

Effect of microwave pre-treatment on the yield of soybean oil extraction process: kinetic study, mathematical modeling and optimization

Efeito do pré-tratamento por micro-ondas no rendimento do processo de extração de óleo de soja: estudo cinético, modelagem matemática e otimização

Article Info:

Article history: Received 2021-11-20 / Accepted 2022-01-17 / Available online 2022-01-17

doi: 10.18540/jcecvl8iss1pp13692-01-14e



André Matheus Gabe

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2211-2041>

Unisinos, Brasil

E-mail: andre_matheus7@hotmail.com

Paulo Ricardo Santos da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7225-7898>

Unisinos, Brasil

E-mail: pauloricard@unisinos.br

Resumo

A soja é uma das principais oleaginosas cultivadas no Brasil. Em sua industrialização, a extração por solvente é uma operação essencial. Novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para aumentar a eficiência dessa operação, destacando-se a extração assistida por micro-ondas. Neste contexto, este trabalho teve como objetivos estudar o efeito do pré-tratamento por micro-ondas sobre o rendimento da extração do óleo de soja por hexano, investigar seu mecanismo cinético e otimizar o processo. Para tanto, grãos de soja, previamente caracterizados, foram submetidos ao pré-tratamento por micro-ondas variando a potência nominal aplicada (310 e 620 W) e o tempo de pré-tratamento (5, 10, 20 e 30 s), seguido pela extração convencional da amostra por 30 minutos em hexano, avaliando-se ao final o rendimento de extração de óleo e a concentração do extrato. Um modelo polinomial foi desenvolvido para equacionar essas variáveis. O método de otimização por superfície de resposta foi aplicado ao modelo para maximizar o rendimento de extração. Ainda, foram ajustados dois modelos cinéticos (primeira ordem e segunda ordem) aos dados experimentais, visando compreender o mecanismo cinético do pré-tratamento por micro-ondas. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de pré-tratamento e a potência nominal aplicada apresentaram efeitos significativos sobre o rendimento de extração, o qual foi predito com 81% de exatidão pelo modelo proposto. Na etapa de otimização, o modelo indicou que o máximo rendimento alcançado no processo de extração com pré-tratamento por micro-ondas seria de, aproximadamente, 10%, para os ajustes operacionais de 30 s e 620 W. Adicionalmente, o estudo cinético revelou que o pré-tratamento da soja foi satisfatoriamente descrito tanto pelo modelo de primeira ordem, como pelo modelo de segunda ordem. Em síntese, o pré-tratamento por micro-ondas mostrou-se promissor quando aplicado ao processo convencional de extração de óleo de soja, uma vez que reduziu o tempo de processamento de 240 min para 60 min.

Palavras-chave: Lixiviação. Grão oleaginoso. Rendimento. Modelo. Mecanismo.

Abstract

Soybean is one of the main oilseeds cultivated in Brazil. Solvent extraction is an essential operation in soybean industrialization. New technologies have been developed to increase the efficiency of extraction, highlighting microwave-assisted extraction. In this context, this work aimed to study the effect of microwave pretreatment on the soybean oil extraction yield by hexane, investigate the kinetic mechanism of extraction and optimize the process. Previously

characterized soybeans were submitted to microwave pretreatment varying the applied nominal power (310 and 620 W) and the pretreatment time (5, 10, 20, and 30 s), followed by 30 minutes in the conventional extraction. The oil extraction yield and the extract concentration were evaluated in each treatment. A polynomial equation was developed to model these variables. The response surface optimization method was applied to the model to maximize the extraction yield. Furthermore, two kinetic models (first order and second order) were fitted to the experimental data, to investigate the kinetic mechanism of microwave pretreatment. The results obtained showed that the pretreatment time and the applied nominal power had significant effects on the extraction yield, which was predicted with 81% accuracy by the proposed model. In the optimization study, the model indicated that the maximum yield achieved in the microwave-assisted extraction process would be about 10%, for the operational settings of 30 s and 620 W. In addition, the kinetic study revealed that the soybean pretreatment was satisfactorily described by both the first-order model and the second-order model. In summary, the microwave pretreatment showed to be promising for the conventional soybean oil extraction process, since the processing time was reduced from 240 min to 60 min.

Keywords: Leaching. Oilseed. Yield. Model. Mechanism.

1. Introdução

A soja (*Glycine max* L.) é uma planta do grupo das leguminosas, cultivada originalmente na China desde 200 anos antes de Cristo (a.C). Produz um grão arredondado e amarelado, rico em proteínas. Hoje, é uma das plantas mais cultivadas no mundo devido à vasta aplicação de seus componentes na indústria de alimentos e, mais recentemente, como matéria-prima para a produção de biodiesel (APROSOJA BRASIL, 2018).

A soja é uma das principais *commodities* comercializadas no mercado internacional. Em 2019, o mercado de compra e venda desse grão no mundo foi responsável por US\$ 54,8 bilhões de dólares. A evolução temporal do comércio mundial da soja indica tendência de ascensão. Neste cenário, nota-se o expressivo crescimento da participação do Brasil nas últimas duas décadas. Em 2000, o país respondia por 23,5% do valor total de grãos comercializados; em 2019, sua participação aumentou para 47,3% (WORKMAN, 2020; OEC, 2021).

Na safra 2019/2020, o Brasil produziu 120 milhões de toneladas de grãos de soja. Uma fração considerável desse volume de produção foi destinada à exportação, tendo a China como seu maior parceiro comercial. Outra parte da produção foi destinada ao setor industrial, com foco na fabricação de óleos e biodiesel (ANP, 2020; TAVARES, 2020).

No processo de obtenção de óleo de soja, a extração por solvente é uma etapa essencial, pois é a partir dela que o óleo é separado da matriz vegetal por meio de seu contato com hexano (TAVARES, 2020). Diversos fatores afetam o desempenho dessa operação, tais como a natureza e a temperatura do solvente, a granulometria do grão e o tempo de contato entre o sólido e o solvente (FOUST et al., 1982; McCABE et al., 1993, MANDARINO, 2015). Dentre essas variáveis, o tempo de processamento é um aspecto que merece especial atenção. Tipicamente, as lâminas de soja necessitam permanecer no extrator por vários minutos até alcançarem a especificação desejada para o teor de óleo residual. A redução do tempo de residência no extrator é um fator que possibilita aumento de produtividade da unidade industrial.

