



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**APLICAÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS NO TRATAMENTO
TÉRMICO DE DIFERENTES MATERIAIS: USO DE MICRO-ONDAS E
INFRAVERMELHO NAS ÁREAS AMBIENTAL E ALIMENTAR**

Ana Carolina Silva Mota

Uberlândia - MG

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**APLICAÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS NO TRATAMENTO
TÉRMICO DE DIFERENTES MATERIAIS: USO DE MICRO-ONDAS E
INFRAVERMELHO NAS ÁREAS AMBIENTAL E ALIMENTAR**

Ana Carolina Silva Mota

Orientadora: Prof.^a Dra. Marina Seixas Pereira

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M917a Mota, Ana Carolina Silva, 1988-
2022 Aplicação de ondas eletromagnéticas no tratamento térmico de diferentes materiais [recurso eletrônico] : uso de micro-ondas e infravermelho nas áreas ambiental e alimentar / Ana Carolina Silva Mota. - 2022.

Orientadora: Marina Seixas Pereira.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.7057>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Pereira, Marina Seixas, 1985-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Glória Aparecida
Bibliotecária Documentalista - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgqe.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 10/2022, PPGEQ				
Data:	28 de julho de 2022	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	11:00
Matrícula do Discente:	11813EQU001				
Nome do Discente:	Ana Carolina Silva Mota				
Título do Trabalho:	Aplicação de ondas eletromagnéticas no tratamento térmico de diferentes materiais: uso de micro-ondas e infravermelho nas áreas ambiental e alimentar				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tecnologias de controle de sólidos na atividade de perfuração de poços de petróleo e gás: otimização, operações alternativas de separação sólido-líquido e instrumentação de equipamentos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Lucas Meili - CTEC/UFAL; Arley Silva Rossi - DEQ/UFAM; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU; Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU e Marina Seixas Pereira - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Marina Seixas Pereira, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2022, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/decreto/2015/_decreto8539.htm).

Documento assinado eletronicamente por **Marina Seixas Pereira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2022, às 11:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º,



§ 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2022, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arley Silva Rossi, Usuário Externo**, em 28/07/2022, às 11:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Meili, Usuário Externo**, em 28/07/2022, às 12:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3794414** e o código CRC **1860383D**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar ao longo de toda a minha vida e por ter colocado pessoas tão especiais ao meu lado, a minha família. Aos meus pais, Emanuel e Rosa, pelo apoio e carinho. Aos meus irmãos, Pedro e Isabela, pelo carinho e cumplicidade.

Gostaria de agradecer especialmente ao meu orientador, Carlos Henrique Ataíde, que sempre foi um exemplo de profissionalismo, dedicação e comprometimento com o ensino e pesquisa. Agradeço por todo apoio e incentivo, fundamentais para a realização deste trabalho. Serei eternamente grata por tudo.

Agradeço à minha orientadora, Marina Seixas Pereira, pelo apoio, incentivo e confiança. Desde o período do mestrado a Marina esteve presente e foi fundamental em todo o processo.

Agradeço o professor Venkatesh Meda pela oportunidade de realizar parte do doutorado no Canadá, onde pude estudar diferentes aplicações da tecnologia micro-ondas.

Ao professor Cláudio, gostaria de também agradecer pelo apoio nesse período.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, agradeço por toda a ajuda e ensinamentos concedidos durante a execução deste trabalho. Agradeço também ao programa, aos técnicos e ao corpo docente da Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU por toda assistência, base teórica e estrutura concedidas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado. Agradeço também à CAPES, que concedeu a bolsa de estudos que me permitiu fazer o doutorado sanduíche. À Petrobras, agradeço por fornecer materiais para os ensaios e pelos recursos financeiros disponibilizados para esta pesquisa.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, que de forma direta ou indireta colaboraram para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2: REMEDIAÇÃO DE CASCALHOS DE PERFURAÇÃO CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS VIA AQUECIMENTO MICRO-ONDAS	4
2.1 – INTRODUÇÃO.....	4
2.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.2.1- Aquecimento via micro-ondas	6
2.2.2- Remediação de cascalhos contaminados com hidrocarbonetos poliaromáticos	13
2.3 – MATERIAIS E MÉTODOS	16
2.3.1 – HPAs e solvente	16
2.3.2 – Cascalho de perfuração	17
2.3.3 – Contaminação artificial do cascalho	18
2.3.4 – Secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração	19
2.3.5 – Aferição da temperatura superficial da amostra durante o aquecimento	22
2.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
2.4.1 – Caracterização do cascalho de perfuração	24
2.4.2 – Secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração	26
2.4.2.1 – Teor residual total de HPAs	31
2.4.2.2 – Porcentagem de remoção de HPAs	35
2.4.2.3 – Análises cromatográficas dos cascalhos tratados.....	37
2.4.3 – Aferição da temperatura superficial da amostra durante o aquecimento	37
2.5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
CAPÍTULO 3: TRATAMENTO DO FEIJÃO FAVA VIA APLICAÇÃO COMBINADA DE MICRO-ONDAS E INFRAVERMELHO E SEU EFEITO EM PROPRIEDADES FÍSICAS E NUTRICIONAIS	44
3.1 – INTRODUÇÃO.....	44
3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47
3.2.1- Aquecimento via infravermelho	47
3.2.2- Aquecimento combinado micro-ondas/infravermelho	52

3.2.3- Feijão fava.....	53
3.2.4- Amido	55
3.2.5- Métodos de processamento do feijão fava e de amidos	56
3.3 – MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.3.1 – Feijão fava	60
3.3.2 – Teor de amido.....	61
3.3.3 – Tratamento combinado micro-ondas/infravermelho do feijão fava	64
3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
3.4.1 – Granulometria.....	67
3.4.2 – Teor de umidade.....	67
3.4.3 – Teor de cinzas	70
3.4.4 – Teores de amido.....	71
3.4.4.1 – Amido Rapidamente Digerível	73
3.4.4.2 – Amido Lentamente Digerível	75
3.4.4.3 – Amido Resistente.....	78
3.5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE A	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: <i>Spectrum</i> eletromagnético. Fonte: adaptado de Falciglia <i>et al.</i> , 2018.....	7
Figura 2.2: Representação das ondas eletromagnéticas planas.....	8
Figura 2.3: Mecanismo de condução iônica. Fonte: adaptado de Metaxas & Meredith (1988).	8
Figura 2.4: Mecanismo de rotação dipolar. Fonte: adaptado de Metaxas & Meredith (1988). 9	9
Figura 2.5: Cascalho limpo.....	17
Figura 2.6: Unidade experimental de secagem via micro-ondas em batelada.....	20
Figura 2.7: Distribuição granulométrica do cascalho limpo.....	24
Figura 2.8: Imagens para o cascalho limpo em diferentes escalas obtidas pela técnica MEV.	26
Figura 2.9: Resultados dos experimentos do PCC referentes a: (a) teores residuais de cada HPA e (b) teor inicial e residual total de HPAs.....	29
Figura 2.10: Superfícies de resposta para o teor residual total de HPAs em função de: (a) potência e tempo, (b) teor inicial e tempo, e (c) teor inicial e potência.....	34
Figura 2.11: Superfície de resposta obtida para a porcentagem de remoção em função da potência e do tempo.....	36
Figura 2.12: Perfis superficiais de temperatura do cascalho puro para diferentes potências micro-ondas aplicadas e tempo de aplicação.....	38
Figura 2.13: Curvas de aquecimento relativas à temperatura superficial máxima observada para o cascalho puro sob a aplicação das potências de 200, 400 e 600 W.....	39
Figura 3.1: Extinção da radiação. Fonte: adaptado de Aboud <i>et al.</i> (2019).	49
Figura 3.2: Principais bandas de absorção de componentes alimentícios. Fonte: adaptado de Sandu (1986).	51

Figura 3.3: Amostra de feijão fava da variedade CDC SSNS-1	55
Figura 3.4: Farinha da variedade CDC SSNS-1.....	60
Figura 3.5: Fluxograma do procedimento de medida dos teores de amido.....	62
Figura 3.6: Sistema utilizado para a agitação magnética de amostras.	63
Figura 3.7: Amostras antes da leitura de absorbância.	63
Figura 3.8: Forno Advantium TM	64
Figura 3.9: Superfícies de resposta para o teor de umidade residual da farinha de feijão em função de: (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.	70
Figura 3.10: Aspecto da farinha de feijão fava (a) antes e (b) após o tratamento – teste 8. ...	71
Figura 3.11: Superfície de resposta para o teor de amido rapidamente digerível.	75
Figura 3.12: Superfícies de resposta para o teor de amido lentamente digerível em função de: (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.	77
Figura 3.13: Superfícies de resposta para o teor de amido resistente em função de: (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.	80
Figura A.1: Curva de calibração para o naftaleno.....	94
Figura A.2: Cromatograma obtido pra o ensaio 1 do PCC referente ao tratamento de cascalho contaminado com HPAs (EE = 0,17 kWh/kg).	95
Figura A.3: Cromatograma obtido pra o ensaio 4 do PCC referente ao tratamento de cascalho contaminado com HPAs (EE = 1,50 kWh/kg).	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) de diferentes materiais a 25° C e 2,45 GHz (adaptada de Guénin, 2016).....	10
Tabela 2.2: Profundidade de penetração das micro-ondas (2.450 MHz) para alguns materiais em determinadas temperaturas (adaptada de Guénin, 2016).....	12
Tabela 2.3: Resumo da literatura sobre o uso de micro-ondas na remediação de solos contaminados com HPAs e derivados.	15
Tabela 2.4: Geometria e temperatura de ebulação dos HPAs selecionados.	16
Tabela 2.5: Matriz do Planejamento Composto Central.	21
Tabela 2.6: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.	22
Tabela 2.7: Composição química do cascalho limpo.	25
Tabela 2.8: Resultados do PCC.....	27
Tabela 2.9: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta teor residual total de HPAs.....	32
Tabela 2.10: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta teor residual total de HPAs.....	35
Tabela 3.1: Faixas de absorção IV para grupamentos químicos e componentes alimentares relevantes (adaptada de Krishnamurthy et al., 2008)	51
Tabela 3.2: Profundidade de penetração do IV próximo em alimentos (adaptada de Pan et al., 2016).....	52
Tabela 3.3: Composição de leguminosas (Skylas et al., 2019).	54
Tabela 3.4: Matriz de Planejamento Composto Central para o feijão fava.....	65
Tabela 3.5: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.	66
Tabela 3.6: Distribuição granulométrica da farinha de feijão fava.	67
Tabela 3.7: Resultados obtidos para a umidade da farinha em base seca.	68

Tabela 3.8: Parâmetros do modelo ajustado para a umidade residual da farinha.....	69
Tabela 3.9: Resultados obtidos para os teores de amido no PCC.	72
Tabela 3.10: Teores de amido no feijão fava antes do tratamento.	73
Tabela 3.11: Parâmetros do modelo ajustado para o teor de amido rapidamente digerível ...	74
Tabela 3.12: Parâmetros do modelo ajustado para o amido lentamente digerível.	76
Tabela 3.13: Parâmetros do modelo ajustado para o amido resistente.....	78

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos latinos

A	Altura	[L]
C	Comprimento	[L]
$d_{63,2}$	Parâmetro do modelo Rosin-Rammler-Bennet: diâmetro com <i>undersize</i> igual a 63,2%	[L]
D_p	Profundidade de penetração das micro-ondas	[L]
E	Intensidade do campo elétrico	[$A^{-1} MLT^{-3}$]
$E_{\lambda,b}$	Energia radiante espectral emitida	[$ML^{-1}T^{-3}$]
EE	Energia específica	[$L^2 T^{-2}$]
f	Frequência de um campo eletromagnético	[T^{-1}]
IV	Infravermelho	[$-$]
j	Unidade imaginária	[$-$]
L	Largura	[L]
P	Potência do equipamento	[ML^2T^{-3}]
m	Massa	[M]
p	Densidade de potência	[$ML^{-1}T^{-3}$]
q''	Fluxo de energia emitida	[MT^{-3}]
t	Tempo de aquecimento	[T]
T	Temperatura do emissor	[T]

Símbolos gregos

δ	Ângulo de perda dielétrica	[-]
ϵ^*	Permissividade elétrica relativa	[-]
ϵ'	Constante dielétrica relativa	[-]
ϵ''	Fator de perda dielétrica relativa	[-]
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo	$A^2 M^{-1} L^{-3} T^4$
λ	Comprimento de onda	[L]
σ	Constante Stefan-Boltzmann	MT^{-4}

RESUMO

Técnicas de aquecimento eletromagnético permitem a transmissão direta da energia das ondas para os materiais absorvedores, trazendo como vantagens o aquecimento volumétrico, rápido e com perdas de energia mínimas. Essas características tornam esses métodos atrativos para a indústria em comparação com outras técnicas térmicas convencionais. Nesse escopo, o presente trabalho aborda dois temas distintos: o primeiro se trata da remediação via micro-ondas de cascalhos de perfuração contaminados com hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), e o segundo aborda o tratamento combinado micro-ondas/infravermelho (IV) do feijão tipo fava para melhora de suas propriedades físicas e nutricionais. Na descontaminação dos cascalhos contendo HPAs (naftaleno, bifenil, fluoreno e fenantreno) utilizou-se o forno micro-ondas em escala de bancada NEOS-GR (Milestone). Um Planejamento Composto Central (PCC) foi proposto considerando três variáveis: teor total inicial de HPAs, potência e tempo; sendo o teor residual total de HPAs e a porcentagem de remoção as respostas analisadas. Os resultados mostraram que o cascalho pode ser descontaminado a níveis inferiores aos exigidos pela legislação ambiental, partindo de teores totais de 7 a 40 ppm e chegando a teores residuais inferiores a 2 ppm. A potência e o tempo apresentaram influência positiva em ambas as respostas, enquanto o teor inicial total exerceu influência negativa apenas na resposta teor residual total. A temperatura de ebulação dos HPAs foi atingida, e observou-se que a porcentagem de remoção era inversamente proporcional à temperatura de ebulação de cada composto. Os mecanismos de remoção propostos foram a vaporização por dessorção térmica e a decomposição térmica. Já para o tratamento de feijão fava, foi utilizado o forno de bancada Advantium™ (General Electric). No PCC foram consideradas como variáveis: potência micro-ondas, potência IV e o tempo. O perfil de amido foi a principal das respostas analisadas. Observou-se com o tratamento combinado do feijão da variedade CDC SSNS-1 um resultado positivo sob um ponto de vista geral, com diminuição da digestibilidade (menores índices glicêmicos). Na região considerada como ótima para a resposta (em níveis médios de potência IV e micro-ondas, e baixos níveis de tempo), houve diminuição do teor de Amido Rapidamente Digerível (ARD), diminuição do Amido Lentamente Digerível (ALD) e aumento do Amido Resistente (AR). Não foram observadas perdas significativas na faixa experimental adotada.

Palavras-chave: HPAs, feijão fava, amido, tratamento via micro-ondas, tratamento combinado micro-ondas/infravermelho.

ABSTRACT

Electromagnetic heating techniques allow the direct transmission of wave energy to the absorbent materials, bringing the advantage of fast volumetric heating with minimal energy losses. These characteristics make these methods attractive to the industry when compared to other conventional thermal techniques. In this scope, the present work addresses two distinct themes: the first is the microwave remediation of drilling cuttings contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and the second is the combined microwave/infrared (IR) treatment of faba beans to improve their physical and nutritional properties. In the decontamination of cuttings containing PAHs (naphthalene, biphenyl, fluorene and phenanthrene) the bench-scale microwave oven NEOS-GR (Milestone) was used. A Central Composite Planning (CCP) was proposed considering three variables: total initial content of PAHs, power and time; the analyzed responses were the total residual content of PAHs and the removal percentage. The results showed that the cuttings can be decontaminated at levels lower than those required by environmental legislation, starting from a total contamination of 7 to 40 ppm and reaching residual levels lower than 2 ppm. Power and time had positive influence on both responses, while the initial contamination content had negative influence only on the total residual content response. The boiling temperature of the PAHs was reached, and it was observed that the percentage of removal was inversely proportional to the boiling temperature of each compound. The proposed removal mechanisms were thermal desorption vaporization and thermal decomposition. For the treatment of faba beans, the bench-scale Advantium™ oven (General Electric) was used. For the CCP, the following variables were considered: microwave power, IR power and time. The final starch profile was the main answer analyzed on the CCD. From a general point of view, a positive result was observed after the combined treatment of the CDC SSNS-1 bean variety, with reduced digestibility (lower glycemic indexes). In the region considered to be optimal for the response (at medium levels of IR and microwave power, and low levels of time), there was a decrease in the Rapidly Digestible Starch (RDS) content and in the Slowly Digestible Starch (SDS) content, and an increase in the Resistant Starch (RS) content. No significant losses were observed in the selected experimental range.

Key-words: PAHs, faba beans, starch, microwave treatment, combined microwave/infrared treatment.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aquecimento é um dos processos térmicos mais importantes no tratamento de materiais. Em processos térmicos tradicionais a energia é transferida para a superfície da amostra por convecção e/ou condução, para então ser conduzida por condução para as partes mais internas do material. Por outro lado, em processos que envolvem a aplicação de ondas eletromagnéticas, a transferência energética pode ocorrer de forma diferente. Caso as propriedades do material sejam propícias, o aquecimento acontece de forma instantânea e volumétrica por meio da interação entre as ondas e a amostra, não se limitando apenas à superfície do material.

As micro-ondas e o infravermelho são dois tipos de ondas eletromagnéticas que são utilizadas em processos de aquecimento não-convencionais. Tais técnicas podem apresentar alta eficiência energética e gerar produtos de maior qualidade em um tempo muito menor que o de processos convencionais. Para que a aplicação dessas técnicas seja bem-sucedida, é necessário o estudo detalhado do processo e das propriedades dos materiais, pois o mecanismo diferenciado de transferência energética também pode resultar em novos desafios.

Como a energia é transferida pelo campo eletromagnético, a não uniformidade do campo resultará em um aquecimento não uniforme. Além disso, conforme os materiais são processados, eles frequentemente passam por transformações que afetam suas propriedades. Assim, a capacidade das ondas eletromagnéticas de se converter em calor pode se alterar muito durante o tratamento e criar dificuldades no controle e efetividade do processo. Portanto, compreender o fenômeno e sua interação com os materiais de estudo é essencial para o sucesso da operação.

O presente trabalho aborda dois casos distintos de aplicação das ondas eletromagnéticas. O primeiro se trata do uso de micro-ondas em cascalhos contaminados com hidrocarbonetos, com o objetivo de avaliar a cinética de aquecimento do material e sua

consequente descontaminação. Resultados obtidos até o momento indicam que essa alternativa de tratamento é promissora, sendo a principal inovação apresentada neste trabalho a descontaminação de hidrocarbonetos poliaromáticos anteriormente não analisados, os quais geraram demandas de criação de procedimentos e análises até então não estabelecidas na indústria petrolífera. A contaminação deste tipo de hidrocarboneto, em números absolutos, é muito menos expressiva do que a dos outros compostos orgânicos anteriormente selecionados, mas também apresenta um grande risco ao meio-ambiente e à saúde humana. Outra inovação foi a aferição de temperatura, realizada de forma não-intrusiva, assim não gerando alterações na distribuição das ondas e possíveis efeitos não desejáveis que causariam interferências nas medidas.

A expansão das aplicações da tecnologia de micro-ondas era do interesse do grupo de pesquisa na Faculdade de Engenharia Química da UFU. No Brasil a produção de alimentos possui grande impacto econômico, então o alinhamento e contato com essa área para a aplicação específica de micro-ondas foi considerado de forma estratégica. Nesse sentido, o segundo material estudado se trata de uma espécie de feijão do tipo fava. A tecnologia micro-ondas foi aliada ao infravermelho para a execução de tratamento térmico, de forma a avaliar a mudança das propriedades físicas e nutricionais do material.

Devido às diferenças apresentadas, essa tese foi organizada em duas partes, cada uma com sua própria introdução, revisão bibliográfica, metodologia, resultados e conclusões.

A primeira parte da tese foi intitulada “Remediação de cascalhos de perfuração contaminados com Hidrocarbonetos Poliaromáticos via aquecimento micro-ondas”, presente no Capítulo 2. Ela foi desenvolvida no Brasil, na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, sob a orientação dos professores Carlos Henrique Ataíde e Marina Seixas Pereira.

A segunda parte, intitulada “Tratamento do feijão fava via aplicação combinada de micro-ondas e infravermelho e seu efeito em propriedades físicas e nutricionais”, é apresentada e discutida no Capítulo 3. Esse estudo foi desenvolvido no Canadá durante o doutorado sanduíche, financiado pelo programa CAPES-PrInt, no departamento de Engenharia Química e Biológica da Universidade de Saskatchewan sob a orientação do professor Venkatesh Meda.

As duas pesquisas, apesar de terem como base mecanismos similares de aquecimento, apresentavam propostas distintas. Enquanto no caso do cascalho a intenção é de secá-lo, ou

seja, de aplicar uma grande quantidade de energia de forma otimizada, no caso do feijão o excesso de energia comprometeria totalmente a qualidade nutricional do produto, então o aquecimento controlado e brando era preferido, de forma a avaliar o intervalo ótimo de alteração de propriedades conforme o objetivo estabelecido.

O intuito do presente trabalho foi trazer diferentes tipos de aplicação da tecnologia de micro-ondas, demonstrando a amplitude de possíveis aplicações com objetivos bastante distintos. Além disso, ressalta-se a importância do estudo de soluções não tradicionais, que podem trazer inúmeros benefícios do ponto de vista técnico e, por isso, devem ser estudadas e aproveitadas.

CAPÍTULO 2

REMEDIACÃO DE CASCALHOS DE PERFURAÇÃO CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS VIA AQUECIMENTO MICRO-ONDAS

2.1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas as agências ambientais apresentaram uma atenção crescente no que concerne a contaminação do meio ambiente por resíduos da atividade petrolífera. Nesse contexto, hidrocarbonetos podem apresentar impactos negativos a longo prazo e, quando também se considera a possibilidade de bioacumulação, se tornam uma grande fonte de preocupação (Pereira et al., 2014; Tatâo et al., 2013).

Dentre os hidrocarbonetos encontrados em rejeitos da indústria petrolífera estão os Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs). Os HPAs são micropoluentes tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos resistentes à degradação ambiental devido à sua natureza altamente hidrofóbica. Devido à presença desses compostos em cascalhos de perfuração de poços de petróleo e gás em território brasileiro, o descarte do cascalho é regulado pelo IBAMA. O teor total limite fixado para os HPAs presentes no cascalho é de 10 ppm.

Outro contaminante encontrado nos cascalhos é o fluido de perfuração de base orgânica. Para este tipo de contaminante diversos estudos já foram realizados avaliando diferentes processos de descontaminação. Dentre eles, o aquecimento via micro-ondas tem se mostrado um método promissor (Pereira, 2013; Petri et al., 2015; Rossi, 2017; Santos et al., 2018; Mota et al., 2020). Como as propriedades dos cascalhos de origem brasileira são propícias ao aquecimento micro-ondas e o tratamento de fluidos de perfuração de base orgânica é possível e eficiente, o próximo passo lógico foi aplicar o aquecimento via micro-ondas no tratamento de cascalhos contaminados com HPAs. Caso a remoção dessas moléculas seja tão expressiva quanto a de fluidos, o ganho ambiental será imenso e a técnica se tornará ainda mais interessante para o setor petrolífero.

Dessa forma, o objetivo geral desta parte do presente estudo foi avaliar o processo de secagem via micro-ondas como uma alternativa para tratamento de cascalhos de perfuração contaminados com HPAs.

Os objetivos específicos foram:

- definir e validar a metodologia de preparo das amostras de cascalho contaminados artificialmente com HPAs e de análise dos teores desse contaminante;
- executar um Planejamento Composto Central (PCC) para avaliar a influência de diferentes variáveis no processo de secagem, sendo essas variáveis o teor inicial de HPAs, a potência aplicada e o tempo de secagem;
- verificar os níveis de degradação dos HPAs presentes na amostra após o tratamento;
- obter o perfil superficial de temperatura da amostra durante o aquecimento.

2.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1- Aquecimento via micro-ondas

A aplicação de micro-ondas é uma técnica utilizada no tratamento térmico de materiais. No aquecimento convencional o calor é transferido por convecção e/ou condução para a superfície da amostra. Já no processo via micro-ondas a energia é transferida diretamente aos materiais por meio da interação com o campo eletromagnético. Assim, esse método oferece vantagens em relação a processos convencionais, como aquecimento volumétrico e sem contato, reduzindo a ocorrência do superaquecimento de superfícies; seletividade de aquecimento; inicialização e parada rápida; e menor tempo de operação.

