentemente usado na produção de cosméticos para retardar o envelhecimento da pele, devido ao seu poder antioxidante (CHEONG; XU, 2019).

Na área alimentícia, o óleo é utilizado devido ao seu sabor leve e adocicado causado pela presença da vanilina, quando aquecido (GAO *et al.*, 2021). Além disso, o óleo não apresenta alto grau de degradação quando cozido, devido ao perfil de ácidos graxos com um maior teor de ácido

oleico e menor de ácido linoleico, além do efeito sinérgico oriundo da classe de compostos da vitamina E e γ -orizanol (RAHMANIA *et al.*, 2020; RANDHAWA; MUKHERJEE, 2023). Outra característica é sua alta viscosidade, que pode estar relacionada ao alto teor de γ -orizanol em sua estrutura. A matéria insaponificável do farelo de arroz apresenta índice elevado quando comparada a outros óleos vegetais, estando próxima a 4% (LIN *et al.*, 2009). Os componentes saponificáveis são aqueles que após o processo de saponificação formam sabão e glicerol, sendo exemplos os lipídeos neutros (acilgliceróis), fosfolipídeos e glicolipídeos. A cera, os micronutrientes γ -orizanol, tocoferol, tocotrienol e esqualeno e os compostos 4-metilesteróis e álcoois triterpênicos formam a matéria insaponificável (KRISHNA *et al.*, 2003). Dependendo da espécie de arroz, da forma de cultivo, da região onde foi colhido e das condições climáticas, o óleo de farelo de arroz pode apresentar variações nas suas composições (YILMAZ TUNCEL, 2023). Os principais componentes do óleo de farelo de arroz são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Componentes majoritários do óleo de farelo de arroz.

Componente	Teor (% mássica)	Referência
Ácidos graxos livres	6-8	ARORA; TOOR; WANCHOO, 2016
Triacilgliceróis	81-84	PUNIA <i>et al.</i> , 2021
Diacilgliceróis	2-3	GHOSH, 2007
Monoacilgliceróis	1-2	GHOSH, 2007
γ -orizanol	0,9-2,9	CHO <i>et al.</i> , 2019
Tocoferol	0,10-0,14	ZIGONEANU <i>et al.</i> , 2008
Tocotrienol	0,025-0,17	PAL; PRATAP, 2017
Esqualeno	0,3-0,4	PAL; PRATAP, 2017
Fosfolipídeos	1-2	LEHRI <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Construção do autor

O γ -orizanol é uma mistura de compostos das classes dos ésteres do ácido ferúlico de álcoois triterpênicos e fitoesteróis (CICERO; GADDI, 2001). Este composto químico está associado a benefícios cardiovasculares, ajudando a prevenir a hipertensão e protegendo o corpo contra o estresse oxidativo (BUMRUNGPET *et al.*, 2019). Além disso, tem atividade anti-inflamatória para estudos que analisam efeitos gerais no organismo (SRIKAE0, 2014). Outros compostos químicos importantes são o tocoferol e o tocotrienol, os quais pertencem à família da vitamina E lipossolúvel e tem comportamento antioxidante, protegendo contra danos provocados por radicais livres, além de promover a estabilização oxidativa do óleo (LIU *et al.*, 2021). A

diferença entre estes dois compostos está na estrutura química, já que o tocoferol não apresenta duplas ligações na cadeia lateral isoprenoide (SZEWCZYK; CHOJNACKA; GÓRNICKA, 2021). Enquanto o esqualeno é uma molécula orgânica insaturada com atividade antioxidante e hidratante e apresenta propriedades anti-inflamatórias (SHIMIZU *et al.*, 2019). Assim, o óleo de farelo de arroz tem ampla aplicabilidade nas indústrias farmacêutica e cosmética, pois contém diversos compostos químicos benéficos que são bioativos.

Os ácidos graxos livres (FFA) estão presentes em grande quantidade no óleo de farelo de arroz, devido à hidrólise dos triglicerídeos causada pelo processo enzimático ativo das lipases (NOUREEN *et al.*, 2021). No processo de refino alcalino, essa quantidade de FFA ocasiona a perda de uma quantidade considerável de óleo devido à emulsificação e à formação de excesso de sabão (SINGH; SINGH, 2009). Além disso, um teor de FFA acima de 10% é considerado indesejável para consumo humano, sendo necessário estabilizar o farelo de arroz após sua obtenção para dificultar o processo enzimático (WANG; WANG; WANG, 2017). Outro composto indesejável são as ceras presentes no óleo de farelo de arroz recém extraído, que refletem coloração escura e turbidez ao óleo (MODUPALLI *et al.*, 2022).

Apesar disso, o óleo de farelo de arroz possui uma distribuição bastante uniforme de ácidos graxos em sua estrutura, sendo uma boa fonte de lipídios mono e poli-insaturados, os quais estão relacionados com atividades antioxidantes, anticancerígenas e antidiabéticas (ROHMAN, 2014; TAN; NORHAIZAN; CHAN, 2023). Devido à sua composição de ácidos graxos e à presença de outras substâncias químicas em sua matéria insaponificável, a Organização Mundial da Saúde (WHO) considera o óleo de farelo de arroz um óleo saudável (CHOUDHARY; GROVER; KAUR, 2015). Além disso, por possuir baixa quantidade de ácido linolênico, é um óleo de cozinha de alto padrão, que pode ajudar a diminuir o colesterol ruim na corrente sanguínea (CHEONG; XU, 2019). A Tabela 2 mostra algumas aplicações em áreas de estudo que utilizam o óleo de farelo de arroz.

Tabela 2 - Potenciais aplicações do óleo de farelo de arroz em diferentes áreas.

Área	Aplicação	Referência
Alimentícia	- Combinação de óleo de farelo de arroz com outros óleos vegetais em diferentes proporções para verificação do aumento da estabilidade oxidativa e conteúdo nutricional;	(KITTIPONGPITTAYA <i>et al.</i> , 2020)

	- Efeito do óleo de farelo de arroz na degradação oxidativa do óleo de soja;	(ABBAS ALI <i>et al.</i> , 2019)
	- Incorporação da resistência oxidativa do óleo de semente de chia com o óleo de farelo de arroz.	(GANGULY; BISWAS; BANDYOPADHYAY, 2023)
Farmacêutica	- Uso de nanocapsulas como um sistema carreador de drogas no corpo humano;	(RIGO <i>et al.</i> , 2014)
	- Utilização como um sistema de corpos lipídicos carreador de drogas para ser entregue e liberado no intestino ;	(WANG <i>et al.</i> , 2023)
	- Formação da nanocapsulas para aumentar a proteção contra a radiação na pele de ratos.	(RIGO <i>et al.</i> , 2015)
Cosmética	- Melhoria da pele devido ao uso de éster de fitoesterol oriundo do farelo de arroz;	(KOBAYASHI <i>et al.</i> , 2022)
	- Atividade antioxidante pelos compostos bioativos para aplicação na pele humana.	(ABD RAZAK <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Construção do autor

2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO

As principais formas de extração de óleo vegetal incluem prensagem mecânica, CO₂ supercrítico e solventes orgânicos (BHARGAVI; RAO; RENGANATHAN, 2018). Na aplicação destes métodos, diversos fatores devem ser observados, como eficiência, custos envolvidos, qualidade do óleo extraído, sustentabilidade, segurança na utilização do óleo extraído e minimização de impactos gerados ao meio ambiente.

A prensagem mecânica consiste em submeter a biomassa a uma prensa, que promove o rompimento das células para extração do óleo. Na extração por prensagem a frio (CPE), o farelo de arroz é submetido a uma pressão mecânica em uma prensa sem aquecimento e sem adição de produtos químicos, promovendo o rompimento das células e liberação do óleo (ÇAKALOĞLU; ÖZYURT; ÖTLEŞ, 2018). Uma vantagem de realizar o processo em baixas temperaturas é a maior preservação dos nutrientes e da qualidade do óleo. O estudo realizado por Wongwaiwech et al. (2023) comparou a extração de farelo de arroz das variantes vermelho e branco por prensagem a frio e usando hexano como solvente. O óleo extraído por prensagem apresentou rendimento bem inferior ao extraído com hexano para ambos os tipos de arroz. No entanto, maiores valores foram obtidos para o nutriente γ -orizanol (como $1370,43 \pm 26,60$ mg e $1338,32 \pm 3,50$ mg para o farelo de arroz branco e vermelho, respectivamente). Além disso, uma menor acidez foi obtida para o óleo de farelo de arroz por extração com solvente.

Outra tecnologia disponível é o CO₂ supercrítico, onde o CO₂ é convertido da fase gasosa para a fase líquida, comportando-se como um solvente apolar extraíndo o óleo. A extração de óleo usando CO₂ supercrítico ocorre em condições específicas de temperatura e pressão. Em um estado supercrítico em níveis elevados de temperatura e pressão, o CO₂ se comporta como solvente interagindo com compostos oleosos presentes na biomassa (ECHIM *et al.*, 2011; YANG; HU, 2014). Após a extração, o processo de separação acontece pelo retorno aos patamares normais de temperatura e pressão, fazendo com que o CO₂ retorne ao seu estado normal gasoso. Dessa forma, o CO₂ é removido e o restante dos compostos extraídos permanece em fase líquida. Por utilizar um solvente que não é tóxico ao meio ambiente, este é um método sustentável capaz de substituir as formas tradicionais de extração. Além disso, o óleo extraído apresenta boa qualidade devido a utilização de temperaturas não tão elevadas. Soares et al. (2016) utilizaram dois métodos para extrair o óleo do farelo de arroz. O primeiro caso envolveu a aplicação de CO₂ supercrítico em uma faixa de pressão entre 150 e 250 bar e em uma faixa de temperatura de 40 a

80 °C, enquanto o segundo caso utilizou gás liquefeito de petróleo comprimido para pressões e temperaturas entre 5 e 25 bar e 20 e 40 °C, respectivamente. Para avaliar a quantidade máxima de óleo contida no farelo de arroz, foi utilizado o aparelho Soxhlet com solvente hexano e um rendimento de $0,1544 \pm 0,0011$ (g.g⁻¹) foi obtido. No perfil comparativo entre os métodos alternativos aplicados, a extração com CO₂ supercrítico alcançou rendimento um pouco maior em torno de 0,1268 (g.g⁻¹) e atividade antioxidante levemente melhor.

O método de utilização do ultrassom também é citado na literatura. Nesta forma de extração, ondas ultrassônicas são aplicadas à mistura contendo o solvente e a biomassa, facilitando a liberação do óleo contido na matriz sólida das células vegetais. Por ocasionarem o processo de cavitação com a formação de bolhas, as ondas ultrassônicas maximizam o rendimento do processo (JUNAID *et al.*, 2023; THILAKARATHNA *et al.*, 2023). O rápido surgimento e rompimento das bolhas promove turbulência ao meio, provocando o auxílio na transferência do óleo para a fase líquida e fazendo com que o tempo de extração diminua e a quantidade de solvente utilizada seja menor (NORA; BORGES, 2017; SENRAYAN; VENKATACHALAM, 2020; ZHANG *et al.*, 2017). Os problemas relacionados ao uso deste método envolvem os custos maiores em relação aos métodos usuais de extração, além da necessidade de controle de vários fatores como frequência, potência ultrassônica e tempo de contato (MEHTA *et al.*, 2022).

Também existem métodos não usuais de extração de óleo apresentados na literatura. Um destes trabalhos utilizou enzimas capazes de dissolverem as estruturas vegetais que armazenam o óleo. Juntamente a isso no trabalho de Yu *et al.* (2022), partículas magnéticas foram utilizadas para imobilizar a enzima celulase que foi capaz de digerir as paredes celulares. Em conjunto com a celulase, a enzima alcalina protease foi inserida para promover a quebra das proteínas que estão no entorno das células vegetais, facilitando a obtenção do óleo. Outra técnica que foi estudada (WANG *et al.*, 2020), utilizou um sal e um solvente orgânico, sendo aplicado o método de tripartição para separar as diferentes biomoléculas presentes no farelo de arroz. O solvente escolhido para o método foi o t-butanol, devido a sua baixa inflamabilidade e pela menor desestabilização da estrutura proteica. Os fatores de temperatura, pH, tempo, proporção de solvente e concentração do sal foram avaliados para verificar o impacto no rendimento da extração do óleo. O intervalo de temperatura testado foi entre 30 e 70 °C, em que se observou uma maior na eficiência com o aumento de 30 para 40 °C e uma diminuição contínua até que se

alcançasse a temperatura de 70 °C. De acordo com o tempo testado, a partir de 1 hora de extração visualizou-se um comportamento estacionário para o rendimento obtido. Já para a proporção de solvente, um aumento no rendimento foi gerado com a elevação da razão de 1:0.5 para 1:1.0 e após isso foi constatada a inalteração e estabilização no processo. O pH ideal identificado foi de 5 e a concentração com maior eficiência foi com 30% do sal aplicado. O ponto ideal apresentou um rendimento da extração do óleo de farelo de arroz igual a 0,1728 (g.g⁻¹).

Por fim, o mecanismo de extração de óleo, foco dessa dissertação, envolve o uso de solventes orgânicos, sendo baseado na compatibilidade química com os compostos oleosos, sendo regido pela regra de semelhantes dissolvem os semelhantes. Trabalhos que utilizaram prensagem mecânica para extração de óleo vegetal relataram o baixo rendimento do processo (JUNYUSEN *et al.*, 2022; MINGYAI *et al.*, 2017; WONGWAIWECH *et al.*, 2023), enquanto que estudos envolvendo o uso de CO₂ supercrítico mostram o alto custo inicial de implantação de equipamentos capazes de fornecer condições ideais para o processo (MILOVANOVIC *et al.*, 2022; SOH *et al.*, 2021). Além disso, o CO₂ supercrítico poderia não atingir o máximo rendimento possível, devido à falta de habilidade do solvente em interagir com compostos de maior polaridade, como os ácidos graxos de cadeia curta (FRATERRIGO GAROFALO *et al.*, 2023). Desta forma, a extração de óleo utilizando solventes orgânicos surge como uma oportunidade, pois este método garante um bom rendimento de extração, facilidade de escalabilidade para a indústria e possibilidade de recuperação do solvente utilizado (CHEMAT *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2017).

2.3 SOLVENTES RENOVÁVEIS NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

Na perspectiva de sustentabilidade, o uso de fontes fósseis deve ser cada vez mais deixado de lado. A agenda 2030 elaborada pelas Nações Unidas apresenta fortes diretrizes para o alcance das metas de desenvolvimento sustentável, como a ação contra as mudanças climáticas globais e a garantia de padrões sustentáveis de consumo e produção. Dessa forma, os solventes não renováveis devem ter cada vez mais o incentivo de serem substituídos. O solvente alternativo deve apresentar segurança, baixo custo, possibilidade de recuperação, baixa inflamabilidade e excelente desempenho na extração de óleo vegetal (GU; JÉRÔME, 2013).

Muitos estudos exploraram a substituição do hexano por solventes renováveis, os quais são menos tóxicos e mais ecologicamente corretos (CHEMAT *et al.*, 2019; GASPARETTO; DE

CASTILHOS; SALAU, 2023). Os solventes verdes incluem etanol (POTRICH *et al.*, 2020; SÁNCHEZ; FERNÁNDEZ; NOLASCO, 2019), acetato de etila (GASPARETTO *et al.*, 2022a; LOHANI; FALLAHI; MUTHUKUMARAPPAN, 2015), isopropanol (FRATERRIGO GAROFALO *et al.*, 2022; NUCHDANG *et al.*, 2022), éter ciclopentil metílico (GASPARETTO; FUHR; SALAU, 2023; JOORASTY; RAHBAR-KELISHAMI; HEMMATI, 2022), p-cimeno (DEJOYE TANZI *et al.*, 2012; SATIRA *et al.*, 2021), 2-MeTHF (MKHONTO BHEKUYISE; CHETTY MANIMAGALAY, 2021; RAPINEL *et al.*, 2020), α -pineno (BERTOUCHE *et al.*, 2013), d-limoneno (AKRETCHE-K; FERHAT; AMIALI, 2017; N. LILIAN; ADIO SALAM, 2022) e outros. Além de utilizar solventes puros, compostos químicos podem ser adicionados para modificar o desempenho do solvente no processo de extração do óleo (HAYYAN *et al.*, 2022). O uso de co-solventes na extração de óleo pode aumentar a eficiência, alterando o solvente dominante ou adicionando novas propriedades. Por exemplo, ajustar a proporção de mistura pode aumentar a solubilidade no soluto, resultando em mudanças no ponto de ebulição, viscosidade, polaridade e pressão de vapor (ARAÚJO; CARVALHO; QUEIROZ, 2019; DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015). A Tabela 3 mostra as características e propriedades dos solventes escolhidos na extração de óleo, juntamente com os indicativos de toxicidade de cada um.

Tabela 3 - Solventes com suas especificidades e perfil toxicológico.

Solvente	<i>n</i> -Hexano	Etanol	Acetato de etila	2-MeTHF
Afinidade	Compostos apolares e óleos	Compostos polares e óleos	Compostos polares e óleos	Compostos levemente polares e óleos
Ponto de ebulição (K)	342 ^a	351,15 ^a	350,15 ^a	352,15 ^e
Pressão de vapor (kPa)	20,16 ^a	7,83 ^a	12,63 ^a	13,6 ^e
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,66 ^a	0,79 ^a	0,9 ^a	0,86 ^e
Viscosidade (mPa.s)	0,377 ^a	1,074 ^a	0,423 ^a	0,58 ^f
Obtenção	Petróleo	Renovável	Renovável	Celulose
Diretrizes farmacêuticas	Classe 2: toxicidade menos severa	Classe 3: menos toxicidade	Classe 3: menos toxicidade	Classe 3: menos toxicidade
Exposição diária	2,9 ^d	166,7 ^d	117 ^d	50 ^d

permitida (mg.dia⁻¹)

^aPubchem; ^bChemanalyst; ^cInternational Labour Organization; ^dFood and Drug Administration (FDA); ^eSigma Aldrich; ^fCarl Roth

2.4 TRIAGEM DE SOLVENTES

Modelos têm sido desenvolvidos para auxiliar na escolha de solventes com o objetivo de maximizar o rendimento na extração de óleo vegetal e garantir a qualidade do produto extraído. A interação entre o solvente e o soluto acontece de acordo com a afinidade eletrônica entre as moléculas presentes. Uma forma de entender as interações que fazem parte do equilíbrio termodinâmico é com a obtenção do coeficiente de atividade de diluição infinita, o qual indica a atividade de um componente em uma solução diluída, quando sua concentração fica próxima de zero (caso limitante) (KRÓLIKOWSKI; KRÓLIKOWSKA; MARKOWSKI, 2021). Para a idealidade, o coeficiente seria igual a 1, demonstrando que independentemente da sua concentração na solução, o solvente se comportaria de forma igual. Entretanto, por existirem interações moleculares nos casos reais, o coeficiente pode ser maior do que 1, indicando que as interações são menos favoráveis do que no caso ideal ou menor do que 1, mostrando que as moléculas tem uma tendência maior de interagirem do que no caso ideal.

Existem métodos capazes de estimar os coeficientes de atividade, dentre os quais se pode destacar os modelos de solvatação, de contribuição de grupos e um outro modelo teórico que não requer parâmetros de entrada denominado COSMO-RS. O modelo COSMO-RS é baseado em cálculos de mecânica quântica e é considerado um modelo *ab initio* (LIN; SANDLER, 2002). O modelo COSMO-SAC foi desenvolvido para suprir lacunas deixadas pelo COSMO-RS em relação à convergência dos resultados termodinamicamente obtidos em relação ao coeficiente de atividade. Maiores detalhes sobre esses modelos podem ser verificados em outros trabalhos (BROUWER; SCHUUR, 2019; LUIZ DA SILVEIRA; SALAU, 2018).

Dentre os modelos de contribuição de grupos, existe o modelo UNIFAC que considera contribuições de grupos dentro de moléculas e descreve os coeficientes de atividade de misturas líquidas. Neste modelo, os parâmetros são estimados pelo número de ocorrências de moléculas em um banco de dados (LEI *et al.*, 2014). Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) apresentaram o modelo UNIFAC como uma metodologia para calcular o coeficiente de atividade γ_i como uma contribuição de duas partes. A primeira parte, γ_i^c , é a contribuição combinatória que responde

pelas distinções de tamanho e forma das moléculas no sistema e é dirigida entropicamente. A outra parte, γ_i^R , é a contribuição residual da troca de energia entre os grupos funcionais presentes (SONG *et al.*, 2020). O coeficiente de atividade pode ser obtido usando a Equação 1.

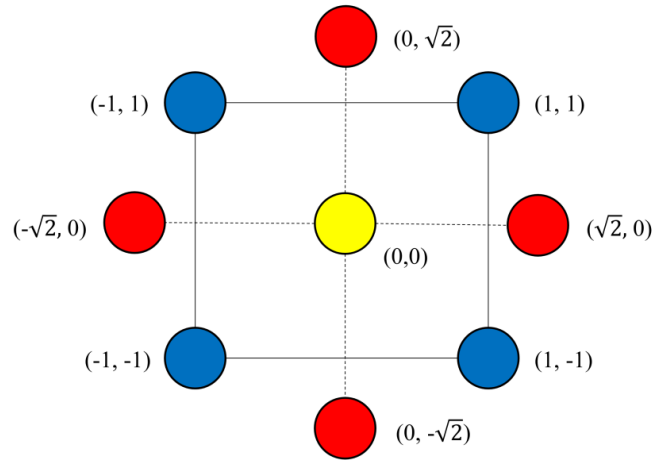
$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^c + \ln\gamma_i^R \quad (1)$$

Existe uma ferramenta denominada JCOSMO que é um software baseado no modelo COSMO-SAC. A representação da estrutura eletrônica das moléculas usando seus perfis sigma foi realizada usando este software, o qual foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa VLPP levando-se em consideração à fração da área que a carga apresenta (GERBER; SOARES, 2010). A densidade de carga aparente é induzida para que as moléculas sejam delimitadas em um condutor perfeito, o *COnductor-like Screening MOdel* (COSMO). Esta abordagem permite a comparação dos perfis sigma gerados e a avaliação da compatibilidade entre as densidades de carga do solvente e dos componentes oleosos com base no princípio de "semelhante dissolve semelhante".