Recentemente, no campo de conhecimento de extração por solvente, uma tecnologia que vem sendo estudada é a extração assistida por micro-ondas (*microwave assisted extraction* – MAE). As micro-ondas são ondas eletromagnéticas, com frequência que varia de 300 MHz a 300 GHz e comprimento de onda de 1 mm a 1 m. Ao incidir sobre uma matriz sólida, a forte interação entre as micro-ondas e os compostos presentes nessa matriz promove a geração de calor e o aumento de sua temperatura. Para que esses fenômenos de aquecimento ocorram, as moléculas de um material submetido à ação das micro-ondas devem interagir seus dipolos dielétricos com o campo eletromagnético. As moléculas do material com momento dielétrico não-nulo assumem

uma forma organizada junto a esse campo, absorvendo sua energia. Ao cessar a incidência das micro-ondas, as moléculas retornam ao seu estado normal, liberando essa energia na forma de calor. Quanto maiores forem os dipolos dielétricos das moléculas, maior será a absorção e a dissipação de energia e, portanto, mais efetivo é o tratamento com micro-ondas (LETELLIER, 1999; BARBOZA et al, 2001).

A tecnologia de extração assistida por micro-ondas tem apresentado resultados promissores em estudos laboratoriais devido à alta eficiência de extração alcançada. Especificamente no que se refere aos estudos de aplicação do MAE no processamento de grãos de oleaginosas e derivados, citam-se os trabalhos de Terigar et al. (2011), Wroniak et al. (2016), Pandey e Shrivastava (2018), Kumar et al. (2019) e Gaber et al. (2020). Esses trabalhos evidenciaram aumento de eficiência no processo de extração quando as matrizes vegetais estudadas foram submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas.

Neste contexto, o presente trabalho contribui com o tema ao explorar as potencialidades do uso das micro-ondas no processo convencional de extração de óleo de soja. Para tanto, os objetivos do estudo foram (i) avaliar e modelar matematicamente o efeito do pré-tratamento de grão de soja com micro-ondas (tempo de pré-tratamento, potência do equipamento) sobre o rendimento de extração pelo método convencional com hexano; (ii) aplicar técnicas de otimização ao modelo matemático desenvolvido para identificar as condições de pré-tratamento (tempo e potência) que maximizam o rendimento do processo; e (iii) explorar o mecanismo cinético de extração do óleo durante o pré-tratamento da soja por micro-ondas.

2. Materiais e Métodos

O procedimento experimental desenvolvido neste trabalho foi estruturado em cinco etapas: (i) preparo e caracterização da matéria-prima; (ii) testes de desempenho da unidade de extração por micro-ondas; (iii) ensaios de extração assistida por micro-ondas; (iv) modelagem matemática e otimização do processo; e (v) estudo do mecanismo cinético.

2.1 Preparação e caracterização da matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho era constituída por grãos de soja *in natura*, adquiridos no Mercado Público de Porto Alegre, em abril de 2021. Os grãos foram, inicialmente, triturados em liquidificador (Philco, 750 W) por 10 segundos, obtendo-se um conjunto de soja triturada e suas cascas. Em seguida, por inspeção visual, separou-se manualmente a fração de grãos triturados sem cascas, submetendo-a às análises de granulometria, determinação de teor de umidade e determinação de teor de lipídeos.

A análise granulométrica dos grãos foi realizada em conjunto de peneiras com mesh Tyler 5, 8 e 9, acopladas em agitador de peneiras (Produtest), por 20 minutos. Após, a amostra analisada foi caracterizada em termos de diâmetro médio de Sauter. Os grãos retidos na peneira de mesh 5 e 8 foram selecionados para as demais etapas do trabalho, por constituírem a fração mais representativa e com menor teor de cascas da amostra analisada.

A determinação do teor de umidade dos grãos foi realizada em triplicata, pelo método de perda por dessecação, com secagem direta em estufa (Ethiktechnology) a 105°C. Também foi conduzida a determinação do teor de lipídios, em triplicata, pelo método de extração direta em Soxhlet (Marconi MA-491/8). Em ambas as análises, foram seguidas as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005).

2.2 Unidade experimental e teste de desempenho

Utilizou-se neste trabalho um forno de micro-ondas (Consul, CMA20BBANA), sem uso prévio, para realizar o pré-tratamento dos grãos de soja. O equipamento possibilitava o ajuste em

10 níveis de potência nominal (0 a 620 W). Seu volume interno era de 10 litros, a tensão de 127 V e a frequência de 2.450 MHz.

Inicialmente, realizou-se o teste de desempenho do forno de micro-ondas visando avaliar a relação entre a potência nominal aplicada pelo equipamento e a potência efetivamente absorvida pelo material processado. Esse teste baseou-se no trabalho de Coelho (2017) e consistiu em aquecer 100 g de água destilada contida em um béquer de 150 mL, posicionado na parte central da cavidade interna do aparelho, durante 2 minutos, nos ajustes de 50 e 100% da potência nominal. Para calcular a potência absorvida pelo material, empregou-se o equacionamento proposto por Metaxas e Meredith (1983), com modificações devido à formação de vapor de água, conforme mostra a Equação 1.

$$P_{abs} = \frac{m_0 c_p (T_f - T_0) + (m_0 - m_f) \Delta H_{vap}}{\Delta t} \quad (1)$$

Onde P_{abs} é a potência absorvida pela amostra [W], c_p é o calor específico da água [J/(g.°C)], T_0 e T_f são as temperaturas inicial e final da água [°C], Δt é o intervalo de tempo de operação [s], m_0 e m_f são as massas de água no início e no final do experimento [g] e ΔH_{vap} é a entalpia específica de vaporização da água [J/g] avaliada na temperatura final da amostra. Os valores de propriedades termodinâmicas empregados nos cálculos foram obtidos em Perry et al. (2017). O monitoramento da temperatura da água foi realizado com o uso de um termômetro digital (Incoterm, modelo L004/13). O resultado desta etapa consistiu em comparar a potência nominal aplicada e a potência real absorvida pela amostra visando avaliar se ajustes de potências distintos geravam diferentes taxas de aquecimento na amostra, aspecto relevante para os objetivos deste trabalho.