Embora o aquecimento via micro-ondas possa promover vantagens, ele também pode gerar novos desafios. Como a energia é transferida pelo campo eletromagnético, a não uniformidade do campo resultará em um aquecimento não uniforme. Além disso, conforme os materiais são processados, eles podem sofrer transformações que afetam suas propriedades. Dessa forma, a eficiência do aquecimento via micro-ondas pode mudar muito durante o processo. Portanto, compreender a propagação das micro-ondas e sua interação com as amostras de estudo é essencial para o sucesso da operação.

2.2.1.1- Fundamentos teóricos

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas do tipo não ionizante, com frequências no intervalo de 300 MHz a 300 GHz no *Spectrum* eletromagnético, conforme a Figura 2.1. O comprimento de onda correspondente se encontra entre 1 mm e 1 m.

As principais aplicações das micro-ondas se enquadram em duas categorias, na transmissão de informações ou na transmissão de energia. Devido à aplicação das micro-ondas no setor de telecomunicações, apenas algumas frequências específicas são alocadas para a transmissão de energia, ou seja, para aplicações industriais, científicas ou médicas. Por exemplo, os aplicadores de micro-ondas mais comuns, os fornos micro-ondas domésticos, operam na frequência de 2,45 GHz. Por esse mesmo motivo os micro-ondas disponíveis comercialmente, destinados também ao uso científico e industrial, operam nessa frequência (Guénin, 2016).

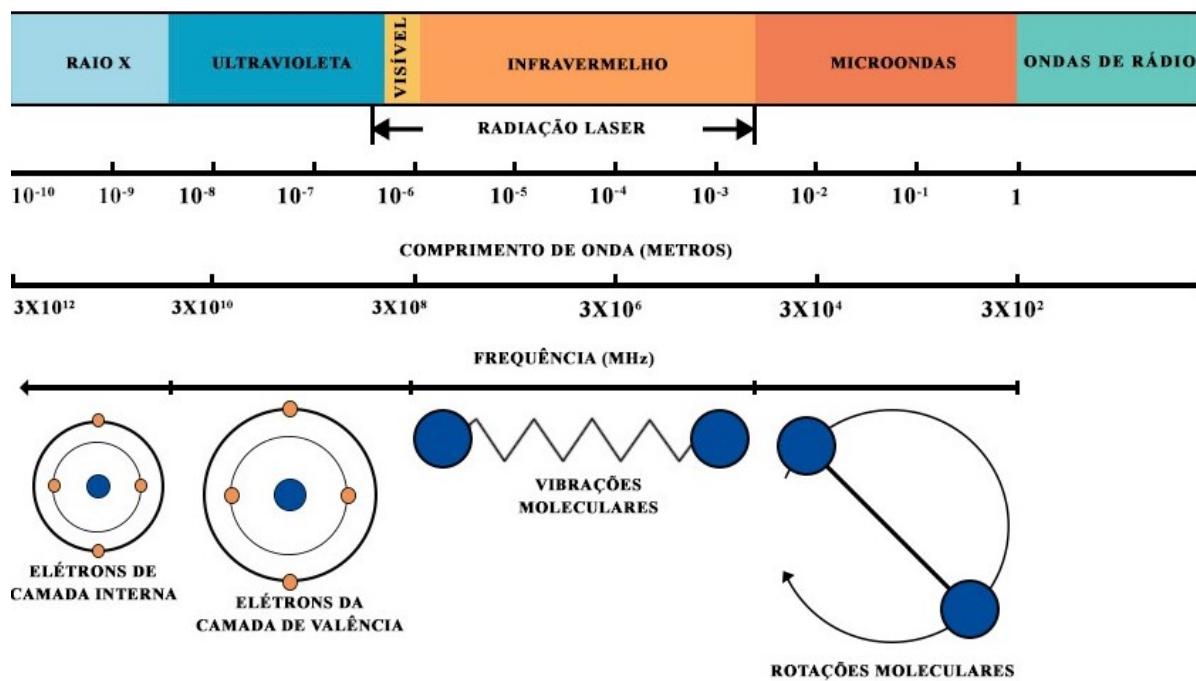


Figura 2.1: *Spectrum eletromagnético.* Fonte: adaptado de Falciglia *et al.*, 2018.

Fornos micro-ondas são sistemas constituídos basicamente por três componentes: o magnétron, responsável pela geração de energia; a guia de onda, responsável pela transferência da energia para o aplicador; e o próprio aplicador, que é a cavidade onde os materiais são expostos à radiação. A geometria e as dimensões da cavidade, por sua vez, influenciam significativamente na distribuição do campo eletromagnético, sendo possível a observação de perfis de temperatura variados (Chandrasekaran *et al.*, 2012).

As cavidades de um forno micro-ondas são classificadas como monomodo e multimodo. Em cavidades monomodo as micro-ondas são direcionadas precisamente para a amostra, apresentando dimensões da ordem de um comprimento de onda. De outra forma, as cavidades multimodo são maiores e menos sensíveis à mudança de geometria. Como a cavidade multimodo é revestida internamente por material condutor, a reflexão das ondas resulta em fenômenos de interferência construtiva e destrutiva, resultando em regiões de superaquecimento. Apesar disso, ela é adaptável tanto a processos contínuos quanto batelada, sendo possível tratar maiores quantidades de materiais do que cavidades monomodo (Chandrasekaran *et al.*, 2012; Thostenson & Chou, 1999).

2.2.1.2- Mecanismos de aquecimento

Para aplicar as micro-ondas como meio de aquecimento é essencial que ao menos um componente na amostra seja polarizável ou iônico, apresentando assim a capacidade de se reorientar em resposta às mudanças no campo eletromagnético (Guénin, 2016). Na Figura 2.2 pode-se observar a variação cíclica das ondas, com seus componentes elétrico e magnético.

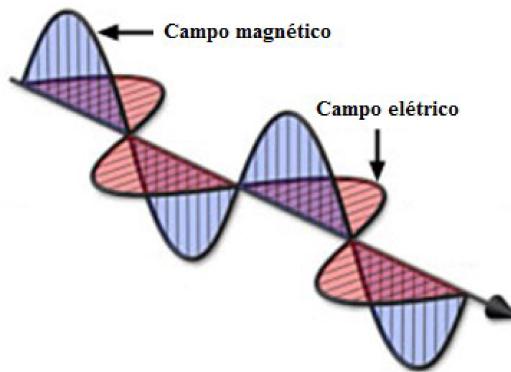


Figura 2.2: Representação das ondas eletromagnéticas planas.

Segundo Schiffmann (2006), na banda de frequência das micro-ondas observam-se dois mecanismos de conversão da energia eletromagnética em calor: condução iônica e rotação dipolar. Na Figura 2.3 pode ser observado o mecanismo de condução iônica, o qual ocorre devido à movimentação dos íons presentes no material com a mudança do campo eletromagnético. Essa movimentação gera colisões, tanto entre íons quanto entre íons e moléculas não iônicas. Além disso, como as alterações do campo são cíclicas, as colisões ocorrem continuamente, resultando na transformação da energia eletromagnética em térmica.

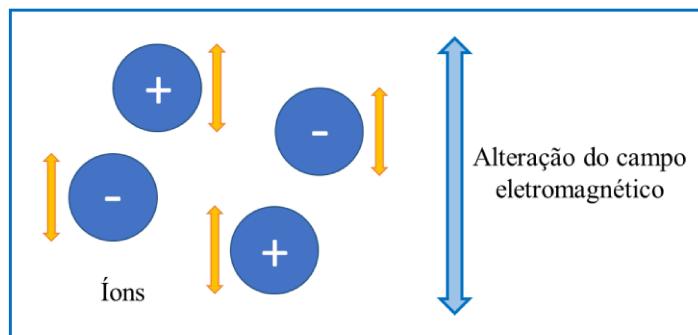


Figura 2.3: Mecanismo de condução iônica. Fonte: adaptado de Metaxas & Meredith (1988).

O segundo mecanismo, a rotação dipolar, é resultado da reorientação constante do momento dipolo das moléculas, como observado na Figura 2.4. Com a oscilação do campo

eletromagnético as moléculas se agitam continuamente de forma a se realinhar com o campo, o que também causa a colisão com outras moléculas na vizinhança. Assim, a energia eletromagnética é convertida em calor (Schiffmann, 2006).

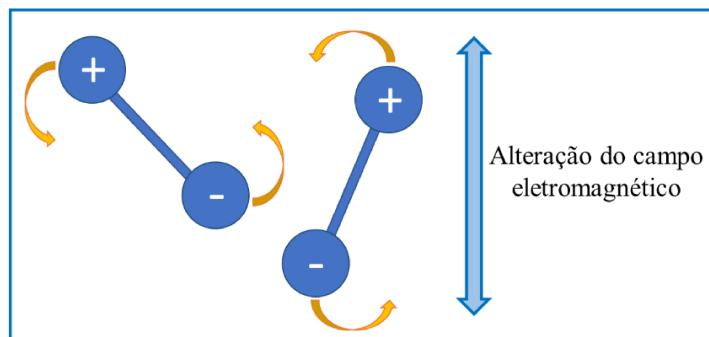


Figura 2.4: Mecanismo de rotação dipolar. Fonte: adaptado de Metaxas & Meredith (1988).

O aumento da temperatura de materiais via micro-ondas é consequência desses mecanismos de conversão de energia que, diferentemente de processos convencionais, causam o aquecimento direto do volume do material presente na cavidade. Por sua vez, a eficiência do aquecimento via micro-ondas é determinada pelas propriedades dielétricas do material.

2.2.1.3 – Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas dos materiais ditam seu comportamento quando submetidos a micro-ondas para fins de aquecimento, secagem ou processamento. A caracterização das propriedades dielétricas é vital para a compreensão da resposta de um material às micro-ondas, tanto que a maioria das variáveis de projeto de processamento via micro-ondas podem ser descritas em termos dessas propriedades (Meredith, 1998).

Nas Equações 2.1 e 2.2 são apresentadas as principais propriedades dielétricas (Schiffmann, 2006):

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.1)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.2)$$

A permissividade elétrica relativa do material, representada por ϵ^* , caracteriza o comportamento do material sob a aplicação de um campo eletromagnético. Ela é expressa

conforme a Equação 2.1, sendo ϵ' a constante dielétrica, ϵ'' o fator de perda dielétrica e j o número imaginário.

A constante dielétrica (ϵ') está relacionada à capacidade do material de absorver a energia eletromagnética fornecida, e o fator de perda (ϵ'') à eficiência de conversão da energia absorvida em energia térmica. Quanto maior a permissividade elétrica do material (ϵ^*), maior é a facilidade de aquecimento sob a aplicação de micro-ondas. Outra propriedade importante para o estudo de viabilidade das micro-ondas é a tangente de perda dielétrica, representada por $\tan \delta$, correspondente à razão do fator de perda dielétrica pela constante dielétrica (Equação 2.2). A tangente de perda indica a habilidade do material em converter a energia eletromagnética em calor (Schiffmann, 2006).

Com base na absorção de micro-ondas, os materiais podem ser classificados em três categorias. Os absorvedores ou materiais de alta perda dielétrica, como o próprio nome diz, são fortes absorvedores de micro-ondas e se aquecem. Tais materiais possuem valores de tangente de perda maiores que 0,1. Os materiais transparentes ou de baixa perda dielétrica, pelo contrário, sofrem pouca ou nenhuma atenuação; as ondas passam por esses materiais com pequena ou nenhuma absorção de energia. A tangente de perda de materiais transparentes é menor que 0,1. A terceira categoria é correspondente aos materiais refletores de micro-ondas, sendo um exemplo os metais (Metaxas & Meredith, 1988).

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores da tangente de perda ($\tan \delta$) de alguns materiais a 25° C e frequência de 2.450 MHz.

Tabela 2.1: Tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) de diferentes materiais a 25° C e 2,45 GHz
(adaptada de Guénin, 2016).

Solvente	Tangente de perda	Material	Tangente de perda
Água	0,12	Quartzo fundido	0,00006
Gelo	0,0009	Porcelana	0,001
Etanol	0,94	Borossilicato (vidro)	0,001
Ácido acético	0,17	Teflon	0,00015
Cloreto de metileno	0,042	Polietileno	0,0003

2.2.1.4 – Parâmetros energéticos

De acordo com Schiffmann (2006), a equação que descreve o processo de aquecimento via micro-ondas tem como origem as relações de Maxwell, conforme a Equação 2.3:

$$p = 2\pi\epsilon_0\epsilon''f E^2 \quad (2.3)$$

sendo p a densidade de potência, ϵ_0 a permissividade do espaço livre, ϵ'' o fator de perda dielétrica, f a frequência de operação do equipamento, e E a intensidade do campo elétrico na cavidade do forno micro-ondas.

Conforme se observa na Equação 2.3, a potência absorvida pelo material (p) é uma função das características do equipamento, das propriedades dielétricas do material (ϵ''), da frequência (f) e da intensidade do campo elétrico (E).

As propriedades dielétricas variam com a frequência de onda aplicada, temperatura, teor de umidade, estado físico, composição do material, dentre outros. Considerando que ao longo do processo de aquecimento as variáveis mencionadas podem mudar significativamente, é fundamental investigar como o fator de perda dielétrica e a tangente de perda variam ao longo do processo (Meredith, 1998). O emprego da Equação 2.3 pode, assim, ser dificultado devido à grande mudança no valor dessas variáveis ao longo do processo.

A Equação 2.4 apresenta uma nova grandeza que é regularmente utilizada para mensurar a energia envolvida em processos de aquecimento via micro-ondas em batelada. A energia específica (EE) pode ser definida como a quantidade de energia fornecida por unidade de massa. Em processos do tipo batelada, a energia específica pode ser calculada em função da potência aplicada (P), tempo de processamento (t) e massa do material (m) (Pereira, 2013).

$$EE\left(\frac{kWh}{kg}\right) = \frac{P(kW)t(h)}{m(kg)} \quad (2.4)$$

2.2.1.5 – Profundidade de penetração

A profundidade de penetração, representada por D_p na Equação 2.5, é outro parâmetro importante para quantificar a interação das micro-ondas com materiais. A profundidade de penetração é definida como a distância da superfície do material na qual a potência decai 36,8% em comparação ao seu valor na superfície. A profundidade de penetração é dada por:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\epsilon'}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente, ϵ' a constante dielétrica e ϵ'' a constante de perda dielétrica do material.

Quando o material alocado na cavidade possui grandes dimensões em relação à profundidade de penetração, o gradiente de temperatura observado é semelhante ao de processos convencionais, sendo a temperatura superficial maior que a do interior do material. Já para amostras de pequenas dimensões, como no presente trabalho, será observado um ponto de acúmulo energético central, onde ocorrerá um aquecimento mais pronunciado do que na superfície (Pereira, 2013). Na Tabela 2.2 são apresentadas as profundidades de penetração das micro-ondas para alguns materiais.

Tabela 2.2: Profundidade de penetração das micro-ondas (2.450 MHz) para alguns materiais em determinadas temperaturas (adaptada de Guénin, 2016).

Material	Temperatura (° C)	Profundidade de penetração (cm)
Água	25	1,4
Água	95	5,7
Gelo	-12	1100
Papel	25	20,26
Madeira	25	8,35

2.2.2- Remediação de cascalhos contaminados com hidrocarbonetos poliaromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são definidos como um grupo de moléculas contendo dois ou mais anéis benzênicos não-substituídos, dispostos de diferentes maneiras. A persistência destes compostos no ambiente está ligada à sua baixa solubilidade em água, alta estabilidade eletroquímica e resistência à degradação.

Tais moléculas podem ser formadas a partir de fontes naturais e antropogênicas, sendo as fontes antropogênicas as maiores responsáveis pelos perigos associados aos HPAs. As fontes antropogênicas incluem produtos de combustão incompleta de material orgânico nas indústrias de carvão, petróleo e fundição de metais; escoamentos urbanos; e deterioração de superfícies de asfalto e pneus de automóveis (Bradley et al., 1994).

Apesar da possibilidade de se encontrar HPAs no ar e na água, a maior parte dessas substâncias possui como destino final o solo devido às suas características físico-químicas. No mundo, cerca de 90% da carga de HPAs está presente nos solos (Wild & Jones, 1995). Dessa forma, o estudo da remediação de solos contaminados com HPAs é de extrema importância, pois esses compostos possuem propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, assim representando uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana devido à sua toxicidade e possibilidade de bioacumulação (Moscoso et al., 2012).

Em consonância com o que acontece em outras partes do mundo, o IBAMA estabelece diretrizes para o licenciamento de atividades de perfuração de poços de petróleo e gás no Brasil considerando-se, dentre outros fatores, o teor de HPAs presente nos rejeitos, que não pode exceder o valor limite de 10 ppm. No geral, a tendência global é uma legislação ambiental cada vez mais restritiva no que concerne a atividade petrolífera, tornando mandatória a pesquisa e desenvolvimento de novos métodos de remediação de rejeitos que atendam às novas regras e que sejam viáveis do ponto de vista econômico.

Na atividade de perfuração de poços de petróleo e gás, os fragmentos de rocha obtidos, também conhecidos como cascalhos de perfuração, podem possuir certo teor de HPAs dentre outros compostos considerados nocivos ao meio ambiente. Geralmente tais cascalhos recebem um tratamento inicial no Sistema de Controle de Sólidos, para posteriormente serem transportados para novos locais e acumulados como aterro. Essa prática não é uma abordagem ideal, uma vez que a ameaça é transferida para gerações futuras, sem criar uma solução

definitiva para o problema de contaminação (Wise et al., 2000). Mais informações sobre o Sistema de Controle de sólidos podem ser encontradas em Mota (2018).

Há mais de 20 anos pesquisas têm sido direcionadas para a remoção dos HPAs e de outros compostos presentes em solos contaminados. Vários tratamentos físicos, químicos e biológicos foram propostos na literatura (Kuppusamy et al., 2016; Bocos et al., 2015; Barnier et al., 2014; Ni et al., 2014; Lemaire et al., 2013; Islam et al., 2012; Usman et al., 2012; Pazos et al., 2010; Rivas et al., 2009).

Pesquisadores demonstraram que tratamentos térmicos convencionais apresentaram maior eficácia no tratamento de HPAs, mas ao mesmo tempo geram altos custos energéticos (Gan et al., 2009; Risoul et al., 2005; Risoul et al., 1999). Por outro lado, o aquecimento via micro-ondas é considerado um método eficaz e sustentável (Falciglia et al., 2016; Robinson et al., 2009).

Para a remoção de derivados clorados de HPAs, Liu & Yu (2006) e Yuan et al. (2006) relataram que tecnologias estabelecidas (desalogenação química, extração com solvente, oxidação e biorremediação) apresentam várias desvantagens que limitam severamente sua eficácia. Da mesma forma, a elevada remoção de hidrocarbonetos observada com a aplicação de micro-ondas não foi alcançada por outros métodos como lavagem com surfactantes, descontaminação eletrocinética, técnicas de oxidação ou remediação de dessorção térmica convencional (Falciglia & Vagliasindi, 2014).

Independentemente das técnicas utilizadas, a remediação de solos contaminados com HPAs continua como um grande desafio devido à heterogeneidade do solo e à possibilidade de geração de novos compostos ainda mais tóxicos que os HPAs originalmente presentes nas amostras (Bandowe & Nkansah, 2016; Wang et al., 2016). Neste contexto, a secagem via micro-ondas é uma das alternativas que tem se mostrado mais promissora, principalmente quando os solos ou os contaminantes apresentam características dielétricas propícias (Falciglia et al., 2018).

Alguns trabalhos relevantes, referentes ao tema remediação via micro-ondas de solos contaminados com HPAs, são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resumo da literatura sobre o uso de micro-ondas na remediação de solos contaminados com HPAs e derivados.

Amostra	Contaminantes	Tratamento micro-ondas	Principais resultados	Referência
SCA	Naftaleno 2000 ppm	800 W, 250-500 g de solo	~ 80% de remoção (10 min)	(Acierno et al., 2003)
SCA	Bifenil policlorado 50 mg/kg	Até 700 W, 20 g de solo, 1 mL/min de fluxo de N ₂	~ 91% (700 W, 15 min, 5% de CA) ~ 70% (300 W, 15 min, 5% de CA)	(Liu & Yu, 2006)
SCA	Hexaclorobenzeno 8.33 a 55.8 mg/kg	750 W, 0,5 g de solo, 1,5 mL/min de fluxo de N ₂	100% (10 min, 0,15 mL NaOH 10N) 100% (10 min; 0,05 g MnO ₂ + 0,15 mL H ₂ SO ₄ 50%) 95.6% (10 min, 0,05 g MnO ₂)	(Yuan et al., 2006)
SCA	Bifenil policlorado 140 a 320 mg/kg	750 W, 20 g de solo, 20% de umidade (base seca), 1 mL/min de fluxo de N ₂	~ 95% (10 min, 2 g de Fe em pó, 2 g de NaPO ₂ H ₂ e 2 g CA)	(Liu et al., 2008)
SCR	HPAs 124 a 3079 ppm	1500 W, 25 g de solo, 8 a 15.2% de umidade, 2 L/min de fluxo de N ₂	~ 95% (40 s)	(J. P. Robinson et al., 2009)
SCA	Bifenil policlorado 5 mg/kg	800 W, 1 a 4 g de solo, 1 mL/min de He, 60 mL/min de N ₂	~ 95% (45 min, 10% MnO ₂)	(Huang et al., 2011)
SCA	HPAs 226,9 mg/kg N-HPAs 0,84 µg/kg	250 a 1000 W, 20 g de solo, 208° C (T _{máx})	~ 49 a 99% (60 min, 440 W, HPAs) ~ 87 a 95% (60 min, 440 W, N-HPAs)	(Pietro P. Falciglia et al., 2016)

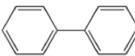
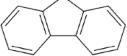
SCA: solo contaminado artificialmente. SCR: solo de contaminação real. CA: carbono ativado.

2.3 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 – HPAs e solvente

Os quatro hidrocarbonetos poliaromáticos utilizados neste estudo (bifenil, fenantreno, fluoreno e naftaleno) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil LTDA), assim como o solvente utilizado, o diclorometano, todos em grau analítico. Na Tabela 2.4 podem ser encontradas a geometria e a temperatura de ebulação de cada um dos HPAs selecionados em ordem crescente de temperatura de ebulação.

Tabela 2.4: Geometria e temperatura de ebulação dos HPAs selecionados.

HPA	Geometria	Temperatura de ebulação (° C)
Naftaleno		218
Bifenil		255
Fluoreno		295
Fenantreno		336

A identificação e quantificação do teor de HPAs nas amostras foi feita utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa, conforme o método EPA 8270D indicado pelo IBAMA. As análises foram realizadas no cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS) da marca SHIMADZU, com o auxílio de uma coluna de 60 m do modelo Zebron ZB-PAH, específica para HPAs.

A seguinte rampa de aquecimento foi adotada: a temperatura inicial de 40° C foi mantida por 4 minutos, seguida por uma rampa que variou das temperaturas de 40° C a 320° C a uma taxa de aquecimento de 10° C/min, e, por fim, a temperatura de 320° C foi mantida por 2 minutos ao fim da rampa. As temperaturas do injetor e do detector foram, respectivamente, de 300 e 250° C. A rampa e configurações descritas são indicadas pela literatura (EPA 8270D).

Todo o procedimento experimental foi devidamente testado e validado antes da execução dos testes de aquecimento. Para tal, primeiramente, foram de terminadas as curvas de calibração dos quatro HPAs selecionados. Tais curvas foram obtidas dissolvendo os HPAs selecionados separadamente, utilizando teores conhecidos em diclorometano. A relação encontrada entre teor e área do pico foi linear para todos os HPAs na faixa de 0 a 40 ppm. Todas as equações obtidas e alguns espectros podem ser encontrados no apêndice A.

Ressalta-se que o tempo de retenção de cada um dos HPAs é distinto para o programa de aquecimento adotado e não foi observada interferência entre os picos dos HPAs selecionados. Ou seja, mesmo em amostras contendo misturas dos HPAs, os teores de cada composto puderam ser obtidos com base nas curvas de calibração.

2.3.2 – Cascalho de perfuração

Os cascalhos utilizados no presente trabalho são oriundos do processo de perfuração de poços de petróleo em território brasileiro, doados pela empresa Petrobras. As amostras continham aproximadamente 4% em massa de n-parafina (base úmida). Assim, o material foi submetido a duas extrações com álcool isopropílico em extratores Soxhlet para a remoção da fase orgânica (n-parafina) por 48 h. Em seguida, os sólidos foram secos em estufa a 105° C por 24 h para a remoção da água e do álcool isopropílico residuais. Posteriormente o cascalho foi classificado com uma peneira de 16 mesh e homogeneizado (Figura 2.5). As amostras utilizadas foram coletadas por meio de quarteamento.