2.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta é comumente usada para investigar como as variáveis independentes do processo afetam o rendimento da extração de óleo vegetal usando solventes orgânicos (ESMAEILZADEH KENARI; DEHGHAN, 2020). Por meio do gráfico gerado, torna-se possível entender como as mudanças na temperatura e razão solvente/sólido afetam a eficiência do processo até que o equilíbrio seja alcançado. Dessa forma, o processo pode ser otimizado para encontrar o melhor rendimento possível em um intervalo de tempo fixo (DURANTE *et al.*, 2020). Dentre as abordagens estatísticas disponíveis, existe o delineamento composto central que necessita de um arranjo de pontos centrais e axiais para verificarem distintas combinações dos níveis de fatores e gerarem a forma da curvatura na variável dependente. A Figura 4 mostra o conjunto de pontos utilizados para dois fatores a serem explorados pelo delineamento composto central (DCC).

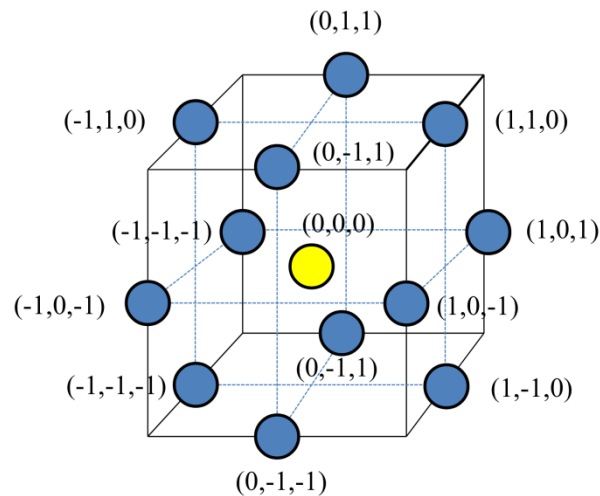
Figura 4 - Esquemática dos pontos do planejamento composto central para 2 fatores.



Fonte: Construção do autor

Uma outra estratégia aplicável é o Box-Behnken Design (BBD), que utiliza três níveis de projetos fatoriais incompletos (GOREN; RECEPOĞLU; KHATAEE, 2022). O BBD oferece a vantagem de exigir menos execuções experimentais pela ausência de pontos axiais, reduzindo assim o consumo de produtos químicos e matérias-primas (FERREIRA *et al.*, 2023; PENG *et al.*, 2020). Além disso, são utilizadas condições intermediárias para as variáveis independentes do processo evitando assim condições experimentais agudas. O esquema dos pontos experimentais é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Diagramação das coordenadas espaciais para o BBD.



Fonte: Construção do autor

3 METODOLOGIA

Para melhor organização, a metodologia foi dividida em dois estudos de casos. O primeiro estudo de caso envolveu a extração do óleo de farelo de arroz com os solventes alternativos etanol e acetato de etila em comparação ao n-hexano. Para isso, primeiramente foi realizado o estudo da metodologia de superfície de resposta para identificação do impacto dos fatores testados no processo. O modelo teórico UNIFAC foi escolhido para estimação do coeficiente de atividade em diluição infinita, o qual está relacionado com a capacidade do solvente interagir de uma forma eficiente com o soluto observado. Além disso, o estudo cinético e termodinâmico foi aplicado para a identificação do solvente com melhor desempenho na extração.

Para o segundo estudo de caso, o solvente 2-MeTHF foi escolhido para mensurar a sua viabilidade no processo de extração, inclusive quando utilizado em sua forma hidratada. A ferramenta JCOMO, a qual é baseada no modelo COSMO-SAC, foi escolhida para visualização da compatibilidade entre solvente e soluto. Diferentes testes estatísticos foram aplicados para confirmar o ajuste dos dados preditos obtidos, bem como dos resíduos relacionados.

3.1 ESTUDO DE CASO 1

3.1.1 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para avaliar como as variáveis independentes do processo afetam a eficiência da extração de óleo de farelo de arroz. O software *RStudio* por meio da biblioteca *rsm* foi utilizado para criar o projeto experimental. O modelo considerou um DCC com um fator de escala de $\sqrt{2}$, incluindo medições em triplicata no ponto central. Os limites das condições experimentais foram representados por -1, 0 e 1, denotando parâmetros baixo, médio e alto, respectivamente. Dois fatores-chave foram analisados para obter as condições ideais do processo, ou seja, temperatura de extração (x_1) e razão solvente/sólido (x_2), que foram selecionadas como variáveis independentes para avaliar o comportamento da variável resposta representada pelo rendimento da extração. Os resultados obtidos com a metodologia foram analisados estatisticamente empregando a análise de variância (ANOVA) para avaliar a significância estatística, o coeficiente de determinação (R^2), e o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}).

Para a verificação do comportamento do rendimento da extração do óleo de farelo de arroz frente a dois fatores externos escolhidos, o planejamento composto central foi utilizado,

gerando um total de 11 pontos experimentais, sendo 4 pontos axiais avaliados para $\alpha = \sqrt{2}$ e repetição em triplicata do ponto central. Os valores testados foram escolhidos para abranger as condições utilizadas a nível industrial.

A ANOVA permitiu verificar os coeficientes de regressão do modelo, o qual foi simplificado e ajustado. Além disso, as superfícies de resposta e curvas de contorno também puderam ser geradas. A validação do modelo pode ser verificada de acordo com uma análise estatística. A matriz planejamento é demonstrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Matriz planejamento contendo as codificações dos fatores.

Ensaio	Temperatura (K)	Razão solvente/sólido (-)	x_1	x_2
1	298,15	4	-1	-1
2	328,15	4	1	-1
3	298,15	8	-1	1
4	328,15	8	1	1
5	291,94	6	$-\sqrt{2}$	0
6	334,36	6	$\sqrt{2}$	0
7	313,15	3,17	0	$-\sqrt{2}$
8	313,15	8,83	0	$\sqrt{2}$
9	313,15	6	0	0
10	313,15	6	0	0
11	313,15	6	0	0

Fonte: Construção do autor

3.1.2 Montagem experimental

Os solventes utilizados foram o etanol (marca Neon, pureza de 99,8 %, CAS N° 64-17-5), acetato de etila (marca Sigma Aldrich, pureza de 99,8%, CAS N° 141-78-6) e hexano (marca Êxodo científica, pureza de 99%, CAS N° 110-54-3). O hexano foi utilizado por perfil de comparação, já que é o solvente comumente aplicado na indústria. O etanol e o acetato de etila foram escolhidos por serem abundantes, renováveis e apresentarem baixo custo. Além disso, são solventes com alta pressão de vapor e temperatura de ebulição amena, permitindo que sejam recuperados facilmente.

O farelo de arroz foi cedido pela empresa Arroz Guidolin em uma quantidade próxima a 5 kg em forma de pó. Até que se realizassem os experimentos, o farelo de arroz foi acondicionado

em um recipiente fechado a uma temperatura de -12 °C por motivos de conservação. O farelo foi caracterizado em termos de umidade, tamanho médio de partícula e densidade relativa. A umidade foi obtida pela perda de massa do farelo após ser colocado em uma estufa a 105 °C por 20 minutos. A diferença obtida entre as massas foi dividida pela massa inicial e dessa forma a umidade em termos de porcentagem foi calculada. O tamanho médio de partícula foi determinado utilizando-se uma série de peneiras *Tyler* de tamanhos 32, 48 e 65 mesh. Já a densidade relativa foi obtida por picnometria tendo como meio de comparação água destilada.

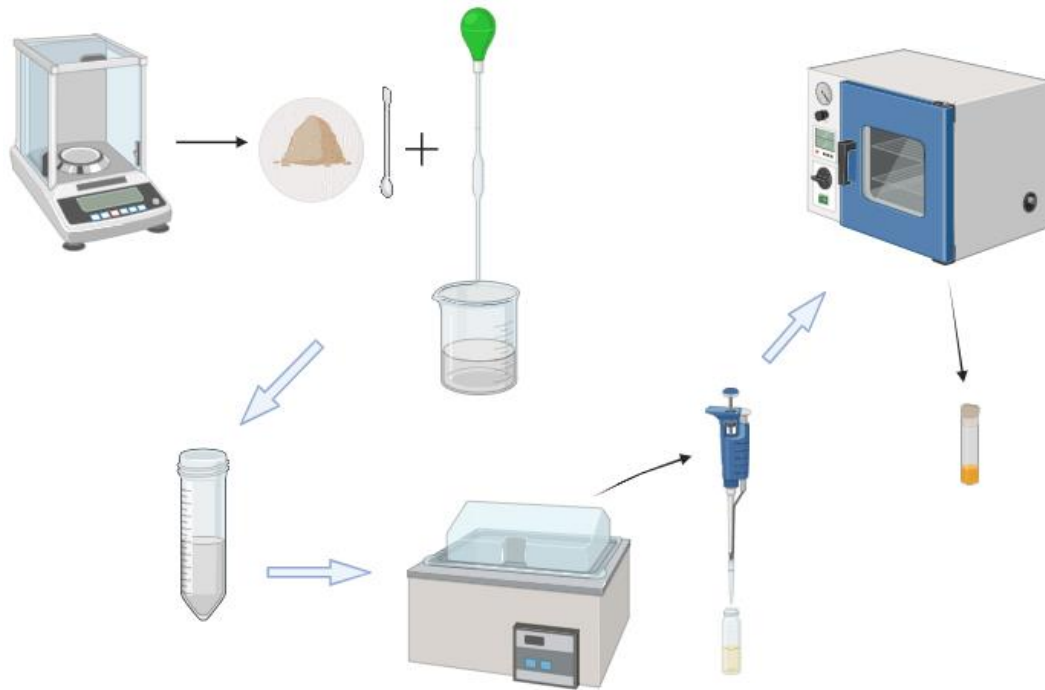
Os experimentos foram necessários para a produção da matriz planejamento, na verificação do maior rendimento possível para o óleo ser obtido e no estudo do comportamento cinético. Para maior precisão, os experimentos foram repetidos pelo menos duas vezes.

Os ensaios referentes ao planejamento experimental foram realizados a nível laboratorial. Para cada ponto experimental da matriz planejamento, 1 grama de farelo de arroz foi medido e adicionado a um papel filtro. O papel junto com o farelo foi colocado dentro de um tubo Falcon. Para que o conteúdo do papel ficasse em total contato com o solvente, houve o processo de compactação até que o farelo empacotado alcançasse o fundo do tubo Falcon. Após isso, uma quantidade específica de solvente foi adicionada no interior do tubo por meio de uma pipeta graduada e cada tubo foi colocado em um banho térmico com temperatura controlada até que se atingisse o equilíbrio (cerca de 2 horas). Aliquotas de 1 mL foram retiradas da micela resultante com o uso de um pipetador automático e foram postas em pequenos recipientes de vidros previamente pesados. Os recipientes com as soluções foram colocados em uma estufa a 80 °C para a remoção do solvente por 24 horas.

O estudo cinético foi realizado para os intervalos de tempo de 1, 2, 4, 8, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para cada tempo fixado, cerca de 1 grama de farelo de arroz foi empacotado em um papel filtro, sendo colocado dentro de um tubo Falcon da mesma forma que para os ensaios da matriz planejamento. A razão solvente/sólido escolhida foi de 6 para os valores de temperatura de 25, 40 e 55 °C. O aparato experimental utilizado na experimentação é ilustrado na Figura 6. O rendimento foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$\text{Rendimento} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{razão} \frac{\text{solvente}}{\text{sólido}} \times \text{massa de óleo}}{\text{densidade do solvente} \times \text{volume de alíquota}} \quad (2)$$

Figura 6 - Esquema experimental para os ensaios da matriz planejamento e da cinética.

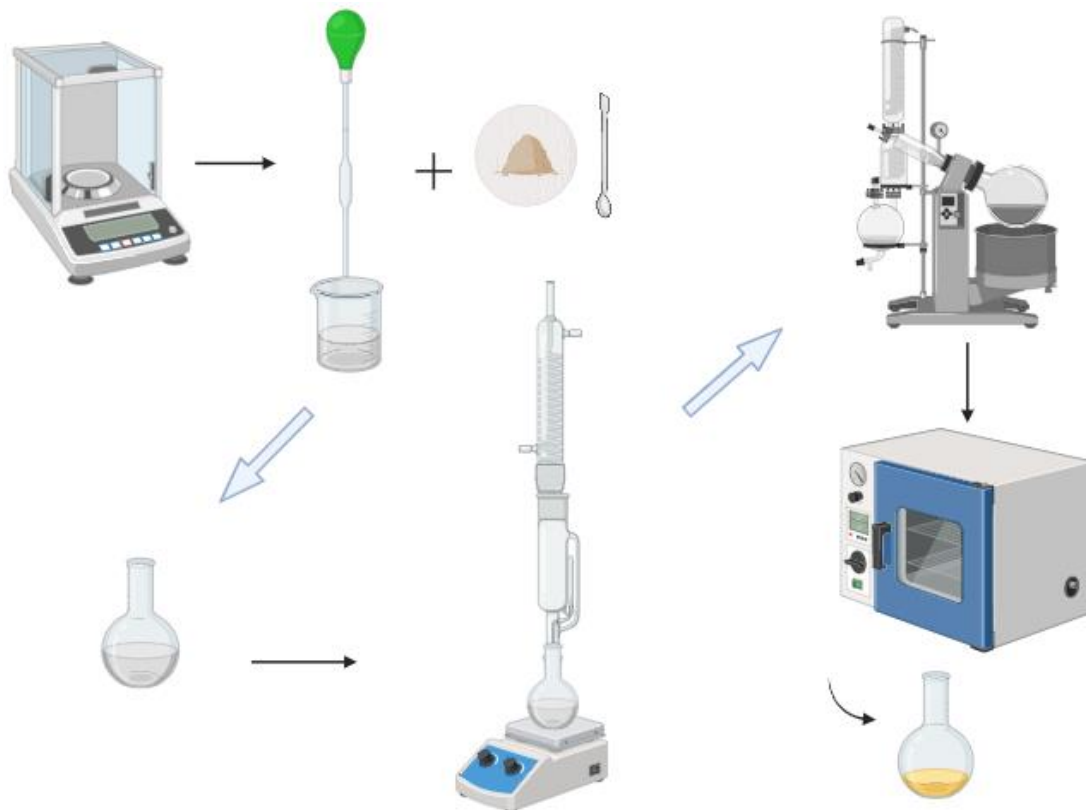


Fonte: Construção do autor

Para a obtenção do maior rendimento possível na extração do óleo de farelo de arroz, o método de Soxhlet foi utilizado (LÓPEZ-BASCÓN; LUQUE DE CASTRO, 2020). Cerca de 5 gramas de farelo de arroz foi pesado e empacotado em um papel filtro. O farelo empacotado foi colocado em um balão de vidro e 150 mL de solvente foi adicionado. Após isso, o balão foi conectado ao aparato Soxhlet, o qual contém um condensador para manter o processo de refluxo e um dedal que acondiciona o farelo empacotado no papel filtro. Para que o solvente atingisse a temperatura de ebulição, uma chapa de aquecimento foi colocada em contato ao balão. O tempo de extração foi de 4 horas e o solvente pôde ser separado do óleo com a utilização de um rotaevaporador à vácuo. O rendimento foi obtido pela análise gravimétrica após o balão ser deixado em uma estufa a 80 °C para remoção de resquícios de solvente por 24 horas. O esquema experimental é apresentado na Figura 7. O rendimento pôde ser obtido de acordo com a Equação 3:

$$\text{Rendimento} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{massa de óleo}}{\text{massa de farelo de arroz}} \quad (3)$$

Figura 7 - Esquema experimental para o método de Soxhlet.



Fonte: Construção do autor

3.1.3 Análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz

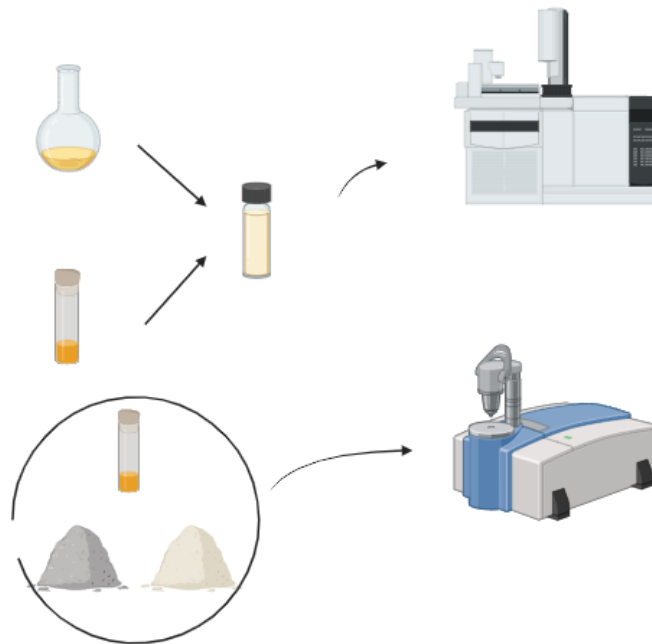
O farelo de arroz foi caracterizado antes e após a extração usando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para detecção de bandas com importância ao estudo da extração do óleo. O equipamento IRPrestige-21 (Shimadzu, Japão) foi utilizado na análise FTIR, aplicando o método de transmitância direta com a utilização de pastilhas de KBr para as amostras sólidas da biomassa. O óleo também foi analisado, sendo utilizado o método de transmitância direta com placas de NaCl. A amplitude de faixa de ambos espectros esteve entre 4500 e 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

A composição dos ácidos graxos do óleo de farelo de arroz foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão). Os ácidos graxos foram transmetilados, conforme metodologia de Hartman e Lago (1973). A quantidade de amostra injetada foi de $1\text{ }\mu\text{L}$ usando gás hélio no arraste das amostras a uma velocidade linear de $35\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. A análise ocorreu em uma coluna cromatográfica capilar Rtx-Wax ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$). Os FAMES foram analisados de acordo com o perfil dos padrões

internos de linolenato de metila, palmitato de metila, oleato de metila e estearato de metila (Sigma Aldrich).

Os ácidos graxos livres, mono-, di- e triacilgliceróis foram também quantificados por cromatografia gasosa. A amostra foi preparada adicionando-se uma mistura contendo heptano e hexano a algumas gotas de óleo em um frasco de GC. A coluna de separação ZB-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) foi utilizada na separação dos compostos oleosos. As moléculas foram identificadas comparando-se seus tempos de retenções com os dos padrões internos heptadecanoato de metila e tricaprina (Sigma Aldrich). A Figura 8 mostra a ilustração das caracterizações aplicadas ao óleo extraído e ao farelo de arroz original e desengordurado.

Figura 8 - Esquemática das análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz.



Fonte: Construção do autor

3.1.4 Modelagem cinética e termodinâmica

A função integrada *particleswarm* no software MatLab foi usada para estimar os parâmetros para os modelos cinéticos e termodinâmicos de transferência de massa com o algoritmo de otimização de enxame de partículas (PSO). O PSO é utilizado para encontrar valores de máximo e mínimo global por meio da experiência da melhor localização encontrada para cada ponto juntamente com o posicionamento do enxame de forma não fragmentado. A

difusividade foi estimada importando dados experimentais para o modelo cinético de transferência de massa, e os limites foram impostos na estimativa usando a função interna do MatLab *fmincon* para garantir que os valores de difusividade permanecessem positivos. Para a estimativa dos parâmetros termodinâmicos, foi utilizada a função interna do MatLab *fminsearch*, pois não há a necessidade de delimitação do resultado, devido à possibilidade de entalpia e entropia terem valores positivos e negativos. A função objetivo usada para estimativa é fornecida pela Equação 4.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4)$$

em que SSE é a soma quadrada dos erros, y_i são os dados observados, \hat{y}_i são os dados preditos e n é a quantidade de números experimentais.

O modelo escolhido para demonstrar o comportamento do processo experimental é baseado na transferência de massa (MTKM) e é oriundo da lei de Fick da difusividade. O modelo já havia sido usado por Gasparetto et al. (2022b) e Dagostin et al. (2015) para descrever o processo de extração do óleo de soja. No entanto, apesar da aparência em flocos das partículas de farelo de arroz, identificada por Zúñiga-Diaz et al. (2017), o modelo foi avaliado em coordenadas esféricas para descrever o processo de extração de óleo, como pode ser visto na Equação 5. A escolha pela geometria esférica foi influenciada pelos estudos de Comerlatto et al. (2021), em que foi demonstrado que a adoção de geometria esférica simplifica a modelagem. Assim, as partículas em forma de flocos com espessura h são aproximadas de esferas com a mesma relação superfície/volume, que simplifica para $r = 3h/2$.

$$C = C_{\infty} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{r^2}\right) \right] \quad (5)$$

em que C_{∞} representa a concentração do óleo removido no equilíbrio (g.g^{-1}), D é a difusividade do óleo na partícula esférica ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), e r é o raio da partícula (m).

A primeira etapa do estudo termodinâmico foi o cálculo do coeficiente de distribuição (K) conforme a Equação 6.

$$K = \frac{C_{\infty}}{C_0 - C_{\infty}} \quad (6)$$

em que C_{∞} é o óleo de farelo de arroz removido no equilíbrio (g.g^{-1}) obtido a partir da previsão do modelo (MTKM) e C_0 é o óleo de farelo de arroz obtido experimentalmente (g.g^{-1}).

Os valores de K foram usados para determinar os resultados da variação de entalpia padrão (ΔH^0) e variação de entropia padrão (ΔS^0) por meio da estimativa de parâmetros usando a equação de van't Hoff descrita na Equação 7. Além disso, a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) foi obtida de acordo com a Equação 8.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

Para avaliar o ajuste entre os dados experimentais e os dados obtidos dos modelos, foram usados o coeficiente de determinação (R^2), a raiz média dos erros quadráticos (RMSE) e a soma dos erros absolutos (SAE), conforme são mostrados nas Equações 9, 10 e 11, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (10)$$

$$SAE = \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (11)$$

em que y_i são os dados observados, \hat{y}_i são os dados preditos e n é a quantidade de números experimentais.