2.3 Ensaios de extração assistida por micro-ondas

Inicialmente, estudou-se a cinética de extração convencional para determinar o intervalo de tempo a ser aplicado nos ensaios de extração assistida por micro-ondas. Para tanto, cerca de 10 g de amostras de soja previamente caracterizada foram inseridas em um cartucho de papel filtro, coberto com uma porção de algodão e amarrado com um fio de lã. O conjunto foi posicionado no equipamento de extração de gordura (Marconi, MA-491/8) e mantido imerso em 150 mL de hexano líquido em seu ponto de ebulição normal. Os ensaios foram feitos em duplicata nos tempos de 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 6 h. Após a extração e no próprio equipamento, promoveu-se a separação entre o solvente e o óleo. Por fim, a amostra de óleo extraído foi levada à estufa e aquecida a 85°C por 1 hora para remover os traços de hexano residual.

Avaliou-se o rendimento da extração em cada amostra, conforme a Equação (2) e esses resultados foram tratados estatisticamente no *software* BioEstat versão 5.3 para verificar a existência de diferença significativa entre cada tratamento. Ao final dessa etapa, obteve-se a curva de rendimento da extração convencional ao longo do tempo e determinou-se o intervalo de tempo conveniente para realizar os ensaios de extração com pré-tratamento por micro-ondas.

$$R(\%) = \frac{100N}{P} \quad (2)$$

Onde R é o rendimento da extração [%], N é a massa do óleo de soja obtido pelo ensaio de extração [g] e P é a massa total de óleo contida na amostra analisada [g].

A etapa seguinte consistiu em avaliar o efeito da potência e do tempo de pré-tratamento em forno de micro-ondas sobre o rendimento de óleo submetido posteriormente à extração convencional. O método de análise do pré-tratamento foi realizado conforme o trabalho de Kittiphoom e Sutasinee (2015). Amostras com cerca de 10 g de soja, previamente caracterizada, foram dispostas em vidro-relógio e levadas ao forno de micro-ondas, ficando expostas à radiação por 5, 10, 20 e 30 segundos, nos ajustes de 310 e 620 W de potência nominal do equipamento, com triplicata em cada tratamento. Após o tratamento em micro-ondas, as amostras foram submetidas ao processo de extração convencional com hexano, descrito previamente. O limite

máximo de tempo de pré-tratamento de 30 segundos foi estabelecido uma vez que em tempos mais longos a soja apresentou aspecto de queimado pela ação das micro-ondas.

Ao final dos experimentos, quantificou-se o rendimento de extração e a concentração de óleo no extrato. O resultado desta etapa do estudo consistiu em avaliar estatisticamente o efeito do pré-tratamento sobre o rendimento de extração por meio do teste ANOVA pelo *software* BioEstat. As variáveis que apresentaram efeito significativo sobre o rendimento de extração nesse teste foram consideradas na etapa de modelagem matemática.

2.4 Modelagem matemática e otimização do processo

A construção do modelo matemático teve como objetivo obter uma equação capaz de relacionar o rendimento da extração de óleo (variável dependente) com o tempo de pré-tratamento aplicado e a potência nominal do aparelho de micro-ondas (variáveis independentes). Para essa etapa do estudo foi utilizado a função de regressão múltipla do *software* BioEstat. Na modelagem matemática, foram utilizados apenas os valores médios para o rendimento de extração dentro de cada tratamento. Baseado no trabalho de Careri *et al.* (2007), foi proposto o modelo polinomial, como mostra a Equação (3).

$$R = \beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2 + \beta_3 P + \beta_4 t.P \quad (3)$$

Onde R é o rendimento da extração de óleo [%], t é o tempo de pré-tratamento em micro-ondas [s], P é a potência nominal aplicada [W], β_i são os coeficientes de ajuste do modelo polinomial.

Posteriormente, o modelo matemático desenvolvido foi submetido à etapa de validação com o objetivo de avaliar sua capacidade de predição do rendimento de extração. Para tanto, novos ensaios experimentais independentes foram realizados em triplicata dentro de sua faixa de validade: potências nominais de 435 e 496 W; tempos de pré-tratamento de 15 e 25 segundos. A qualidade da validação do modelo foi analisada por meio do índice estatístico fator de exatidão (AF – *accuracy factor*), conforme a Equação (4). Segundo Giffel e Zwietering (1999), quanto mais próximo AF estiver de 1, melhor a exatidão da predição do modelo.

$$AF = 10^{\sum_{i=1}^n \frac{|\log(R_p) - \log(R_e)|}{n}} \quad (4)$$

Onde R_p é o rendimento da extração predito pelo modelo, R_e é o rendimento da extração medido experimentalmente e n é o tamanho da amostra.

Por fim, o modelo construído e validado foi utilizado para explorar a otimização do processo de extração com pré-tratamento por micro-ondas, empregando o método de superfície de resposta. A variável maximizada foi o rendimento de extração de óleo; as variáveis de decisão eram o tempo de pré-tratamento e a potência nominal do aparelho de micro-ondas, considerando apenas os termos do modelo que apresentaram significância estatística. A região de busca foi delimitada pela faixa de validade das variáveis do modelo construído.

2.5 Estudo do mecanismo cinético

Esta etapa do trabalho consistiu em explorar o mecanismo cinético do pré-tratamento da soja por micro-ondas. A partir dos dados coletados em laboratório foi calculada a concentração do extrato, como mostra a Equação 5.

$$C = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Onde C é a concentração do extrato [$\text{g}_{\text{óleo}}/\text{L}_{\text{hexano}}$] obtida ao final da extração convencional da amostra submetida a cada tempo e potência de pré-tratamento, m é a massa de óleo obtido ao fim da extração convencional [g] e V é o volume de hexano utilizado durante a extração convencional [L].