Figura 2.5: Cascalho limpo.

Como os teores utilizados para os HPAs estão na faixa dos ppm, qualquer interferência poderia impossibilitar as medidas, como, por exemplo, a presença de base orgânica do fluido de perfuração residual no cascalho. Após duas etapas de limpeza durante 48h não foram observados picos referentes à n-parafina nos espectros obtidos.

Depois da etapa de limpeza, o cascalho foi caracterizado. A distribuição granulométrica característica do cascalho limpo foi obtida por meio do analisador de partículas por difração a laser da Malvern, modelo Mastersizer 2000. A aproximação proposta por Fraunhofer foi adotada para analisar a detecção do espalhamento de luz. O álcool isopropílico foi o solvente utilizado para a dispersão das partículas. O diâmetro volumétrico das partículas foi a dimensão característica analisada.

A técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) foi utilizada para determinar a composição química dos óxidos no cascalho com o espectrômetro Bruker S8 Tiger. A amostra foi preparada por prensagem com cera e o método de análise utilizado foi o Quant Express.

A análise morfológica do cascalho limpo foi realizada a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Amostras foram fixadas em stubs com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro no metalizador Leica EM SCD050. O microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss, modelo EVO MA10, foi utilizado para tal análise.

2.3.3 – Contaminação artificial do cascalho

Depois de garantir que o cascalho estava livre de material orgânico que pudesse interferir nas medidas dos HPAs, o método de contaminação artificial do cascalho com HPAs foi desenvolvido. Não foi encontrada a descrição de nenhum método similar de contaminação de sólidos por HPAs nos trabalhos existentes na literatura. O objetivo era obter um cascalho com teor definido de HPAs e distribuição homogênea.

Para isso, os HPAs eram pesados e inicialmente diluídos em uma quantidade definida de diclorometano (5 mL). Depois, era adicionado um volume de álcool isopropílico em proporção suficiente para a amostra de cascalho que seria preparada (100 mL de álcool isopropílico/100g de cascalho). Essa solução era agitada por 5 minutos à temperatura ambiente. Após essa etapa o cascalho limpo era adicionado. A nova mistura de sólidos e líquidos era

continuamente agitada e aquecida de forma branda com o auxílio de uma chapa elétrica em uma capela. A agitação e aquecimento eram mantidos por aproximadamente uma hora, tempo suficiente para a evaporação dos solventes. De forma a garantir a remoção completa do diclorometano e álcool isopropílico, as amostras eram deixadas em estufa a 105° C por 24 h.

O arraste a vapor é um fenômeno citado em alguns dos trabalhos presentes na literatura (Robinson et al., 2009) que poderia causar desvios nos níveis de contaminação, tornando o método de contaminação artificial proposto ineficaz. Em prática, os picos referentes aos HPAs foram identificados no cromatograma e os erros entre os teores esperado e obtido foram inferiores a 2%. Realizou-se também um teste para verificar a homogeneidade da amostra. Amostras de cascalho em diferentes pontos eram coletadas e seus teores medidos. A diferença percentual entre pontos não ultrapassou os 0,1%.

O método utilizado para a quantificação dos HPAs em amostras de cascalho foi indicado no próprio EPA8270: o EPA3580A, que trata da diluição da amostra sólida (cascalho) em solvente (diclorometano). Os erros encontrados para esse método de diluição foram menores que 0,5%.

2.3.4 – Secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração

A Figura 2.6 é uma representação da unidade experimental utilizada para a secagem do cascalho neste trabalho. Ela é composta pelos seguintes itens: (1) forno micro-ondas monomodo da marca Milestone, modelo NEOS-GR, potência ajustável até 900 W, frequência de 2,45 GHz e cavidade interna de dimensões 24 x 29 x 26,5 cm (C x L x A); (2) painel de controle do forno; (3) refrigerador do tipo chiller, para o resfriamento do líquido recirculado no condensador; (4) bomba a vácuo, para a retirada de vapores da cavidade do micro-ondas; (5) recipiente de porcelana refratária onde o cascalho contaminado é alocado; (6) cúpula de vidro; (7) vidrarias de conexão; (8) condensador e (9) funil de separação.

No procedimento de secagem utilizou-se uma massa fixa de 100 g de cascalho contaminado, o qual era alocado em um recipiente de porcelana e inserido no centro da cavidade do forno, conforme a Figura 2.6. Tanto o tempo quanto a potência em cada teste eram ajustados no painel de controle. Posteriormente, a bomba a vácuo era acionada e então o experimento era iniciado. Ao fim de cada teste o recipiente com o cascalho era reservado.

As análises do teor inicial e final de HPAs das amostras foram realizadas por meio da técnica de cromatografia gasosa, conforme as condições e procedimentos descritos na seção 2.3.1 e 2.3.3.

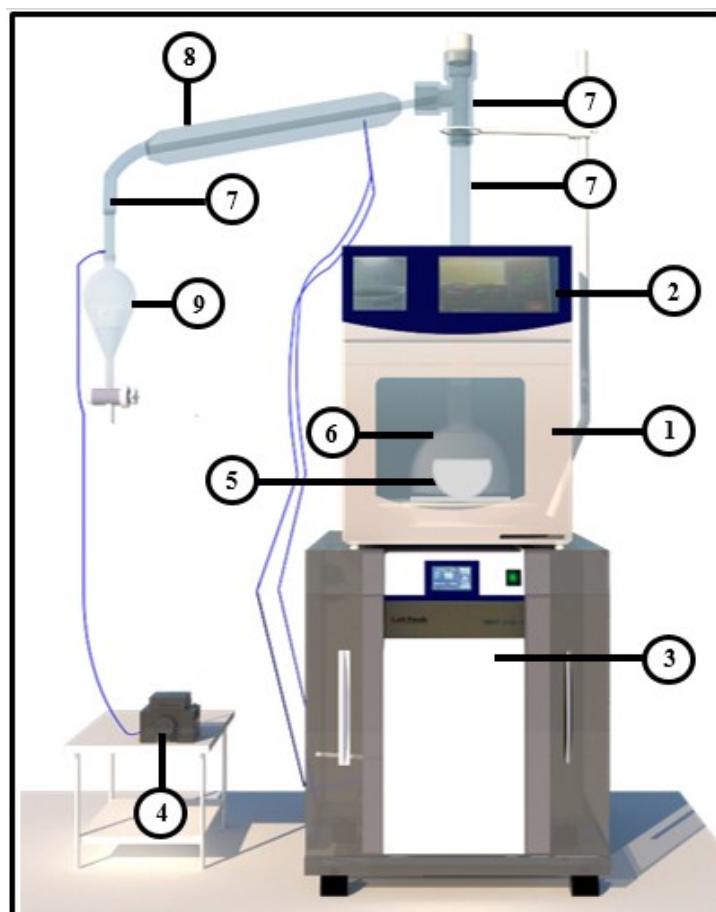


Figura 2.6: Unidade experimental de secagem via micro-ondas em batelada.

O Planejamento Composto Central (PCC) proposto possui como variáveis independentes: teor inicial de HPAs (ppm), potência aplicada (W) e tempo de secagem (min). Considerando as três variáveis apresentadas, o conjunto de experimentos consiste em 17 ensaios, com 3 réplicas do ponto central. O número de réplicas foi selecionado para um planejamento ortogonal.

A Tabela 2.5 mostra a matriz do Planejamento Composto Central em sua forma codificada. Por sua vez, os valores codificados (adimensionais) das variáveis independentes foram calculados conforme a Equação 2.6.

Tabela 2.5: Matriz do Planejamento Composto Central.

Experimento	Teor inicial	Potência	Tempo
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	-1,35	0	0
10	+1,35	0	0
11	0	-1,35	0
12	0	+1,35	0
13	0	0	-1,35
14	0	0	+1,35
15 - 17	0	0	0

$$x = 2 \left(\frac{\delta - \bar{\delta}}{d} \right) \quad (2.6)$$

Onde x é o valor do fator codificado (nível), δ é o valor do fator na escala original, $\bar{\delta}$ é a média entre os níveis na escala original (valor no ponto central), e d é a diferença entre os níveis +1 e -1.

A Tabela 2.6 apresenta a correspondência entre os fatores codificados e seus respectivos valores na escala original, calculados conforme a Eq. 2.6. Ressalta-se que os teores

apresentados na Tabela 2.6 são relativos aos teores de HPA totais. O teor para cada um dos HPAs será de aproximadamente um quarto desse valor.

Tabela 2.6: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.

Nível	Teor total inicial (ppm)	Potência (W)	Tempo (min)
-1,35	7,8	130	3,25
-1	12	200	5
0	24	400	10
+1	36	600	15
+1,35	40,2	670	16,75

As respostas analisadas foram o teor residual total de HPAs e a porcentagem de remoção total de HPAs. O ajuste dos dados foi realizado através do método dos mínimos quadrados, pelo *software* Statistica 12.0, conforme a Equação 2.7. A análise de variância da regressão foi feita com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) e o nível de significância dos parâmetros adotado foi de 10%. As respostas também foram avaliadas segundo a técnica de superfície de resposta.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j = 2}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (2.7)$$

2.3.5 – Aferição da temperatura superficial da amostra durante o aquecimento

Executou-se testes de aquecimento do cascalho selecionado para o presente trabalho no forno NEOS-GR com o auxílio de uma câmera de infravermelho. O objetivo desses testes foi obter o perfil de temperatura na superfície da amostra de cascalho ao longo do tratamento. A câmera termográfica utilizada é da marca FLIR T420 possui sensor de 320x240 pixels e é utilizada para medições de até 600 °C.

A câmera foi posicionada com lente voltada para a cavidade interna do forno, exatamente acima do local onde é posicionada a amostra de cascalho com a mesma massa

utilizada nos testes, 100 g. Isso é possível graças a um orifício presente na parte superior do forno NEOS-GR, o qual permite inserir o sistema de vidrarias ilustrado na Figura 2.6. Assim, testes de aquecimento nas potências de 200, 400 e 600 W foram executados em duplicata, com filmagem simultânea da camada superficial da amostra.

Como os teores de HPA são bastante reduzidos, na grandeza de partes por milhão, executou-se testes de aquecimento com cascalho puro. Estes testes já seriam representativos, além de diminuir riscos associados a contaminações. Por essa mesma razão não foi utilizado o sistema de vidrarias, de maneira que a aferição de temperatura pela câmera ocorresse de forma direta, captando a superfície da amostra de cascalho nos testes.

O objetivo dessa etapa foi obter o perfil de temperatura superficial ao longo do processo e estabelecer um paralelo entre descontaminação e temperaturas atingidas, bem como observar a distribuição de temperatura na amostra.

2.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 – Caracterização do cascalho de perfuração

A Figura 2.7 apresenta a distribuição granulométrica característica do cascalho de perfuração limpo obtida pelo método de difração a laser. A dimensão característica fornecida pelo equipamento foi o diâmetro volumétrico das partículas.

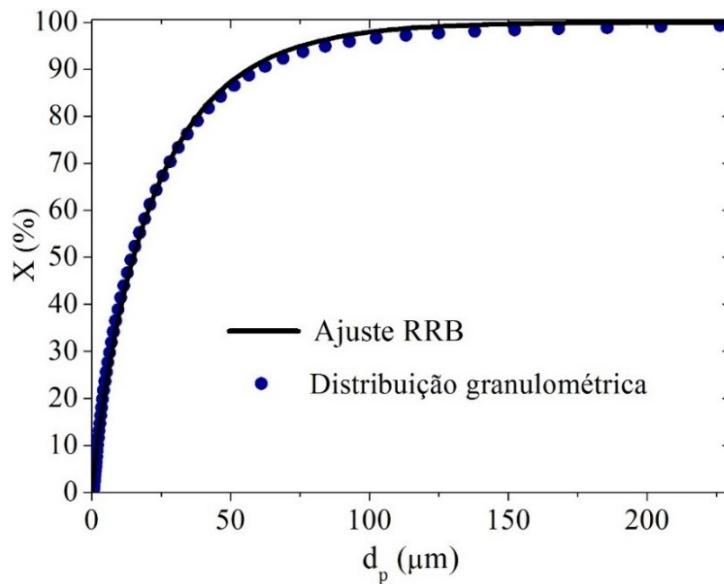


Figura 2.7: Distribuição granulométrica do cascalho limpo.

O modelo bi-paramétrico Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos, com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99. Os parâmetros do ajuste ($d_{63,2}$ e n) estão presentes na Equação 2.8.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{22,43} \right)^{0,902} \right] \quad (2.8)$$

Uma vez que aproximadamente metade das partículas apresentaram diâmetro inferior a 20 μm e 95% das partículas apresentaram diâmetro inferior a 100 μm, este material se encontra entre a faixa da argila e areia fina (Mota, 2018).

A composição química dos óxidos presentes no cascalho limpo foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). O resultado obtido pode ser observado na Tabela

2.7. Observa-se que os principais elementos presentes no cascalho são silício, cálcio, alumínio e ferro.

Tabela 2.7: Composição química do cascalho limpo.

Espécie	Composição química (%)
SiO₂	37,21
CaO	11,02
Al₂O₃	10,85
Fe₂O₃	5,65
K₂O	2,83
MgO	2,57
BaO	2,34
Na₂O	2,05
SO₃	1,71
Cl	1,52
Outros	22,25

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foi utilizada para a caracterização do cascalho limpo. Algumas das imagens geradas em diferentes escalas estão presentes na Figura 2.8.

Tanto o resultado obtido para a composição química pela FRX quanto as imagens geradas pela MEV confirmam que o cascalho tem como origem rochas sedimentares argilosas. As argilas são compostas principalmente por silicatos hidratados, conforme a composição presente na Tabela 2.7. As imagens obtidas pela MEV, presentes na Figura 2.8, apresentam de forma mais clara o aspecto estrutural lamelar característico das argilas. Essa formação rochosa é tipicamente encontrada em poços de perfuração brasileiros e em geral possui aspecto maciço, compactado e endurecido (Rossi, 2017). Sabe-se também que essa amostra de cascalho apresenta propriedades dielétricas propícias para o tratamento micro-ondas, apresentando tangentes de perda dielétrica maiores que 0,1 (Mota, 2018).

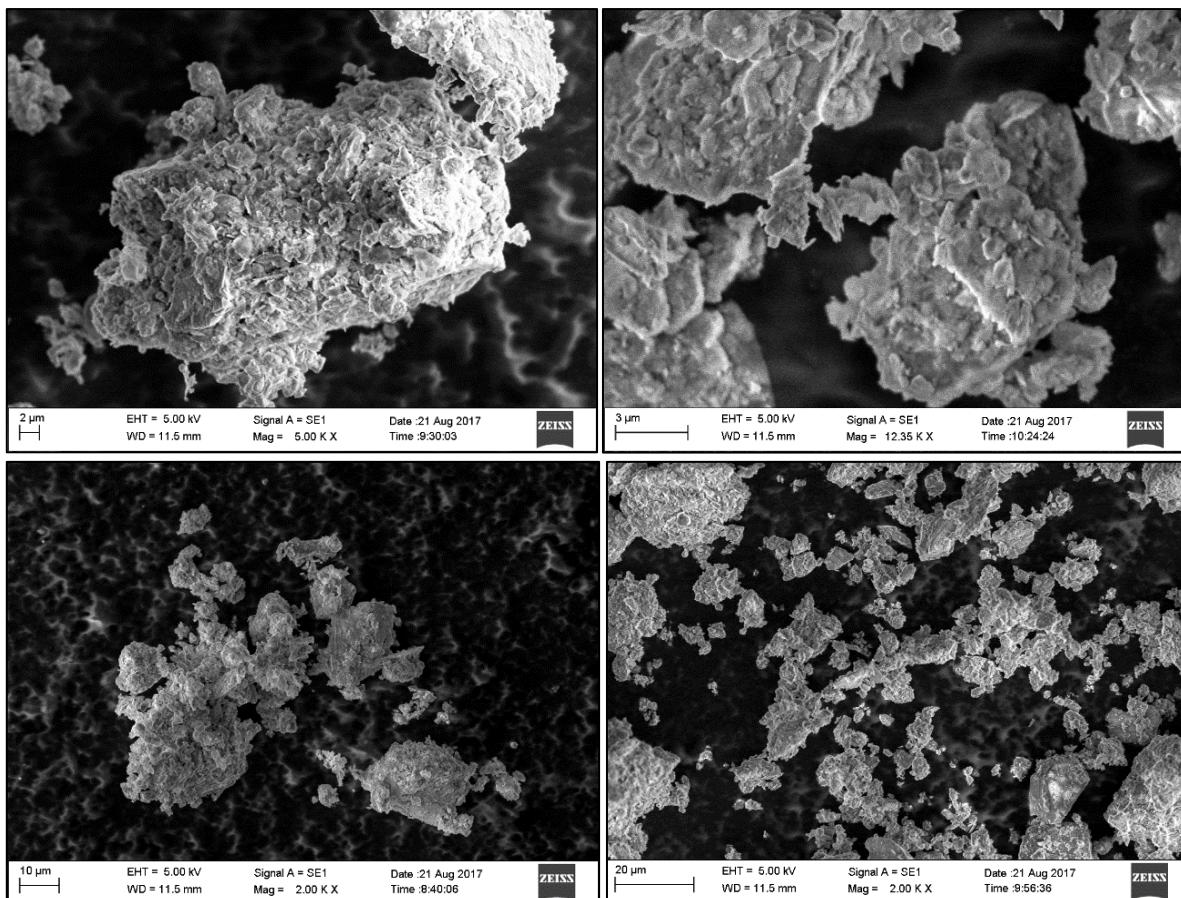


Figura 2.8: Imagens para o cascalho limpo em diferentes escalas obtidas pela técnica MEV.

2.4.2 – Secagem via micro-ondas do cascalho de perfuração

O teor inicial dos HPAs nas amostras utilizadas nos testes de secagem para os níveis definidos no PCC estão presentes na Tabela 2.8. Devido à grandeza dos teores absolutos e ao procedimento de contaminação, os teores não correspondem aos níveis de forma exata.

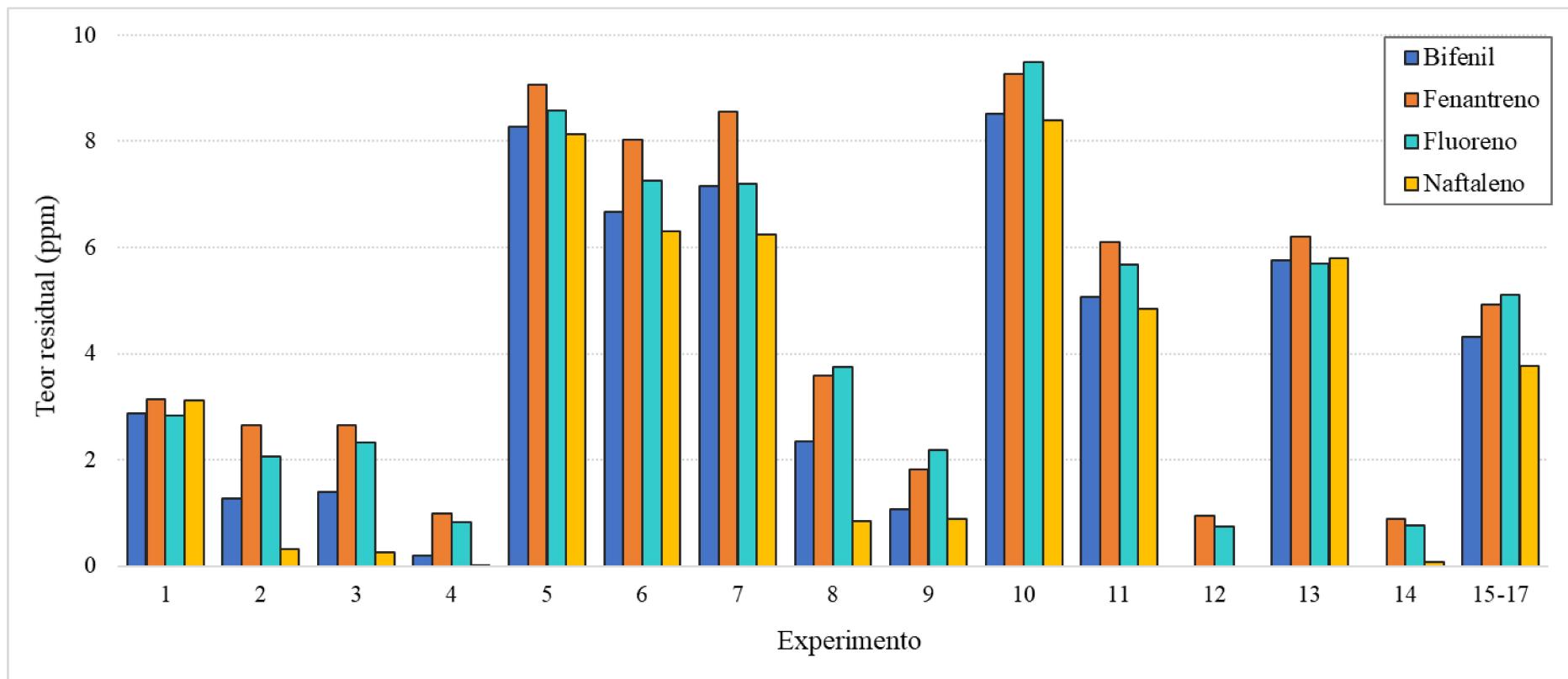
Tabela 2.8: Teor inicial dos HPAs nas amostras em relação aos níveis do PCC.

HPAs	Teores iniciais (ppm)				
	-1,35	-1	0	+1	+1,35
Bifenil	1,7	3,0	6,1	9,1	9,9
Fenantreno	1,9	3,2	6,2	9,2	9,7
Fluoreno	2,4	2,8	5,8	8,8	10,4
Naftaleno	1,7	3,2	6,0	8,9	10,1
Total	7,7	12,2	24,1	36,0	40,1

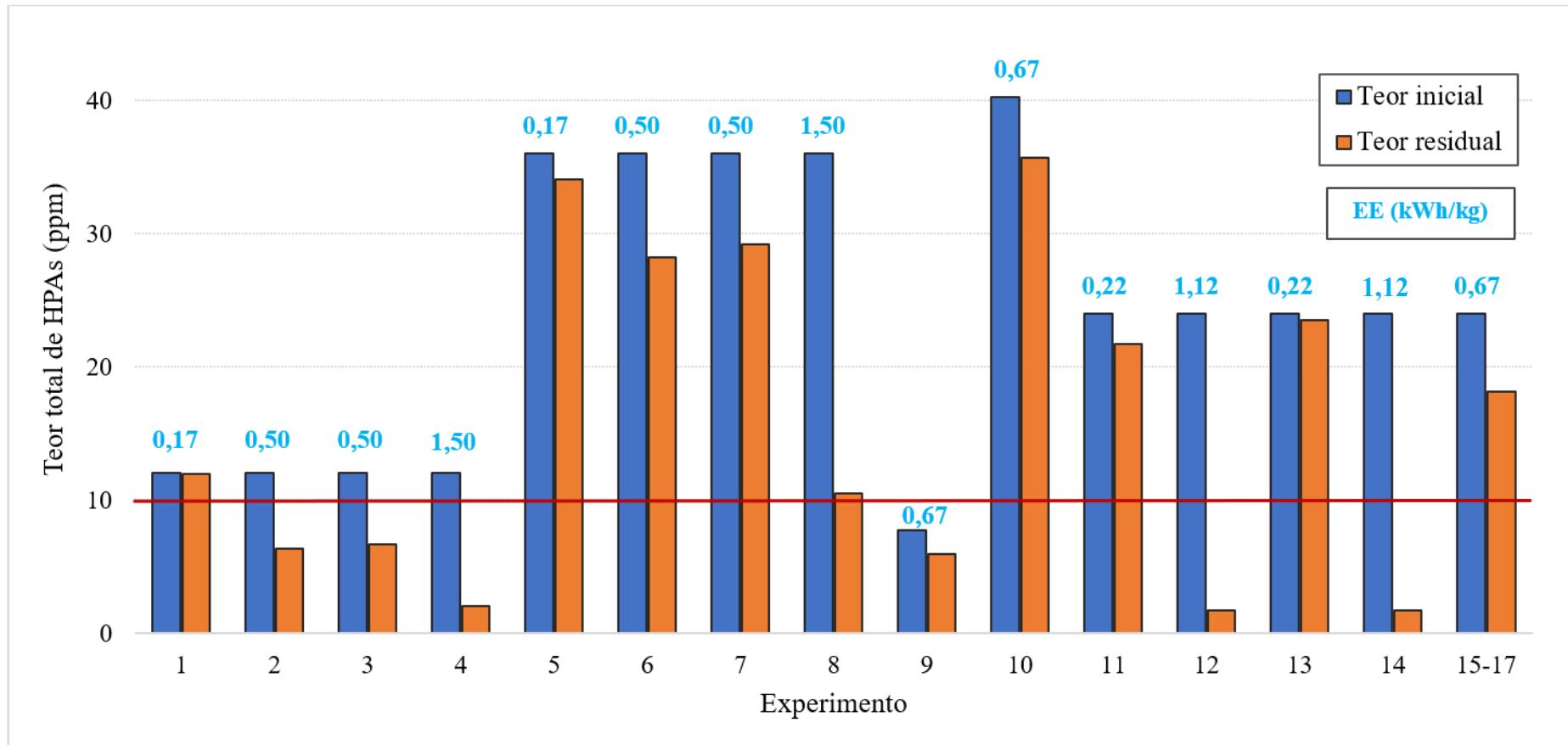
O PCC adotado para o cascalho tem como variáveis independentes o teor inicial de HPAs, a potência aplicada e o tempo de secagem. As respostas analisadas, por sua vez, são o teor residual de HPAs e a porcentagem de remoção dos HPAs. A Tabela 2.8 traz os resultados obtidos. De forma a facilitar a interpretação dos resultados, construiu-se dois gráficos de barras, relacionando o número do experimento aos teores residuais de HPAs (Figuras 2.9.a e 2.9.b). Todos os teores referentes ao cascalho estão em base úmida.