3.2 ESTUDO DE CASO 2

3.2.1 Metodologia de superfície de resposta

Pela metodologia de superfície de resposta, o BBD de três fatores com três repetições do ponto central foi escolhido para a extração do óleo de farelo arroz com 2-MeTHF hidratado como solvente para verificar como a eficiência do processo é influenciada pela variação nas variáveis independentes de temperatura (x_1), razão solvente/sólido (x_2), e teor de água (x_3). O planejamento e a avaliação estatística foram realizados no software Statistica, possibilitando a visualização de regiões ideais por meio de plotagens de superfície e contorno. As métricas estatísticas foram avaliadas usando a análise de variância (ANOVA) de uma via. Diferentes parâmetros estatísticos foram atribuídos para medir a qualidade do ajuste dos dados

experimentais ao modelo empírico, como o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), os resíduos e o erro padronizado. Os testes de significância foram conduzidos a nível de confiança de 95%. As variáveis codificadas foram obtidas estabelecendo limites com base nos valores experimentais e identificando seu ponto central. Cada variável independente foi normalizada de acordo com a Equação 12.

$$x_i = \frac{b_i - b_{i,0}}{\Delta b_i} \quad (12)$$

em que x_i é a variável independente em sua forma codificada, b_i é o valor não codificado da variável, $b_{i,0}$ é o valor não codificado da variável no ponto central e Δb_i é o intervalo de variação.

Para representar a influência das variáveis independentes sobre a variável dependente do processo, foi formulada uma equação polinomial de segunda ordem, conforme a Equação 13.

$$y = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i + \sum_{i=1}^n c_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1}^k c_{ij} x_i x_j \quad (13)$$

onde y é a variável de interesse, c_0 é o valor numérico correspondente ao intercepto, c_i é o valor numérico correspondente ao intercepto, c_{ii} indica o coeficiente de regressão quadrática, c_{ij} é o coeficiente de regressão da interação das variáveis independentes; x_i e x_j são as variáveis independentes.

Uma ferramenta incorporada ao BBD é a transformação Box-Cox (AZEVEDO; ANDRADE JÚNIOR; FERNANDES, 2016), que permite obter um valor para λ que alinha os dados transformados como um padrão de distribuição normal. A faixa de valores possíveis para lambda está entre -2 e 2, e a transformação é realizada de acordo com a Equação 14.

$$y = \frac{(x^\lambda - 1)}{\lambda} \quad (14)$$

onde y é a variável transformada, x é a variável em sua forma padrão e λ é o fator aplicado à transformação.

Pela ANOVA, houve a estimação dos coeficientes de regressão do modelo, o qual foi simplificado e ajustado manualmente no software Statistica, por meio de iterações e refinamento com o objetivo do melhor ajuste possível para os dados experimentais. Além disso, as superfícies de resposta e as curvas de contorno foram obtidas para visualização da tendência do modelo e para identificar como os padrões das variáveis afetam o processo. De acordo com a análise

estatística, a validação do modelo pôde ser concretizada. A matriz planejamento confeccionada é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz planejamento contendo os ensaios experimentais.

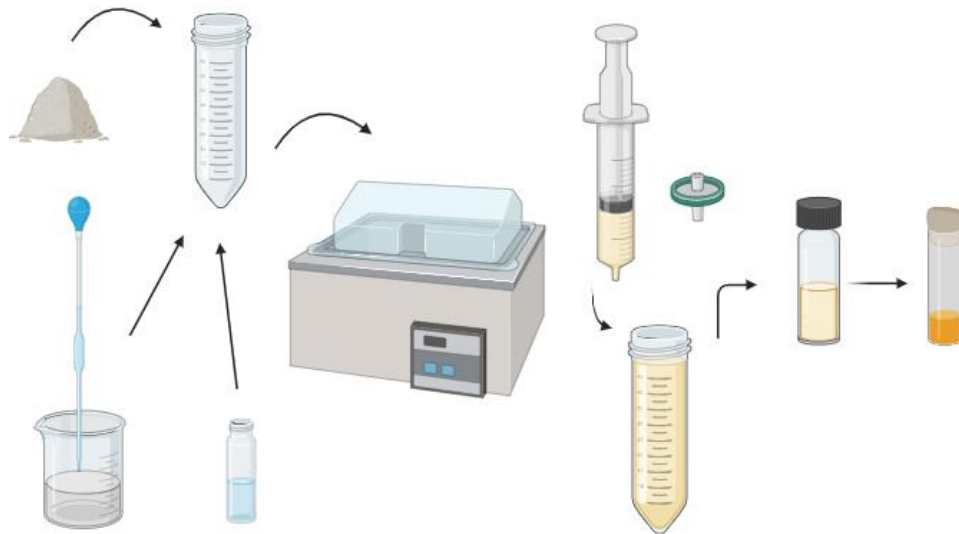
Ensaio	Temperatura (K)	Razão solvente/sólido (-)	Teor de água (% mássica)	x_1	x_2	x_3
1	298,15	6	2,5	-1	0	-1
2	328,15	6	2,5	1	0	-1
3	298,15	6	7,5	-1	0	1
4	328,15	6	7,5	1	0	1
5	298,15	4,5	5	-1	-1	0
6	328,15	4,5	5	1	-1	0
7	298,15	7,5	5	-1	1	0
8	328,15	7,5	5	1	1	0
9	313,15	4,5	2,5	0	-1	-1
10	313,15	4,5	7,5	0	-1	1
11	313,15	7,5	2,5	0	1	-1
12	313,15	7,5	7,5	0	1	1
13	313,15	6	5	0	0	0
14	313,15	6	5	0	0	0
15	313,15	6	5	0	0	0

Fonte: Construção do autor

3.2.2 Montagem experimental

Os ensaios experimentais referentes à matriz planejamento e do método de Soxhlet foram realizados quase da mesma forma que para o Estudo de Caso 1. Os solventes utilizados nas extrações do segundo estudo de caso foram o 2-MeTHF (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99\%$, CAS 96-47-9) e n-hexano (Synth, pureza 98,5%, CAS 110-54-3). O farelo de arroz foi o mesmo utilizado no Estudo de Caso 1, oriundo da empresa Arroz Guidolin. As diferenças que podem ser destacadas entre os estudos de caso é a utilização do solvente 2-MeTHF em meio hidratado, em contraste com o emprego do etanol e do acetato de etila. Além disso, o farelo de arroz foi colocado diretamente no tubo Falcon, sem a necessidade de empacotá-lo em um papel filtro. Após o processo de extração ter atingido o equilíbrio, o farelo de arroz pôde ser separado da micela por meio de um filtro de seringa, como é mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Procedimento experimental para os ensaios com o solvente 2-MeTHF.



Fonte: Construção do autor

3.2.3 Análises aplicadas ao óleo e ao farelo de arroz

O farelo de arroz foi caracterizado antes e após a extração usando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de difração de raios X (DRX). A análise FTIR foi utilizada para avaliar as principais bandas que identificam os grupos funcionais presentes na amostra coletada. A análise FTIR foi realizada usando um espectrômetro IR-Prestige-21 FTIR (Shimadzu, Japão), que foi aplicado usando um cristal de sal em um filme líquido sensível para as amostras oleosas e pressionando as amostras sólidas em comprimidos de brometo de potássio para transmissão direta. Os espectros variaram entre valores entre 500 cm^{-1} e 4500 cm^{-1} .

A técnica de DRX pôde verificar o arranjo estrutural do agregado de compostos químicos presentes nas biomassas crua e desengordurada (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011). A análise foi feita com um difratômetro de raios X Rigaku-Miniflex 300 (Rigaku, Japão) baseado na radiação de energia de Cobre (Cu) $K(\alpha)$ com $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$. O padrão de difração foi escaneado de 5° a 100° , a uma velocidade de escaneamento de $0,5\text{ s}$ e passo de escaneamento de $0,03^\circ$.

Para a quantificação dos ácidos graxos livres (FFA), monoacilglicerídeos (MAG), diacilglicerídeos (DAG) e triacilglicerídeos (TAG), o óleo obtido a partir dos dados do

delineamento experimental foi analisado pela técnica de cromatografia gasosa. A amostra foi preparada com uma mistura contendo heptano e hexano. A análise por cromatografia gasosa foi realizada em um espectrômetro de massa cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 (Shimadzu, Japão) com detector de ionização de chama (FID). Uma coluna capilar não metálica Zebron ZB-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) permitiu a separação das moléculas presentes. Como cada composto químico possui um ponto de ebulição específico, a composição da amostra pode ser identificada com base em seus tempos de retenção na coluna de cromatografia. Os tempos de retenção foram determinados usando dois padrões internos: heptadecanoato de metila e tricaprina (Sigma-Aldrich).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

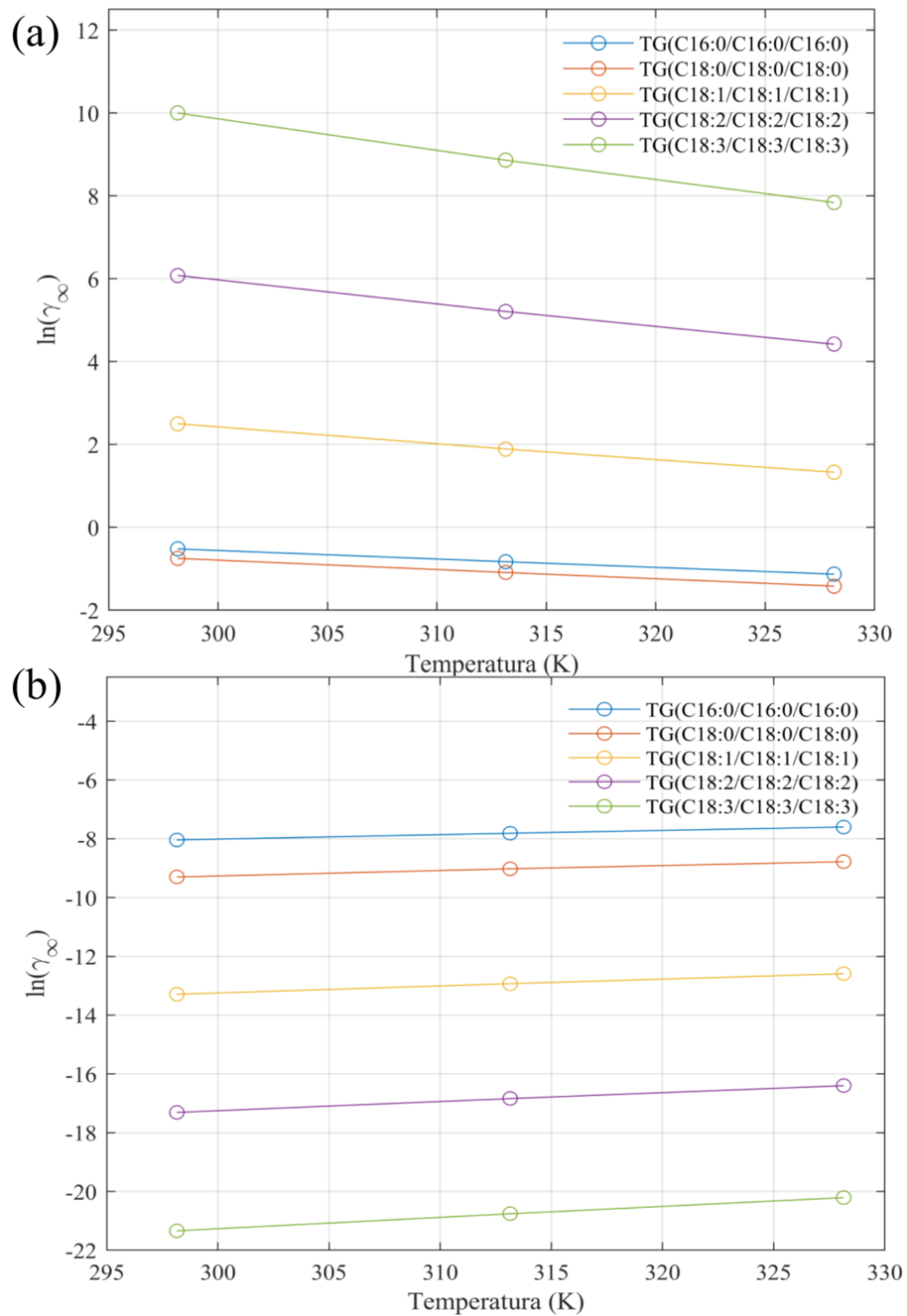
4.1 ESTUDO DE CASO 1

4.1.1 Modelo UNIFAC

A Figura 10 mostra os principais resultados atribuídos pelo modelo UNIFAC. Os resultados indicaram que a estrutura linear dos lipídios apolares saturados pode favorecer a interação entre soluto e solvente para o etanol através de interações de dipolo-dipolo e forças de dispersão de London. Esse resultado é esperado porque os lipídios apresentam solubilidade incompleta com óleos vegetais (FOLLEGATTI-ROMERO *et al.*, 2010), o que pode ser justificado pelo pequeno tamanho e estrutura altamente polar da molécula do etanol. Em contraste, o acetato de etila possui uma estrutura molecular mais robusta, o que pode favorecer o contato entre os triacilgliceróis (TG) e o solvente, resultando em um melhor efeito de solvatação. Esses resultados indicam que o acetato de etila tem menor $\ln(IDAC)$ em comparação com o etanol. Quanto menor o $\ln(IDAC)$, melhor é o solvente para um caso específico (BROUWER; SCHUUR, 2019).

A solubilidade dos triacilgliceróis é afetada pelas trocas de energia entre os diferentes subgrupos, tamanhos e formas das moléculas do solvente, e isso se deve a um efeito entrópico. A solubilidade do TG e do etanol aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a solubilidade do acetato de etila diminui. No caso do etanol, existe uma relação inversa entre $\ln(IDAC)$ e temperatura, indicando uma interação mais favorável e intensificada entre as moléculas do solvente e do soluto. Este fenômeno surge devido ao rompimento das ligações intermoleculares dentro do sistema e a uma mudança na forma de solvatação das moléculas de óleo. No entanto, para o acetato de etila, a tendência oposta é observada. Existe uma relação direta entre o $\ln(IDAC)$ e a temperatura, sugerindo que as forças intermoleculares presentes podem estar se fortalecendo.

Figura 10 - Logaritmo neperiano do IDAC para diferentes triacilgliceróis do óleo para os solventes (a) etanol e (b) acetato de etila.



Fonte: Construção do autor

4.1.2 Análise do farelo de arroz e do óleo de farelo de arroz extraído com hexano

O farelo de arroz apresentou umidade de $12,85 \pm 0,11$ % em massa e um diâmetro Sauter médio de 271,46 μm . Para analisar o tamanho de partícula, 20 gramas de farelo de arroz foram peneirados por meio de diferentes peneiras de malha e a distribuição de massa encontrada foi: 32 mesh (21,5% em massa), 48 mesh (75,5% em massa) e 65 mesh (3,00% em massa). A densidade relativa foi determinada encontrando-se o valor de $1,2539 \pm 0,024$ (g/cm^3) por meio da técnica do picnometria relativa com água destilada.

O óleo extraído foi analisado quanto à distribuição de ácidos graxos usando hexano como solvente para extração. De acordo com a Tabela 2, os valores encontrados para os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) foram compatíveis com o intervalo da literatura (FIRESTONE, 2013), e valores próximos foram relatados por Wang et al. (2022) também com o uso de hexano. Além disso, os valores obtidos para a soma das quantidades de ácidos graxos saturados (SFAs), monoinsaturados (MUFAs) e poli-insaturados (PUFAs) foram semelhantes aos encontrados por Wang et al. (2022). A diferença de valores pode ser atribuída a fatores como práticas de cultivo, espécie de arroz e métodos de extração (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Tabela 6 - Caracterização físico-química do óleo de farelo de arroz.

Composição	Este trabalho	Faixas da literatura	
	(% mássica)	(% mássica)	
C16:0	$18,18 \pm 0,19$	$19,7 \pm 0,2$ (WANG et al., 2022)	16,00–28,00 (FIRESTONE, 2013)
C18:0	$1,52 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,0$ (WANG et al., 2022)	2,00–4,00 (FIRESTONE, 2013)
C18:1	$45,61 \pm 0,00$	$33,9 \pm 0,3$ (WANG et al., 2022)	3,00–48,00 (FIRESTONE, 2013)
C18:2	$32,60 \pm 0,13$	$38,6 \pm 0,3$ (WANG et al., 2022)	16,00–36,00 (FIRESTONE, 2013)
C18:3	$0,96 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$ (WANG et al., 2022)	0,20–2,20 (FIRESTONE, 2013)
Outros	$1,13 \pm 0,05$	-	-
Σ SFAs	$19,93 \pm 0,37$	$24,6 \pm 0,2$ (WANG et al., 2022)	-
Σ MUFAs	$45,86 \pm 0,35$	$34,7 \pm 0,3$ (WANG et al., 2022)	-

ΣPUFAs 33,73 ± 0,03 40,7 ± 0,3 (WANG et al., 2022) -

Fonte: Construção do autor

4.1.3 Extração com o método de Soxhlet

O método de Soxhlet foi usado para extrair a quantidade máxima de óleo usando três solventes diferentes: hexano, etanol e acetato de etila. Os rendimentos obtidos foram 19,92 g.g⁻¹, 24,45 g.g⁻¹ e 22,39 g.g⁻¹ para hexano, etanol e acetato de etila, respectivamente. Esses rendimentos são consistentes com a quantidade de óleo contida no farelo de arroz.

Os solventes polares etanol e acetato de etila extraem não apenas óleo, mas também outras moléculas como carboidratos e proteínas, resultando em maiores rendimentos em comparação com o hexano (DAGOSTIN; CARPINÉ; CORAZZA, 2015; TIR; DUTTA; BADJAH-HADJ-AHMED, 2012). Esses solventes também têm um ponto de ebulição mais alto que o hexano, aumentando o rendimento da extração de óleo. Além disso, tendem a extrair ácidos graxos livres (FFA) em maiores quantidades quando comparados ao hexano, conforme mostrado na Tabela 7. Isso pode ser atribuído à capacidade do etanol e do acetato de etila em interagir com lipídios que possuem maior polaridade, como os FFA, o que pode aumentar a acidez do óleo (GASPARETTO; DE CASTILHOS; SALAU, 2022; LESTEN; KINGSLEY, 2019). Um alto valor de acidez para o óleo também foi obtido por (CAPELLINI *et al.*, 2017; KAMIMURA; ARACAVAL; RODRIGUES, 2017). Um comparativo de estudos envolvendo a utilização destes solventes em outros trabalhos é mostrado na Tabela 8.

Tabela 7 - Rendimento máximo de extração e quantidade de ácidos graxos livres obtidos para cada solvente.

Solvente	<i>n</i> -Hexano	Etanol	Acetato de etila
Rendimento (g/g)	0,1992 ± 0,0072	0,2445 ± 0,0085	0,2239 ± 0,0355
FFA (g/g)	0,1450 ± 0,0040	0,1560 ± 0,00020	0,1549 ± 0,0038

Tabela 8 - Rendimento máximo de extração de óleo de farelo de arroz para cada solvente.

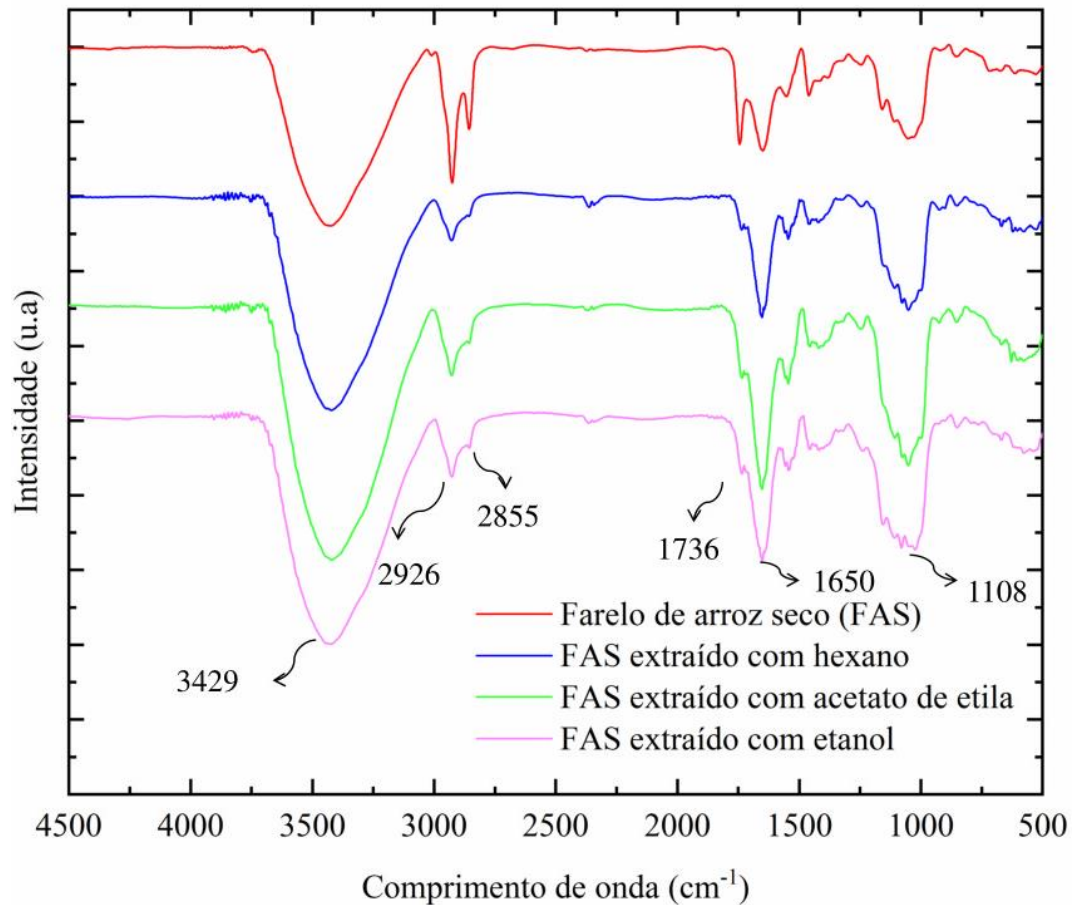
Solvente	Rendimento (g/g)	Volume (mL)	Método	Referência
Etanol	0,2445 ± 0,0085	150	Soxhlet	Este estudo
	0,1627	140	Soxtherm	(DAUD et al., 2018)
	0,1498 ± 0,0037	-	Soxhlet	(PIMPA; THONGRAUNG;
	0,2005	-	Extrator	SUTTHIRAK, 2021)

	0,0699	300	Soxhlet	(OLIVEIRA et al., 2012b) (GOTAMA et al., 2022)
Acetato de etila	0,2239 ± 0,0355	150	Soxhlet	Este estudo
n-Hexano	0,1271	140	Soxtherm	(DAUD et al., 2018)
	0,1623 ± 0,034	-	Soxhlet	(PIMPA; THONGRAUNG; SUTTHIRAK, 2021)
	0,1992 ± 0,0072	150	Soxhlet	

4.1.4 Caracterização do óleo e do farelo de arroz

A técnica FTIR foi aplicada ao farelo de arroz antes e depois das extrações com solventes e para os óleos extraídos com os três solventes, conforme pode ser visto na Figura 11. O espectro do FTIR apresentou os principais picos característicos, observados nas faixas de 1030, 1108, 1553, 1650, 1743, 2855, 2926 e 3429 cm^{-1} . O farelo consiste em uma mistura de proteínas, carboidratos e lipídios. Os grupos amida dos aminoácidos nas proteínas foram responsáveis pelas transmitâncias consecutivas observadas em 1650 e 1553 cm^{-1} , representando o alongamento das ligações C-N e C=O, respectivamente. O pico observado em 3429 cm^{-1} está relacionado ao alongamento da ligação N-H. As transmitâncias geradas em 2926 e 2855 cm^{-1} diminuíram de intensidade após a extração com solventes e estão relacionadas às ligações C-H nas cadeias lipídicas, que foram removidas durante a extração e transferidas à micela. O pico de 2929 cm^{-1} está relacionado a alongamentos assimétricos da ligação C-H, enquanto o pico de 2855 cm^{-1} representa alongamentos simétricos da ligação C-H. O pico apresentado em 1743 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O no grupo funcional éster da cadeia lipídica. Finalmente, as transmitâncias em 1030 e 1108 cm^{-1} podem estar relacionadas a vibrações do alongamento das ligações C-O, C-C e O-H, que também foram observadas em estudos anteriores (CERQUEIRA et al., 2012; RAMADHAN; FOSTER, 2018).