Utilizando a função *lsqnonlin* do *software* Matlab versão 5.3, foi testado o ajuste de dois modelos cinéticos aos dados de tempo de pré-tratamento e concentração do extrato, a saber: modelo cinético de primeira ordem (Equação 6) e modelo cinético de segunda ordem (Equação 7), descritos por Jokic (2010), Charpe e Rathod (2016) e Kusuma e Mahfud (2017). O modelo

cinético de primeira ordem admite que a taxa de formação do extrato é proporcional à concentração de óleo no extrato. O modelo cinético de segunda ordem, por sua vez, estabelece que a taxa de formação do extrato é proporcional ao quadrado da concentração de óleo no extrato. As Equações (6) e (7) mostram esses modelos em sua forma integrada.

$$C_t = C_s - (C_s - C_0) e^{-kt} \quad (6)$$

$$C_t = C_s - \frac{(C_s - C_0)}{1 + (C_s - C_0)kt} \quad (7)$$

Onde C_t é concentração de óleo no extrato [$g_{\text{óleo}}/L_{\text{hexano}}$], t é o tempo de pré-tratamento em micro-ondas [s], C_0 é a concentração inicial do óleo no extrato, C_s é a concentração de saturação do óleo no extrato [$g_{\text{óleo}}/L_{\text{hexano}}$], k é um parâmetro cinético [s^{-1}], na equação 6; [$L.g^{-1}.s^{-1}$], na equação 7.

Importante destacar que os modelos cinéticos utilizados neste trabalho foram adaptações da literatura. Originalmente, eles relacionam a concentração do extrato com o tempo de extração. Como o tempo de extração convencional neste estudo foi fixo em todos os ensaios, a variável temporal utilizada no modelo corresponde ao tempo de pré-tratamento com micro-ondas aplicado aos grãos de soja. Portanto, a investigação sobre o mecanismo do processo se refere à etapa de pré-tratamento por micro-ondas propriamente dita. Ainda, C_0 é a concentração de óleo no extrato para a amostra controle, situação em que o tempo de pré-tratamento aplicado foi nulo.

Para a comparação e a seleção entre os modelos cinéticos testados, com a identificação daquele melhor descreveu esse fenômeno, foram utilizadas duas métricas estatísticas: o parâmetro RMSE (*root mean square error*), definido pela Equação (8), e o Critério de Informação Akaike (*AIC – Akaike information criteria*), definido pela Equação (9). O modelo selecionado foi aquele que apresentou melhor aderência aos dados experimentais segundo essas duas métricas.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{m,i} - C_{e,i})^2}{(n - p)}} \quad (8)$$

$$AIC = n \ln\left(\frac{SQ}{n}\right) + 2p \quad (9)$$

Onde $C_{m,i}$ é concentração de óleo no extrato predita pelo modelo na amostra i , $C_{e,i}$ é concentração de óleo no extrato medida experimentalmente na amostra i , n é o tamanho da amostra, p é o número de parâmetros de ajuste do modelo cinético testado, e SQ é a soma dos quadrados do erro.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da matéria-prima

As análises de caracterização da matéria-prima revelaram que os grãos de soja utilizados neste trabalho tinham teor médio de umidade em base úmida igual a 10,38% e teor médio de lipídeos igual 20,33%, como pode ser visto na Tabela 1. Estes valores são característicos dos grãos comercializados e estão coerentes com dados da literatura. Potrich *et al.* (2020) obtiveram teor de umidade em base úmida de 13% e teor de lipídeos igual a 20,40% para a soja utilizada em seu trabalho. Jokic (2015), por sua vez, obteve 20,08% para o teor de lipídeos nos grãos utilizados em seu estudo.

Tabela 1 – Teor de umidade, teor de lipídeos e diâmetro médio de Sauter obtidos nas análises de caracterização da matéria-prima utilizada neste estudo.

Teor de umidade / %	Teor de lipídeos / %	Diâmetro médio de Sauter / mm
10,38 ± 0,02	20,33 ± 0,04	3,52

A distribuição granulométrica é um parâmetro especialmente importante na caracterização dos grãos de soja submetidos a estudos de extração, pois influencia os fenômenos de difusão do soluto e do solvente na matriz sólida. Como pode ser visto na Figura 1, a maior fração de soja ficou retida na peneira com mesh Tyler 5. Isto revela que a trituração aplicada à matéria-prima foi suficiente para proporcionar a quebra de grãos e a remoção de casca sem, contudo, causar fragmentação excessiva da soja. Em termos de caracterização da matéria-prima, o diâmetro médio de Sauter obtido foi 3,52 mm. Guedes *et al.* (2011) avaliaram as características dos grãos de soja em função de seu teor de umidade. Para soja com cerca de 10% de umidade, os autores obtiveram valores médios de 7,86 mm para o comprimento e de 6,89 mm para a largura dos grãos. Comparando com os resultados encontrados neste estudo, conclui-se que a trituração promovida resultou em redução do tamanho do grão à metade das dimensões originais indicadas pela literatura.

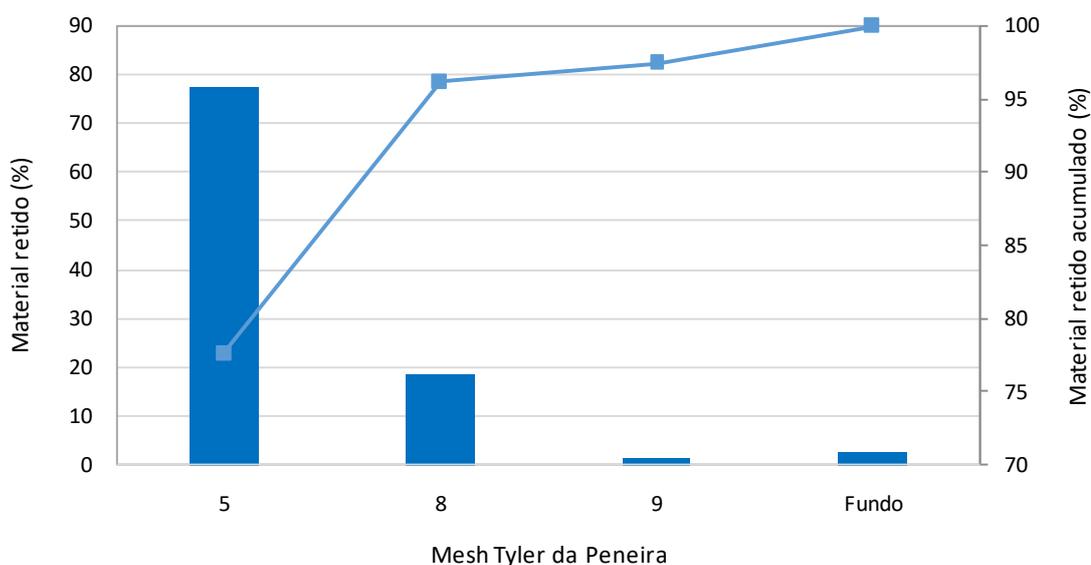


Figura 1 - Caracterização granulométrica da amostra de soja utilizada no experimento em termos de percentual de material retido em cada peneira (barras) e percentual acumulado de material nas peneiras (linha contínua).