Tabela 2.8: Resultados do PCC.

Teste	Teor residual (ppm)				Teor residual total (ppm)	Remoção (%)	Energia Específica (kWh/kg)
	Bifenil	Fenantreno	Fluoreno	Naftaleno			
1	2,87	3,14	2,83	3,12	11,95	0	0,17
2	1,28	2,66	2,07	0,32	6,33	47	0,50
3	1,40	2,66	2,32	0,26	6,64	45	0,50
4	0,20	0,98	0,82	0,02	2,02	83	1,50
5	8,27	9,06	8,57	8,14	34,03	5	0,17
6	6,67	8,02	7,25	6,31	28,24	22	0,50
7	7,16	8,55	7,19	6,24	29,14	19	0,50
8	2,34	3,58	3,75	0,85	10,51	71	1,50
9	1,06	1,82	2,18	0,89	5,95	23	0,67
10	8,52	9,27	9,50	8,40	35,69	11	0,67
11	5,06	6,11	5,67	4,84	21,68	10	0,22
12	0,00	0,95	0,74	0,00	1,69	93	1,12
13	5,75	6,2	5,7	5,8	23,49	2	0,22
14	0,00	0,88	0,76	0,06	1,70	93	1,12
15	4,08	5,20	5,03	3,83	18,14	24	0,67
16	4,39	4,50	5,02	3,82	17,74	26	0,67
17	4,46	5,09	5,27	3,63	18,45	23	0,67



(a)



(b)

Figura 2.9: Resultados dos experimentos do PCC referentes a: (a) teores residuais de cada HPA e (b) teor inicial e residual total de HPAs.

Nos experimentos 4, 12 e 14 obteve-se os menores teores residuais de HPAs totais e maiores porcentagens de remoção (Figura 2.9.b). O teste 4 foi realizado a um nível baixo (-1) de contaminação inicial e níveis altos (+1) de potência aplicada e tempo de secagem. Já os testes 12 e 14 foram realizados a níveis médios de contaminação (0), mas níveis elevados ou de potência ou de tempo (+1,35).

Os experimentos com maiores teores residuais finais foram os de número 5 e 10, os quais apresentaram baixas porcentagens de descontaminação (Figura 2.9.b). Em ambos os experimentos os níveis de contaminação inicial eram altos (+1 e +1,35), e os níveis de potência e tempo eram médios ou baixos (0 e -1). Dessa forma, pode-se inferir que o teor inicial de HPAs exerce influência negativa no teor residual de HPAs, em outras palavras, quanto maior o teor inicial, maior deve ser a potência aplicada e o tempo de tratamento de forma a se obter teores residuais totais baixos.

Em onze dos 17 testes os teores residuais não atenderam à legislação, que estabelece que o teor total limite de HPAs seria de 10 ppm (Figura 2.9.b). Apesar do pronunciado número de testes nos quais os teores residuais totais não atendem à legislação, ressalta-se que a descontaminação de amostras com elevados níveis de HPAs pode ser atingida quando a potência ou o tempo de processo são aumentados, como pode ser verificado na comparação dos testes 5 e 8. Ambos os testes apresentavam altos níveis de contaminação inicial (+1), mas níveis de potência e tempo inferiores para o teste 5 (-1) e superiores para o teste 8 (+1). Com o aumento do nível de tempo e potência, a porcentagem de remoção aumentou de 5 para 71%.

Uma grandeza diretamente ligada às variáveis do PCC se trata da energia específica. Os experimentos 1 e 5, por exemplo, foram expostos à mesma energia específica, no valor de 0,17 kWh/kg (Figura 2.9.b). A grande diferença entre os teores residuais finais alcançados se deve à contaminação inicial, que para o teste 1 é em torno de 12 ppm e para o teste 5 é 36 ppm.

Quando o teor orgânico inicial e a energia específica são equivalentes para dois testes, os teores residuais correspondentes são próximos. Por exemplo, nos testes 12 e 14, com energia específica de 1,12 kWh/kg, os teores residuais foram, respectivamente, 1,69 e 1,70 ppm. O mesmo pode ser observado ao se comparar os experimentos 2 e 3 ou 6 e 7 na Figura 2.9.b.

Além disso, como esperado, a porcentagem de remoção de cada um dos HPAs selecionados está diretamente ligada à temperatura de ebulição. A menor remoção é relativa ao

HPA de maior temperatura de ebulação, o fenantreno. Por conseguinte, a maior descontaminação é relativa ao HPA de menor temperatura de ebulação, o naftaleno. Tal observação pode ser comprovada com base na comparação da altura dos picos presentes na Figura 2.9.a. Por exemplo, para o teste de número 2, as porcentagens de descontaminação foram, em ordem crescente de temperatura de ebulação: 90% para o naftaleno, 57% para o bifenil, 28% para o fluoreno e 18% para o fenantreno.

Em alguns dos testes do PCC foi observada uma mudança na ordem esperada para a porcentagem de remoção. Isso aconteceu devido à flutuação dos teores iniciais dos HPAs (Tabela 2.8) em testes de baixo valor de energia específica. Essa mudança some depois da aplicação de uma maior quantidade de energia. Tal fato pode ser observado ao se comparar os testes 5 e 7. A ordem decrescente de remoção muda de fluoreno (17%), naftaleno (16%), bifenil (15%) e fenantreno (5%) no teste 5 à energia específica de 0,17 kWh/kg; para naftaleno (36%), bifenil (31%), fluoreno (25%) e fenantreno (10%) no teste 7 à energia específica de 0,50 kWh/kg.

Assim, nas próximas seções serão discutidas as duas respostas selecionadas para o planejamento: teor residual total de HPAs e porcentagem de remoção.

2.4.2.1 – Teor residual total de HPAs

Ao se realizar o ajuste dos dados com base na resposta referente ao teor residual total de HPAs, obteve-se a Tabela 2.9, onde são apresentados os efeitos dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância obtidos. Os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, ao teor inicial de HPAs, potência e tempo.

O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,87. Além disso, não foram observadas tendências na distribuição dos resíduos, que ocorreu de forma aleatória em torno da média, indicando uma distribuição normal.

O teor residual de HPAs foi afetado por todos os parâmetros lineares, conforme a Tabela 2.9. Como o objetivo dos experimentos é minimizar o teor residual total de HPAs, os parâmetros que apresentam influência contrária ao objetivo possuem valores positivos de P (teor inicial de HPAs), e os parâmetros de influência positiva possuem valores negativos de P (potência e tempo).

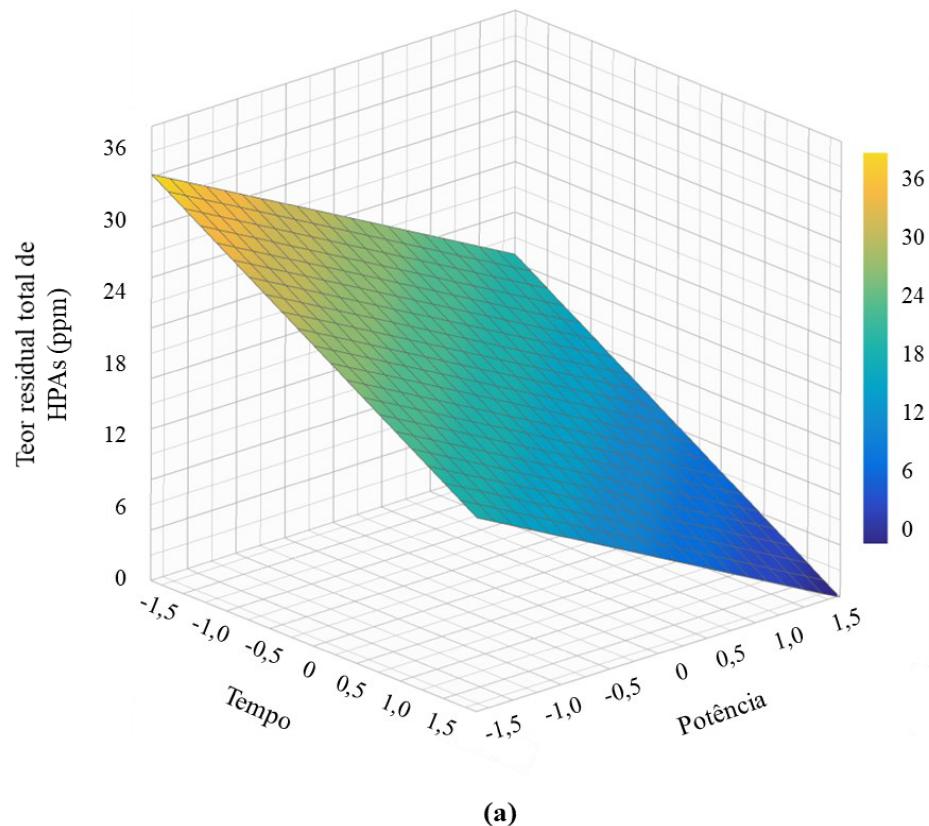
Tabela 2.9: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta teor residual total de HPAs.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	16,02	0,0000
β_1	9,97	0,0000
β_2	-5,17	0,0019
β_3	-5,60	0,0010
β_{11}	NS	NS
β_{22}	NS	NS
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	NS	NS
β_{23}	NS	NS

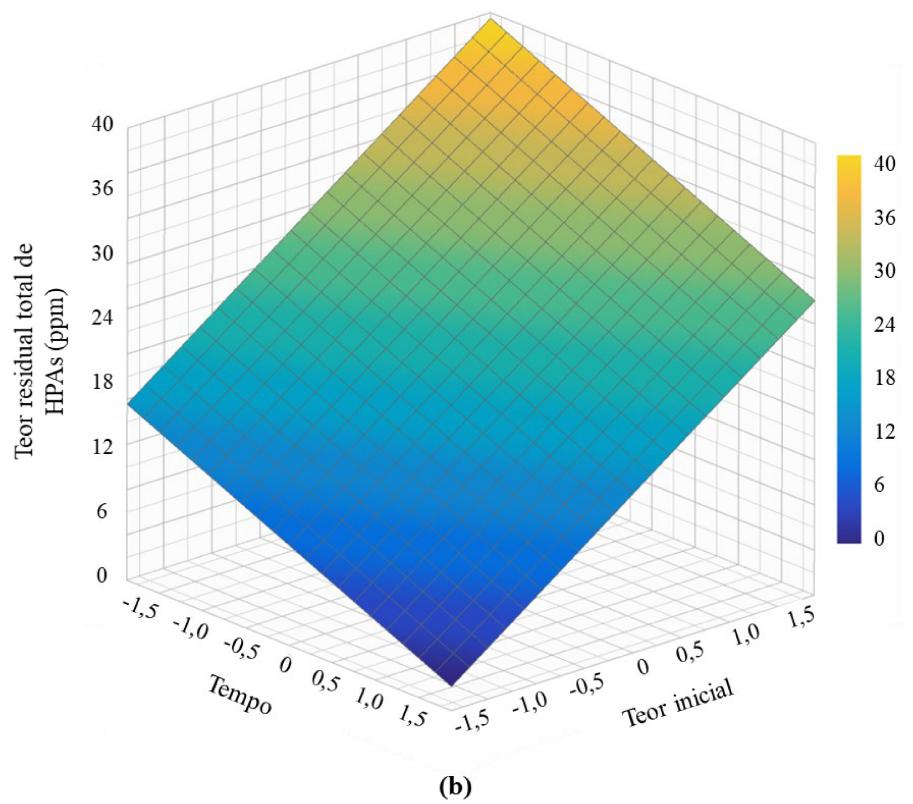
NS: Parâmetro não-significativo.

As superfícies de resposta do modelo reduzido estão presentes na Figura 2.10. Em cada um dos gráficos, obtidos com o uso do software GrapherTM, plotou-se o comportamento da resposta em relação a duas variáveis independentes em sua forma codificada. Cada superfície foi gerada fixando-se o valor da terceira variável, a qual não foi apresentada no gráfico, no ponto central (nível 0).

Ao analisar as superfícies de resposta da Figura 2.10, observa-se que os menores teores residuais estão localizados nas regiões de baixo teor inicial de HPAs e altos níveis de potência e tempo de secagem. Em outras palavras, quanto menor o teor de contaminação inicial, menor quantidade de energia (potência e tempo) é necessária para atingir um baixo teor final. Esse comportamento também foi verificado para fluidos de perfuração de base orgânica em trabalhos anteriores (Mota et al., 2020).



(a)



(b)

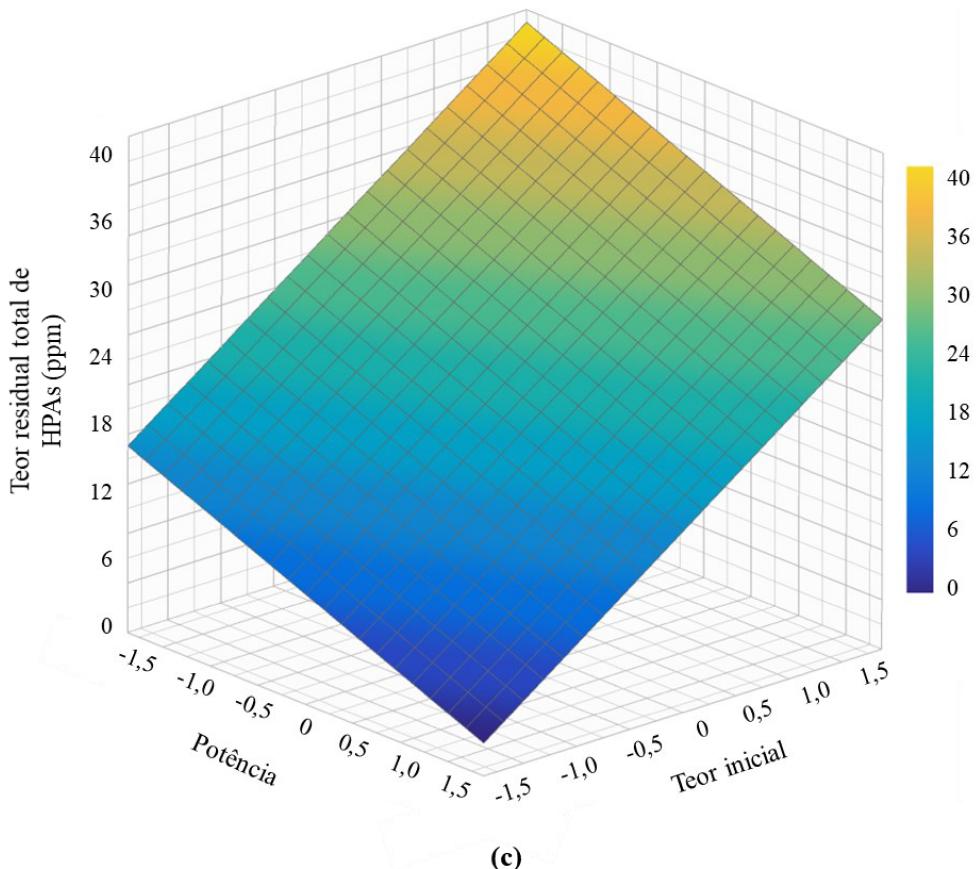


Figura 2.10: Superfícies de resposta para o teor residual total de HPAs em função de: (a) potência e tempo, (b) teor inicial e tempo, e (c) teor inicial e potência.

Por fim, o valor limite estipulado pela legislação no que concerne o descarte de cascalho contaminado com HPAs (10 ppm) é alcançado no intervalo experimental adotado para o PCC quando o teor de contaminação total inicial apresenta valores iguais ou inferiores a 24 ppm, ao mesmo tempo em que a potência e o tempo de secagem apresentem valores iguais ou acima de 400 W e 10 min, respectivamente.

Em relação à energia específica necessária para o alcance do limite ambiental de teor residual total de HPAs de 10 ppm, o valor varia muito em relação ao teor inicial total de HPAs. Utilizando a relação obtida pelo PCC e fixando-se o valor de 10 ppm para o teor residual total de HPAs, foram encontrados os seguintes valores: para o teor inicial total de 12 ppm, a energia específica de 0,24 kWh/kg seria suficiente para o tratamento; para 24 ppm a energia específica encontrada foi de aproximadamente 0,90 kWh/kg; e para 36 ppm a energia específica necessária foi de 1,75 kWh/kg.

2.4.2.2 – Porcentagem de remoção de HPAs

Em relação à resposta porcentagem de remoção de HPAs, foi obtida a Tabela 2.10. Nela estão os efeitos dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância obtidos. Os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, ao teor inicial de HPAs, potência e tempo.

Tabela 2.10: Parâmetros do modelo ajustado para a resposta teor residual total de HPAs.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	28,04	0,0002
β_1	NS	NS
β_2	21,93	0,0003
β_3	23,66	0,0001
β_{11}	NS	NS
β_{22}	10,42	0,0962
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	NS	NS
β_{23}	NS	NS

NS: Parâmetro não-significativo.

O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,81. Além disso, não foram observadas tendências na distribuição dos resíduos, que ocorreu de forma aleatória em torno da média, indicando uma distribuição normal.

A porcentagem de remoção de HPAs foi afetada apenas por duas das três variáveis selecionadas: potência e tempo. Ou seja, a influência da variável teor inicial total de HPAs não foi significativa na resposta porcentagem de remoção dentro da faixa experimental adotada no presente trabalho.

Como o objetivo dos experimentos é maximizar a porcentagem de remoção dos HPAs e todos os parâmetros apresentaram efeitos positivos na resposta, conforme Tabela 2.10, a

potência e o tempo exercem efeito positivo sob a porcentagem de remoção. Quanto maior a potência e o tempo, maior a porcentagem de remoção observada.

A superfície de resposta do modelo reduzido está presente na Figura 2.11. O gráfico foi obtido com o uso do software GrapherTM, plotou-se o comportamento da resposta em relação às duas variáveis independentes significativas em sua forma codificada.

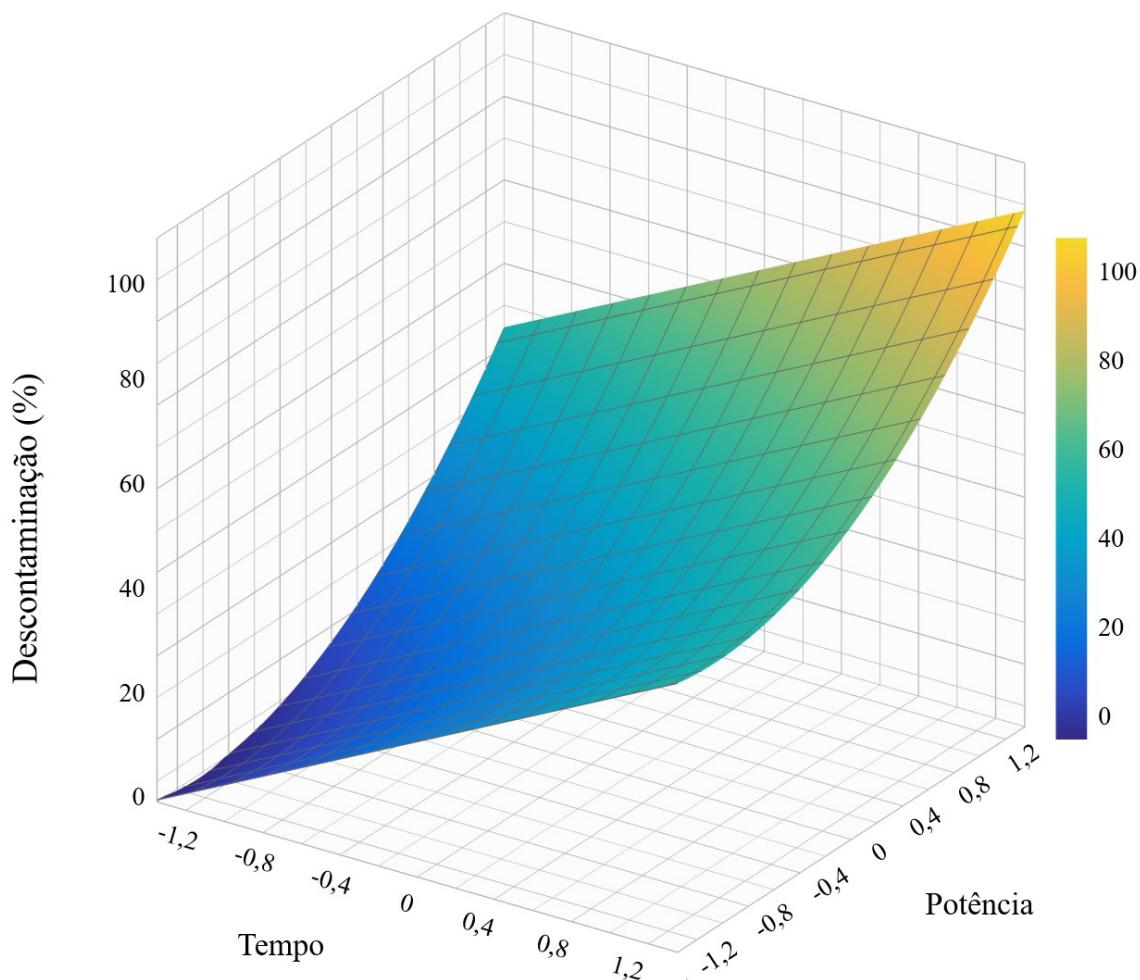


Figura 2.11: Superfície de resposta obtida para a porcentagem de remoção em função da potência e do tempo.