Figura 11 - Espectros FTIR de farelo de arroz antes e depois das extrações.

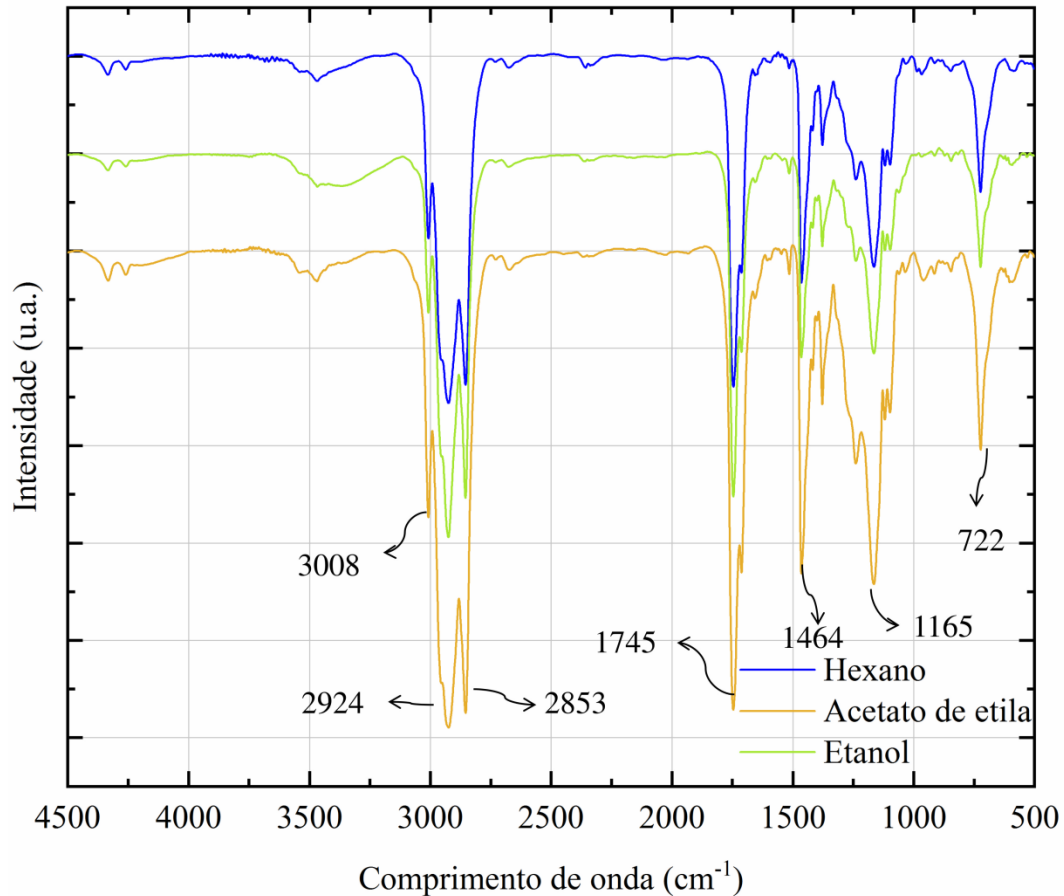


Fonte: Construção do autor

Os espectros FTIR para os óleos obtidos, ilustrados na Figura 12, exibiram picos predominantes nas regiões de 722, 1119, 1165, 1239, 1378, 1464, 1745, 2853, 2924 e 3008 cm^{-1} . O pico em 722 cm^{-1} originou-se da vibração de flexão da olefina dissubstituída em conformação cis. A banda em 1239 cm^{-1} está relacionada ao alongamento das ligações C-C presentes na cadeia lipídica. Os picos em 1119 e 1165 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento das ligações C-O. As transmitâncias em 1378 e 1464 cm^{-1} são devidas às vibrações de flexão das ligações CH_2 e CH_3 , respectivamente. O pico em 1745 cm^{-1} apresenta característica intensa e representa o grupo funcional C=O presente nos triglicerídeos. A banda observada em 3008 cm^{-1} resulta das vibrações de estiramento da dupla ligação =CH em conformação cis das olefinas presentes no óleo. As transmitâncias observadas em 2853 e 2924 cm^{-1} correspondem às vibrações do estiramento das ligações simples C-H. Esses resultados são apoiados em estudos anteriores (GASPARETTO;

CASTILHOS; SALAU, 2023; ZAHIR et al., 2017). De acordo com os espectros gerados, em termos de estrutura tanto o farelo quanto o óleo não se alteraram conforme a seleção do solvente.

Figura 12 - Espectro do FTIR do óleo extraído com o hexano, acetato de etila e etanol.



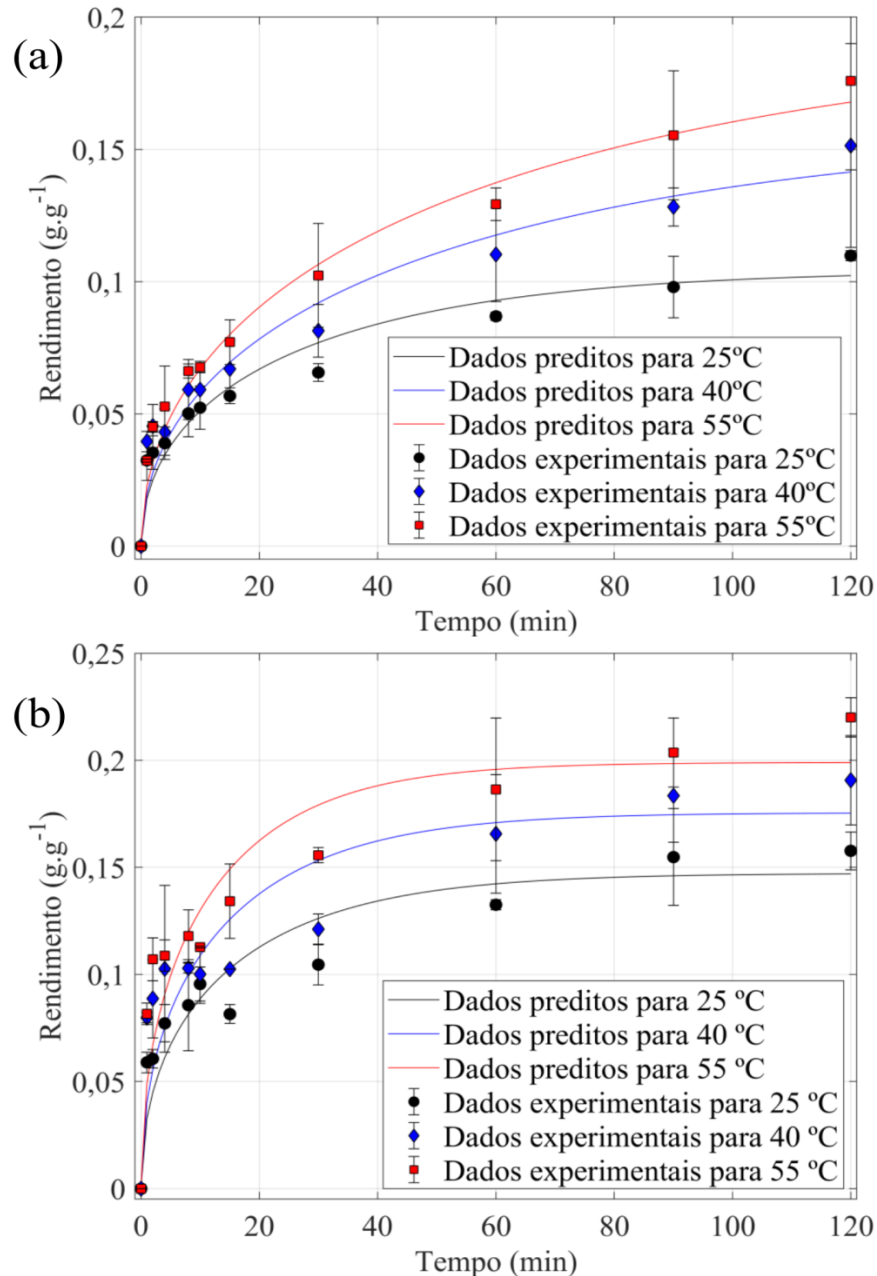
Fonte: Construção do autor

4.1.5 Cinética das extrações para ambos os solventes

As curvas cinéticas contendo os dados experimentais e preditos pelo modelo cinético de transferência de massa são mostradas na Figura 13. A curva cinética do etanol mostra um aumento na extração de óleo ao longo do tempo, porém não atinge um estado estacionário. Isso significa que durante o tempo de extração, o etanol não consegue extrair todo o óleo que seria capaz. Por outro lado, a curva cinética do acetato de etila dentro da barra de erro mostra uma maior quantidade de extração de óleo nos primeiros minutos em relação ao etanol. Além disso, em um período de 120 minutos, atinge um estado estacionário e extrai mais óleo do que etanol.

Esse fenômeno pode ser explicado pela diferença de viscosidade e solubilidade dos dois solventes. O etanol tem menor capacidade de solubilidade e maior viscosidade do que o acetato de etila. A maior viscosidade do etanol retarda a taxa de extração do óleo, dificultando a passagem do soluto para a fase líquida, pois o coeficiente de difusão é dependente da viscosidade (SEAGER et al., 2018; SICAIRE et al., 2015). Os resultados são corroborados pelas percepções constatadas pelo $\ln(IDAC)$ obtido a partir do modelo UNIFAC. Outro cenário possível seria a possibilidade de o etanol atingir um rendimento maior por um tempo superior a 120 minutos. Embora apresente uma oportunidade de aumento no rendimento obtido, um tempo maior investido para o processo de extração não é interessante no desenvolvimento do método para aplicação industrial. Este comportamento representa a maior dificuldade do etanol na extração do óleo, devido à sua difusão mais lenta causada por sua maior viscosidade quando comparado ao acetato de etila.

Figura 13 - Dados experimentais e simulações para etanol (a) e acetato de etila (b).



Fonte: Construção do autor

4.1.6 Metodologia de superfície de resposta e análise de variância

A matriz planejada contendo as variáveis testadas nos experimentos para o etanol e o acetato de etila, juntamente com os valores de rendimento obtidos experimentalmente e preditos, pode ser vista na Tabela 9. As variáveis independentes codificadas x_1 e x_2 representam a temperatura (K) e a razão solvente/sólido, respectivamente. Os intervalos codificados de -1 e 1

correspondem a valores de temperatura de 298,15 K e 328,15 K e valores de razão solvente/sólido de 4,00 e 8,00. A variável dependente do processo é o rendimento de extração do óleo. Valores preditos foram gerados pelo modelo e comparados aos valores experimentais previamente obtidos, e a diferença entre eles foi usada para calcular os resíduos.

O modelo completo obtido apresenta o intercepto, o qual corresponde ao ponto inicial da variável resposta, juntamente com as interações quadráticas isoladas e aquelas inter-relacionadas das variáveis estudadas. De acordo com a Tabela 10, a temperatura teve um efeito positivo no rendimento da extração de óleo para ambos os solventes. Com relação à influência da razão solvente/sólido, houve significância apenas para o caso estudado envolvendo o etanol. Nesta situação, o aumento da proporção de solvente causou um efeito negativo na eficiência de extração do óleo.

Tabela 9 - Resultados da metodologia de superfície de resposta.

Ensaio	T (K)	Razão S/L (-)			Etanol			Acetato de etila		
			x_1 (-)	x_2 (-)	Exp (g·g ⁻¹)	Pred (g·g ⁻¹)	Res (g·g ⁻¹)	Exp (g·g ⁻¹)	Pred (g·g ⁻¹)	Res (g·g ⁻¹)
1	298,15	4,00	-1	-1	0,0848 ± 0,0048	0,0809	-0,0039	0,1138 ± 0,0095	0,1214	0,0076
2	328,15	4,00	1	-1	0,2034 ± 0,0502	0,1829	-0,0205	0,2232 ± 0,0114	0,2020	-0,0212
3	298,15	8,00	-1	1	0,0527 ± 0,001	0,0566	0,0039	0,1284 ± 0,0129	0,1267	-0,0017
4	328,15	8,00	1	1	0,1634 ± 0,0132	0,1586	-0,0048	0,2019 ± 0,0018	0,2073	0,0054
5	291,94	6,00	-√2	0	0,0594 ± 0,0023	0,0476	-0,0118	0,1200 ± 0,0143	0,1073	-0,0127
6	334,36	6,00	√2	0	0,1857 ± 0,0197	0,1918	0,0061	0,2186 ± 0,0109	0,2213	0,0027
7	313,15	3,17	0	-√2	0,1229 ± 0,0012	0,1369	0,014	0,1363 ± 0,0167	0,1606	0,0243
8	313,15	8,83	0	√2	0,1052 ± 0,0067	0,1026	-0,0026	0,1561 ± 0,0020	0,1681	0,012
9	313,15	6,00	0	0	0,1127 ± 0,0107	0,1197	0,007	0,1690 ± 0,0177	0,1643	-0,0047
10	313,15	6,00	0	0	0,1214 ± 0,011	0,1197	-0,0017	0,1806 ± 0,0073	0,1643	-0,0163
11	313,15	6,00	0	0	0,1054 ± 0,0049	0,1197	0,0143	0,1600 ± 0,0280	0,1643	0,0043

Exp: Experimental; Pred: Predito; Res: Residual

Tabela 10 - Análise estatística do modelo empírico completo para cada solvente.

	Estimativa	Erro padrão	p-valor
Etanol – $R^2 = 0,9633$; $R^2_{\text{adj}} = 0,9266$			
Interceptação	0,1132	0,0075	$2,34 \times 10^{-5}$
x_1	0,0510	0,0046	0,0001
x_2	-0,0121	0,0046	0,0461
$x_1 : x_2$	-0,0020	0,0065	0,7738
x_1^2	0,0066	0,0055	0,2799
x_2^2	0,0024	0,0055	0,6814
Acetato de etila – $R^2 = 0,9483$; $R^2_{\text{adj}} = 0,8966$			
Interceptação	0,1699	0,0071	$2,44 \times 10^{-6}$
x_1	0,0403	0,0044	0,0003
x_2	0,0027	0,0044	0,5691
$x_1 : x_2$	-0,0090	0,0062	0,2063
x_1^2	0,0020	0,0052	0,7185
x_2^2	-0,0096	0,0052	0,1255

Os parâmetros que apresentaram p-valor inferiores ao nível de confiança (0,05) foram retirados do modelo empírico. O modelo reduzido ajustado resultante para o etanol é mostrado na Equação 15, enquanto o modelo reduzido ajustado para acetato de etila é demonstrado na Equação 16. O modelo empírico final para o etanol teve um valor de R^2 de 0,9518, um valor de R^2_{adj} de 0,9398, com um F estatístico de 79,01 para 2 e 8 graus de liberdade e um p-valor do modelo de $5,39 \times 10^{-6}$. Para o acetato de etila, foram obtidos o valor de R^2 de 0,8820, um valor de R^2_{adj} de 0,8525, um F estatístico de 29,89 para 2 e 8 graus de liberdade e um p-valor de $1,94 \times 10^{-4}$ para o modelo.

$$\text{Rendimento (g g}^{-1}\text{)} = 0,1197 + 0,0510x_1 - 0,0121x_2 \quad (15)$$

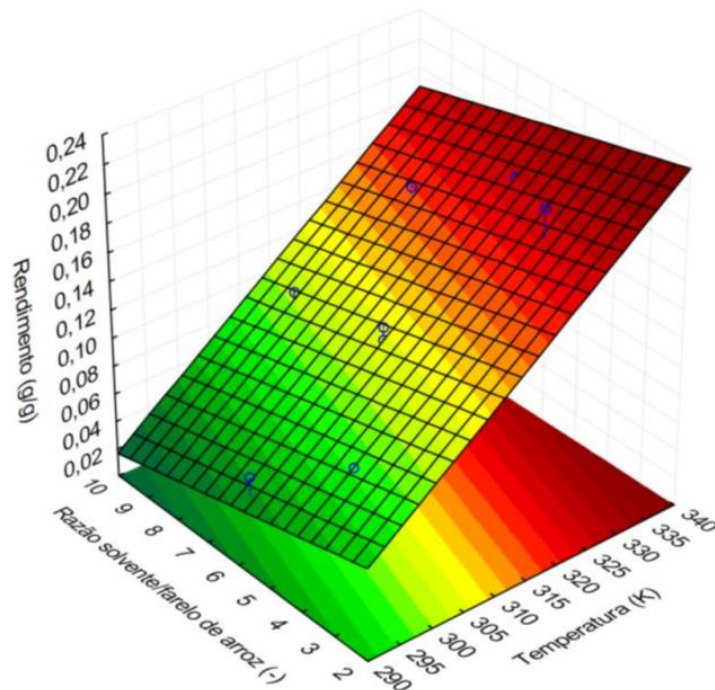
$$\text{Rendimento (g g}^{-1}\text{)} = 0,1644 + 0,0403x_1 + 0,0027x_2 \quad (16)$$

A Figura 14 mostra a superfície de resposta para cada solvente contendo as curvas de nível em relação aos parâmetros estudados, já a Figura 15 ilustra as superfícies de contorno obtidas no plano. Ambas as figuras mostram que o aumento da temperatura implica em um aumento no rendimento da extração de óleo para etanol e acetato de etila. O maior rendimento

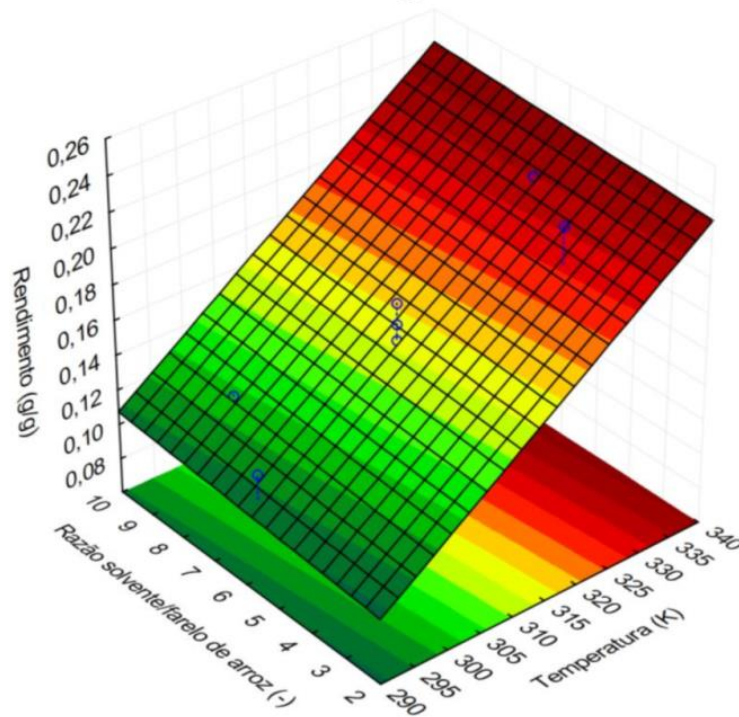
observado com o aumento da temperatura está relacionado com a maior facilidade de quebra da matriz na qual o óleo está localizado e a diminuição da viscosidade do óleo que facilita seu transporte para a fase líquida (EFTHYMIOPOULOS et al., 2018). Além disso, o aumento na razão solvente/sólido foi insignificante para impactar o rendimento de extração para o acetato de etila. Já para o etanol não houve um comportamento semelhante, pois foram gerados pontos com maior rendimento para menor razão solvente/sólido. Isso pode decorrer do fato do óleo extraído atuar por ação própria como co-solvente no processo pela igualdade da estrutura molecular dos ácidos graxos que compõe o óleo, fazendo com que haja saturação ao redor das partículas de biomassa e ocasionando a falta de melhora no rendimento com o aumento da quantidade de solvente adicionado (GASPARETTO; CASTILHOS; SALAU, 2023).

Figura 14 - Gráfico de perspectiva para o rendimento da extração do óleo do farelo de arroz com etanol (a) e acetato de etila (b).