3.2 Desempenho da unidade experimental

Os ensaios de desempenho da unidade experimental indicaram que a potência absorvida pela amostra de água foi superior a 80% da potência nominal do equipamento. Para a potência nominal de 310 W, os resultados experimentais revelaram que a potência absorvida era de 307 W. Já para a potência nominal aplicada de 620 W, a potência absorvida pela amostra de água foi relativamente menor, próximo a 540 W. Esses resultados revelaram, ainda, que os efeitos térmicos produzidos na amostra pelo ajuste de 50% e 100% da potência nominal foram diferentes. Isto é relevante, pois uma das variáveis analisadas no estudo foi o efeito da potência nominal sobre o rendimento de extração. Portanto, era necessário garantir que os ajustes de potência testados apresentariam efeitos distintos em termos de aquecimento da amostra.

3.3 Cinética da extração convencional

O estudo da cinética de extração convencional visou determinar o intervalo de tempo aplicado nos estudos de extração com pré-tratamento por micro-ondas. Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho indicaram que o rendimento de extração variou de 4,4 a 9,3%, como pode ser observado na Tabela 2. Verificou-se não haver diferença significativa no rendimento de extração para tempos de extração convencional entre 30 minutos e 240 minutos. Apenas com 360 minutos de extração convencional, o rendimento foi significativamente superior àquele medido em 30

minutos. Deste modo, por questões de economicidade, adotou-se o tempo de 30 minutos como padrão para os ensaios de pré-tratamento da soja por micro-ondas.

Tabela 2 - Resultados obtidos no estudo da cinética de extração convencional, expressos em termos de rendimento de extração (em %) para cada intervalo de tempo aplicado.

30 / min	60 / min	120 / min	180 / min	240 / min	360 / min
4,42 ± 0,53 ^a	6,28 ± 0,19 ^a	6,33 ± 0,24 ^{ab}	6,84 ± 0,42 ^{ab}	7,23 ± 0,42 ^{ab}	9,27 ± 1,03 ^b

Resultados acompanhados da mesma letra não apresentaram diferença significativa entre si ao teste de ANOVA com nível de significância de 0,05, complementada pelo teste de Tukey.

3.4 Efeito do pré-tratamento com micro-ondas sobre o rendimento da extração

O estudo a respeito do efeito do pré-tratamento aplicado com micro-ondas sobre o rendimento de extração consistiu em submeter os grãos de soja a diferentes tempos e potências nominais no aparelho de micro-ondas, previamente à extração convencional realizada em intervalo de 30 minutos. Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos para o rendimento de extração de óleo (em %) de grãos de soja submetidos ao pré-tratamento por micro-ondas variando o tempo e a potência de radiação dos grãos.

Potência nominal / W	Tempo de pré-tratamento em micro-ondas / s				
	0	5	10	20	30
310	2,31±0,16 ^a	2,75±0,20 ^{ab}	2,73±0,14 ^{ab}	3,07±0,12 ^{bc}	3,39±0,08 ^c
620	2,31±0,16 ^a	2,66±0,06 ^{ab}	3,91±0,20 ^{ef}	4,45±0,15 ^f	7,36±0,46 ^g

Resultados acompanhados da mesma letra não apresentaram diferença significativa entre si ao teste de ANOVA com nível de significância de 0,05, complementada pelo teste de Tukey.

Inicialmente, nota-se que foi obtida pequena variabilidade dentro de cada tratamento aplicado, pois o coeficiente de variação variou de 2,26% (620W, 5s) a 7,27% (310W, 5s). Isto indica que, embora com pequeno tamanho de amostra, os resultados são representativos para a realidade pesquisada. Também se observou aumento do rendimento de extração quando houve aumento no tempo de pré-tratamento por micro-ondas aplicado aos grãos de soja, sendo mais expressivo na potência de 620 W.

Dentre estes resultados, percebe-se que a condição de potência nominal de 620 W em 30 segundos foi a que apresentou maior rendimento de extração, com resultado médio de 7,36%. Isso se deve ao fato de ser a condição máxima de exposição da soja à incidência de micro-ondas, antes de os grãos apresentarem degradação térmica. Adicionalmente, nota-se que para obter esse rendimento em processo de extração convencional sem pré-tratamento seria necessário um tempo de extração superior a 240 minutos, como consta na Tabela 2. Portanto, a partir desses resultados evidencia-se que o pré-tratamento com micro-ondas foi capaz de reduzir o tempo de processamento dos grãos na etapa de extração de 240 min para 30 min. Esse é um resultado favorável em termos de produtividade, caso ele venha a ser confirmado em outros estudos e, principalmente, em escala industrial.

Observa-se, ainda, que os menores rendimentos de extração estão localizados nas condições mínimas de pré-tratamento com potências de 310 W e 620 W e tempo de 5 s. Esses resultados são próximos à condição de controle (sem pré-tratamento por micro-ondas) e não houve diferença significativa entre eles, segundo os testes estatísticos aplicados. Isso permite inferir que nesse tempo de pré-tratamento, a incidência de micro-ondas pode ter apresentado pouca influência na eventual mudança de estrutura da matriz vegetal e no favorecimento da extração de óleo. A propósito, essa análise da mudança estrutural na matriz vegetal pela ação das micro-ondas é um aspecto que merece estudos complementares.

O teste da análise de variância (ANOVA) mostrou que tanto a potência nominal quanto o tempo de pré-tratamento apresentaram efeito significativo no rendimento do processo de extração. Kittiphoom e Sutasinee (2015) obtiveram resultados relativamente distintos em seu estudo sobre o processo de extração de óleo de farelo de semente de manga assistida por micro-ondas. No trabalho desses autores, a potência não apresentou efeito significativo sobre o rendimento de extração. Uma hipótese para explicar essa diferença de comportamento entre os resultados encontrados pelos estudos está na natureza e na granulometria da matéria-prima. Kittiphoom e Sutasinee (2015) utilizaram apenas farelos da amostra (500 μm) em seu trabalho. Em consequência disto, o solvente teria maior facilidade de difusão na matéria-prima, o que resultaria em uma extração mais eficiente para todas as potências aplicadas. No presente estudo, a matéria-prima apresentou maior granulometria, pois foi constituída essencialmente por meios grãos de soja. Tong *et al.* (2012) confirmam essa hipótese ao afirmarem que o tamanho da partícula irradiada é um aspecto importante para definir a influência da potência do micro-ondas sobre o desempenho da extração.