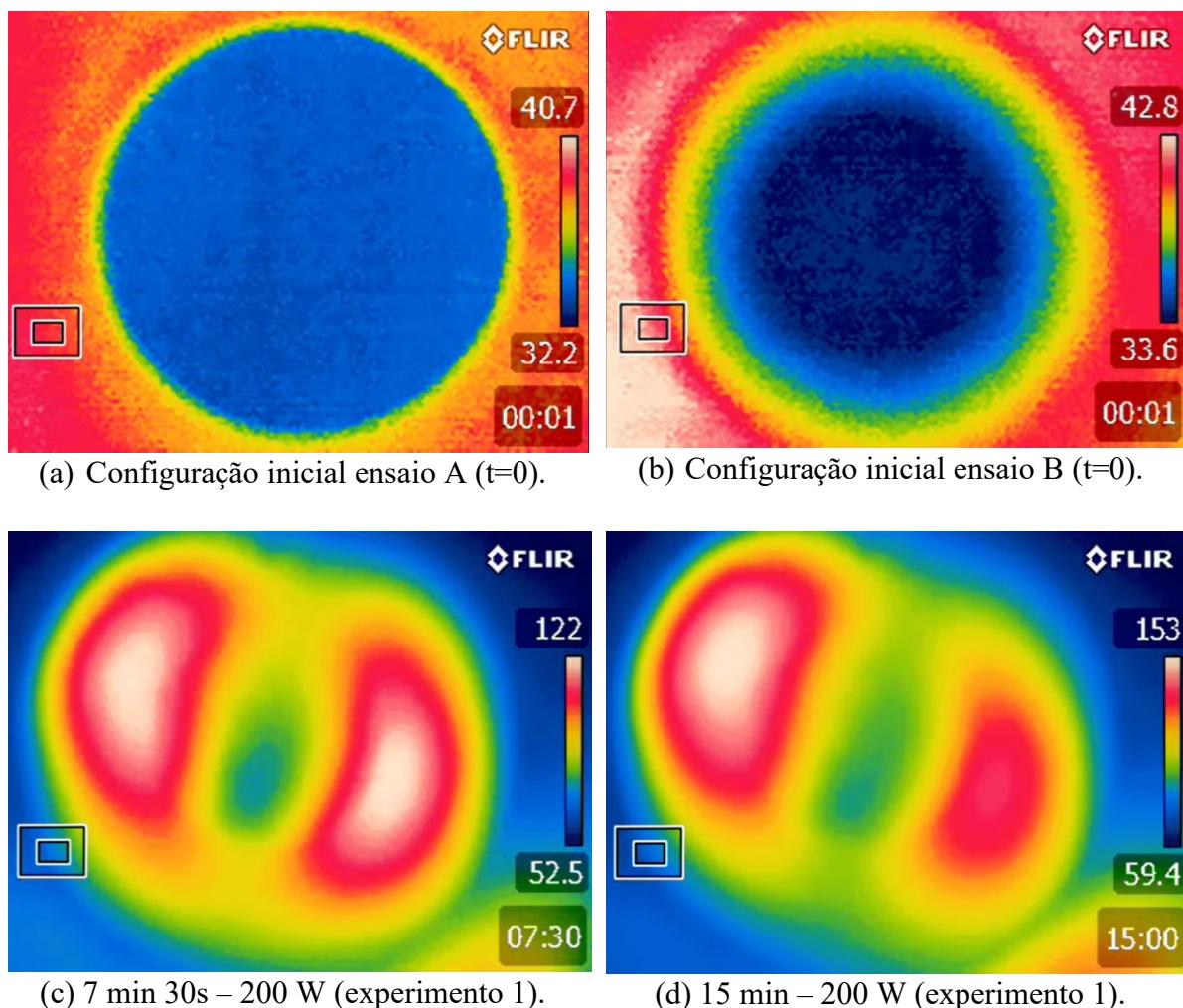
Ao analisar a superfície de resposta da Figura 2.11, observa-se que as maiores porcentagens de remoção estão localizadas nas regiões de altos níveis de potência e tempo de secagem. Esse comportamento também foi verificado para fluidos de perfuração de base orgânica em vários trabalhos anteriores (Pereira, 2013; Petri et al., 2015; Rossi, 2017; Santos et al., 2018).

2.4.2.3 – Análises cromatográficas dos cascalhos tratados

Com base nas análises cromatográficas dos cascalhos tratados, não foi observada a presença de produtos de degradação dos HPAs nas amostras. Acredita-se que os possíveis produtos de degradação podem ter saído do sistema após vaporização, não sendo detectados no sistema sólido. Essa é uma grande preocupação da indústria, pois os derivados de HPAs podem ser ainda mais nocivos à saúde e ao meio ambiente do que os compostos originais (Falciglia et al., 2018).

2.4.3 – Aferição da temperatura superficial da amostra durante o aquecimento

Conforme descrito na seção de materiais e métodos, uma câmera termográfica modelo FLIR T420 foi utilizada para o obtenção de perfis superficiais de temperatura do cascalho puro ao longo do processo de aquecimento via micro-ondas dentro do forno NEOS-GR. Na Figura 2.12 podem ser encontrados algumas imagens registradas.



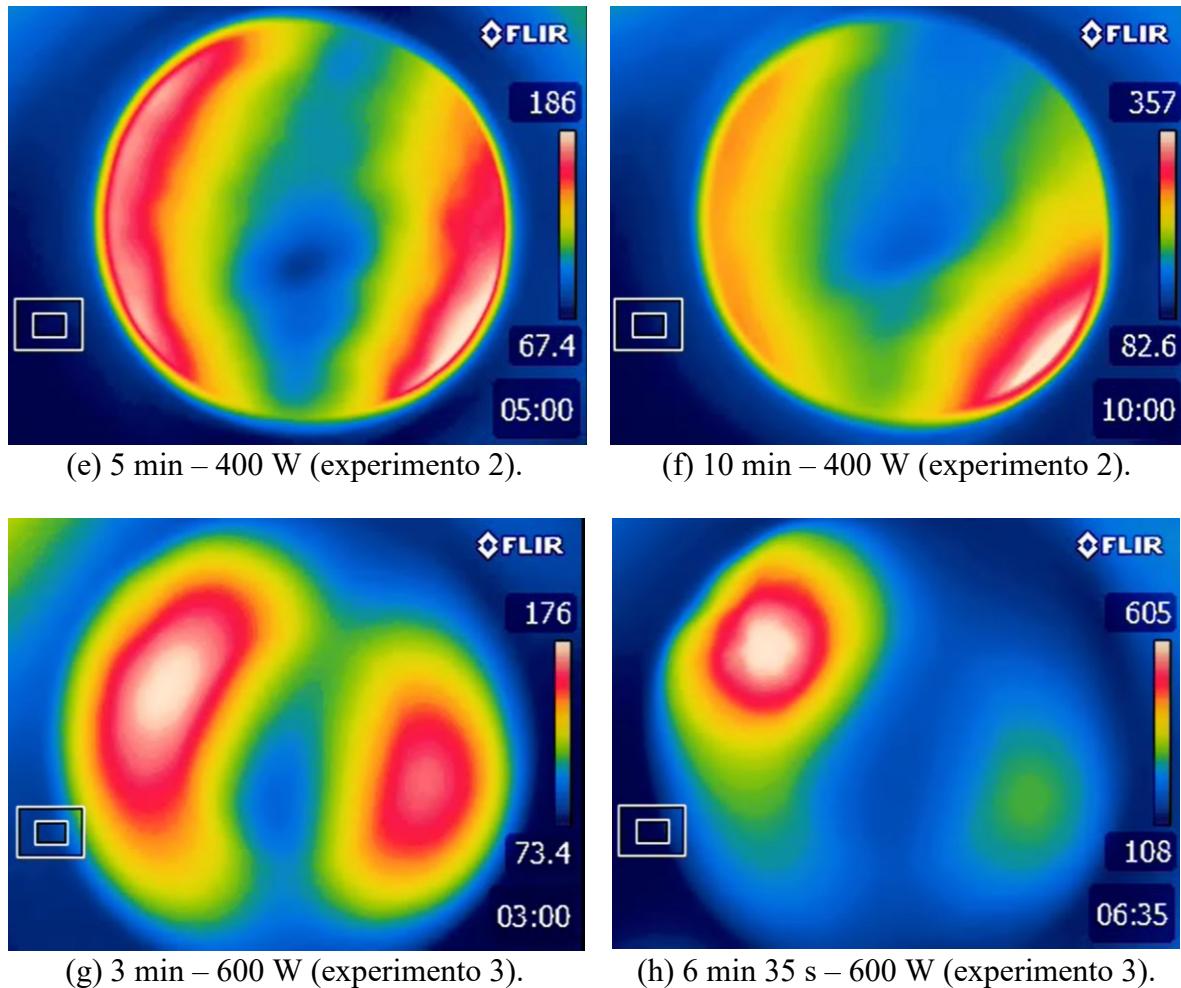


Figura 2.12: Perfis superficiais de temperatura do cascalho puro para diferentes potências micro-ondas aplicadas e tempo de aplicação.

Observa-se, em todas as imagens, aquecimento em algumas regiões específicas das bordas, diametralmente opostas. Com o decorrer dos testes, a temperatura de uma dessas regiões teve aumentos mais expressivos em todos os casos. Devido à limitação de medida da câmera, o vídeo relativo à potência de 600 W foi gravado até aproximadamente 6 min 30 s de teste, chegando à temperatura de 604 °C.

Nos testes de aquecimento realizados em duplicata observaram-se variações nas respostas, tanto no valor máximo de temperatura superficial quanto na dimensão das regiões de maior temperatura (*hot spots*). A diferença entre os valores de temperatura máxima variaram numa faixa de até 15% entre experimentos similares, o que se deve também a diferenças entre temperaturas iniciais do cascalho e do sistema, assim como a resposta do cascalho. Como já foi verificado na literatura, as propriedades dielétricas do cascalho utilizado neste trabalho

variam consideravelmente com a temperatura (Mota, 2018), o que também contribui para as diferenças observadas.

As curvas de aquecimento obtidas para cada potência, relativas à temperatura superficial máxima registrada, podem ser encontradas na Figura 2.13.

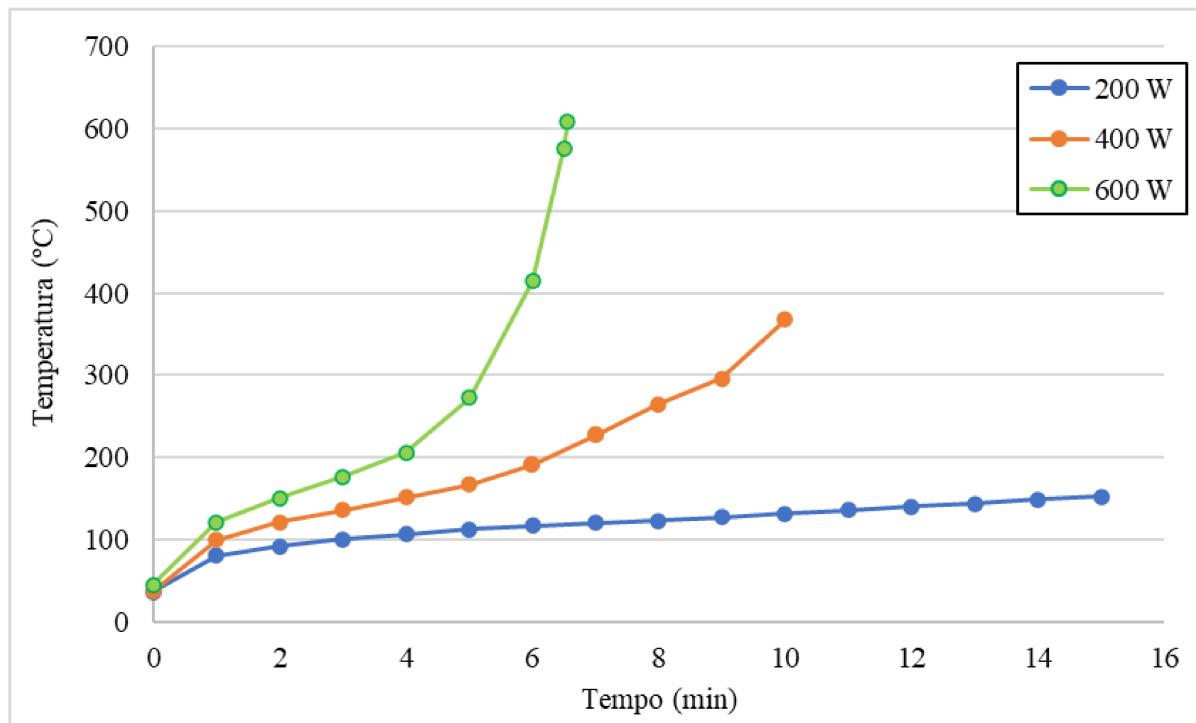


Figura 2.13: Curvas de aquecimento relativas à temperatura superficial máxima observada para o cascalho puro sob a aplicação das potências de 200, 400 e 600 W.

A não ser pela curva correspondente à potência aplicada de 200 W, observa-se a existência de *hot spots* com temperaturas superiores à de ebulação dos quatro HPAs selecionados, conforme as temperaturas indicadas na Tabela 2.4. Tal fato reforça resultados encontrados no PCC, sendo as menores porcentagens de remoção encontradas justamente para os experimentos com baixos níveis de potência aplicada. Descontaminações pouco mais expressivas para experimentos com baixos níveis de potência e altos níveis de tempo, como o teste de número 2 do PCC, com 47% de remoção de HPAs, são um indicativo de que as maiores temperaturas seriam atingidas ao longo do volume da amostra, internamente. Tais tendências foram observadas na literatura (Mota, 2018; Rossi, 2017).

Apesar das elevadas temperaturas observadas, chegando a valores acima dos 600 °C, a distribuição é bastante heterogênea. Conforme Figura 2.12.h, regiões superficiais da amostra apresentavam temperaturas no intervalo de 100 a 200 °C, sendo a temperatura máxima

registrada de 605 °C estava localizada em uma região reduzida da superfície do material. Isso demonstra o quanto a agitação do leito é importante para o aquecimento via micro-ondas. Diferentes geometrias podem gerar aquecimentos extremamente localizados, e em casos em que o material não possui condutividade térmica suficientemente elevada, o rendimento do processo é reduzido. Os *hot spots* observados para o cascalho indicam que níveis de energia específica inferiores a 1,12 kWh/kg podem ser efetivos na descontaminação do cascalho nos casos em que a agitação da amostra seja empregada.

A aplicação de micro-ondas é um excelente método de aquecimento para o cascalho utilizado no presente trabalho. Nos testes realizados o cascalho está limpo, praticamente livre de água, demonstrando-se a grande capacidade do material de absorver as micro-ondas e transformar essa energia em calor, conforme já observado em literatura (Mota, 2018). O mesmo comportamento não foi observado para outros materiais.

No trabalho de Robinson et al. (2009), para energia específica aplicada de 9 kWh/kg, a temperatura da amostra ficou limitada a 250 °C. Mesmo com esses valores de temperatura, observou-se descontaminação expressiva de HPAs. Uma das possíveis razões indicadas nesse artigo, de forma a explicar a descontaminação mesmo em temperaturas inferiores à de ebulação dos compostos, foi a possível existência de regiões de alta temperatura não registradas pelos sensores pontuais de medição utilizados. As outras razões mencionadas foram o arraste a vapor dos HPAs, que permitiria descontaminação abaixo da temperatura de ebulação, além da instabilidade térmica dos HPAs, com possível decomposição dos compostos em temperaturas inferiores à de ebulação.

Já no trabalho de Flaciglia et al. (2016), mesmo com energias específicas aplicadas em níveis elevados (50 kWh/kg), as temperaturas observadas para a amostra tratada não passaram da faixa dos 205 °C. Descontaminações expressivas foram novamente observadas, sendo os mecanismos de remoção de HPAs indicados a vaporização por dessorção térmica, decomposição térmica, vaporização por aquecimento seletivo e arraste a vapor.

No caso do presente trabalho, as propriedades dielétricas do cascalho são propícias ao aquecimento via micro-ondas, e por isso acredita-se que o aquecimento seletivo dos HPAs seria reduzido. Os HPAs apresentaram comportamentos parecidos, seguindo uma tendência em relação à descontaminação: quanto maior a temperatura de ebulação, menor a remoção. Tal observação é similar à de outros trabalhos mencionados anteriormente (Flaciglia et al., 2016;

Robinson et al., 2009). No entanto, por não observarem temperaturas próximas às de ebulação dos compostos, os pesquisadores propuseram diversos mecanismos de remoção para os HPAs.

Apesar de todos os mecanismos serem válidos, devido às temperaturas e tendências registradas no presente trabalho, inferiu-se que os principais mecanismos de remoção seriam:

- a vaporização por dessorção térmica dos HPAs devido ao aquecimento expressivo da matriz (cascalho),
- decomposição térmica, resultado das temperaturas elevadas registradas na superfície da amostra.

Uma razão para a não detecção de produtos de degradação dos HPAs é a volatilidade de tais compostos. As análises cromatográficas foram feitas unicamente para a amostra sólida, antes e após a aplicação de micro-ondas.

2.5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com as condições operacionais e os resultados experimentais, as principais conclusões do estudo de secagem do cascalho são:

- A secagem via micro-ondas é uma alternativa para o tratamento de cascalhos de perfuração contaminados com os HPAs selecionados (bifenil, fenantreno, fluoreno e naftaleno), permitindo o alcance de teores menores que o limite ambiental. O menor valor obtido para o teor residual total foi de 1,69 ppm.
- A porcentagem de descontaminação é inversamente proporcional à temperatura de ebulição das moléculas de HPA. Em outras palavras, quanto menor a temperatura de ebulição, maior é a remoção observada.
- O PCC confirmou as tendências anteriormente observadas. Na faixa adotada, o teor inicial de HPAs influencia negativamente o teor final total atingido, enquanto a potência aplicada e o tempo de secagem apresentam influência positiva na mesma resposta.
- A porcentagem de remoção de HPAs é influenciada apenas pela potência aplicada e pelo tempo de tratamento. O teor inicial de contaminação não apresentou influência significativa sobre essa resposta.
- A partir da análise dos resultados obtidos pela técnica de cromatografia gasosa, não foi observada degradação química dos HPAs presentes no cascalho.
- O perfil de aquecimento superficial da amostra de cascalho puro foi obtido para potências de 200, 400 e 600 W. Com base nos perfis de temperatura, a aplicação de micro-ondas é um excelente método de aquecimento para o cascalho utilizado no presente trabalho.
- Observaram-se temperaturas superiores 600 °C.
- Os perfis superficiais térmicos obtidos foram bastante heterogêneos, indicando a necessidade de agitação para o aumento da eficiência do processo de tratamento térmico.

- Temperaturas superiores às temperaturas de ebulação dos HPAs foram atingidas em vários experimentos de forma localizada.
- Os mecanismos de remoção de HPAs propostos são a vaporização por dessorção térmica e decomposição térmica.

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Captação de voláteis para verificação da existência de produtos de degradação dos compostos orgânicos.
- Adição de HPAs de alta temperatura de ebulação e de alta estabilidade térmica, como o bezantraceno, de forma a elucidar de forma mais clara possíveis mecanismos de remoção dos HPAs.
- Mensurar as propriedades dielétricas do cascalho puro por meio de um método efetivo para amostras sólidas.
- Realizar simulações numéricas do campo eletromagnético, de forma a verificar a distribuição de temperatura ao longo de todo o volume da amostra.
- Continuar o estudo adicionando agitação do leito.

CAPÍTULO 3

TRATAMENTO DO FEIJÃO FAVA VIA APLICAÇÃO COMBINADA DE MICRO-ONDAS E INFRAVERMELHO E SEU EFEITO EM PROPRIEDADES FÍSICAS E NUTRICIONAIS

3.1 – INTRODUÇÃO

A sociedade depende da garantia de sistemas de produção e distribuição de alimentos. No entanto, embora sustentem a vida, esses sistemas também podem contribuir para o esgotamento de recursos naturais, declínios acentuados de biodiversidade, desequilíbrio de ciclos ambientais e criação de hábitos alimentares não ideais para a saúde humana (Ritchie et al., 2018; Campbell et al., 2017). Esses impactos já são observados e, se as tendências observadas se manterem, eles aumentarão globalmente nas próximas décadas devido ao crescimento populacional (Clark & Tilman, 2017).

Há um consenso crescente de que os esforços para melhorar a sustentabilidade dos sistemas alimentares se beneficiará de uma transição da diminuição no consumo de produtos de origem animal e do aumento do mercado de alimentos à base de plantas. As evidências sugerem que mudanças em larga escala nos padrões alimentares dos consumidores podem ajudar a proporcionar benefícios ambientais e de saúde em uma escala não alcançável apenas por melhorias na produção. Nesse contexto, graças à maior conscientização do consumidor sobre os benefícios de uma dieta com menor quantidade de produtos de origem animal, os padrões de consumo de produtos de origem vegetal vêm aumentando globalmente ao longo da última década (Poore & Nemecek, 2018; Clark & Tilman, 2017; Springmann et al., 2016).

As leguminosas são importantes para sistemas de cultivo devido à sua capacidade de fixação de nitrogênio, bem como para fins de diversificação, ajudando na quebra de ciclos de pragas e doenças. Entre os legumes, o feijão do tipo fava (*Vicia faba* L.) é considerado uma cultura versátil que traz muitos benefícios econômicos e ambientais (Khazaei et al., 2019). Do

ponto de vista nutricional, ele apresenta maiores níveis de proteína do que outras leguminosas, como ervilhas e lentilhas. Esse tipo de feijão também é rico em fibras, carboidratos, vitaminas, minerais e nutrientes (Skylas et al., 2019; Stagnari et al., 2017).

Apesar de ser nutricionalmente rico e apresentar baixo custo de produção, o feijão fava ainda é subutilizado, principalmente em países onde a carne é a principal fonte de proteína para a dieta humana (Multari et al., 2015). Outro fator que restringe o consumo do feijão fava é a presença de anti-nutrientes, como tanina, que inibe as enzimas digestivas; e os glicosídeos pirimidina vicina e convicina, que causam favismo (Khazaei et al., 2019). A concentração de tanina, vicina e convicina, assim como outros compostos anti-nutritivos, pode ser significativamente reduzida por métodos já relatados na literatura, desde processos domésticos simples, como imersão em água e cozimento, até tratamentos eletromagnéticos, como micro-ondas e ultravioleta (Khazaei et al., 2019; Jiang et al., 2016; Luo & Xie, 2013; Cardador-Martínez et al., 2012; Luo et al., 2009). Ao mesmo tempo, além de diminuir o teor de anti-nutrientes, os tratamentos podem melhorar as propriedades do feijão fava, também permitindo o uso desse legume em novas aplicações.

Na literatura, os processos aplicados aos grãos de feijão do tipo fava são, geralmente, descascamento, imersão em água, cozimento, extrusão e autoclave. Tais processos podem reduzir o teor de anti-nutrientes e melhorar a qualidade sensorial da fava. Alguns desses tratamentos podem resultar também em alterações físico-químicas de proteínas, amidos e outros compostos, modificando as propriedades nutricionais do produto (Robinson et al., 2019; Alcázar-Alay & Meireles, 2015).

Na maior parte dos casos, o foco dos estudos presentes na literatura é voltado para o efeito dos tratamentos na parte proteica dos vegetais. Isso se deve ao grande potencial do mercado alimentício voltado para dietas com restrições a produtos de origem animal, como as dietas vegana e vegetariana, por exemplo. Sendo os produtos de origem animal a principal fonte de proteína de dietas alimentares sem restrições, o aumento do teor e da qualidade proteica dos produtos de origem vegetal é de extrema importância. No entanto, ao mesmo tempo, outros compostos alimentares importantes ficam em segundo plano e são muitas vezes pouco explorados, como o amido.

O feijão fava possui propriedades funcionais e componentes que podem ser mais bem utilizados e um grande potencial na indústria de alimentos. Assim, o objetivo da segunda parte

desse trabalho foi estudar o efeito do tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho no perfil de amido de uma variedade de feijão do tipo fava: CDC SSNS-1. Para isso, será avaliada a influência das variáveis potência aplicada de infravermelho, potência aplicada de micro-ondas e tempo com base em um Planejamento Composto Central. As respostas analisadas serão os teores de umidade, cinzas e o perfil de amido.

3.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1- Aquecimento via infravermelho

O infravermelho (IV) é uma técnica utilizada no processamento térmico de materiais. Assim como no caso das micro-ondas, a energia do IV é transferida diretamente aos materiais por meio de sua interação com o campo eletromagnético, apresentando vantagens como aquecimento sem contato, inicialização e parada rápida, alta eficiência energética e menor tempo de operação.

Algumas fontes de IV podem gerar um rápido aumento de temperatura em alguns materiais com o risco de superaquecimento, especialmente na superfície, causando a diminuição da qualidade do produto. Ao mesmo tempo, se a energia dispendida pelo emissor de IV for muito baixa, o tratamento não será efetivo. Portanto, é fundamental entender bem a base fenomenológica e as propriedades dos materiais de estudo para o sucesso da operação.

3.2.1.1- Fundamentos teóricos

Infravermelho são ondas eletromagnéticas localizadas entre a região visível e as micro-ondas, conforme a Figura 2.1. Os comprimentos de onda se encontram no intervalo de 0,7 a 1.000 μm . Segundo Pan et al. (2014), a Comissão Internacional de Iluminação (CIE) divide a radiação IV em três categorias: radiação IV curta (0,7 a 1,4 μm), média (1,4 a 3 μm) e longa (3 a 1000 μm).

Um corpo negro é um corpo ideal que absorve toda a radiação incidente e emite o máximo de energia radiante. Como um corpo ideal, ele é comparado a um corpo real para descrever a capacidade do corpo real de emitir e absorver radiação térmica. A emissividade de um corpo cinza, ε , é a razão entre o fluxo de energia emitido pelo corpo real e o fluxo emitido por um corpo negro na mesma temperatura (Pan et al., 2014).

Segundo Howell et al. (2015), a quantidade de energia radiante emitida por uma fonte de calor é proporcional à temperatura da superfície e à emissividade do material. Tal relação é descrita pela lei de Stefan-Boltzmann, que afirma que o fluxo de energia emitida q'' (W/m^2) é proporcional à quarta potência da temperatura do emissor T (K), conforme a Equação 3.1.

$$q'' = \sigma T^4 \quad (3.1)$$

A constante de Stefan-Boltzmann, $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} W/m^2K^4$, é a constante de proporcionalidade (Howell et al., 2015). Quanto maior a temperatura do emissor, maior é a liberação de energia (Pan et al., 2014).