(a)

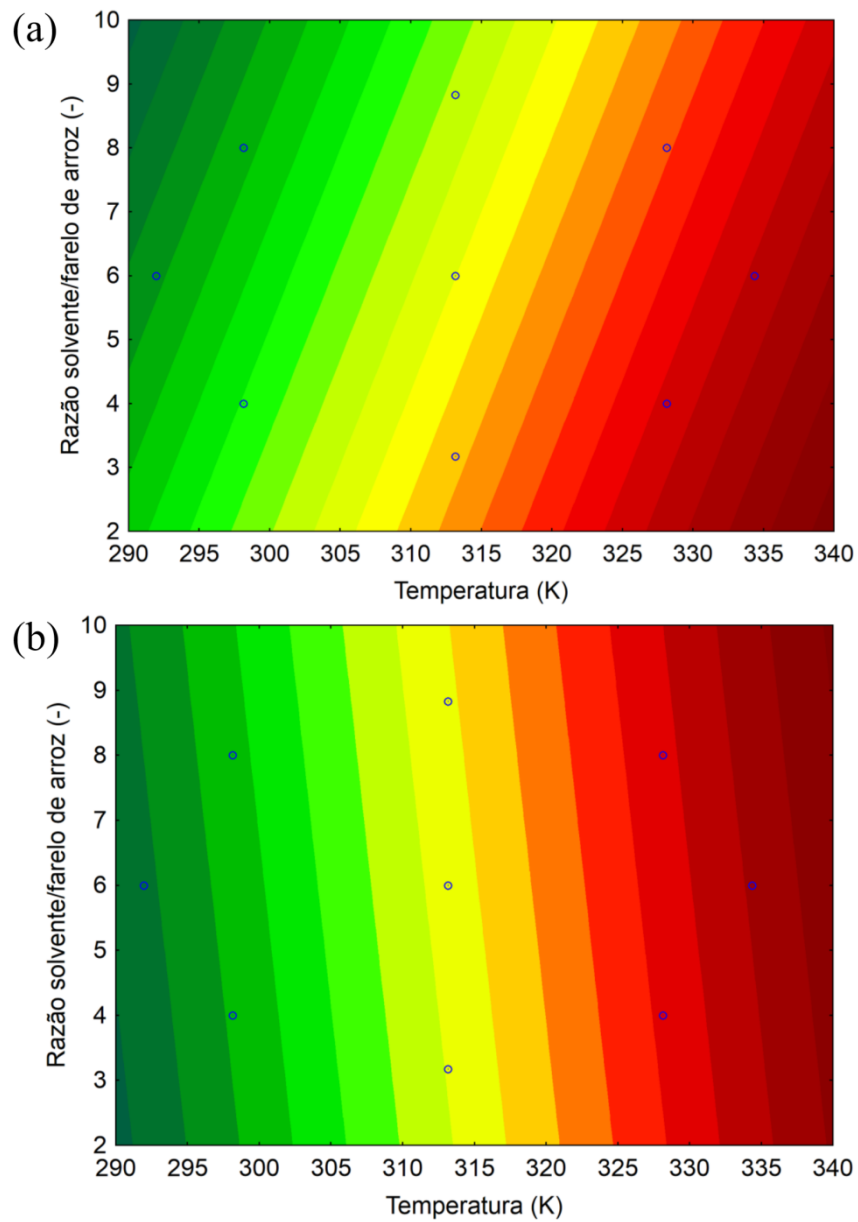


(b)



Fonte: Construção do autor

Figura 15 - Gráficos de contorno para rendimento de extração de óleo do farelo de arroz com etanol (a) e acetato de etila (b).



Fonte: Construção do autor

4.1.7 Estudo termodinâmico das extrações

A Tabela 11 resume o resultado do processo de estimativa de parâmetros, que inclui os valores de C_∞ e D/r^2 , bem como uma avaliação da capacidade do modelo de ajustar os dados experimentais. Pode-se observar que tanto os valores dos coeficientes de equilíbrio quanto da difusividade em relação ao raio são bastante diferentes para os dois solventes. O acetato de etila

apresentou maior coeficiente de difusão e concentração de óleo no equilíbrio, atribuídos à viscosidade do solvente e à solubilidade dos triglicerídeos. Além disso, o solvente acetato de etila teve valores mais altos para ambos os parâmetros e apresentou piores métricas de ajuste com menor R^2 e maior RMSE e SAE em comparação com o etanol. No geral, o MTKM se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais para ambos os solventes.

Tabela 11 - Parâmetros estimados e seus respectivos intervalos de confiança correspondentes para o modelo cinético.

Solvente	T (K)	C_{∞} (g/g)	D/r^2 (s ⁻¹)	R^2	RMSE	SAE
Etanol	298,15	0,1043 ± 0,0175	0,0029 ± 0,0019	0,9572	0,0073	0,0058
	313,15	0,1577 ± 0,0507	0,0015 ± 0,0015	0,9598	0,0097	0,0077
	328,15	0,1931 ± 0,043	0,0013 ± 0,009	0,9861	0,0069	0,0058
Acetato de etila	298,15	0,1472 ± 0,0217	0,0049 ± 0,0036	0,9062	0,0149	0,0129
	313,15	0,1755 ± 0,0354	0,0053 ± 0,0047	0,8544	0,0221	0,0179
	328,15	0,1990 ± 0,031	0,0061 ± 0,0043	0,9027	0,0205	0,0169

A avaliação termodinâmica considerou as concentrações de equilíbrio para remoção de óleo do farelo de arroz derivadas do MTKM. Os parâmetros estimados ΔH^0 e ΔS^0 e o parâmetro calculado ΔG^0 são apresentados na Tabela 12. Os valores de R^2 para ambos os solventes ficaram próximos de 1, indicando um resultado satisfatório. Os valores de ΔH^0 foram semelhantes e positivos para ambos os solventes, indicando um processo endotérmico com absorção de energia (KOSTIĆ et al., 2014; MGOMA; BASITERE; MSHAYISA, 2021). Os valores de ΔS^0 também foram semelhantes e positivos, sugerindo um processo irreversível para ambos os solventes. Além disso, os valores de ΔG^0 para o acetato de etila foram mais negativos, indicando uma extração mais espontânea e favorável do que para o etanol. Cabe salientar que o etanol teve um valor positivo para a ΔG^0 na temperatura mais baixa, indicando um processo de extração de óleo mais desafiador para esse solvente, conforme identificado anteriormente pelo perfil do modelo cinético gerado.

Nos casos em que a variável ΔG^0 foi negativa, o termo $T\Delta S^0$ apresentou maior valor numérico em relação à entalpia, fornecendo maior contribuição para o processo. Portanto, com exceção do primeiro ponto de ΔG^0 encontrado para o etanol, a extração de óleo foi controlada principalmente pela ΔS^0 . O valor positivo da ΔG^0 para etanol em 298,15 K indica que o processo de extração não é espontâneo nesse ponto. O comportamento termodinâmico do estudo é coerente

com resultados mostrados em outros trabalhos (AGU et al., 2021; AHMAD et al., 2014; GASPARETTO; FUHR; SALAU, 2023).

Tabela 12 - Avaliação termodinâmica para ambos solventes.

Solvente	T (K)	K (-)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	R^2
Etanol	298,15	0,7439	42,6210	140,9068	0,6097	0,9994
	313,15	1,8168			-1,5039	
	328,15	3,7568			-3,6175	
Acetato de etila	298,15	1,9192	41,6482	144,1472	-1,3293	0,9958
	313,15	3,6260			-3,4915	
	328,15	7,9920			-5,6537	

4.2 ESTUDO DE CASO 2

4.2.1 Utilização da ferramenta JCOSMO

Para ilustrar como as estruturas eletrônicas das moléculas do solvente podem interferir no processo de extração do óleo, o perfil sigma das moléculas foi gerado e é mostrado na Figura 16(a). As cores vermelhas estão associadas a cargas negativas parciais das moléculas de 2-MeTHF e água, devido à presença do heteroátomo de oxigênio em suas estruturas, o que resulta em cargas induzidas positivas no perfil sigma. As cores verdes representam a região próxima a $P_s(\sigma) = 0$ e correspondem a cargas neutras. As cores azuis indicam as cargas negativas induzidas pelas cargas positivas parciais na superfície das moléculas.

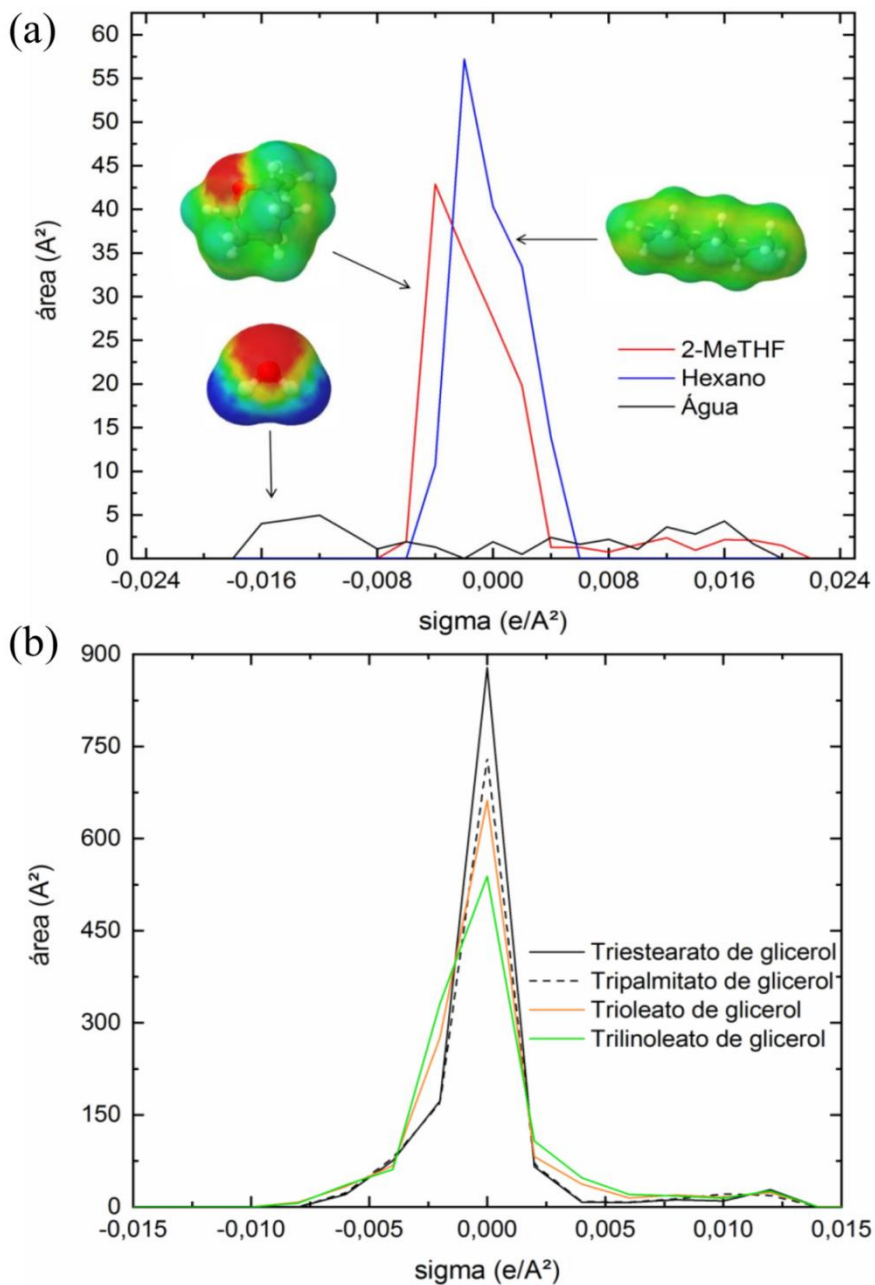
Assim, as cargas induzidas positivas do 2-MeTHF poderiam interagir com as cargas induzidas negativas da água por meio de pontes de hidrogênio, que apresentam picos na região de $\pm 0,0084$ e/A² (LUO et al., 2018), facilitando a forte interação entre essas moléculas (HERSCHLAG; PINNEY, 2018). Consequentemente, além dos óleos apolares com os quais o n-hexano pode interagir, o 2-MeTHF pode extrair outros produtos químicos com maior polaridade, o que pode ser potencializado pela adição de pequenas quantidades de água (NYEPETSI et al., 2022; PRACHE et al., 2016; RAPINEL et al., 2020).

O aspecto essencial da análise do desempenho da solvatação é a afinidade entre o solvente e o soluto. Conforme ilustrado na Figura 16(b), nota-se que o perfil sigma dos principais lipídios apresenta semelhanças, com densidade de carga predominante na região neutra. Isso é atribuído às suas longas cadeias contendo carbono e à carga positiva induzida pela presença de agrupamentos de éster. O perfil sigma do hexano reflete principalmente uma densidade de carga

neutra, devido à ausência de átomos eletronegativos em sua estrutura. Consequentemente, o hexano demonstra uma boa afinidade com esteróis, MAG, DAG e TAG, uma vez que as estruturas dos componentes são em sua maioria apolares e neutras (CASCANT et al., 2017).

No entanto, existe uma região menos significativa em termos de área, que se refere a grupos funcionais eletronegativos incompatíveis com o hexano. A seleção de um solvente deve ser baseada na maximização da similaridade entre os perfis sigma do solvente e do soluto. Dessa forma, além de apresentar uma alta densidade de carga neutra devido à sua estrutura de cadeia de carbono cíclica, o solvente 2-MeTHF também exibe uma carga induzida positiva. Essa característica permite a extração de triglicerídeos em teores mais elevados devido à semelhança de cargas e facilita as interações com lipídios altamente polares, como FFA, esfingolipídios e fosfolipídios (MANIRAKIZA; COVACI; SCHEPENS, 2001).

Figura 16 - Perfis sigma de (a) moléculas de solvente e (b) os principais triglicerídeos.



Fonte: Construção do autor

4.2.2 Método de Soxhlet

Conforme pode ser observado na Tabela 13, o 2-MeTHF apresentou maior eficiência nos processos de extração em relação ao n-hexano para diversas biomassas, inclusive as utilizadas neste estudo. Isso pode ser atribuído à maior polaridade e melhor compatibilidade de carga do 2-

MeTHF com os principais compostos de óleo. Além disso, o 2-MeTHF tem um ponto de ebulição maior e uma pressão de vapor menor, o que pode resultar em perda de especificidade para os compostos extraídos, quando a temperatura de extração for aumentada (EFTHYMIPOULOS *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2021).

Tabela 13 - Comparação do máximo rendimento na extração de óleo usando 2-MeTHF e n-hexano.

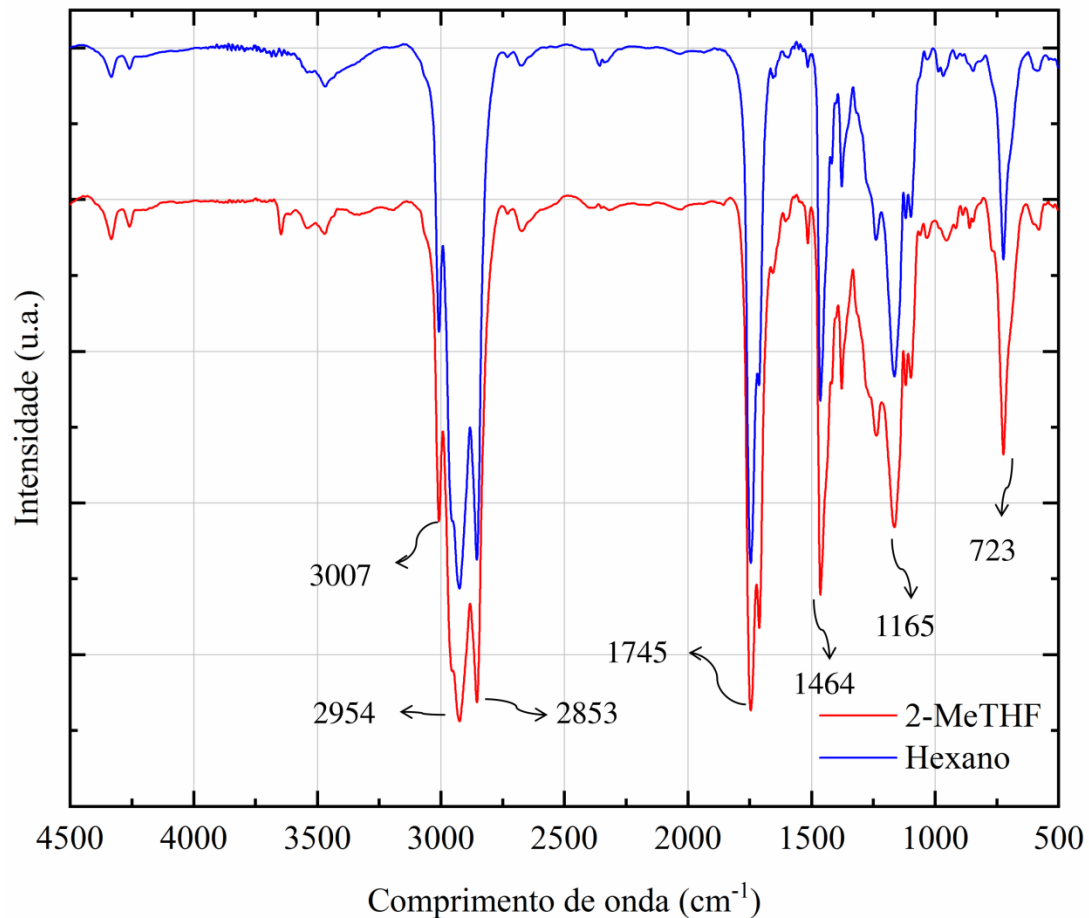
Solvente	n-Hexano	2-MeTHF	Referência
Farelo de arroz (% mássica)	19,54 ± 0,44	20,24 ± 0,64	Este estudo
	18,8 ± 0,1	23,5 ± 0,1	(CLAUX <i>et al.</i> , 2021)
Grãos de café (% mássica)	12,47 ± 0,89	13,67 ± 0,14	(CHEMAT <i>et al.</i> , 2022)
Pelotas de lúpulo (% mássica)	17,9 ± 0,2	20,2 ± 0,3	(RAPINEL <i>et al.</i> , 2020)
Colza (% mássica)	46,34 ± 0,48	45,96 ± 0,80	(SICAIRE <i>et al.</i> , 2015)
Grãos de café (% mássica)	18,88	26,34	(MKHONTO BHEKUYISE; CHETTY MANIMAGALAY, 2021)
Cacto (% mássica)	8,86 ± 0,25	9,55 ± 0,12	(GHARBY <i>et al.</i> , 2020)
Semente de cominho preto (% mássica)	29	34	(BOURGOU <i>et al.</i> , 2021)
Semente de manjeiricão (% mássica)	15	17	(BOURGOU <i>et al.</i> , 2021)

4.2.3 Caracterização do farelo e do óleo extraído

O espectro de infravermelho do óleo extraído do farelo de arroz é mostrado na Figura 17. Neste caso os espectros exibem picos semelhantes com pequenas variações nas intensidades. O pico em 723 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão de um alceno dissubstituído na conformação cis (ROY; PRASAD, 2021). As bandas em 1118 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} indicam estiramentos das ligações sigma C-O (ZHANG *et al.*, 2015). A transmitância em 1236 cm^{-1} ilustra a conformação de estiramento das ligações C-C presentes principalmente nas longas cadeias oleosas. Próximo a 1464 cm^{-1} , um pico de alta intensidade é mostrado, o qual está relacionado com vibrações de flexão de radicais metil. A transmitância que aparece em 1745 cm^{-1} está intrinsecamente ligada aos estiramentos dos grupos carbonila presentes em compostos lipídicos (AGATONOVIC-KUSTRIN *et al.*, 2020). Os picos cumulativos na região do plano perto de 2954 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} estão relacionados aos alongamentos das ligações C-H sigma (ALSHUIAEL; AL-

GHOUTI, 2020). Finalmente, a banda em 3007 cm^{-1} é causada pelo movimento de estiramento da ligação $=\text{C-H}$ na conformação *cis*, pertencente aos alcenos que fazem parte da estrutura oleosa (POIANA *et al.*, 2015). O espectro está de acordo com os trabalhos encontrados na literatura (ALI *et al.*, 2019; LUMAKSO *et al.*, 2015; ROHMAN; CHE MAN, 2012; SIENKIEWICZ; CZUB, 2016; VLADIMÍR *et al.*, 2021).

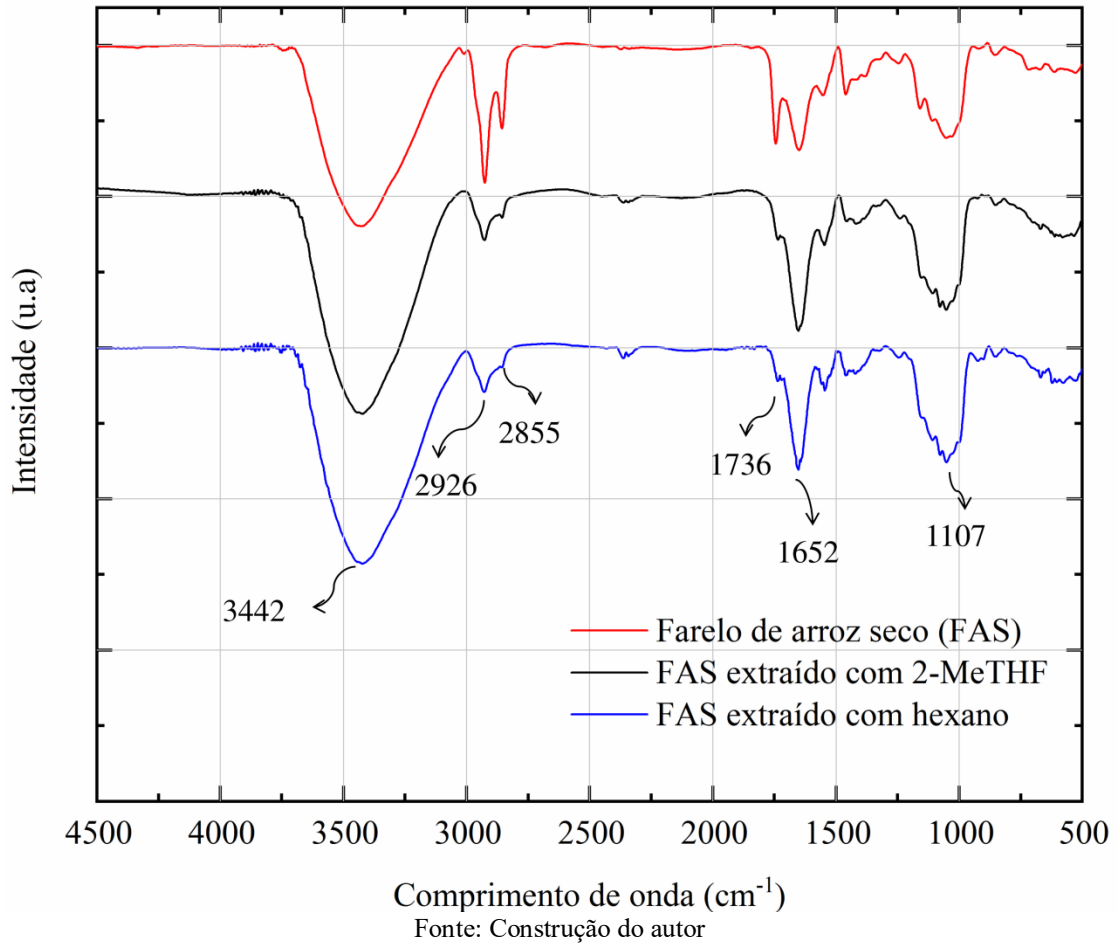
Figura 17 - Espectros FTIR do óleo extraído com hexano e com 2-MeTHF.