3.5 Modelagem matemática e otimização do processo

O modelo polinomial construído neste estudo para equacionar o efeito do tempo de pré-tratamento e da potência do aparelho micro-ondas aplicadas sobre o rendimento da extração é apresentado na Equação (10). A análise realizada pelo *software* BioEstat 5.3 indicou que apenas o termo de interseção (p-valor = 0,0079) e o termo de interação tempo x potência (p-valor = 0,0039) apresentaram significância estatística. Adicionalmente, o coeficiente de determinação (R^2) alcançado com o modelo foi de 0,955.

$$R = 2,9693 - 0,1413t + 0,0015t^2 - 0,0012P + 0,0004t.P \quad R^2 = 0,955 \quad (10)$$

Esse modelo foi, então, submetido ao estudo de validação a partir da comparação entre rendimento de extração predito por ele e o valor medido experimentalmente em ensaios laboratoriais independentes. Os resultados alcançados estão sintetizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Fator de exatidão do modelo polinomial ao comparar o rendimento teórico de extração predito pelo modelo e o rendimento medido experimentalmente em ensaios independentes.

Potência nominal aplicada / W	Tempo de pré-tratamento / s	Rendimento teórico / %	Rendimento experimental / %	Fator de exatidão
434	15	3,27	3,13 \pm 0,23	1,19
434	25	4,19	5,59 \pm 0,35	
496	15	3,57	3,25 \pm 0,25	
496	25	4,74	6,27 \pm 0,66	

O estudo de validação do modelo desenvolvido mostrou que sua exatidão é de 81%. Em trabalhos publicados na literatura, citam-se valores de fator de exatidão variando de 1,26 a 3,0 (Baert *et al.*, 2007) e entre 1,7 a 3,5 (Giffel e Zwietering, 1999). Esses autores apontam que a complexidade dos fenômenos naturais estudados faz com que o fator de exatidão obtidos nos estudos se distancie de 1,00. Por outro lado, pontua-se que neste trabalho o rendimento de extração foi adequadamente predito pelo modelo matemático construído, uma vez que seu fator de exatidão ficou mais próximo a 1,0 do que aqueles valores reportados na literatura.

Na etapa final da modelagem matemática, aplicou-se a técnica de otimização por superfície de resposta ao modelo polinomial, visando identificar as condições do pré-tratamento por micro-ondas (tempo e potência nominal) que maximizavam o rendimento de extração de óleo. Destaca-se que na etapa de otimização foram considerados apenas os termos do modelo matemático que apresentaram significância estatística. Os resultados obtidos são apresentados em forma gráfica na Figura 2.

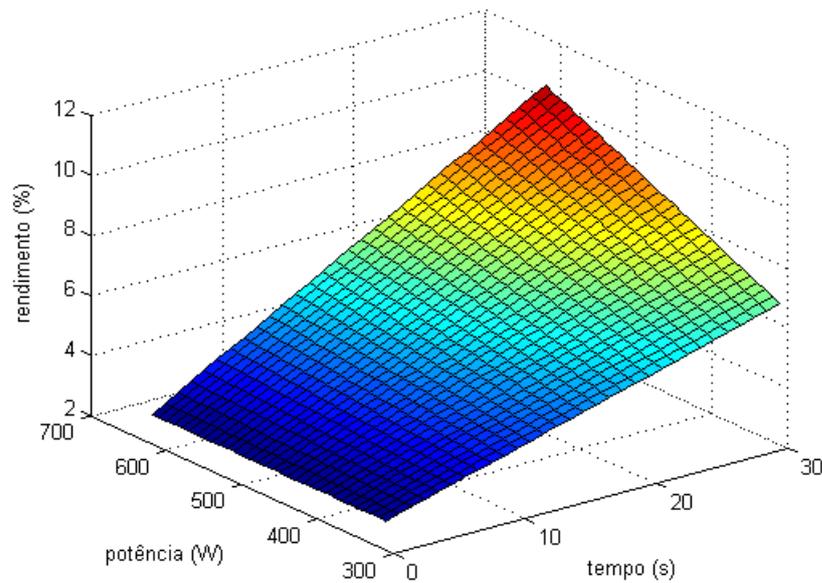


Figura 2 - Superfície de resposta gerada a partir do modelo polinomial mostrando a região de máximo rendimento de extração alcançado a partir deste estudo.

A partir da Figura 2, percebe-se que o ponto de máximo rendimento de extração se encontra na periferia da região de busca, correspondendo ao tempo de pré-tratamento de 30 s e potência nominal aplicada de 620 W. Como a amostra analisada continha 10 g de soja, estima-se que a potência nominal específica aplicada para a condição ótima seria 62 W/g. Esse resultado é importante, do ponto de vista de aumento de escala e dimensionamento de equipamentos para aplicação industrial.

3.6 Cinética de extração com pré-tratamento por micro-ondas

No presente trabalho, testou-se o ajuste dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos dados experimentais. O objetivo foi procurar compreender o mecanismo cinético da extração com pré-tratamento por micro-ondas. Os resultados obtidos nesta etapa do estudo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem obtidos para as potências aplicadas de 310 e 620 W e resultados da qualidade de ajuste em termos dos parâmetros estatísticos RMSE e AIC.