A quantidade de energia que é absorvida, refletida ou transmitida varia com o comprimento de onda da energia IV e com diferentes materiais e condições de superfície. A distribuição espectral da energia emitida por um corpo negro é dada pela lei de Planck, conforme a Equação 3.2 (Howell et al., 2015).

$$E_{\lambda,b} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T} - 1} \quad (3.2)$$

As constantes de radiação C_1 e C_2 são $3,742 \cdot 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4/\text{m}^2$ e $1,439 \cdot 10^4 \text{ } \mu\text{m K}$, respectivamente.

A lei de Planck mostra que a distribuição espectral e a intensidade radiante são uma função do comprimento de onda e da temperatura do emissor. À medida que a temperatura do emissor aumenta, a distribuição espectral é deslocada para comprimentos de onda mais curtos e a energia total em cada comprimento de onda aumenta (Pan et al., 2014). Esse fenômeno produz a curva de deslocamento de Wien, que é uma característica importante na seleção de equipamentos. O pico de distribuição espectral em um comprimento de onda especificado é definido pela lei de Wien (Howell et al., 2015):

$$\lambda_{pico} = \frac{C_3}{T} \quad (3.3)$$

sendo λ_{pico} o comprimento de onda do pico (mm), T a temperatura do corpo emissor (K), e a constante $C_3 = 2.897,8 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ (Howell et al., 2015).

A energia IV não depende de um meio material para sua transmissão e é convertida em calor depois de sua absorção por materiais. Como o ar e os gases em geral absorvem muito pouca energia IV, o processo de aquecimento IV se trata de uma transferência de calor eficiente e sem contato entre a fonte de calor e as amostras de estudo (Pan et al., 2016).

Os emissores de IV são usualmente divididos em três categorias: emissores de ondas curtas, médias e longas.

Primeiro, os emissores de ondas curtas emitem raios IV de comprimento de onda variando de 0,7 a 1,4 μm , com temperatura do irradiador correspondente na faixa de 1.300 a 2.600 K (1.027 a 2.327 $^{\circ}\text{C}$). Esse tipo de emissor é considerado o mais potente por atingir as maiores densidades de potência, até 300 kW/m^2 . Eles são usados extensivamente em processos industriais, como pré-aquecimento e fundições de metal e revestimento em pó.

Segundo, os emissores de onda média emitem um espectro de radiação de comprimentos de onda variando de 1,4 a 3,0 μm , com uma densidade de potência de até 90 kW/m^2 . Eles são usados para secar e curar produtos alimentícios.

Já os emissores de ondas longas emitem um espectro de radiação de comprimentos de onda de mais de 3,0 μm e atingem uma densidade de potência de até 40 kW/m^2 . Eles criam um fluxo de ar quente (devido ao vapor d'água) que é útil para processos que exigem uma combinação de convecção e aquecimento infravermelho (Pan et al., 2014).

3.2.1.2- Mecanismo de aquecimento

Quando a energia eletromagnética radiante incide sobre uma superfície, ela pode induzir mudanças nos estados eletrônico, vibracional e rotacional de átomos e moléculas. Quando um material é exposto à radiação infravermelha, a energia pode ser absorvida, refletida ou espalhada, conforme mostrado na Figura 3.1 (Aboud et al., 2019).

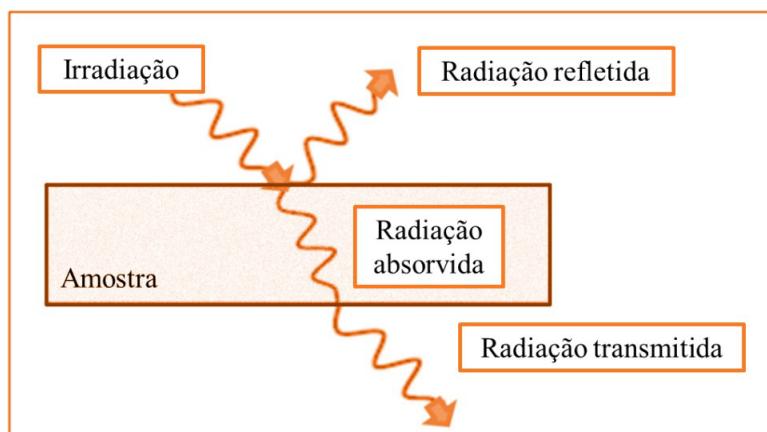


Figura 3.1: Extinção da radiação. Fonte: adaptado de Aboud et al. (2019).

As intensidades de absorção em diferentes comprimentos de onda diferem de acordo com a natureza do material. O tipo de mecanismo de absorção de energia observado para a faixa de comprimento de onda da energia IV envolve mudanças no estado vibracional molecular, conforme indicado na Figura 2.1. O aumento do estado vibracional das moléculas da amostra, por sua vez, provoca o aumento de temperatura (Pan et al., 2016).

3.2.1.3- Efeito do infravermelho em alimentos

Em geral, quanto maior o comprimento de onda na faixa do IV, maior é a eficiência de absorção da energia para materiais alimentícios, que são um dos objetos de estudo do presente trabalho. Água e compostos orgânicos como proteínas e amidos, que são os principais componentes dos alimentos, usualmente absorvem o IV em comprimentos de onda superiores a 2,5 μm (Aboud et al., 2019).

De acordo com Lee (2021), para comprimentos de onda IV curta e média o efeito de aquecimento de alimentos também é observado, mas com menor eficiência. Por exemplo, para tiras de batata a eficiência de absorção do IV de comprimento médio é de aproximadamente 90%, e cai para 65% para comprimentos curtos (Datta & Almeida, 2014).

Os principais intervalos de absorção dos componentes alimentares estão presentes na Figura 3.2 (Sandu, 1986). Nessa figura, as principais bandas de absorção são apresentadas em comparação ao espectro de absorção da água. Observa-se que as bandas de absorção dos componentes se sobrepõem às da água em algumas regiões espectrais.

O efeito da água na absorção da radiação incidente é predominante em todos os comprimentos de onda, o que indica que o aquecimento seletivo baseado nas absorções distintas dos componentes de um material alimentar alvo pode ser mais eficaz quando a absorção de energia predominante da água é eliminada (Krishnamurthy et al., 2008). As bandas de absorção de IV para grupamentos químicos e componentes alimentares relevantes podem ser encontradas na Tabela 3.1.

As propriedades ópticas de materiais alimentícios são tão importantes quanto suas propriedades térmicas em processos que envolvem o infravermelho. A seleção da faixa de comprimento de onda no aquecimento IV é crítica para garantir a eficiência do aquecimento e a qualidade do produto final. O aquecimento excessivo da superfície do material e o aquecimento inadequado do interior do produto podem ser observados quando o comprimento

de onda de emissão de IV não é consistente com os comprimentos de onda de absorção ideais dos principais componentes alimentares da amostra (Pan et al., 2016).

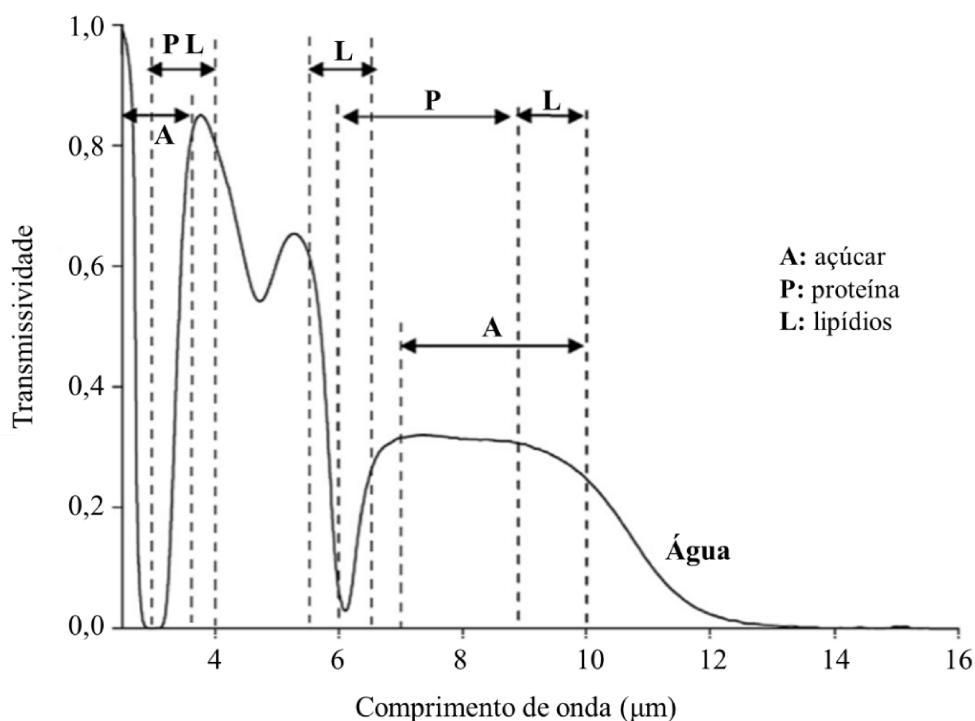


Figura 3.2: Principais bandas de absorção de componentes alimentícios.

Fonte: adaptado de Sandu (1986).

Tabela 3.1: Faixas de absorção IV para grupamentos químicos e componentes alimentares relevantes (adaptada de Krishnamurthy et al., 2008).

Grupo químico	Comprimento de absorção (μm)	Componente alimentar
Grupo hidroxila	2,7 a 3,3	Água e açúcares
Ligaçāo alifática de carbono-hidrogênio	3,25 a 3,7	Lipídios, açúcares e proteínas
Grupo carbonila (éster)	5,71 a 5,76	Lipídios
Grupo carbonila (amida)	5,92	Proteínas
Grupo nitrogênio-hidrogênio	2,83 a 3,33	Proteínas
Dupla ligação entre carbonos	4,44 a 4,76	Lipídios insaturados

As profundidades de penetração para vários produtos alimentícios na faixa de comprimento de onda de infravermelho do tipo curto estão resumidas na Tabela 3.2. Durante o aquecimento infravermelho, a capacidade de penetração aumenta conforme o comprimento de onda da radiação diminui, indicando que o IV curto tem uma capacidade de penetração maior do que o IV longo (Pan et al., 2016).

Tabela 3.2: Profundidade de penetração do IV próximo em alimentos
(adaptada de Pan et al., 2016).

Produto	Pico espectral (μm)	Profundidade de penetração (mm)
Pão (trigo)	1,00	11-12
Trigo (grãos)	1,00	2
Farinha de trigo	1,00	2
Biscoito	1,00	4
Batata	0,88	15-18
Cenoura	1,00	1,5
Maçã	2,36	7,4
Pasta de tomate	1,00	1

3.2.2- Aquecimento combinado micro-ondas/infravermelho

Artigos científicos tratando da combinação dos dois tipos de radiação abordados no presente trabalho, o micro-ondas e o infravermelho, começaram a surgir a partir dos anos 2000. Essa combinação é aplicada com diversos objetivos e em diferentes indústrias, no setor alimentício, na microbiologia, no setor de qualidade da água, na climatologia, entre outros (Pereira et al., 2016).

O estudo de novos métodos no preparo de alimentos com maior eficiência e em menor tempo é essencial. Nos tratamentos térmicos, a qualidade geral dos alimentos preparados depende dos diferentes modos de troca de calor aplicados, assim como das propriedades internas e superficiais dos materiais. Esses fatores resultam em diferentes taxas de condução

de calor e diferentes tendências de alteração de propriedades físicas e químicas das amostras ao longo do processo de aquecimento.

Recentemente, lâmpadas de halogênio (infravermelho) têm sido introduzidas no mercado de eletrodomésticos como fonte de aquecimento devido às suas propriedades distintas em relação às micro-ondas. Os objetivos principais para o uso do aquecimento infravermelho combinado às micro-ondas são a melhora tanto da distribuição de temperatura no alimento alvo quanto da redistribuição de umidade (Datta & Almeida, 2014).

A umidade dos alimentos é usualmente acumulada na superfície ao longo do processo de aquecimento via micro-ondas. O rápido aquecimento interno gerado pelas micro-ondas produz pressões internas que resultam num acúmulo de umidade muito mais rápido do que a taxa de remoção pelo ar frio que circunda o material. Diferentemente do aquecimento via micro-ondas, o aquecimento infravermelho é um fenômeno que pode ser direcionado majoritariamente para a superfície, o que ajudaria na remoção da umidade excessiva acumulada na superfície do material. Assim, a seletividade diferenciada dos dois métodos pode ser usada para incluir os benefícios do aquecimento via infravermelho nos casos em que o aquecimento por micro-ondas por si só não é uma solução viável (Datta & Rakesh, 2013).

3.2.3- Feijão fava

O feijão fava é uma leguminosa da família *Fabaceae*, cultivado e consumido em todo o mundo. Observa-se uma variabilidade genética considerável para essa espécie de feijão (Crépon et al., 2010). Seus grãos variam substancialmente em tamanho e cores, que podem ser verdes, amarelas, marrons, pretas e violetas. Em termos de tamanho, os grãos do feijão fava variam de grandes grãos achatados a grãos menores e redondos (Karkanis et al., 2018).

Feijões do tipo fava requerem temperaturas baixas para o desenvolvimento. Portanto, são geralmente cultivados durante a primavera no hemisfério norte e durante o inverno em áreas subtropicais. Ele também possui maior potencial de fixação biológica de nitrogênio do que outras leguminosas nas mesmas condições, reduzindo a necessidade de fertilizantes nitrogenados (Multari et al., 2015).

Esse legume já foi efetivamente empregado na rotação de culturas, ajudando a quebrar ciclos de pragas e doenças (Skylas et al., 2019). Além disso, métodos de prevenção e controle

de fatores estressores bióticos e abióticos já foram estudados e testados, o que torna o cultivo de fava uma boa alternativa entre outras culturas não convencionais de leguminosas.

O valor nutricional do feijão fava é alto com base na composição química apresentada na Tabela 3.3, devido às altas porcentagens de proteína, fibra e amido. Este tipo de feijão também é um bom suprimento de energia: 320 kcal/100 g em base seca. Além disso, apresenta alto conteúdo de aminoácidos essenciais e fornece fitoquímicos macro, micro e não-nutricionais, apresentando assim um grande potencial de utilização como alimento funcional (Karkanis et al., 2018; Multari et al., 2015).

Tabela 3.3: Composição de leguminosas (Skylas et al., 2019).

Composição (%)	Grão de feijão fava	Grão de ervilha	Grão de soja
Matéria seca	88.3	88.0	88.3
Proteína	25-30	23	49
Fibra	7.8	5.5	6.1
Amido	32.7	46	6.0

Além de fornecer proteína, o feijão fava também é uma fonte de carboidratos complexos, como por exemplo o amido resistente. Estudos anteriores mostraram que legumes como o feijão apresentam índices glicêmicos mais baixos do que outros alimentos ricos em amido, como cereais e batata (Hutchins et al., 2012). Consequentemente, legumes podem ser usados para prevenir diabetes do tipo 2 e melhorar o controle glicêmico em indivíduos diabéticos, reduzindo também a hipertensão, a pressão arterial e o risco de doenças cardíacas coronárias (Jenkins et al., 2012).

3.2.3.1- Variedade CDC SSNS-1

A variedade de feijão fava selecionada para o presente trabalho foi a CDC SSNS-1. Na Figura 3.3 pode-se observar o aspecto dos grãos. A variedade CDC SSNS-1 foi registrada em 2013 no Centro de Desenvolvimento de Culturas da Universidade de Saskatchewan (Canadá). O SSNS-1 é uma variedade com grãos pequenos (335g/1000 grãos), conforme pode

ser observado na Figura 3.3, de flores coloridas e apresenta tanina (8 a 9%). A planta pode atingir em média 109 cm de altura e chega à maturidade aos 105 dias (CFIA, 2019).



Figura 3.3: Amostra de feijão fava da variedade CDC SSNS-1.

3.2.4- Amido

O amido é um composto importante nos sistemas alimentares humanos e uma fonte de energia de grande relevância. Ele é um polissacarídeo de origem vegetal, que quimicamente consiste em dois polímeros de glicose: amilose e amilopectina. De acordo com Hui & Sherkat (2005), as dietas em todo o mundo apresenta uma quantidade considerável de amido. A batata é uma parte importante das dietas europeias e norte-americanas, enquanto o arroz é muito comum nas dietas asiáticas. Alimentos à base de milho, além do arroz e do feijão, são comuns na América Latina.

Segundo Alcázar-Alay & Meireles (2015), amidos podem apresentar comportamentos diferentes. O amido digerível (AD) sofre hidrólise no intestino delgado e libera glicose que, após absorção, causa um aumento considerável nos níveis de glicose no sangue. No entanto, uma porcentagem de amido atravessa o intestino delgado, o que resulta em menores taxas de liberação de glicose devido ao processo de fermentação que ocorre no intestino grosso. Essa última variedade é conhecida como amido resistente (AR). O interesse em compostos de AR aumentou nas últimas décadas devido a descobertas sobre suas propriedades singulares. Por exemplo, o AR contribui para taxas de digestão mais lentas, índices glicêmicos mais baixos e aumento da saciedade.

Além de ser amplamente utilizado na indústria de alimentos, muitos outros setores avaliam as potencialidades do AD e AR, como têxtil, agrícola, saúde, construção e

petroquímica (Egharevba, 2020). Para aplicações industriais, a molécula de amido geralmente sofre modificações, seja por métodos químicos, físicos ou enzimáticos (Alcázar-Alay e Meireles, 2015).

O mercado global de amido cresce continuamente, e a demanda atual é coberta principalmente por quatro fontes: milho, trigo, batata e mandioca. Por outro lado, fontes de amido não convencionais são frequentemente ignoradas, como é o caso do feijão fava (Wolf & Haß, 2017).

3.2.5- Métodos de processamento do feijão fava e de amidos

Na literatura os processos aplicados a feijões do tipo fava são, geralmente: descascamento, imersão em água, cozimento, extrusão e autoclave. Tais processos reduzem o teor de anti-nutrientes e podem ou não melhorar a qualidade sensorial da fava. Alguns desses tratamentos podem resultar também em alterações físico-químicas de proteínas, amidos e outros compostos, modificando as propriedades nutricionais do produto (Alcázar-Alay e Meireles, 2015).

Na maior parte dos casos o foco dos estudos presentes na literatura é voltado para o efeito dos tratamentos na parte proteica do feijão do tipo fava. Isso se deve ao grande potencial do mercado alimentício voltado para dietas com restrições a produtos de origem animal. No entanto, ao mesmo tempo, outros compostos alimentares importantes ficam em segundo plano e são muitas vezes pouco explorados, como o amido.

O número de trabalhos que aborda as mudanças do perfil de amido sob a aplicação de técnicas não convencionais, como o micro-ondas, ainda é escasso para o caso do feijão fava. Klug et al. (2018) utilizaram o método de micro-ondas para o tratamento de uma pasta de feijão fava (11,0W/g; 80 s). Tal tratamento permitiu uma maior preservação da cor da amostra, melhorou sua consistência, textura e sabor, e ao mesmo tempo reduziu o conteúdo compostos anti-nutricionais. A melhora de algumas dessas propriedades foi associada à ruptura do amido e posterior reassociação das moléculas de amilopectina, as quais sofreram gelatinização gradual durante a aplicação das micro-ondas.

Em outro estudo de Jiang et al. (2016), quando a potência de 950 W foi aplicada durante 1,5 min, foram observadas as seguintes melhorias: redução da dureza do grão, maior

qualidade de moagem e maior viscosidade de pasta da farinha. Verificou-se também a formação de um agregado apolar de proteína e amido, o qual afetou a solubilidade e capacidade de suspensão da farinha de feijão fava consideravelmente.

A maior parte dos estudos encontrados na literatura voltados para tratamentos micro-ondas e infravermelho trabalham com outras leguminosas, como soja, lentilhas ou ervilhas. Além disso, quando o feijão do tipo fava é estudado, o foco é majoritariamente voltado para a redução de compostos anti-nutricionais e para a manipulação da parte proteica. Não foram encontrados na literatura trabalhos que estudem os efeitos do tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho no perfil de amido do feijão fava.

Nesse contexto foram levantados trabalhos correlatos, relacionados ao tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho de fontes de amido diferentes do feijão fava. Segundo Bird et al. (2009), amidos que diferem na origem botânica respondem de forma diferente aos ciclos de aquecimento e resfriamento e ao nível de água do amido para todos os tipos de tratamento térmico estudados. O tipo de amido influencia o estado inicial dos grânulos, a organização das moléculas de amido e a solubilização das cadeias de amilose e amilopectina. A maneira pela qual a reassociação desses polímeros de amido ocorre durante as condições de resfriamento/armazenamento determina em grande parte a resistência subsequente do amido à digestão enzimática.

Além das diferenças intrínsecas dos tipos de amido, que geram respostas diferentes a tratamentos térmicos de uma forma geral, existem diferenças significativas entre as propriedades dielétricas dos sistemas de amido. Fatores como tipo de amido, teor de umidade (atividade de água, distribuição de água), teor de íons e temperatura afetam conjuntamente as propriedades dielétricas do sistema.

Devido aos efeitos sinérgicos desses fatores, as micro-ondas e o infravermelho podem induzir indiretamente a uma série de mudanças na morfologia e nas estruturas internas dos grânulos e moléculas de amido. Enquanto isso, o próprio tratamento combinado micro-ondas/infravermelho pode alterar as propriedades dielétricas do sistema de amido, o que regulará ainda mais a resposta do sistema às ondas aplicadas (Mukwevho e Emmambux, 2022; Tao et al., 2020; Emami et al., 2011).

As mudanças na estrutura da cadeia molecular do amido surgem da quebra de ligações com formação de cadeias mais curtas, do rompimento de ligações entre moléculas de amido,

ou através de vibrações das cadeias, resultando em mudanças na configuração e conformação de segmentos da cadeia (Tao et al., 2019).

Nos casos de amostras com baixa umidade (<10% de umidade em base seca), devido aos baixos parâmetros dielétricos do amido, as micro-ondas têm pouco efeito direto na estrutura do amido pela baixa capacidade de absorção de energia. A energia cinética gerada é suficiente apenas para causar vibração das cadeias moleculares e rearranjar os segmentos cristalinos de forma mais compacta. Uma das exceções é o uso de irradiação de alta potência e longo prazo via micro-ondas, que podem levar ao superaquecimento local e, portanto, à carbonização do amido, resultando na geração de radicais e clivagens da cadeia molecular (Tao et al., 2020; Zeng et al., 2016). A previsão da diminuição da porcentagem de cada tipo de amido é complicada, pois os materiais usualmente estudados são misturas complexas de diferentes componentes. A sinergia de vários fatores pode alterar muito a resposta desses sistemas, o que se reflete em casos de aumento ou diminuição da digestibilidade do amido (Tao et al., 2020; Zeng et al., 2016; Emami et al., 2011).

Zeng et al. (2016) identificaram outros dois mecanismos sob os quais o amido pode sofrer alterações sob a aplicação de micro-ondas. Os pesquisadores identificaram que mudanças na estrutura molecular foram responsáveis pela mudança de propriedades de digestibilidade (teores de amido). As micro-ondas podem causar uma diminuição do grau de ramificação das amilopectinas e aumento na quantidade de cadeias moleculares lineares, diminuindo a acessibilidade de cadeias de amido às enzimas hidrolisantes, aumentando o teor do amido lentamente digerível e diminuindo a taxa digestiva.

A segunda possibilidade identificada por Zeng et al. (2016) se deve ao efeito das ondas eletromagnéticas no comportamento molecular, o qual também resulta na modificação da digestibilidade do amido. As ondas eletromagnéticas podem causar aquecimento rápido e vibracional, acelerando a destruição das ligações de hidrogênio, fazendo com que as moléculas se rearranjam mais facilmente e alterando a distribuição de água no material após a irradiação, usualmente aumentando a quantidade de água livre do sistema. O maior teor de água livre, por sua vez, é indicado por Zeng e colaboradores como uma possível causa da diminuição da taxa digestiva do material que passou por tratamento, pois a água livre dificultaria a aproximação da amilase às cadeias de amido.

As radiações do tipo infravermelho interagem com as moléculas dos alimentos causando vibração em suas ligações. A energia de vibração ocasiona o rearranjo das moléculas de amido, resultando na modificação de suas propriedades mecânicas e funcionais, bem como no seu padrão de digestibilidade (Semwal & Meera, 2020). Observou-se nos estudos encontrados na literatura tanto aumento quanto diminuição da digestibilidade de amostras (Semwal & Meera, 2021; Douglas et al., 1991). Um efeito observado no estudo de Mapengo et al. (2021) foi resultado de reassociações entre moléculas de amilose e aumento do número de ligações de hidrogênio.