A caracterização por infravermelho também foi aplicada no farelo de arroz antes e após o processo de extração. Um grupo de diversos compostos químicos faz parte da composição do farelo de arroz. A maioria das moléculas presentes em sua estrutura são proteínas, lipídios e carboidratos. Os principais grupos funcionais têm suas transmitâncias traduzidas no espectro FTIR, que é mostrado na Figura 18. As proteínas são formadas por cadeias peptídicas que contêm aminoácidos (BHAGAVAN; HA, 2011). O grupo funcional característico é a amida e aparece no

espectro gerado como as bandas em 1546 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} e 3442 cm^{-1} , correspondendo ao alongamento das ligações C=O, C-N e N-H, respectivamente (JI et al., 2020). A principal diferença entre os espectros das biomassas crua e desengordurada ocorre nos picos de 2926 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} , que correspondem a grupos funcionais presentes nas cadeias moleculares de lipídios (UNUABONAH *et al.*, 2009). Os picos em 2926 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} estão relacionados às ligações C-H que estão presentes em grandes quantidades nas longas cadeias lipídicas, enquanto o pico em 1736 cm^{-1} representa a ligação C=O dos agrupamentos funcionais contidos nos ésteres (ROHMAN; MAN, 2010). Em ambas as extrações com n-hexano e 2-MeTHF, observa-se uma notável diminuição na intensidade dessas bandas, indicando a passagem de compostos oleosos da fase sólida (biomassa) para a fase líquida (micela). Outros picos identificáveis têm transmitância em 1028 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} , que indicam a vibração e o alongamento das ligações C-C, C-O e O-H (OGUNKANMI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2016). O espectro obtido exhibe semelhanças com aqueles observados em outros estudos (ASEMANI; RABBANI, 2020; LEE *et al.*, 2018; SALEE *et al.*, 2022).

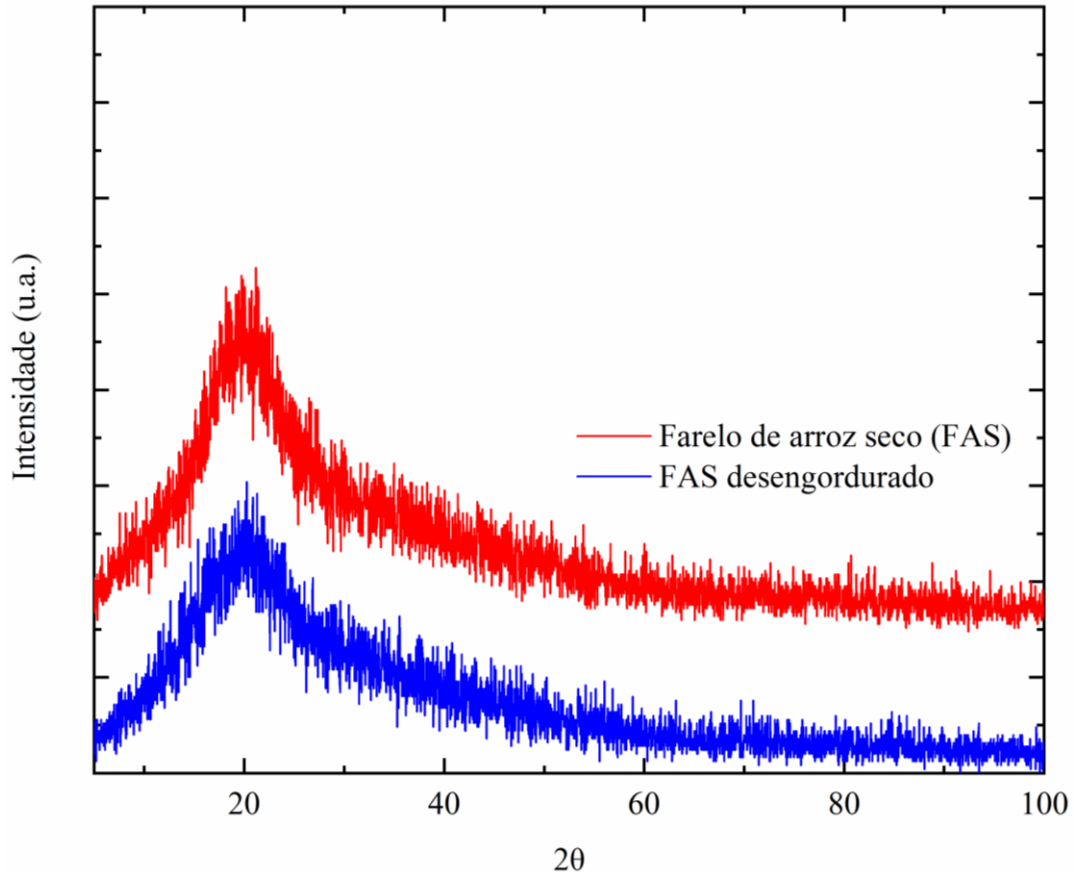
Figura 18 - Espectros FTIR do farelo antes da extração e desengordurado.



O difratograma DRX para a biomassa crua e desengordurada pode ser visto na Figura 19. O espectro não apresentou picos simétricos e agudos, confirmando o arranjo estrutural amorfo das biomassas antes e depois da extração devido à grande variabilidade de compostos químicos desordenados presentes nas amostras. O pico assimétrico e largo predominante para a biomassa apareceu em um valor de ângulo 2θ de aproximadamente 20° e foi verificado em outros estudos comparando biomassas cruas e desengorduradas (ARAÚJO *et al.*, 2010; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2023; QI *et al.*, 2015). Semelhante à análise FTIR das biomassas, uma diminuição na intensidade dos picos do padrão DRX foi observada após a extração do óleo. Esse comportamento de forma mais acentuada foi constatado em um trabalho na literatura após a extração de óleo de sementes de moringa, onde houve a detecção por microscopia eletrônica de varredura do desaparecimento das estruturas que armazenavam o óleo, levando a uma maior exposição das fibras e uma subsequente diminuição na cristalinidade (MAGALHÃES *et al.*,

2021). Conseqüentemente, a maior diminuição na intensidade do pico para as sementes em comparação com o farelo de arroz desengordurado pode ser atribuída à sua estrutura particular.

Figura 19 - DRX do farelo antes e em sua forma desengordura.



Fonte: Construção do autor

Após a extração do óleo, o rendimento foi determinado e submetido a análises dos componentes presentes em suas composições por cromatografia gasosa. Os teores de FFA, MAG, DAG e TAG foram calculados com base nas áreas de pico do cromatograma gerado, conforme a Tabela 14. Notavelmente, o óleo de farelo de arroz teve uma maior acidez em comparação com o óleo oriundo de outras biomassas como a soja e o milho, que é atribuído à atividade enzimática (ARORA; TOOR; WANCHOO, 2016; CAPELLINI et al., 2017; MA et al., 2018). Assim, pode-se observar que o uso de solvente hidratado resultou em um aumento no teor de ácidos graxos livres, influenciados pela polaridade, sendo confirmado por Efthymiopoulos et al. (2018). Além disso, a água contribuiu para um aumento do teor de FFA pela hidrólise de triacilgliceróis (EMEBU et al., 2022; GO et al., 2020; JU; VALI, 2005).

Um modelo empírico semelhante foi ajustado aos dados experimentais para verificar o comportamento dos FFA mediante alterações dos fatores externos, porém os resultados foram insatisfatórios, pois as mudanças nas variáveis independentes não influenciaram significativamente o seu conteúdo. Além disso, o teste *t-student* foi realizado para determinar se os resultados pertenciam ao seu intervalo de confiança. Como o p-valor obtido para todos os grupos foi significativamente pequeno, pode-se concluir que os dados não foram obtidos aleatoriamente.

Tabela 14 - Teor de compostos presentes detectados no óleo de farelo de arroz.

Ensaio	Óleo de farelo de arroz			
	FFA (% mássica)	MAG (% mássica)	DAG (% mássica)	TAG (% mássica)
1	28,12*	1,00	11,27	59,60*
2	27,35	1,39*	11,25	60,01
3	27,78*	0,89*	10,53*	60,80
4	26,46	1,56*	11,46	60,53
5	28,47*	1,00	11,08	59,45*
6	27,20	1,77*	10,20*	60,83
7	27,31	0,78*	10,30*	61,61
8	26,91	1,10	11,03*	60,96
9	19,75*	1,36*	12,51*	66,37*
10	25,48	0,46*	11,15	62,91*
11	27,26	0,92	11,99	59,83*
12	26,28	1,03	12,49*	60,20
13	26,61	1,11	12,45*	59,83*
14	26,17	1,00	12,46*	60,37
15	27,01	1,12	12,65*	59,23*
teste-t				
Média	26,54	1,10	11,52	60,83
CI	[25,42;27,67]	[0,92;1,28]	[11,05;11,99]	[59,84;61,83]
p-valor	$2,94 \times 10^{-17}$	$2,50 \times 10^{-9}$	$1,73 \times 10^{-17}$	$4,79 \times 10^{-23}$

4.2.4 Metodologia de superfície de resposta

A matriz usada no projeto experimental inclui as variáveis independentes do processo: temperatura (K), razão solvente/sólido (-) e teor de água (% mássica), que são representadas pelas variáveis codificadas x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente. Os valores codificados de -1, 0 e 1 correspondem aos valores de temperatura de 298,15 K, 313,15 K e 328,15 K; razão solvente/sólido de 4,5, 6 e 7,5; e teor de água de 2,5% em massa, 5% em massa e 7,5% em massa, respectivamente. A variável de interesse é o rendimento de extração de óleo para o farelo de arroz. Os valores teóricos previstos foram atribuídos juntamente com os valores experimentais e a

diferença entre eles gerou os resíduos. Os detalhes das condições experimentais a que os ensaios foram submetidos podem ser encontrados na Tabela 15.

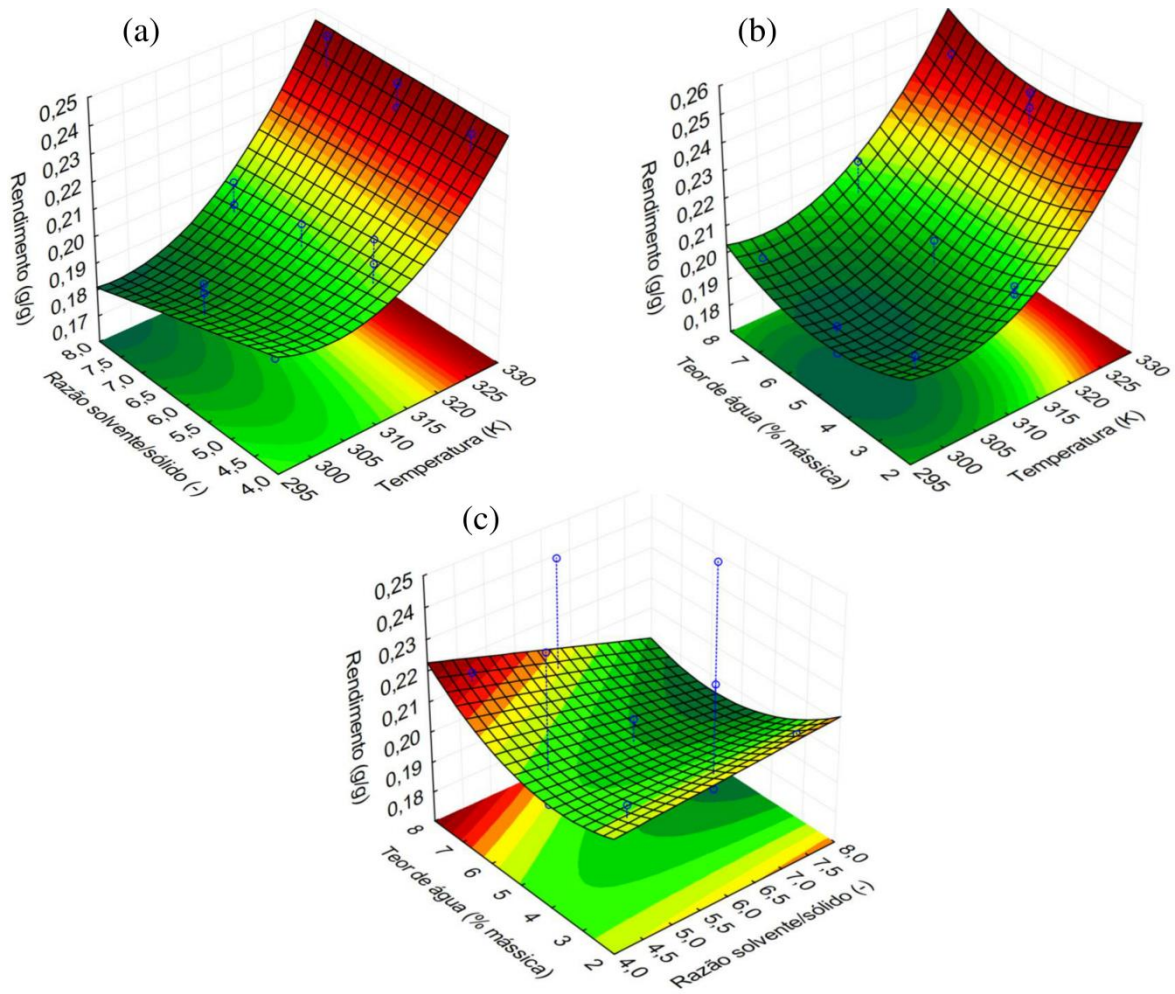
Tabela 15 - Matriz planejamento referente ao processo de extração dos óleos de farelo de arroz.

Ensaio	Temperatura (K)	Razão solvente/sólido (-)	Teor de água (% mássica)	Rendimento de óleo de farelo de arroz (% mássica)		
				Experimental	Predito	Residual
1	298,15	6	2,5	20,19	19,66	-0,53
2	328,15	6	2,5	23,50	24,42	0,92
3	298,15	6	7,5	19,85	19,80	-0,05
4	328,15	6	7,5	24,38	24,56	0,18
5	298,15	4,5	5	19,25	19,76	0,51
6	328,15	4,5	5	24,08	23,75	-0,33
7	298,15	7,5	5	18,24	18,29	0,05
8	328,15	7,5	5	24,63	23,84	-0,79
9	313,15	4,5	2,5	21,00	20,56	-0,44
10	313,15	4,5	7,5	21,87	21,56	-0,31
11	313,15	7,5	2,5	20,70	20,72	0,02
12	313,15	7,5	7,5	19,85	20,00	0,15
13	313,15	6	5	20,76	20,01	-0,75
14	313,15	6	5	19,32	20,01	0,69
15	313,15	6	5	19,43	20,01	0,58

Fonte: Construção do autor

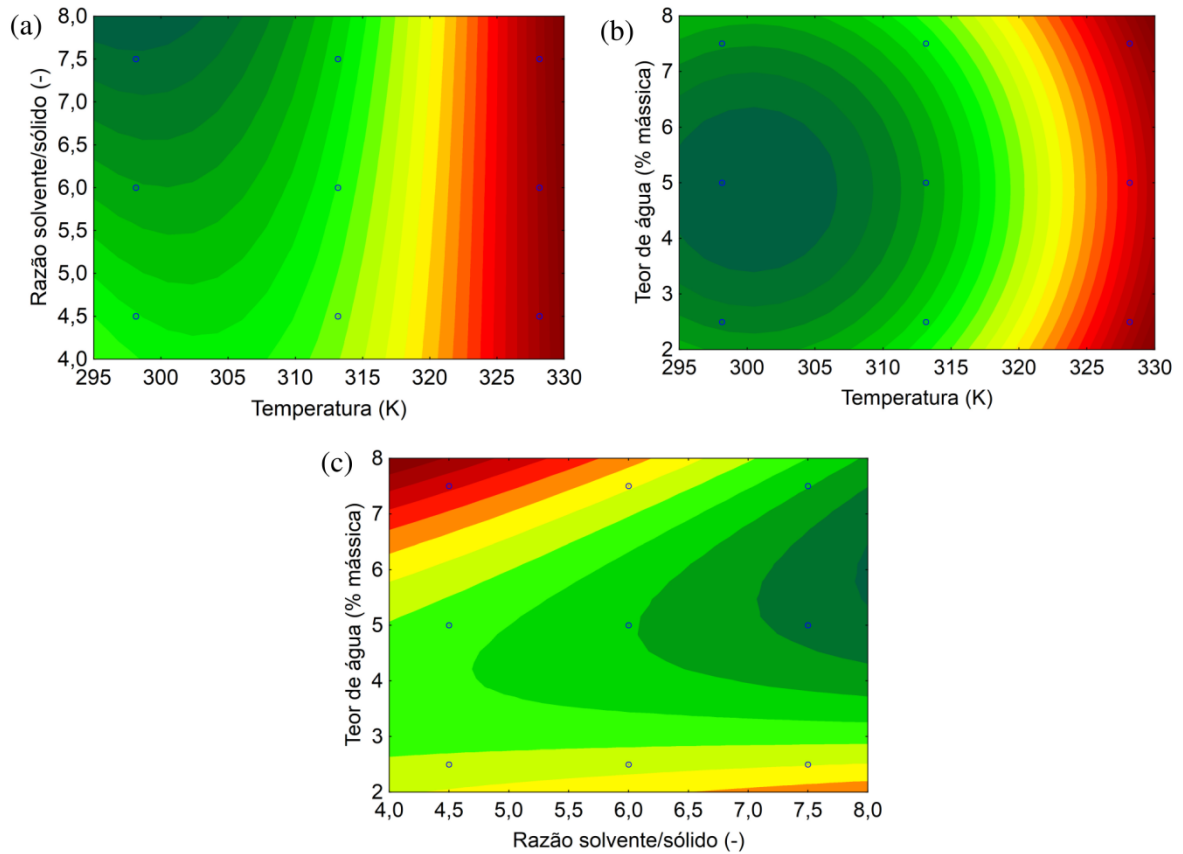
No processo de extração aplicado ao farelo de arroz, a temperatura desempenha um papel significativo na sensibilidade do rendimento. O aumento da temperatura perturba o meio aumentando as interações intermoleculares por meio da agitação das moléculas na fase líquida, incrementando a solubilização do óleo no solvente. O aumento da temperatura influenciou positivamente a eficiência da extração do óleo vegetal, independentemente do aumento da razão solvente/sólido e teor de água, conforme ilustrado na Figura 20(a) e (b). Adicionalmente, a Figura 20(c) mostra uma leve influência positiva no rendimento com o aumento do teor de água para as menores razões solvente/sólido estudadas, embora seja não significativa para o processo. Os contornos das superfícies geradas correspondentes são mostrados na Figura 21(a), (b) e (c).

Figura 20 - Superfícies para extração de óleo de farelo de arroz plotando razão solvente/sólido versus temperatura (a), teor de água versus temperatura (b) e teor de água versus razão solvente/sólido (c).



Fonte: Construção do autor

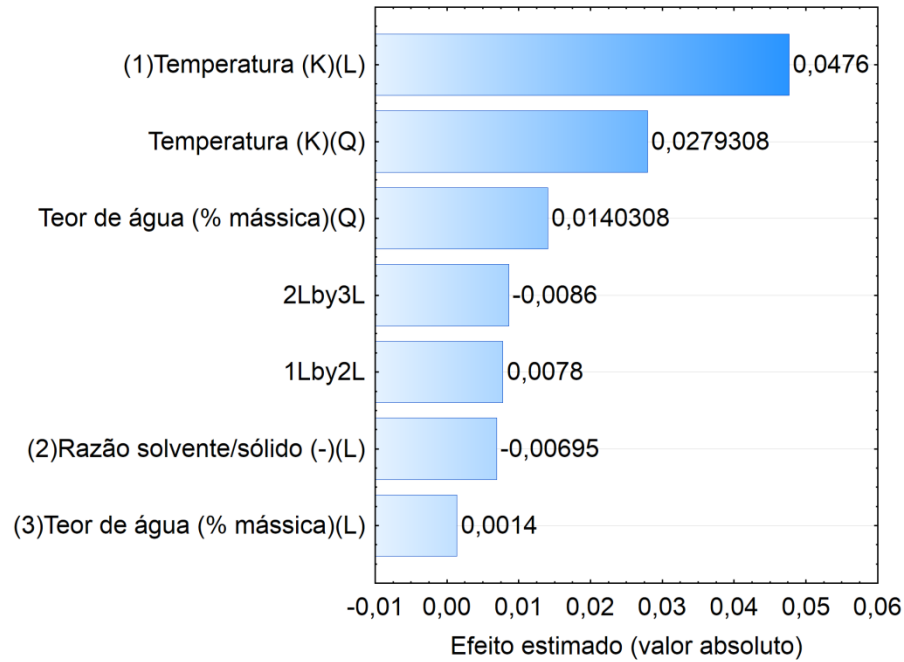
Figura 21 - Contorno para óleo de farelo de arroz extraído plotando a razão solvente/sólido versus temperatura (a), teor de água versus temperatura (b) e teor de água versus razão solvente/sólido (c).