Modelo Cinético	Parâmetros do modelo	
	Potência: 310 W	Potência: 620 W
1ª Ordem	$C_s = 0,53 \text{ g/L}$	$C_s = 229,82 \text{ g/L}$
	$k = 0,044 \text{ s}^{-1}$	$k = 9,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	RMSE = 0,0149	RMSE = 0,0874
	AIC = -41,1	AIC = -22,9
2ª Ordem	$C_s = 0,63 \text{ g/L}$	$C_s = 90,64 \text{ g/L}$
	$k = 0,1084 \text{ L/(g.s)}$	$k = 2,59 \times 10^{-6} \text{ L/(g.s)}$
	RMSE = 0,0145	RMSE = 0,0878
	AIC = -41,5	AIC = -22,9

Como pode ser observado na Tabela 5, foram mínimas as diferenças de qualidade de ajuste dos modelos de primeira e segunda ordem aos dados experimentais. Em baixa potência (310 W) houve um desempenho ligeiramente melhor do modelo cinético de segunda ordem, evidenciado pelos menores valores dos índices RSME e AIC. Já em alta potência (620 W), o desempenho dos dois modelos foi praticamente idêntico. Observa-se, ainda, a partir dos parâmetros de ajustes desses modelos que se alcança uma maior concentração de saturação do extrato em maior potência, o que está coerente com os resultados reportados neste trabalho para o rendimento de extração. A Figura 3 apresenta os gráficos de ajuste dos modelos cinéticos testados aos dados experimentais para as duas potências de micro-ondas estudadas. Esses gráficos evidenciam que praticamente não há diferença na qualidade de ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

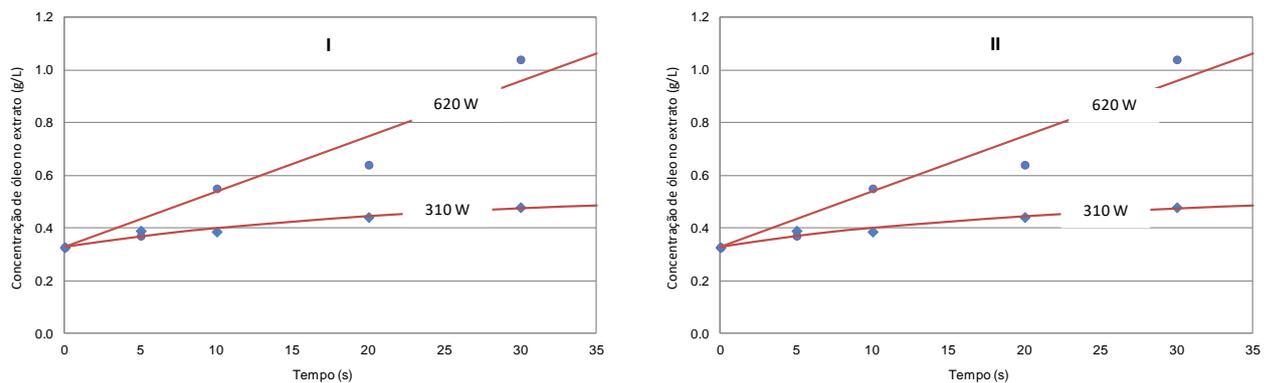


Figura 3 – Modelos cinéticos (linhas vermelhas) de primeira ordem (I) e de segunda ordem (II) ajustados aos dados experimentais (pontos azuis) para pré-tratamento com micro-ondas a 310 W e 620 W.

Trabalhos similares publicados na literatura apontam que o modelo cinético de segunda ordem tende a descrever melhor o fenômeno de extração sólido-líquido. Hobbi *et al.* (2021) estudaram a cinética de extração de compostos polifenólicos de bagaço de maçã. Os autores concluíram que o processo de extração foi melhor representado pela cinética de segunda ordem. Charpe e Rathod (2016) observaram que a cinética de extração de flavonoide (wedelolactona) da erva medicinal *Eclipta alba* foi satisfatoriamente descrita pelo modelo de Peleg, que é uma reparametrização do modelo de segunda ordem. Resultado similar foi encontrado por Jokic *et al.* (2010) ao estudar a cinética de extração polifenóis a partir de grãos de soja moído. Contudo, entende-se que são necessários mais estudos sobre a cinética de extração com pré-tratamento por micro-ondas para melhor elucidar o mecanismo de extração de óleo de soja associado a esse processo.

4. Conclusão

A extração por solvente é uma operação unitária essencial dentro da cadeia produtiva de industrialização da soja. Tipicamente, o tempo de residência associado a essa etapa do processo é elevado, o que sugere a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para minimizá-lo. O presente estudo explorou as potencialidades do emprego da tecnologia de micro-ondas no processo convencional de extração de óleo de soja a partir de estudos conduzidos em escala laboratorial.

O estudo revelou que tanto o tempo de pré-tratamento, como a potência nominal aplicada pelo aparelho de micro-ondas apresentaram efeito significativo no aumento do rendimento de extração, considerando a faixa de valores testados. Percebeu-se que 30 s e potência nominal específica de 62 W/g foram capazes de reduzir o tempo de extração de 240 min para 30 min, mantendo-se o mesmo rendimento do processo.

A modelagem matemática aplicada aos dados experimentais mostrou que o rendimento de extração pode ser descrito satisfatoriamente por um polinômio de segundo grau em relação ao tempo e de primeiro grau para a potência, considerando ainda uma parcela de interação entre essas variáveis. Os ensaios de validação mostraram que o modelo apresentou 81% de exatidão nas predições do rendimento de extração em função do tempo de pré-tratamento e potência nominal aplicada.

A aplicação da técnica de otimização por superfície de resposta revelou que, dentro da região de validade do modelo polinomial desenvolvido e para a granulometria da matéria-prima utilizada no estudo, o máximo rendimento de extração alcançado seria de, aproximadamente, 10% na condição de 30 s e potência nominal de 620 W.

Os resultados do estudo cinético desenvolvido neste trabalho não foram conclusivos. Tanto o modelo cinético de primeira ordem, como o modelo cinético de segunda ordem apresentaram desempenho similar em termos de qualidade de ajuste aos dados experimentais. Isto revela a necessidade de estudos complementares sobre a cinética de extração com pré-tratamento por micro-ondas para elucidar o mecanismo desse processo.

Entende-se pertinente que, em trabalhos futuros, seja investigado o perfil e o teor de ácidos graxos livres no óleo de soja obtido com pré-tratamento por micro-ondas, visando verificar se esse tratamento altera a composição do óleo, como, por exemplo, a partir da cisão das moléculas de triglicerídeos em seus ácidos graxos, facilitando sua remoção da matriz vegetal. As questões relacionadas à modificação da morfologia do grão de soja submetido ao tratamento por micro-ondas, como aumento de porosidade, também podem ser objeto de investigação em estudos complementares.