Assim, observa-se que as respostas de materiais à aplicação de micro-ondas e infravermelho podem ser muito variadas. No caso do presente trabalho, que aborda o tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho do feijão do tipo fava, pretende-se aplicar energias em uma ampla faixa de potência/densidade energética, de forma a observar a resposta do material nos quesitos de propriedades físicas e nutricionais.

Limitações encontradas da literatura deixam clara a necessidade da obtenção de informações específicas sobre feijões do tipo fava e o impacto de métodos de processamento alternativos. Para sua efetiva inserção no mercado, pesquisas e tecnologias inovadoras devem ser avaliadas. O feijão fava ainda tem um grande potencial inexplorado, que pode ser atendido se for devidamente processado e manipulado.

3.3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 – Feijão fava

Grãos da variedade CDC SSNS-1 (Figura 2.7) foram doados pela Quantum Mechanical Technology Inc. (Prince Albert, SK, Canadá). Primeiro, os grãos danificados foram removidos manualmente. Em seguida, os grãos selecionados foram moídos com o auxílio do moinho Retsch (Retsch GmbH, 5657 Haan, Alemanha), e a farinha gerada sendo posteriormente classificada com o auxílio de uma peneira de 2 mm.

Uma foto da farinha obtida está presente na Figura 3.4. As amostras foram primeiro separadas pelo método de quarteamento e depois acondicionadas em sacos herméticos de polietileno, armazenadas em laboratório à temperatura ambiente antes e após o tratamento e análises.



Figura 3.4: Farinha da variedade CDC SSNS-1.

A distribuição granulométrica da farinha foi obtida pelo método de peneiramento. Uma amostra foi selecionada por quarteamento e depois seca em estufa 105 °C durante 2 h. Depois disso, uma fração quarteada de 100 g foi adicionada no topo do conjunto de peneiras de série Tyler: 16, 20, 32, 35, 48, 60, 80 *mesh* e fundo. O peneiramento foi realizado com auxílio de um agitador magnético Retsch AS 200 BASIC, na frequência de 50 rpm e tempo de 5 min. O material retido em cada peneira e no fundo foi pesado.

Para mensurar a umidade das amostras, antes e após a moagem, foi utilizado o método AACC 44-15.02. Para os grãos, aproximadamente 30 g foram acondicionados em um recipiente, ficando durante 72 h a 103° C ($\pm 1^{\circ}$ C) em um forno de convecção por gravidade da

marca Sheldon, modelo SHEL LAB 1330GM. Já no caso da farinha, amostras de 2 a 3 g foram acondicionadas em um recipiente, ficando durante 1 h a 103° C ($\pm 1^{\circ}$ C) no mesmo forno. Todos os testes foram feitos em duplicata e a perda de massa foi registrada para os cálculos.

O teor de cinzas foi mensurado com base no método AACC 08-01.01. Para isso, amostras de farinha de 3 a 5 g foram primeiramente secas de acordo com o método anteriormente apresentado (AACC 44-15.02) e depois mantidas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Assim, essas amostras foram colocadas em um forno mufla programável Nabertherm, modelo L, a 550° C durante 3 h. Por fim, as amostras foram transferidas para um dessecador e pesadas após atingir a temperatura ambiente. Esse teste foi feito em duplicata.

3.3.2 – Teor de amido

O teor de amido foi determinado antes e após os testes experimentais com base no método AOAC 2017.16, conforme indicado pela empresa fornecedora do “Kit de Ensaio de Amido Digerível e Resistente”, a Megazyme. Este kit foi utilizado para mensurar os componentes digeríveis e não digeríveis em um único ensaio.

No método adotado a digestão é realizada utilizando níveis saturantes de α -amilase pancreática (PAA) e amiloglucosidase (AMG) em recipientes agitados. O amido rapidamente digerível (ARD) é digerido em 20 minutos. O amido lentamente digerível (ALD) é digerido entre 20 e 120 min. Já o amido digerível total (ADT) é medido para cobrir todo o amido digerido dentro de 4 h, que é o tempo médio de permanência dos alimentos no intestino delgado humano. O amido resistente (AR), então, é o amido que não é digerido nesse período de 4 h.

As condições de incubação foram semelhantes às utilizadas no método AOAC 2017.16. Este método é fisiologicamente baseado e projetado para atender à definição de fibra alimentar anunciada pelo Codex Alimentarius em 2009. Tal método é aplicável a amostras contendo teores superiores a 2% em massa de amido digerível ou amido resistente em base seca. Erros padrão na faixa de $\pm 5\%$ são encontrados rotineiramente para tais amostras.

O fluxograma presente na Figura 3.5 mostra detalhadamente todas as etapas envolvidas neste procedimento. Todos os reagentes químicos utilizados apresentavam grau de reagente ou pureza superior, conforme orientado pelo manual.

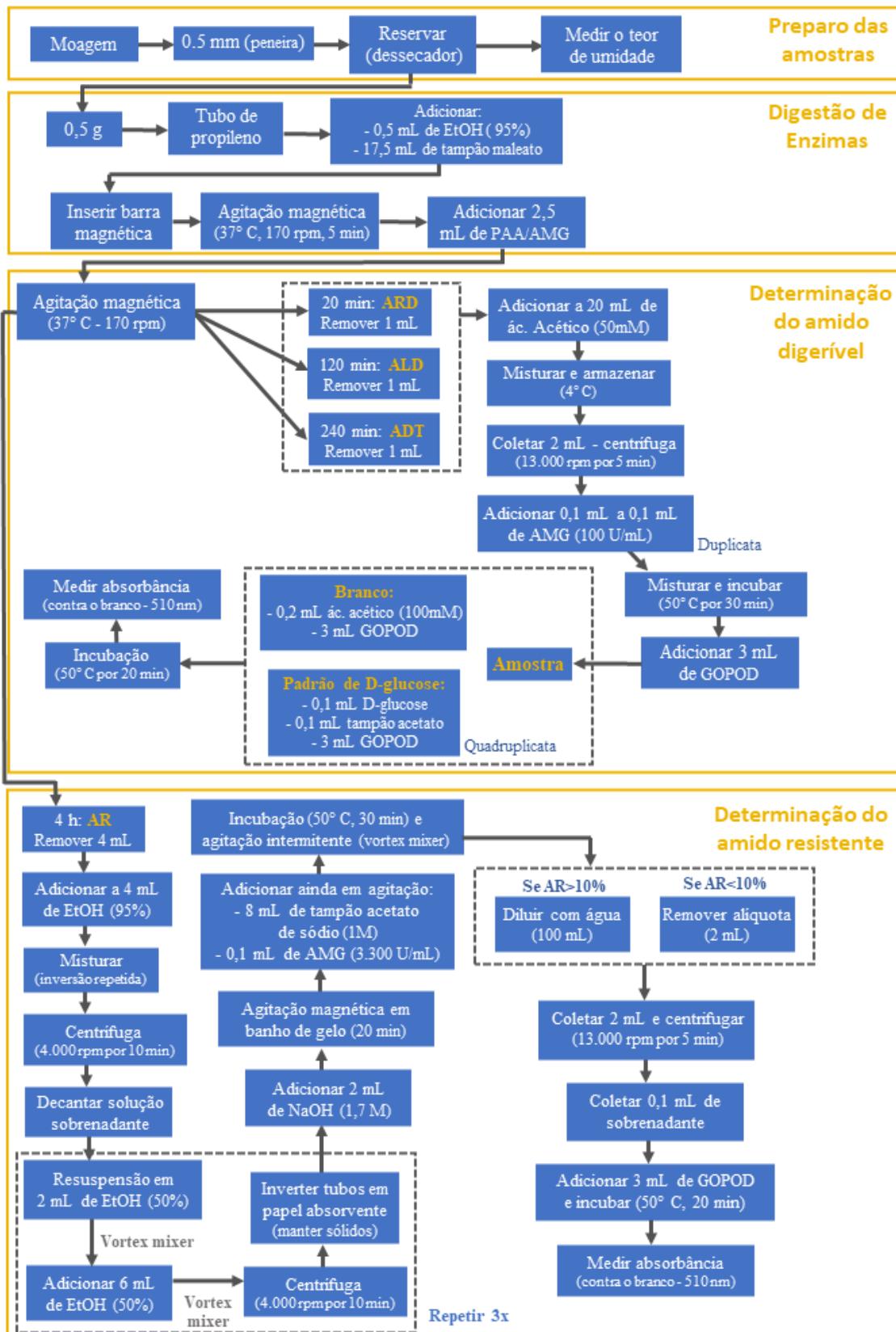


Figura 3.5: Fluxograma do procedimento de medida dos teores de amido.

Um padrão disponível no kit da Megazyme foi utilizado para verificar a exatidão do método apresentado. Todos os resultados obtidos estavam suficientemente próximos do valor nominal indicado, apresentando desvios inferiores a 5%.

Na Figura 3.6 pode-se observar o sistema utilizado para a etapa de agitação magnética, no início da Determinação do Amido Digerível. Já na Figura 3.7 pode-se observar as amostras antes da leitura de absorbância.



Figura 3.6: Sistema utilizado para a agitação magnética de amostras.



Figura 3.7: Amostras antes da leitura de absorbância.

3.3.3 – Tratamento combinado micro-ondas/infravermelho do feijão fava

O forno Advantium™ (General Electric Company, Louisville, EUA), apresentado na Figura 3.8, foi usado para o tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho das amostras. Sua cavidade interna possuía as dimensões 47 x 35,6 x 21,5 cm (C x L x A). As potências máximas aplicadas para as micro-ondas e o infravermelho neste dispositivo são de 700 e 750 W, respectivamente. A frequência era de 2,45 GHz para micro-ondas, e o aquecimento por infravermelho-próximo aconteceu na faixa de comprimento de onda de 0,7 a 1,1 μm .

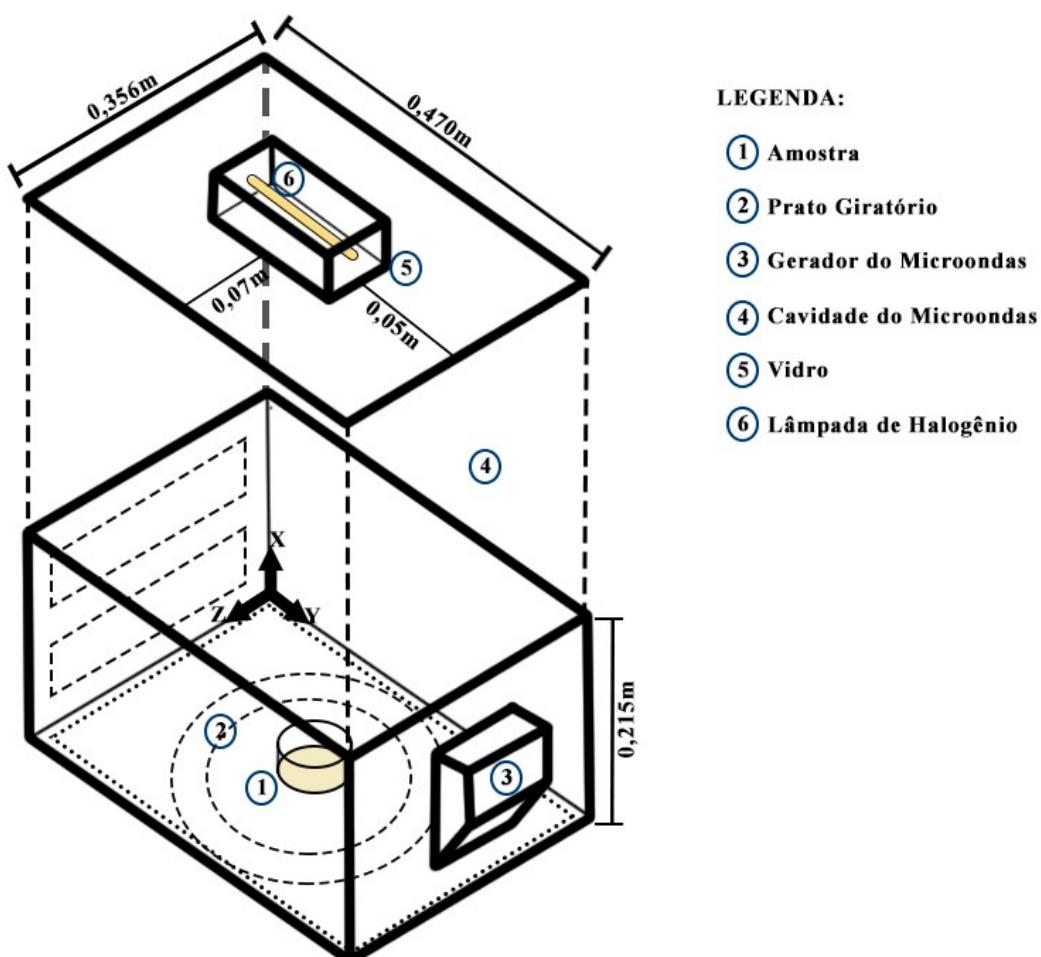


Figura 3.8: Forno Advantium™.

Amostras de 200 g de farinha foram acondicionadas em um recipiente circular de vidro borossilicato de diâmetro interno de 14 cm e inseridas no interior do forno, no centro da cavidade. Tanto o tempo quanto a potência foram ajustados no painel de controle segundo o nível adotado para cada teste. As lâmpadas de halogênio na parte inferior não foram utilizadas,

apenas as lâmpadas presentes na parte superior. Havia uma mesa rotativa no forno para melhorar a uniformidade do aquecimento das amostras.

Nesta parte do estudo foi novamente executado um PCC, considerando três variáveis independentes em três níveis. No planejamento as variáveis independentes foram: potência aplicada de infravermelho, potência aplicada de micro-ondas e tempo de processamento. O teor de umidade, cinzas e amido foram as respostas analisadas.

A Tabela 3.4 mostra a matriz do Planejamento Composto Central em sua forma codificada.

Tabela 3.4: Matriz de Planejamento Composto Central para o feijão fava.

Experimento	Micro-ondas	Infravermelho	Tempo
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	-1,35	0	0
10	+1,35	0	0
11	0	-1,35	0
12	0	+1,35	0
13	0	0	-1,35
14	0	0	+1,35
15-17	0	0	0

Considerando as três variáveis apresentadas, o conjunto de experimentos para cada uma das variedades consiste em 17 ensaios, dos quais 3 são réplicas do ponto central. Este número de réplicas foi escolhido para que o planejamento fosse ortogonal, sendo o valor de alfa de 1,35.

A Tabela 3.5 apresenta a correspondência entre cada um dos fatores codificados e seus respectivos valores na escala original, conforme a Equação 2.6.

Tabela 3.5: Correspondência entre fatores e suas formas codificadas.

Nível	Micro-ondas (W)	Infravermelho (%)	Tempo (min)
-1,35	65	10	1,3
-1	140	20	2
0	350	50	4
+1	560	80	6
+1,35	635	90	6,7

Nessa parte do trabalho, a determinação dos parâmetros do modelo e análise estatística foram realizadas utilizando como ferramenta o software *Statistica* versão 12.0. As respostas foram avaliadas utilizando a técnica de superfície de resposta. O ajuste dos dados foi realizado através do método dos mínimos quadrados, a análise de variância da regressão foi feita com base no quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) e o nível de significância dos parâmetros adotado foi de 10%.

3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 – Granulometria

Os resultados obtidos para a análise granulométrica da farinha do feijão fava CDC SSNS-1 estão presentes na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Distribuição granulométrica da farinha de feijão fava.

Peneira Tyler (mesh)	Massa retida (g)	Porcentagem retida (%)	Porcentagem passante (%)
16	14,84	14,85	85,15
-16+20	11,26	11,27	73,88
-20+24	10,58	10,59	63,29
-24+32	9,62	9,63	53,67
-32+35	10,08	10,09	43,58
-35+48	7,16	7,17	36,42
-48+60	8,67	8,68	27,74
-60+80	7,31	7,32	20,42
Fundo	20,41	20,42	0,00
Total	99,93	100,00	-

Com base na Tabela 3.6, observa-se que a maior fração da farinha ficou no fundo da peneira 20,41%), referente a partículas de diâmetros menores que 0,18 mm. O modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi o que apresentou melhor ajuste aos dados, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,98. Os parâmetros do ajuste ($d_{63,2}$ e n) estão presentes na Equação 3.4.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{22,66} \right)^{0,918} \right] \quad (3.4)$$

3.4.2 – Teor de umidade

A umidade em base seca encontrada para os grãos foi de 12,34% ($\pm 0,20\%$) para CDC SSNS-1. Já para a farinha, a umidade em base seca foi de 9,04% ($\pm 0,03\%$). Observa-se que

ocorreu uma diminuição da umidade após a etapa de moagem, o que já era esperado. Uma vez que o ambiente em que os experimentos foram realizados é seco, a moagem aumentou a superfície de contato do material. Tabela 3.7 traz os resultados obtidos para o teor de umidade no PCC. A boa reproducibilidade dos resultados é indicada pelos resultados obtidos para os pontos centrais do planejamento (experimentos 15,16 e 17).

Tabela 3.7: Resultados obtidos para a umidade da farinha em base seca.

Teste	Micro-ondas	Infravermelho	Tempo	Umidade (%)
1	-1	-1	-1	7,88
2	-1	-1	+1	4,82
3	-1	+1	-1	7,24
4	-1	+1	+1	1,99
5	+1	-1	-1	5,96
6	+1	-1	+1	1,66
7	+1	+1	-1	5,23
8	+1	+1	+1	0,99
9	-1,35	0	0	6,55
10	+1,35	0	0	2,26
11	0	-1,35	0	5,85
12	0	+1,35	0	2,71
13	0	0	-1,35	7,71
14	0	0	+1,35	1,12
15	0	0	0	3,93
16	0	0	0	4,01
17	0	0	0	3,99

O efeito dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância estão presentes na Tabela 3.8. Os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à potência aplicada de micro-ondas, infravermelho e tempo.

O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,95. Pode-se observar que a umidade é afetada negativamente por todos os parâmetros lineares, como já era esperado. O aumento da potência aplicada de infravermelho, micro-ondas e tempo diminuem a umidade resultante.

Tabela 3.8: Parâmetros do modelo ajustado para a umidade residual da farinha.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	4,35	0,0000
β_1	-2,38	0,0000
β_2	-1,56	0,0004
β_3	-4,42	0,0000
β_{11}	NS	NS
β_{22}	NS	NS
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	NS	NS
β_{23}	NS	NS

NS: Parâmetro não-significativo.

As superfícies de resposta obtidas estão na Figura 3.9. Em cada um dos gráficos, construídos novamente a partir do uso do software GrapherTM, foi plotado o comportamento da resposta em relação a duas variáveis independentes em sua forma codificada. Cada superfície foi gerada fixando o valor da terceira variável no ponto central (nível 0).

Ao analisar as superfícies de resposta das superfícies na Figura 3.9, observa-se que as menores umidades residuais estão localizadas nas regiões de altos valores de potência infravermelho e micro-ondas, assim como maiores tempos de operação. Tais resultados são importantes pois a umidade influí em vários fatores da indústria de alimentos, como qualidade, estabilidade e durabilidade do produto.

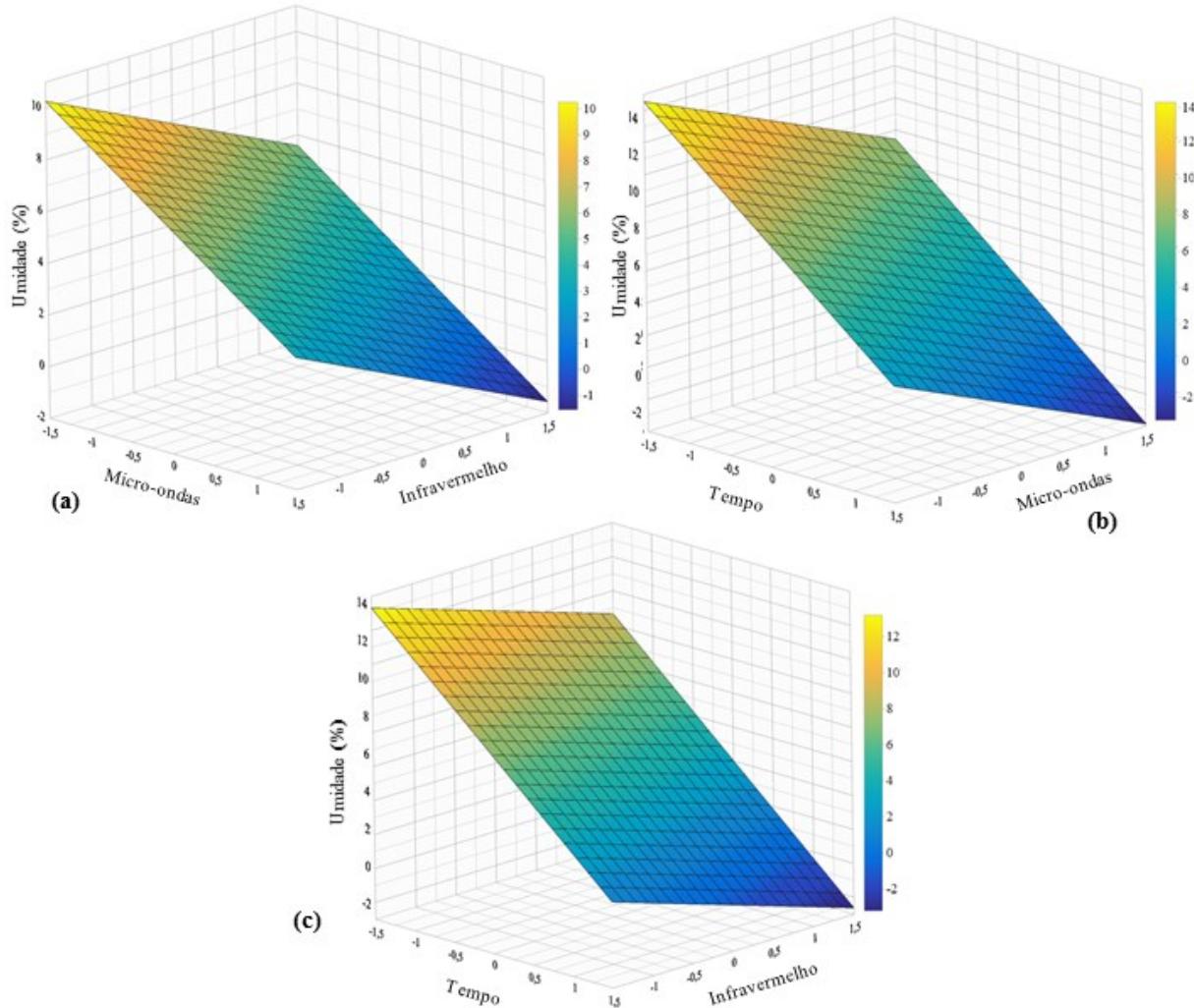


Figura 3.9: Superfícies de resposta para o teor de umidade residual da farinha de feijão em função de: (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.

3.4.3 – Teor de cinzas

O teor de cinzas não foi significativamente alterado após o tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho. Para a variedade CDC SSNS-1 os teores de cinza resultantes foram de 1,6% ($\pm 0,2\%$). Tal observação é positiva, pois mostra que o tratamento não interferiu negativamente na qualidade nutricional das amostras dentro da faixa de operação adotada.

Visualmente, a alteração de cor causada pelo tratamento combinado no teste 8 pode ser observada na Figura 3.10. Esse teste provocou a maior alteração de cor no planejamento.



Figura 3.10: Aspecto da farinha de feijão fava (a) antes e (b) após o tratamento – teste 8.

3.4.4 – Teores de amido

Na Tabela 3.9 podem ser encontrados os resultados de teor de amido obtidos no PCC da espécie CDC SSNS-1. Todos os teores apresentados nessa seção estão em base seca. Novamente, a boa reproduzibilidade dos resultados é indicada pelos resultados obtidos para os valores centrais do planejamento (experimentos 15,16 e 17). Os teores de cada tipo de amido para a amostra de CDC SSNS-1 antes do tratamento estão presentes na Tabela 3.10.

De forma geral, observa-se uma redução dos teores de Amido Total (AT), Amido Lentamente Digerível (ALD) e Amido Digerível Total (ADT) após o tratamento. Por outro lado, para os teores de Amido Rapidamente Digerível (ARD) e Amido Resistente (AR), as quantidades variaram de forma diferente na faixa experimental selecionada, observando-se aumento ou redução em relação aos seus valores iniciais.