Fonte: Construção do autor

Para ilustrar a significância dos efeitos e seu impacto na extração de óleo, um gráfico de Pareto foi gerado, ilustrado na Figura 22. A temperatura emergiu como a variável independente mais impactante para o processo de extração, exibindo um efeito positivo. Como a presença de teor de água não teve um efeito importante e positivo, os resultados não se alinharam com os encontrados por Chemat et al. (2022) e Claux et al. (2021), testados para a soja.

Figura 22 - Gráfico de Pareto para a extração do óleo de farelo de arroz.



Fonte: Construção do autor

4.2.5 Análise de variância de resposta

A análise de variância foi realizada no modelo referente ao farelo de arroz utilizando um intervalo de confiança de 95%. Parâmetros com pouca significância ($p > 0,05$) no modelo empírico foram omitidos para a construção do modelo final. O modelo reduzido obtido é apresentado na Equação 17, representando os rendimentos de extração de óleo de farelo de arroz com 2-MeTHF.

$$Yield (g.g^{-1}) = 0.2142 + 0.0238x_1 - 0.0035x_2 + 0.0007x_3 + 0.0039x_1x_2 - 0.0043x_2x_3 - 0.0070x_1^2 - 0.0035x_3^2 \quad (17)$$

Para o modelo reduzido foi obtido um $F_{calculado}$ de 14,67 para 5 e 9 graus de liberdade, enquanto o valor $F_{tabulado}$ foi de 3,79. Já que a desigualdade $F_{calculado} > F_{tabulado}$ foi constatada, o modelo pôde ser validado. O p-valor gerado para o modelo foi igual a 0,0011, indicando que o modelo final é estatisticamente significativo. Os coeficientes de determinação,

incluindo os coeficientes ajustados, e o p-valor referente à significância dos fatores são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - ANOVA do modelo reduzido usando 2-MeTHF na extração com farelo de arroz.

	Estimado	Erro padrão	p-valor
Farelo de arroz – $R^2 = 0,9357$; $R^2_{\text{adj}} = 0,8714$			
Interceptação	0,2142	0,0021	$2,03 \times 10^{-12}$
x_1	0,0238	0,0026	$4,10 \times 10^{-5}$
x_2	-0,0035	0,0026	0,2280
x_3	0,0007	0,0026	0,7981
$x_1 : x_2$	0,0039	0,0037	0,3278
$x_2 : x_3$	-0,0043	0,0037	0,2861
x_1^2	-0,0070	0,0019	0,0085
x_3^2	-0,0035	0,0019	0,1128

4.2.6 Transformação Box-cox e testes estatísticos

Os testes estatísticos com o coeficiente de transformação para Box-Cox são apresentados na Tabela 17. A constante de transformação λ igual a 1,1594 foi obtida para o processo de extração de farelo de arroz. Este é o resultado para λ capaz de garantir distribuições normalizadas para o rendimento. O teste de normalidade de Shapiro-Wilk verificou a hipótese nula de que os resíduos de um grupo amostral se originaram de maneira normalmente distribuída. Como o α (nível de significância) escolhido é igual a 0,05 e os valores gerados para ambos os modelos possuem p-valor maior que 0,05, a hipótese não é rejeitada e os resíduos seguem a distribuição normal. Para um valor de α de 0,05, o limite para se determinar se os resultados de determinado teste estatístico são significativos é de um nível de confiança de 95%.

De acordo com o teste estatístico de Breusch-Pagan, a heterocedasticidade pode ser aceita ou rejeitada de acordo com os p-valores encontrados, indicando se os dados mantêm um enquadramento constante. Como o p-valor para o modelo é maior que 0,05, rejeita-se a hipótese de que os resíduos não apresentam comportamento uniforme e se assume que os resíduos são homocedásticos.

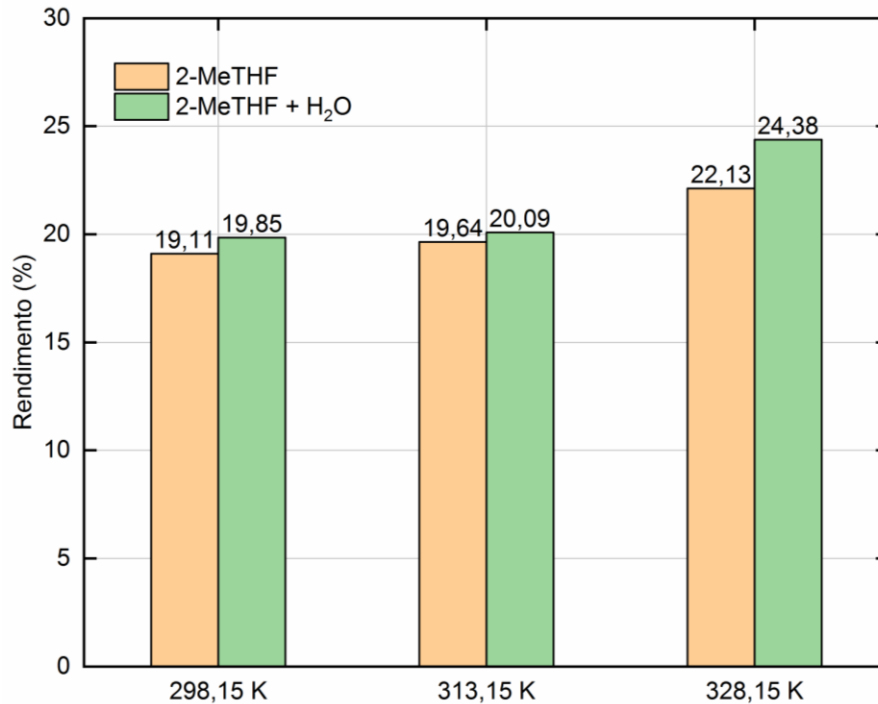
Tabela 17 - λ para a transformação Box-Cox e os p-valores para os testes de normalidade de Shapiro-Wilk e de heterocedasticidade de Breusch-Pagan para o modelo final.

	Rendimento de óleo de farelo de arroz
λ Box-Cox	1,1594
p – valor de Shapiro-Wilk	0,7838
p – valor de Breusch-Pagan (simultâneo)	0,7501

4.2.7 Análise da influência da hidratação do solvente 2-MeTHF no rendimento

Para avaliar o efeito da água na extração do solvente, alguns pontos do delineamento experimental com o solvente hidratado foram repetidos usando o solvente anidro em condições idênticas de temperatura e razão solvente/sólido. As execuções experimentais incluíram um teor fixo de água de 7,5 (% mássica). Conforme ilustrado na Figura 23, pode-se observar que maiores rendimentos foram obtidos na extração de óleo de farelo de arroz com o solvente hidratado. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da polaridade introduzida no sistema, o que facilita a extração de moléculas adicionais e aumenta o rendimento global. O 2-MeTHF hidratado demonstrou impacto positivo na eficiência do processo, posicionando-o como uma alternativa promissora para extração de óleo vegetal. Vale a pena destacar esse efeito notável, pois difere da diminuição no rendimento da extração de óleo observada em álcoois hidratados (SAMPAIO NETO; BATISTA; MEIRELLES, 2018; SAWADA et al., 2014). Além disso, o solvente utilizado na extração pode interagir com a umidade natural presente na biomassa original. Além disso, no estudo publicado por Claux et al. (2021) observou-se que solventes com maior polaridade extraíam maiores quantidades de compostos polares, como flavonoides e fosfolipídios.

Figura 23 - Verificação do efeito de impacto no uso do solvente hidratado.



Fonte: Construção do autor

Com a utilização do solvente 2-MeTHF, foi demonstrada a viabilidade na substituição ao hexano, já que este solvente apresentou maiores rendimentos para a extração do óleo. De acordo o perfil sigma gerado pelo JCOSMO para os solventes e os principais componentes oleosos do soluto, percebeu-se a maior compatibilidade da razão carga/área do solvente 2-MeTHF do que do hexano, já que além de apresentar uma cadeia carbônica apolar, possui em sua estrutura química o átomo de oxigênio que induz cargas parciais positivas, fazendo com que possa existir interações com o soluto não presentes com a utilização do hexano. Além disso, a hidratação do solvente 2-MeTHF apresentou resultados de rendimento maiores do que em sua forma anidra, que é resultado da capacidade de interação das moléculas de água com este solvente, promovendo o aumento da polaridade do sistema e permitindo a interação com outras moléculas presentes no farelo de arroz.

5 CONCLUSÕES

No primeiro estudo de caso, foi utilizado o modelo UNIFAC para estimar o $\ln(IDAC)$ para os solventes etanol e acetato de etila, com a identificação dos principais triacilgliceróis pertencentes no óleo de farelo de arroz. A análise comparativa revelou que o etanol exibiu um $\ln(IDAC)$ maior do que o acetato de etila, elucidando assim uma compatibilidade mais pronunciada entre a estrutura química do acetato de etila e os componentes oleosos. Essa observação pode ser atribuída à menor polaridade e viscosidade do acetato de etila quando comparado ao etanol, tornando-o mais passível de interações com as moléculas constituintes do óleo. Notavelmente, a extração de óleo empregando etanol permaneceu em um estado transitório durante o período avaliado, necessitando de um período de tempo maior para atingir o rendimento de óleo obtido pela extração com acetato de etila. Além disso, um resultado intrigante foi observado em relação à difusividade do etanol, que apresentou declínio com o aumento da temperatura, embora sem uma explicação clara para esse fenômeno. A análise termodinâmica confirmou a superior espontaneidade e irreversibilidade do processo de extração de óleo utilizando acetato de etila. Consequentemente, o acetato de etila apresenta uma alternativa promissora ao hexano para extração de óleo de farelo de arroz, mesmo em escala industrial, devido à sua elevada afinidade com o óleo, capacidade de extração eficiente e impacto reduzido na saúde humana e no meio ambiente. Além disso, sua fácil recuperação, devido ao seu baixo ponto de ebulição e sua alta pressão de vapor, aumenta ainda mais seu apelo como um potencial solvente de substituição. Pelo segundo estudo de caso, pôde-se constatar que o solvente 2-MeTHF também é viável, apresentando maior interação com as moléculas oleosas pertencentes ao soluto, devido à sua estrutura característica levemente polar, como foi demonstrado pelo perfil-sigma gerado pelo JCOSMO. A sua hidratação também gerou maiores rendimentos para o processo, tendo o efeito maior fator pronunciado para a maior temperatura testada. Tanto em sua forma anidra como hidratada, o aumento da temperatura demonstrou ser crucial para acelerar a difusão, facilitar a ruptura da matriz sólida que aprisiona o óleo e aumentar o rendimento da extração do óleo. Em ambos os estudos de casos analisados, a variável mais impactante ao rendimento do processo foi a temperatura, já que é capaz de promover a diminuição da viscosidade, garantindo maior fluidez e facilitando a transferência do óleo para a fase líquida. Além disso, a energia cinética das moléculas é aumentada, resultando em maior agitação molecular, e fazendo com que a difusão aconteça de uma forma mais rápida.

6 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados da maioria dos estudos discutidos anteriormente, pode-se observar a boa perspectiva na utilização de novos solventes renováveis na extração de óleos vegetais, confirmando as conclusões do presente estudo. A quantificação de insaponificáveis, micronutrientes presentes no óleo de farelo de arroz, testes com outros solventes alternativos, aplicação de outros modelos termodinâmicos, combinação de tecnologias alternativas com solventes orgânicos e uso de solventes com co-solventes com verificação do equilíbrio líquido-líquido são possibilidades para trabalhos futuros envolvendo o óleo de farelo de arroz.

REFERÊNCIAS

- ABBAS ALI, M. et al. Effect of rice bran oil addition on the oxidative degradation and fatty acid composition of soybean oil during heating. **Acta Sci Pol Technol Aliment.**, v. 18, n. 4, p. 427–438, 2019.
- ABD RAZAK, D. L. et al. Cosmeceutical potentials and bioactive compounds of rice bran fermented with single and mix culture of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae*. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 16, n. 2, p. 127–134, 2017.
- AGATONOVIC-KUSTRIN, S. et al. Essential Oil Quality and Purity Evaluation via FT-IR Spectroscopy and Pattern Recognition Techniques. **Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 1-12, 2020.
- AGU, C. M. et al. Extraction modeling, kinetics, and thermodynamics of solvent extraction of *Irvingia gabonensis* kernel oil, for possible industrial application. **Engineering Reports**, v. 3, n. 4, p. 1-25, 2021.
- AHMAD, A. L. et al. Kinetic studies and thermodynamics of oil extraction and transesterification of *Chlorella* sp. for biodiesel production. **Environmental Technology**, v. 35, n. 7, p. 891–897, 2014.
- AKRETICHE-K, S.; FERHAT, Z.; AMIALI, M. Vegetable and Nut Oils Extraction by d-limonene as Alternative Solvent. **International Journal of Agricultural Research**, v. 12, n. 2, p. 82–87, 2017.
- ALI, MD. A. et al. Effect of Heating on Compositional Characteristics and Oxidative Stability of Crude and Refined Rice Bran Oil. **Journal of Oleo Science**, v. 68, n. 11, p. 1085–1097, 2019.
- ALMEIDA-COUTO, J. M. F. D. et al. Current extraction methods and potential use of essential oils for quality and safety assurance of foods. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 94, n. 2, p. 1-20, 2022.

ALSHUIAEL, S. M.; AL-GHOUTI, M. A. Multivariate analysis for FTIR in understanding treatment of used cooking oil using activated carbon prepared from olive stone. **PLOS ONE**, v. 15, n. 5, p. 1-25, 2020.

AMIN, M. U. et al. Enhanced efficacy and drug delivery with lipid coated mesoporous silica nanoparticles in cancer therapy. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 165, p. 31–40, 2021.

ARAÚJO, A. C. M. A.; GABRIEL RIBEIRO CARVALHO, É. R. O.; FABIANA QUEIROZ, E. G. T. M. Modeling of Cosolvent and Temperature Effects on Ethanolic Extraction of Pequi and Murici Seeds. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 31, n. 3, p. 153-163, 2019.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198–2203, 2010.

ARORA, R.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Esterification of High Free Fatty Acid Rice Bran Oil: Parametric and Kinetic Study. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 4, p. 617–623, 2016.

ASEMANI, M.; RABBANI, A. R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 185, p. 1-14, 2020.

AZEVEDO, A. M.; ANDRADE JÚNIOR, V. C.; FERNANDES, J. S. Transformação Box-Cox na homocedasticidade e normalidade uni e multivariada em experimentos de batata-doce. **Horticultura Brasileira**, v. 34, n. 1, p. 93–101, 2016.

BERTOUCHE, S. et al. First approach on edible oil determination in oilseeds products using alpha-pinene. **Journal of Essential Oil Research**, v. 25, n. 6, p. 439–443, 2013.

BHAGAVAN, N. V.; HA, C.-E. Three-Dimensional Structure of Proteins. Em: **Essentials of Medical Biochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 29–38.

BHARGAVI, G.; NAGESWARA RAO, P.; RENGANATHAN, S. Review on the Extraction Methods of Crude oil from all Generation Biofuels in last few Decades. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 330, p. 1-19, 2018.

BOURGOU, S. et al. Green Solvent to Substitute Hexane for Bioactive Lipids Extraction from Black Cumin and Basil Seeds. **Foods**, v. 10, n. 7, p. 1-15, 2021.

BROUWER, T.; SCHUUR, B. Model Performances Evaluated for Infinite Dilution Activity Coefficients Prediction at 298.15 K. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 20, p. 8903–8914, 2019.

BUMRUNGPERT, A. et al. Rice Bran Oil Containing Gamma-Oryzanol Improves Lipid Profiles and Antioxidant Status in Hyperlipidemic Subjects: A Randomized Double-Blind Controlled Trial. **The Journal of Alternative and Complementary Medicine**, v. 25, n. 3, p. 353–358, 2019.

ÇAKALOĞLU, B.; ÖZYURT, V. H.; ÖTLEŞ, S. Cold press in oil extraction. A review. **Ukrainian Food Journal**, v. 7, n. 4, p. 640–654, 2018.

CAPELLINI, M. C. et al. Rice bran oil extraction using alcoholic solvents: Physicochemical characterization of oil and protein fraction functionality. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 133–143, 2017.

CASCANT, M. M. et al. A green analytical chemistry approach for lipid extraction: computation methods in the selection of green solvents as alternative to hexane. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, n. 14, p. 3527–3539, 2017.

CERQUEIRA, M. A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 175–184, 2012.

CHEMAT et al. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. **Molecules**, v. 24, n. 16, p. 1-27, 2019.

CHEMAT, A. et al. Valorization of spent coffee grounds by 2-methyloxolane as bio-based solvent extraction. Viable pathway towards bioeconomy for lipids and biomaterials. **OCL**, v. 29, p. 1-8, 2022.

CHEN, X. et al. Structural development and physicochemical properties of starch in caryopsis of super rice with different types of panicle. **BMC Plant Biology**, v. 19, n. 1, p. 1-15, 2019.

CHEONG, L.-Z.; XU, X. **Rice bran and rice bran oil: chemistry, processing and utilization**. London: Academic press, 2019.

CHO, Y.-H. et al. Characterization and quantification of γ -oryzanol in Korean rice landraces. **Journal of Cereal Science**, v. 88, p. 150–156, 2019.

CHOUDHARY, M.; GROVER, K.; KAUR, G. Development of rice bran oil blends for quality improvement. **Food Chemistry**, v. 173, p. 770–777, 2015.

CICERO, A. F. G.; GADDI, A. Rice Bran Oil and Oryzanol in the Treatment of Hyperlipoproteinaemias and Other Conditions. **Phytotherapy Research**, v. 15, n. 4, p. 277–289, 2001.

CLAUX, O. et al. Dry and Aqueous 2-Methyloxolane as Green Solvents for Simultaneous Production of Soybean Oil and Defatted Meal. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 21, p. 7211–7223, 2021.

COMERLATTO, A. et al. Mass transfer in soybean oil extraction using ethanol/isopropyl alcohol mixtures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 165, p. 1-12, 2021.

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

DAUD, N. S. M. et al. Crude Oil Yield and Properties of Rice Bran Oil from Different Varieties as Affected by Extraction Conditions Using Soxhlet Method. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 11, p. 6237–6244, 2018.

DEJOYE TANZI, C. et al. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae. **Molecules**, v. 17, n. 7, p. 8196–8205, 2012.

DUNFORD, N. T. Chemistry of Rice Bran Oil. Em: **Rice Bran and Rice Bran Oil**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–18.

DURANTE, M. et al. Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of supercritical CO₂ extraction of oil from patè olive cake: Yield, content of bioactive molecules and biological effects in vivo. **Food Chemistry**, v. 332, p. 1-10, 2020.

ECHIM, C. et al. Valorization of by-products for the production of biofuels. Em: **Handbook of Biofuels Production**. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 581–610.

EFTHYMIPOULOS, I. et al. Influence of solvent selection and extraction temperature on yield and composition of lipids extracted from spent coffee grounds. **Industrial Crops and Products**, v. 119, p. 49–56, 2018.

EMEBU, S. et al. Influence of moisture content, temperature, and time on free fatty acid in stored crude palm oil. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1-11, 2022.

ESMAEILZADEH KENARI, R.; DEGHAN, B. Optimization of ultrasound-assisted solvent extraction of hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil using RSM: Evaluation of oxidative stability and physicochemical properties of oil. **Food Science & Nutrition**, v. 8, n. 9, p. 4976–4986, 2020.

FAGUNDES-KLEN, M. R. et al. Valorization of the Coagulant Bioactive Compound of the Moringa seed Residue: Treatability of Fish Processing Residuary Waters. **Waste and Biomass Valorization**, v. 14, p. 4113-4126, 2023.

FERREIRA, N. et al. Application of response surface methodology and box–behnken design for the optimization of mercury removal by *Ulva sp.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 445, p. 1-11, 2023.

FIRESTONE, D. (ED.). **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes**. Third edition ed. Urbana, IL: AOCS Press, 2013.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. et al. Mutual Solubility of Pseudobinary Systems Containing Vegetable Oils and Anhydrous Ethanol from (298.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 8, p. 2750–2756, 2010.

FRANÇA, A. et al. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 11, p. 2211-2217, 2017.

FRATERRIGO GAROFALO, S. et al. Conventional and ultrasound-assisted extraction of rice bran oil with isopropanol as solvent. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 1-10, 2022.

FRATERRIGO GAROFALO, S. et al. Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Rice Bran Oil and γ -Oryzanol Using Multi-Factorial Design of Experiment. **Waste and Biomass Valorization**, v. 14, p. 3327-3337, 2023.

FRATERRIGO GAROFALO, S.; TOMMASI, T.; FINO, D. A short review of green extraction technologies for rice bran oil. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 2, p. 569–587, 2021.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

GANGULY, S.; BISWAS, D.; BANDYOPADHYAY, K. Study on characterization of multisource edible oils containing chia seed oil and self-stable vegetable oils. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 5, p. 5209–5218, 2023.

GAO, C. et al. Analysis of the key aroma volatile compounds in rice bran during storage and processing via HS-SPME GC/MS. **Journal of Cereal Science**, v. 99, p. 1-11, 2021.

GASPARETTO, H. et al. Soybean oil extraction using ethyl acetate and 1-butanol: From solvent selection to thermodynamic assessment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 113, p. 450–460, 2022.

GASPARETTO, H.; CAROLINA FERREIRA PIAZZI FUHR, A.; PAULA GONÇALVES SALAU, N. Forecasting soybean oil extraction using cyclopentyl methyl ether through soft computing models with a density functional theory study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 123, p. 297–310, 2023.

GASPARETTO, H.; CASTILHOS, F. D.; SALAU, N. P. G. Screening, experimental data, and robust kinetic modeling of vegetable oil extraction using p-cymene as a neoteric solvent for n-hexane replacement. **Journal of Cleaner Production**, v. 392, p. 1-11, 2023.

GASPARETTO, H.; DE CASTILHOS, F.; SALAU, N. P. G. Recent advances in green soybean oil extraction: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 361, p. 119684, set. 2022.

GASPARETTO, H.; DE CASTILHOS, F.; SALAU, N. P. G. Unveiling the generalization of the derivative order with a novel application of the fractional order model to green soybean oil extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 192, p. 323–337, 2023.

GEBRETATIOS, A. G. et al. Rice husk waste into various template-engineered mesoporous silica materials for different applications: A comprehensive review on recent developments. **Chemosphere**, v. 310, p. 1-24, 2023.

GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.