Referências

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível: Informações de mercado. (2020). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 19 out. 2020.
- APROSOJA BRASIL: A soja. (2018). Disponível em: <<https://aprosojabrasil.com.br/a-soja/>>. Acesso em: 14 ago. 2020.
- Baert, K., Valero, A., De Meulenaer, B.; Samapundo, S., Ahmed, M. M., Debevere, J., & Devlieghere, F. (2007). Modeling the effect of temperature on the growth rate and lag phase of *Penicillium expansum* in apples. *International Journal of Food Microbiology*, 118(2), 139-150. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.006>
- Barboza, A. C. R. N., Cruz, C. V. M. S., Graziani, M. B., Lorenzetti, M. C. F., & Sabadini, E. (2001). Aquecimento em forno de micro-ondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Química Nova*, 24(6), 901-904. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600030>.
- Careri, M., Corradini, C., Elviri, L., & Mangia, A. (2007). Optimization of a rapid microwave assisted extraction method for the liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry determination of isoflavonoid aglycones in soybeans. *Journal Of Chromatography A*, 1152(1-2), 274-279. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.112>
- Charpe, T. W., & Rathod, V. K. (2016). Kinetics of ultrasound assisted extraction of wedelolactone from *Eclipta alba*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33(4), 1003-1010 <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20140234>.
- Coelho, L. A. (2017). *Extração assistida por micro-ondas de óleo essencial de jambu (Acmella oleracea (L.) R.K. Jansen): projeto de unidade em escala de bancada e estudo da cinética de extração de óleo*. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.
- Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., & Andersen, L. B. (1982). *Princípios das operações unitárias*. Guanabara Dois.
- Gaber, M. A. F. M., Knoerzer, K., Mansour, M. P., Trujillo, F. J., Juliano, P., Shrestha, P. (2020). Improved canola oil expeller extraction using a pilot-scale continuous flow microwave

- system for pre-treatment of seeds and flaked seeds. *Journal Of Food Engineering*, 284(article 110053). <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110053>
- Giffel, M. C. T., & Zwietering, M. H. (1999). Validation of predictive models describing the growth of *Listeria monocytogenes*. *International Journal of Food Microbiology*, 46(2), 135-149. [https://doi.org/10.1016/s0168-1605\(98\)00189-5](https://doi.org/10.1016/s0168-1605(98)00189-5).
- Guedes, M. A., Mata, M. E. R. M C., Duarte, M. E. M., & Farias, P. A. (2011). Caracterização física de grãos de soja utilizando-se do processamento digital de imagens. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 13(3), 279-294. <http://dx.doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v13n3p279-294>
- Hobbi, P., Okoro, O. V., Delporte, C., Alimoradi, H., Podstawczyk, D., Nie, L., Bernaerts, K. V., Shavandi, A. (2021). Kinetic modelling of the solid-liquid extraction processo of polyphenolic compounds from apple pomace: influence of solvent composition and temperature. *Bioresources and Bioprocessing*, 8(114), 1-14. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00465-4>
- Instituto Adolfo Lutz. (2005). *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. IMESP.
- Jokic, S., Svilovic, S., & Vidovic, S. (2015). Modelling the supercritical CO₂ extraction kinetics of soybean oil. *Croatian Journal Of Food Science And Technology*, 7(2), 52-57. DOI: [10.17508/CJFST.2015.7.2.05](https://doi.org/10.17508/CJFST.2015.7.2.05)
- Jokic, S., Velic, D., Bilic, M., Bucic-Kojic, A., Planinic, M., & Tomas, S. (2010). Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. *Czech Journal of Food Science*, 28(3), 206-212. <https://doi.org/10.17221/200/2009-CJFS>
- Kittiphoom, S., & Sutasinee, S. (2005). Effect of microwaves pretreatment on extraction yield and quality of mango seed kernel oil. *International Food Research Journal*, 22(3), 960-964.
- Kumar, M., Dahuja, A., Sachdev, A., & Kaur, C. (2019). Evaluation of enzyme and microwave-assisted conditions on extraction of anthocyanins and total phenolics from black soybean (*Glycine max L.*) seed coat. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135(15), 1070-1081. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.034>
- Kusuma, H. S., & Mahfud, M. (2017). The extraction of essential oils from patchouli leaves (*Pogostemon cablin* Benth) using a microwave air-hydrodistillation method as a new green technique. *Royal Society of Chemistry Advances*, 3. <https://doi.org/10.1039/C6RA25894H>
- Letellier, M., & Budzinski, H. (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27, 259-271. <http://dx.doi.org/10.1051/analisis:1999116>
- Mandarino, J. M. G., Hirakuri, M. H., & Roessing, A. C. (2015). *Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*. Embrapa.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill.
- Metaxas, A. C., & Meredith, R. J. (1983). *Industrial Microwave Heating*. United Kingdom.
- OEC – The Observatory of Economic Complexity. (2021). *Soybeans*
- Pandey, R., Shrivastava, S. L. (2018). Comparative evaluation of rice bran oil obtained with two-step microwave assisted extraction and conventional solvent extraction. *Journal Of Food Engineering*, 218, 106-114. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.09.009>
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (2008). *Perry's chemical engineer' handbook*. McGraw Hill.
- Potrich, E., Miyoshi, S. C., Machado, P. F. S., Furlan, F. F., Ribeiro, M. P. A., Tardioli, P. W., Giordano, R. L. C., Cruz, A. J. G., & Giordano, R. C. (2020). Replacing hexane by ethanol for soybean oil extraction: Modeling, simulation, and techno-economic-environmental analysis. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118660. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118660>
- Tavares, V. (2020). Aumento de exportações de soja consolidam parceria comercial entre Brasil e China. *APROSOJA Agência de Notícias*.
- Terigar, B.G., Balasubramanian, S., Sabliov, C. M., Lima, M., & Boldor, D. (2011). Soybean and rice bran oil extraction in a continuous microwave system: from laboratory- to pilot-scale.

Journal Of Food Engineering, 104(2), 208-217. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.012>

Tong, Y., Gao, L., Xiao, G., & Pan, X. (2011). Microwave pretreatment-assisted ethanol extraction of chlorophylls from *Spirulina platensis*. *Journal of Food Process Engineering*, 35(5), 792-799. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2010.00629.x>

Workman, D. (2020). Soya Beans Exports by Country. *World's Top Exports*.

Wroniak, M., Rekas, A., Siger, A., & Janowicz, M. (2016). Microwave pretreatment effects on the changes in seeds microstructure, chemical composition and oxidative stability of rapeseed oil. *Lwt Food Science and Technology*, 68, 634-641. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.013>