GHARBY, S. et al. 2-methyloxolane as alternative solvent for lipid extraction and its effect on the cactus (*Opuntia ficus-indica* L.) seed oil fractions. **OCL**, v. 27, p. 1-7, 2020.

GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 4, p. 315–324, 2007.

GO, A. W. et al. Improved solvent economy and rate of rice bran lipid extraction using hydrolyzed rice bran with hexane as solvent. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 1-12, 2020.

GOREN, A. Y.; RECEPOĞLU, Y. K.; KHATAEE, A. Language of response surface methodology as an experimental strategy for electrochemical wastewater treatment process optimization. In:

Artificial Intelligence and Data Science in Environmental Sensing. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 57–92.

GOTAMA, B. et al. Extraction of rice bran oil using microwave-assisted extraction and green solvents. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1105, n. 1, p. 1-7, 2022.

GU, Y.; JÉRÔME, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9550-9570, 2013.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475- 476, 1973.

HAYYAN, A. et al. Application of deep eutectic solvent as novel co-solvent for oil extraction from flaxseed using sonoenergy. **Industrial Crops and Products**, v. 176, p. 1-9, 2022.

HERSCHLAG, D.; PINNEY, M. M. Hydrogen Bonds: Simple after All? **Biochemistry**, v. 57, n. 24, p. 3338–3352, 2018.

International Rice Research Institute (IRRI). Rice bran. Disponível em: <<http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products/rice-bran>>.

JI, Y. et al. DFT-Calculated IR Spectrum Amide I, II, and III Band Contributions of *N* - Methylacetamide Fine Components. **ACS Omega**, v. 5, n. 15, p. 8572–8578, 2020.

JOORASTY, M.; RAHBAR-KELISHAMI, A.; HEMMATI, A. A performance comparison of cyclopentyl methyl ether (CPME) and hexane solvents in oil extraction from sewage sludge for biodiesel production; RSM optimization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, p. 1-14, 2022.

JU, Y.-H.; VALI, S. R. Rice bran oil as a potential resource for biodiesel: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, p. 866–882, 2005.

JUNAID, P. M. et al. Advances in seed oil extraction using ultrasound assisted technology: A comprehensive review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 46, n. 6, p. 1-13, 2023.

JUNYUSEN, T. et al. Effects of Extraction Processes on the Oxidative Stability, Bioactive Phytochemicals, and Antioxidant Activity of Crude Rice Bran Oil. **Foods**, v. 11, n. 8, p. 1-19, 2022.

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

KASEM, S. et al. The Endosperm Morphology of Rice and its Wild Relatives as Observed by Scanning Electron Microscopy. **Rice**, v. 4, n. 1, p. 12–20, 2011.

KITTIPONGPITTAYA, K. et al. Tropical Oil Blending and Their Effects on Nutritional Content and Physicochemical Properties during Deep Fat Frying. **Journal of Nutritional Science and Vitaminology**, v. 66, p. S206–S214, 2020.

KOBAYASHI, M. et al. **Skin improvement effects of phytosterol ester derived from rice bran.** [s.l.] Preprints, 21 jun. 2022. Disponível em: <<https://www.authorea.com/users/490598/articles/573902-skin-improvement-effects-of-phytosterol-ester-derived-from-rice-bran?commit=5739f8eeac50ef68c8267b6cd2b5041cf805727e>>. Acesso em: 7 nov. 2023.

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

KRISHNA, A. G. G. et al. UNSAPONIFIABLE MATTER AND OXIDATIVE STABILITY OF COMMERCIALY PRODUCED INDIAN RICE BRAN OILS. **Journal of Food Lipids**, v. 10, n. 4, p. 329–340, 2003.

KRÓLIKOWSKI, M.; KRÓLIKOWSKA, M.; MARKOWSKI, C. The investigation of the infinite dilution activity coefficients for molecular compounds in 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium thiocyanate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 161, p. 1-10, 2021.

KUMAR, S. P. J. et al. Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 1, p. 1-7, 2017.

LEE, B.-J. et al. Discrimination and prediction of the origin of Chinese and Korean soybeans using Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) with multivariate statistical analysis. **PLOS ONE**, v. 13, n. 4, p. 1-16, 2018.

LEE, T. et al. Occurrence of Fusarium Mycotoxins in Rice and Its Milling By-Products in Korea. **Journal of Food Protection**, v. 74, n. 7, p. 1169–1174, 2011.

LEHRI, D. et al. Composition, production, physicochemical properties and applications of lecithin obtained from rice (*Oryza sativa* L.) - A review. **Plant Science Today**, v. 6, n. sp1, p. 613–622, 2019.

LEI, Z. et al. UNIFAC model for ionic liquid-CO₂ systems. **AIChE Journal**, v. 60, n. 2, p. 716–729, 2014.

LERMA-GARCÍA, M. J. et al. Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 389–404, 2009.

LESTEN, E. C. C.; KINGSLEY, M. The influence of solvents polarity on physicochemical properties and oil yield extracted from pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed. **Journal of Agricultural Biotechnology and Sustainable Development**, v. 11, n. 3, p. 40–47, 2019.

LIM, S. L. et al. Biotransformation of rice husk into organic fertilizer through vermicomposting. **Ecological Engineering**, v. 41, p. 60–64, 2012.

LIN, L. et al. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 5, p. 681–688, 2009.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.

LIU, R. et al. Antioxidant interaction of α -tocopherol, γ -oryzanol and phytosterol in rice bran oil. **Food Chemistry**, v. 343, p. 1-8, 2021.

LOHANI, U. C.; FALLAHI, P.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Comparison of Ethyl Acetate with Hexane for Oil Extraction from Various Oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 5, p. 743–754, 2015.

LÓPEZ-BASCÓN, M. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Soxhlet Extraction. Em: **Liquid-Phase Extraction**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 327–354.

LOURENÇO, V. A. et al. Investigation of ethyl biodiesel via transesterification of rice bran oil: bioenergy from residual biomass in Pelotas, Rio Grande do Sul - Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, p. 1-11, 2021.

LUIZ DA SILVEIRA, C.; SALAU, N. P. G. From Wilson to F-SAC: A comparative analysis of correlative and predictive activity coefficient models to determine VLE and IDAC of binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 464, p. 1–11, 2018.

LUMAKSO, F. A. et al. Detection and quantification of soybean and corn oils as adulterants in avocado oil using fourier transform mid infrared (ft-mir) spectroscopy aided with multivariate calibration. **Jurnal Teknologi**, v. 77, n. 1, p. 251-255, 2015.

LUO, T. et al. Role of water as the co-solvent in eco-friendly processing oil extraction: Optimization from experimental data and theoretical approaches. **Chemical Engineering Science**, v. 183, p. 275–287, 2018.

MA, G. et al. A Robust Two-Step Process for the Efficient Conversion of Acidic Soybean Oil for Biodiesel Production. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 1-12, 2018.

MA, X. et al. Silica Capsules Templated from Metal–Organic Frameworks for Enzyme Immobilization and Catalysis. **Langmuir**, v. 37, n. 10, p. 3166–3172, 2021.

MAGALHÃES, E. R. B. et al. Effect of oil extraction on the composition, structure, and coagulant effect of Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 1-9, 2021.

MANIRAKIZA, P.; COVACI, A.; SCHEPENS, P. Comparative Study on Total Lipid Determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and Modified Bligh & Dyer Extraction Methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 1, p. 93–100, 2001.

- MANZOOR, A. et al. Rice bran: Nutritional, phytochemical, and pharmacological profile and its contribution to human health promotion. **Food Chemistry Advances**, v. 2, p. 1-12, 2023.
- MEHTA, N. et al. Ultrasound-Assisted Extraction and the Encapsulation of Bioactive Components for Food Applications. **Foods**, v. 11, n. 19, p. 1-35, 2022.
- MGOMA, S. T.; BASITERE, M.; MSHAYISA, V. V. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from South African hass avocados using hexane as a solvent. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 244–251, 2021.
- MILOVANOVIC, S. et al. The effect of equipment design and process scale-up on supercritical CO₂ extraction: Case study for *Silybum marianum* seeds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 188, p. 1-11, 2022.
- MINGYAI, S. et al. Physicochemical and Antioxidant Properties of Rice Bran Oils Produced from Colored Rice Using Different Extraction Methods. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 6, p. 565–572, 2017.
- MKHONTO BHEKUYISE; CHETTY MANIMAGALAY. 2-Methyltetrahydrofuran as a Potential Green Solvent for Lipids Extraction from Spent Coffee Grounds for Fuel Grade Hydrocarbons Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 89, p. 409–414, 2021.
- MODUPALLI, N. et al. Assessment of physicochemical, functional, thermal, and phytochemical characteristics of refined rice bran wax. **Food Chemistry**, v. 396, p. 1-10, 2022.
- MOHIDEM, N. A. et al. Rice for Food Security: Revisiting Its Production, Diversity, Rice Milling Process and Nutrient Content. **Agriculture**, v. 12, n. 6, p. 1-28, 2022.
- MOONGNGARM, A.; DAOMUKDA, N.; KHUMPIKA, S. Chemical Compositions, Phytochemicals, and Antioxidant Capacity of Rice Bran, Rice Bran Layer, and Rice Germ. **APCBEE Procedia**, v. 2, p. 73–79, 2012.
- N. LILIAN, C.-A.; ADIO SALAM, K. Optimization of oil extraction from soybean by Response Surface Methodology utilizing d-Limonene as solvent. **Nigerian Journal of Pure and Applied Sciences**, p. 4273–4283, 2022.

NORA, F. M. D.; BORGES, C. D. Ultrasound pretreatment as an alternative to improve essential oils extraction. **Ciência Rural**, v. 47, n. 9, p. 1-9, 2017.

NOUREEN, H. et al. Mechanism of rice bran lipase inhibition through fermentation activity of probiotic bacteria. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 28, n. 10, p. 5841–5848, 2021.

NUCHDANG, S. et al. Soxhlet, microwave-assisted, and room temperature liquid extraction of oil and bioactive compounds from palm kernel cake using isopropanol as solvent. **Industrial Crops and Products**, v. 176, p. 1-8, 2022.

NYEPETSI, M. et al. Understanding the Interactions between Triolein and Cosolvent Binary Mixtures Using Molecular Dynamics Simulations. **ACS Omega**, v. 7, n. 12, p. 10212–10224, 2022.

OGUNKANMI, J. O. et al. Extraction of bio-oil during pyrolysis of locally sourced palm kernel shells: Effect of process parameters. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 12, p. 711–716, 2018.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid–liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 418–427, 2012.

OLIVEIRA, M. DE. **Arroz um alimento de verdade: Fonte de nutrientes, aliado da saúde**. Porto Alegre: scp, 2021.

OLIVEIRA, R. et al. Effects of the extraction conditions on the yield and composition of rice bran oil extracted with ethanol—A response surface approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 22–31, 2012.

OLIVEIRA, R. N. et al. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 3, p. 767–779, 2016.

PAL, Y. P.; PRATAP, A. P. Rice Bran Oil: A Versatile Source for Edible and Industrial Applications. **Journal of Oleo Science**, v. 66, n. 6, p. 551–556, 2017.

PALI, V. Rice bran oil- Unique gift of nature: A review. **Agricultural Reviews**, v. 34, n. 4, p. 1-7, 2013.

PENG, X. et al. Box–Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2020.

PIMPA, B.; THONGRAUNG, C.; SUTTHIRAK, P. Effect of Solvents and Extraction Conditions on the Properties of Crude Rice Bran Oil. **Walailak Journal of Science and Technology (WJST)**, v. 18, n. 17, p. 1-7, 2021.

PIYATHISSA, S. D. S. et al. Introducing a Novel Rice Husk Combustion Technology for Maximizing Energy and Amorphous Silica Production Using a Prototype Hybrid Rice Husk Burner to Minimize Environmental Impacts and Health Risk. **Energies**, v. 16, n. 3, p. 1-19, 2023.

POIANA, M.-A. et al. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 689-698, 2015.

POTRICH, E. et al. Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 1-12, 2020.

PRACHE, N. et al. Alternative solvents for improving the greenness of normal phase liquid chromatography of lipid classes. **Journal of Chromatography A**, v. 1464, p. 55–63, 2016.

PUNIA, S. et al. Rice Bran Oil: Emerging Trends in Extraction, Health Benefit, and Its Industrial Application. **Rice Science**, v. 28, n. 3, p. 217–232, 2021.

QI, J. et al. Structural and physico-chemical properties of insoluble rice bran fiber: effect of acid–base induced modifications. **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79915–79923, 2015.

RAHMANIA, H. et al. Revealing the thermal oxidation stability and its mechanism of rice bran oil. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.

RAMADHAN, K.; FOSTER, T. J. Effects of ball milling on the structural, thermal, and rheological properties of oat bran protein flour. **Journal of Food Engineering**, v. 229, p. 50–56, 2018.

RANDHAWA, S.; MUKHERJEE, T. Effect of containers on the thermal degradation of vegetable oils. **Food Control**, v. 144, p. 1-9, 2023.

RAPINEL, V. et al. 2-Methyloxolane (2-MeOx) as Sustainable Lipophilic Solvent to Substitute Hexane for Green Extraction of Natural Products. Properties, Applications, and Perspectives. **Molecules**, v. 25, n. 15, p. 1-32, 2020.

REDDY, C. K. et al. Effects of Polishing on Proximate Composition, Physico- Chemical Characteristics, Mineral Composition and Antioxidant Properties of Pigmented Rice. **Rice Science**, v. 24, n. 5, p. 241–252, 2017.

RIGO, L. A. et al. Influence of the type of vegetable oil on the drug release profile from lipid-core nanocapsules and *in vivo* genotoxicity study. **Pharmaceutical Development and Technology**, v. 19, n. 7, p. 789–798, 2014.

RIGO, L. A. et al. Nanoencapsulation of rice bran oil increases its protective effects against UVB radiation-induced skin injury in mice. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 93, p. 11–17, 2015.

ROHMAN, A. Rice Bran Oil's Role in Health and Cooking. Em: **Wheat and Rice in Disease Prevention and Health**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 481–490.

ROHMAN, A.; CHE MAN, Y. B. Quantification and Classification of Corn and Sunflower Oils as Adulterants in Olive Oil Using Chemometrics and FTIR Spectra. **The Scientific World Journal**, v. 2012, p. 1–6, 2012.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, 2010.

RONDANELLI, M. et al. Rice germ macro- and micronutrients: a new opportunity for the nutraceuticals. **Natural Product Research**, v. 35, n. 9, p. 1532–1536, 2021.

ROY, R.; PRASAD, S. Comparative study of mineral and soya bean oil at faulty temperature for transformer application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1120, n. 1, p. 1-17, 2021.

SALEE, N. et al. Optimization of the pulse electric field assisted extraction of black rice grain for antioxidant and sirtuin1 enzyme stimulation activities. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1-17, 2022.

SAMPAIO NETO, O. Z.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. D. A. The employment of ethanol as solvent to extract Brazil nut oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 866–875, 2018.

SÁNCHEZ, R. J.; FERNÁNDEZ, M. B.; NOLASCO, S. M. Ethanol extraction of canola oil: Kinetics and effects of type of solvent and microwave-pretreatment. **OCL**, v. 26, p. 1-7, 2019.

SANTOS, K. A. et al. Evaluation of favela seed oil extraction with alternative solvents and pressurized-liquid ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 169, p. 1-11, 2021.

SAPWAROBOL, S.; SAPHYAKHAJORN, W.; ASTINA, J. Biological Functions and Activities of Rice Bran as a Functional Ingredient: A Review. **Nutrition and Metabolic Insights**, v. 14, p. 1-11, 2021.

SATIRA, A. et al. The Limonene Biorefinery: From Extractive Technologies to Its Catalytic Upgrading into p-Cymene. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 1-16, 2021.

SAWADA, M. M. et al. Effects of different alcoholic extraction conditions on soybean oil yield, fatty acid composition and protein solubility of defatted meal. **Food Research International**, v. 62, p. 662–670, 2014.

SCHEFER, L.; CONDE-PETIT, B.; MÜLLER, N. Biochemically assisted rice whitening for improving head rice yield. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 11, p. 1-8, 2021.

SEAGER, R. J. et al. Solid dissolution in a fluid solvent is characterized by the interplay of surface area-dependent diffusion and physical fragmentation. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1-17, 2018.

SENRAYAN, J.; VENKATACHALAM, S. Ultrasonic acoustic-cavitation as a novel and emerging energy efficient technique for oil extraction from kapok seeds. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 62, p. 1-11, 2020.

SHIMIZU, N. et al. Significance of Squalene in Rice Bran Oil and Perspectives on Squalene Oxidation. **Journal of Nutritional Science and Vitaminology**, v. 65, n. Supplement, p. S62–S66, 2019.

SICAIRE, A.-G. et al. Alternative Bio-Based Solvents for Extraction of Fat and Oils: Solubility Prediction, Global Yield, Extraction Kinetics, Chemical Composition and Cost of Manufacturing. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 12, p. 8430–8453, 2015.

SIENKIEWICZ, A. M.; CZUB, P. The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol A. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 755–773, 2016.

SINGH, S.; SINGH, R. P. Deacidification of High Free Fatty Acid-Containing Rice Bran Oil by Non-conventional Reesterification Process. **Journal of Oleo Science**, v. 58, n. 2, p. 53–56, 2009.

SOARES, J. F. et al. Extraction of rice bran oil using supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 58–63, 2016.

SOH, S. H. et al. Techno-economic and profitability analysis of extraction of patchouli oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 1-11, 2021.

SONG, Z. et al. Extending the UNIFAC model for ionic liquid–solute systems by combining experimental and computational databases. **AIChE Journal**, v. 66, n. 2, p. 1-15, 2020.

SRIKAEAO, K. Organic Rice Bran Oils in Health. Em: **Wheat and Rice in Disease Prevention and Health**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 453–465.

STEVEN, S. et al. Thermodynamics Simulation Performance of Rice Husk Combustion with a Realistic Decomposition Approach on the Devolatilization Stage. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 5, p. 2735–2747, 2022.

SULTANA, A. et al. Functional Profiling and Future Research Direction of Rice Bran Oil in Bangladesh. **Journal of Oleo Science**, v. 70, n. 11, p. 1551–1563, 2021.

SUNIL, L. et al. Retention of natural antioxidants of blends of groundnut and sunflower oils with minor oils during storage and frying. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 849–857, 2015.

SZEWCZYK, K.; CHOJNACKA, A.; GÓRNICKA, M. Tocopherols and Tocotrienols—Bioactive Dietary Compounds; What Is Certain, What Is Doubt? **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 12, p. 6222, 2021.

TAN, B.; NORHAIZAN, M.; CHAN, L. Rice Bran: From Waste to Nutritious Food Ingredients. **Nutrients**, v. 15, n. 11, p. 2503, 2023.

TANG, L. et al. Food Security in China: A Brief View of Rice Production in Recent 20 Years. **Foods**, v. 11, n. 21, p. 3324, 2022.

THILAKARATHNA, R. C. N. et al. A review on application of ultrasound and ultrasound assisted technology for seed oil extraction. **Journal of Food Science and Technology**, v. 60, n. 4, p. 1222–1236, 2023.

THIYAGESHWARI, S. et al. Exploration of Rice Husk Compost as an Alternate Organic Manure to Enhance the Productivity of Blackgram in Typic Haplustalf and Typic Rhodustalf. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 2, p. 358, 2018.

TIR, R.; DUTTA, P. C.; BADJAH-HADJ-AHMED, A. Y. Effect of the extraction solvent polarity on the sesame seeds oil composition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 12, p. 1427–1438, 2012.

TUMANIAN, N. G. et al. Impact of degree of polishing on technological and biochemical grain quality traits of rice varieties of Russian breeding. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 624, n. 1, p. 012177, 2021.

UNUABONAH, E. I. et al. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 567–579, 2009.

VLADIMÍR, M. et al. Chemometric approach to characterization of the selected grape seed oils based on their fatty acids composition and FTIR spectroscopy. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 19256, 2021.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. D. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184–1192, 2008.

WANG, H. et al. Three phase partitioning for simultaneous extraction of oil, protein and polysaccharide from rice bran. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 65, p. 102447, out. 2020.

WANG, H. et al. Formation, digestion properties, and physicochemical stability of the rice bran oil body carrier system. **Food Chemistry**, v. 409, p. 1-11, 2023.

WANG, X.; WANG, X.; WANG, T. An effective method for reducing free fatty acid content of high-acid rice bran oil by enzymatic amidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 119–124, abr. 2017.

WANG, Z. et al. Optimization of Oil Extraction from Rice Bran with Mixed Solvent Using Response Surface Methodology. **Foods**, v. 11, n. 23, p. 3849, 2022.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

WONGWAIWECH, D. et al. Bioactives from Crude Rice Bran Oils Extracted Using Green Technology. **Molecules**, v. 28, n. 6, p. 1-20, 2023.

WU, X. et al. Rice caryopsis development I: Dynamic changes in different cell layers: Rice caryopsis development I. **Journal of Integrative Plant Biology**, v. 58, n. 9, p. 772–785, 2016.

XU, Z. et al. Polishing conditions in rice milling differentially affect the physicochemical properties of waxy, low- and high-amylose rice starch. **Journal of Cereal Science**, v. 99, p. 1-8, 2021.

YANG, Y.; HU, B. Bio-based chemicals from biorefining: lipid and wax conversion and utilization. Em: **Advances in Biorefineries**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 693–720.

YILMAZ TUNCEL, N. Stabilization of Rice Bran: A Review. **Foods**, v. 12, n. 9, p. 1-21, 2023.

YU, D. et al. Immobilization of cellulase on magnetic nanoparticles for rice bran oil extraction in a magnetic fluidized bed. **International Journal of Food Engineering**, v. 18, n. 1, p. 15–26, 2022.

ZAHIR, E. et al. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3870–S3876, 2017.

ZHANG, H. et al. Analysis of Carbonyl Value of Frying Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Oleo Science**, v. 64, n. 4, p. 375–380, 2015.

ZHANG, L. et al. Study of ultrasonic cavitation during extraction of the peanut oil at varying frequencies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 106–113, 2017.

ZIGONEANU, I. G. et al. Determination of antioxidant components in rice bran oil extracted by microwave-assisted method. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4910–4918, 2008.

ZÚÑIGA-DIAZ, J. et al. Oil Extraction from “Morelos Rice” Bran: Kinetics and Raw Oil Stability. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–9, 2017.