O experimento de redução mais expressiva dos teores de amido do tipo Amido Rapidamente Digerível (ARD), Amido Digerível Total (ADT) e Amido Total (AT) se trata do experimento de número 14, de nível médio para aplicação de micro-ondas e infravermelho (nível 0), e nível alto para o tempo de tratamento (nível +1,35).

O experimento de redução mais expressiva dos teores de amido do tipo Amido Rapidamente Digerível (ARD), Amido Digerível Total (ADT) e Amido Total (AT) se trata do

experimento de número 14, de nível médio para aplicação de micro-ondas e infravermelho (nível 0), e nível alto para o tempo de tratamento (nível +1,35).

Tabela 3.9: Resultados obtidos para os teores de amido no PCC.

Teste	Micro-ondas	IV	Tempo	Teor de amido em base seca (g/100g)				
				ARD	ALD	ADT	AR	AT
1	-1	-1	-1	8,02	16,42	28,90	13,61	42,51
2	-1	-1	+1	8,72	14,79	27,93	12,86	40,79
3	-1	+1	-1	9,85	15,56	28,07	13,49	41,56
4	-1	+1	+1	11,58	13,28	29,01	13,27	42,28
5	+1	-1	-1	10,86	11,17	27,06	12,34	39,40
6	+1	-1	+1	11,06	8,92	28,92	9,27	38,19
7	+1	+1	-1	8,63	10,78	26,55	14,02	40,57
8	+1	+1	+1	7,88	8,89	25,87	8,32	34,19
9	-1,35	0	0	9,92	13,95	28,77	9,83	38,60
10	+1,35	0	0	7,99	10,55	26,81	11,34	38,15
11	0	-1,35	0	7,44	13,20	28,08	13,99	42,07
12	0	+1,35	0	6,95	12,41	26,92	14,46	41,38
13	0	0	-1,35	7,33	14,93	25,63	12,61	38,24
14	0	0	+1,35	5,48	12,64	22,66	10,94	33,60
15	0	0	0	6,83	13,88	24,82	12,65	37,47
16	0	0	0	6,88	13,58	24,51	12,73	37,24
17	0	0	0	6,65	13,92	24,89	12,64	37,53

O experimento de redução mais expressiva dos teores de amido do tipo Amido Rapidamente Digerível (ARD), Amido Digerível Total (ADT) e Amido Total (AT) se trata do

experimento de número 14, de nível médio para aplicação de micro-ondas e infravermelho (nível 0), e nível alto para o tempo de tratamento (nível +1,35).

Já o experimento com redução mais expressiva para os amidos do tipo Amido Lentamente Digerível (ALD) e Amido Resistente (AR) é o de número 8, correspondente a níveis altos de potência aplicada de micro-ondas e infravermelho, e tempo de tratamento (nível +1).

Tabela 3.10: Teores de amido no feijão fava antes do tratamento.

Tipo de Amido	Teor em base seca (g/100g)
ARD	7,86
ALD	16,46
ADT	30,24
AR	11,19
AT	45,14

O aumento dos teores só foi observado para os amidos Amido Rapidamente Digerível (ARD) e Amido Resistente (AR). O maior teor de ARD foi encontrado no experimento 4, sob baixo nível de potência micro-ondas (nível -1) e altos níveis de potência aplicada de infravermelho e tempo (nível +1). Já para o AR o maior teor foi relativo ao experimento 12, referente a níveis médios de potência micro-ondas aplicada e tempo (nível 0), e altos níveis de infravermelho (nível +1,35).

Nas próximas seções serão analisadas as respostas do PCC de três tipos de amido: ARD, ALD e AR. Os outros dois amidos presentes na tabela não serão analisados, pois o Amido Digerível Total (ADT) e o Amido Total (AT) são funções dos outros tipos de amido anteriormente mencionados.

3.4.4.1 – Amido Rapidamente Digerível

Para o Amido Rapidamente Digerível (ARD), observou-se um aumento do seu teor nos testes do PCC dos números de 1 a 10 em relação à amostra de farinha sem tratamento. O

ideal é que este tipo de amido sofra redução do ponto de vista alimentar, uma vez que ele colabora para o rápido aumento dos índices de açúcar no sangue.

O efeito dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância referentes ao ARD estão presentes na Tabela 3.11. Os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à potência aplicada de micro-ondas, infravermelho e tempo. O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,78.

Tabela 3.11: Parâmetros do modelo ajustado para o teor de amido rapidamente digerível.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	6,57	0,0000
β_1	NS	NS
β_2	NS	NS
β_3	NS	NS
β_{11}	3,56	0,0002
β_{22}	1,63	0,0343
β_{33}	NS	NS
β_{12}	2,53	0,0015
β_{13}	NS	NS
β_{23}	NS	NS

NS: Parâmetro não-significativo.

Observa-se que tal resposta não foi afetada significativamente pelo tempo na faixa experimental selecionada, apenas pela potência aplicada de micro-ondas e infravermelho. Em outras palavras, as micro-ondas e o infravermelho interagiram com as moléculas, cadeias e ligações de forma a causar uma reorganização que aumentou o teor de ARD. Os mecanismos de alteração são diversos e técnicas adicionais devem ser usadas para elucidá-los.

A superfície de resposta presente na Figura 3.11 apresenta mais claramente as tendências. Observa-se que a região ótima, ou seja, de conteúdo mínimo de ARD, seria a região central da faixa experimental, com valores médios de potência micro-ondas e IV aplicadas.

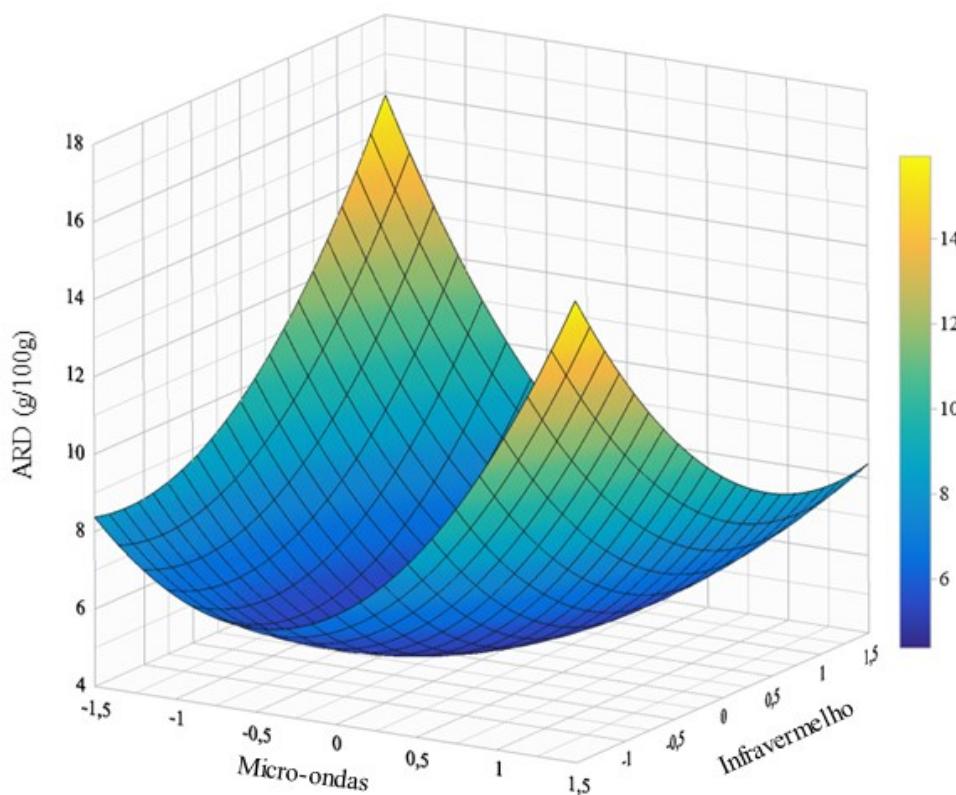


Figura 3.11: Superfície de resposta para o teor de amido rapidamente digerível.

3.4.4.2 – Amido Lentamente Digerível

Para o Amido Lentamente Digerível (ALD), observou-se diminuição do teor em relação à amostra sem tratamento para todos os testes do PCC. O ideal neste caso é o contrário do caso anterior. Por não aumentar os índices de açúcares tão rapidamente, o aumento do teor desse amido seria um resultado positivo, o que não foi observado na prática.

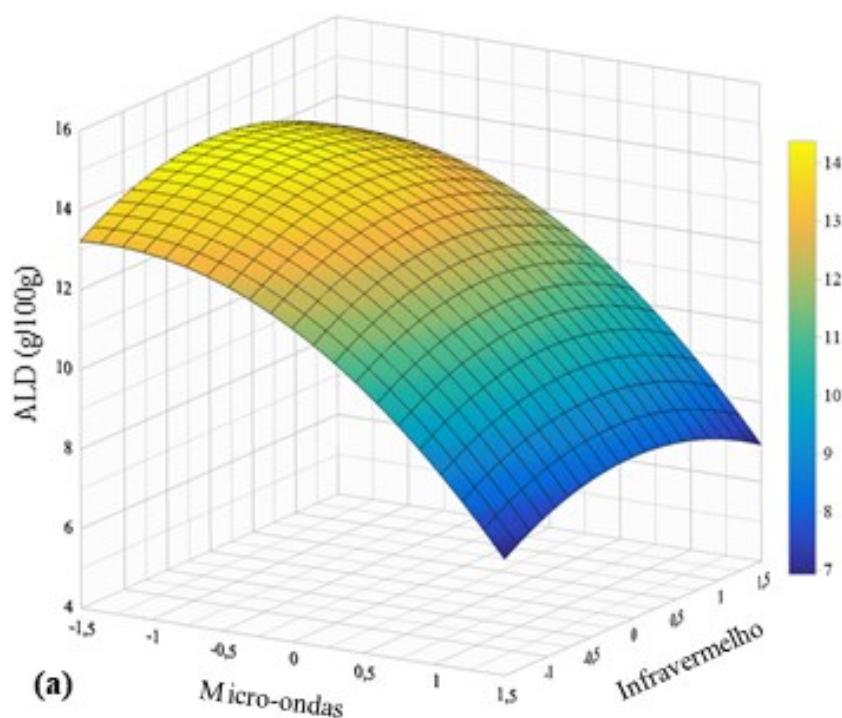
O efeito dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância referentes ao ALD da variedade CDC SSNS-1 estão presentes na Tabela 3.12. Novamente, os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à potência aplicada de micro-ondas, infravermelho e tempo.

As superfícies de resposta referentes aos resultados para os teores de ALD da variedade CDC SSNS-1 estão presentes na Figura 3.12. O quadrado do coeficiente da correlação da regressão (R^2) foi de 0,91. O teor de ALD é afetado negativamente por todas as variáveis, como já observado com base nos resultados da tabela. Considerando apenas essa resposta, o tratamento efetuado não seria positivo.

Tabela 3.12: Parâmetros do modelo ajustado para o amido lentamente digerível.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	13,79	0,0000
β_1	-4,27	0,0000
β_2	NS	NS
β_3	-1,91	0,0007
β_{11}	-1,63	0,0121
β_{22}	-1,03	0,0882
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	NS	NS
β_{23}	NS	NS

NS: Parâmetro não-significativo.



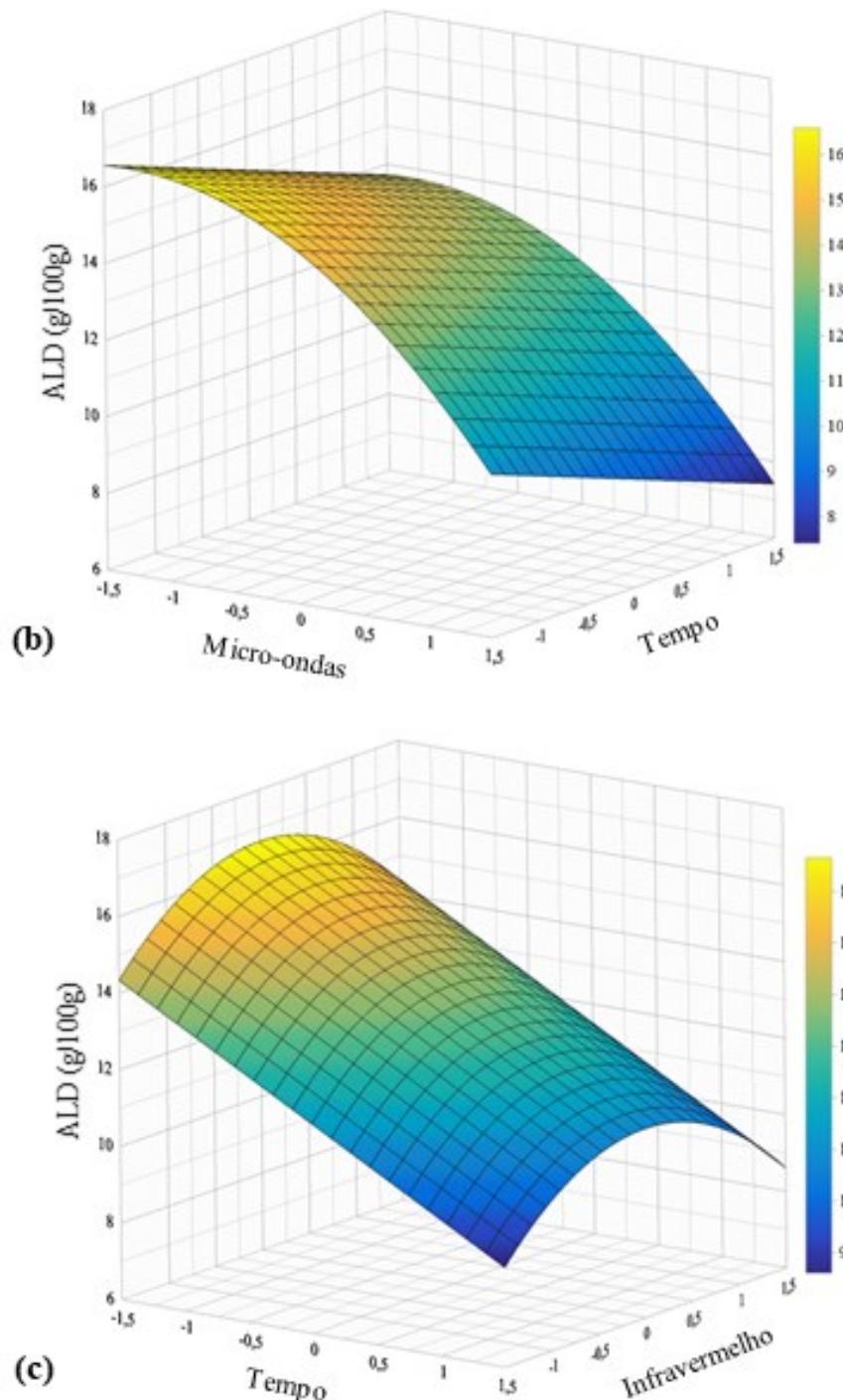


Figura 3.12: Superfícies de resposta para o teor de amido lentamente digerível em função de:
 (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.

No caso do ALD, as micro-ondas e infravermelho provocam alterações tais que o teor final desse tipo de amido é diminuído em toda a região experimental do tratamento. Novamente, para esclarecimento sobre os mecanismos envolvidos, técnicas de análise adicionais devem ser usadas.

3.4.4.3 – Amido Resistente

A terceira e última resposta analisada se trata do Amido Resistente (AR). Observou-se uma redução do teor em relação à amostra sem tratamento para os testes de número 6, 8, 9 e 14. Assim como para o ALD, por não aumentar os índices de açúcares tão rapidamente, o aumento do teor de AR seria um resultado positivo. Portanto, para a maior parte dos testes do PCC, o tratamento foi efetivo em relação aos teores de AR.

O efeito dos parâmetros significativos, P, e o valor do p-nível de significância referentes ao AR da variedade CDC SSNS-1 estão presentes na Tabela 3.12. Novamente, os índices 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, à potência micro-ondas, infravermelho e tempo. O valor obtido para o quadrado do coeficiente da correlação (R^2) foi de 0,77.

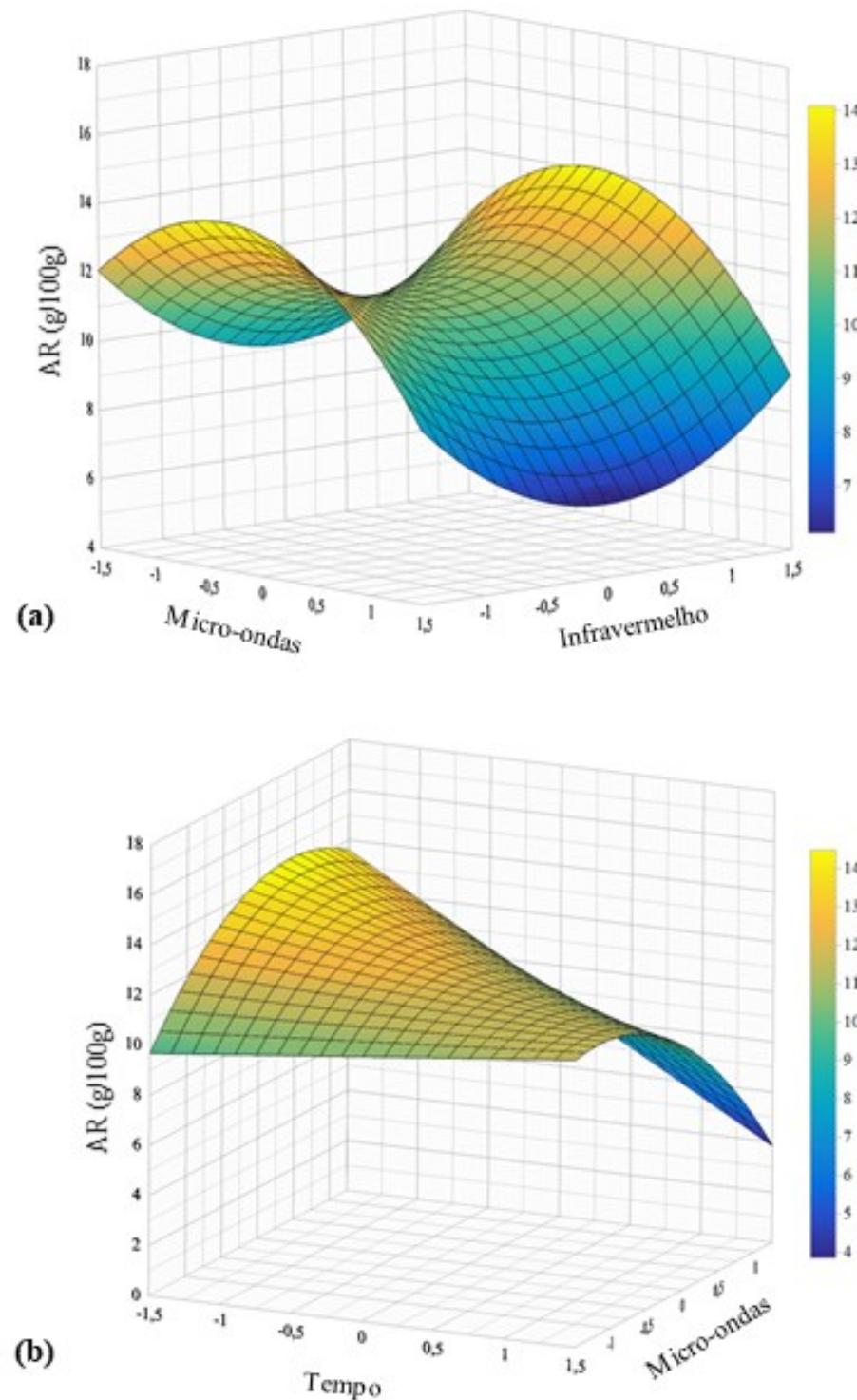
Tabela 3.13: Parâmetros do modelo ajustado para o amido resistente.

Parâmetro	P	p-nível
β_0	12,33	0,0000
β_1	-1,24	0,0627
β_2	NS	NS
β_3	-2,06	0,0056
β_{11}	-2,09	0,0229
β_{22}	1,89	0,0359
β_{33}	NS	NS
β_{12}	NS	NS
β_{13}	-1,95	0,0209
β_{23}	NS	NS

NS: Parâmetro não-significativo.

Observa-se que a resposta foi afetada significativamente por todas as variáveis; positivamente pelo infravermelho, e negativamente pelo micro-ondas e pelo tempo. Ou seja, as modificações provocadas pelo infravermelho em intervalos curtos de tempo resultam no aumento do teor de AR, e as micro-ondas exercem efeito negativo sob o teor residual de AR.

em toda faixa de tempo selecionada no planejamento proposto. As superfícies de resposta presentes na Figura 3.12 apresentam as tendências obtidas.



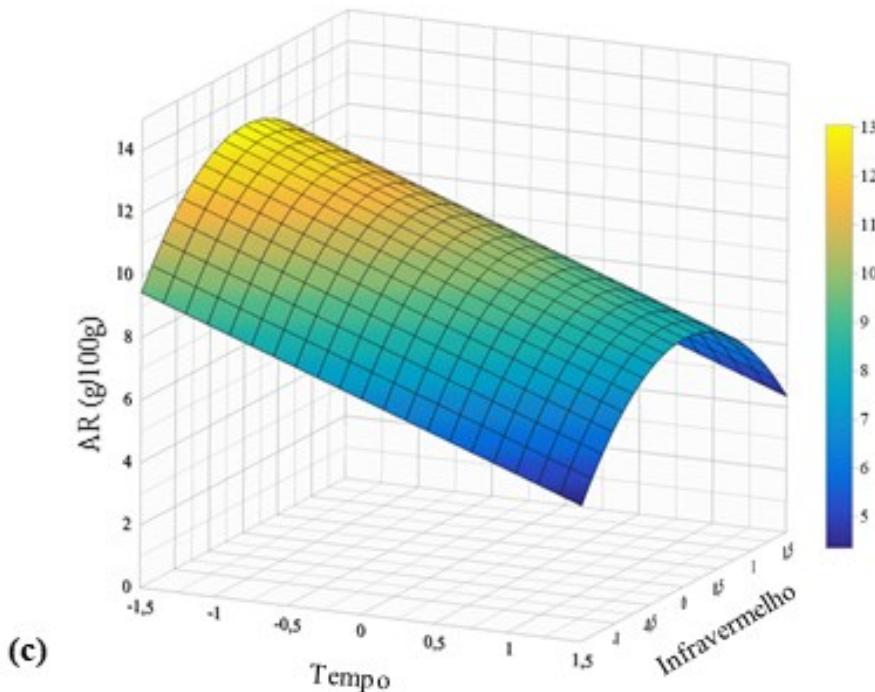


Figura 3.13: Superfícies de resposta para o teor de amido resistente em função de:
 (a) micro-ondas e infravermelho, (b) micro-ondas e tempo, e (c) infravermelho e tempo.

Observa-se que a região ótima, ou seja, de conteúdo máximo de AR, seria a região de valores médios de micro-ondas e infravermelho, e baixos valores de tempo, principalmente ao se considerar a Figura 3.12.b e Figura 3.12.c. O mesmo ponto ótimo é observado para o ARD, cujo mínimo encontra-se nessa região. Além disso, a perda de ALD nesta região não é muito significativa. Por exemplo, para o teste 13 observou-se uma diminuição de 7% para o ARD, uma diminuição de 9% para o ALD e um aumento de 13% para o AR. Em outras palavras, o efeito global das alterações foi positivo no sentido de diminuição da digestibilidade da amostra, apesar de gerar perdas em compostos de interesse.

Do ponto de vista nutricional, o tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho seria benéfico para o feijão-fava do tipo CDC SSNS-1. A diminuição do ARD e o aumento do AR com perdas não tão expressivas de ALD contribuiriam para indivíduos com necessidade de dietas de menores índices glicêmicos, pois os produtos possuiriam menores taxas de digestibilidade. Tais resultados poderiam ser obtidos ao se utilizar níveis médios de potência de micro-ondas e infravermelho (350 W e 50%), associado também a baixos níveis de tempo (1,3 a 2 min).

3.5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais conclusões do estudo do tratamento via combinação de micro-ondas e infravermelho do feijão fava são:

- O tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho gerou mudanças nas propriedades físicas e no valor nutricional da variedade CDC SSNS-1 em relação ao perfil de composição de amido para a faixa experimental adotada.
- O teor de umidade da farinha de feijão fava diminuiu em toda a faixa experimental selecionada e é negativamente afetado por todas as variáveis (micro-ondas, infravermelho e tempo).
- O teor de cinzas não foi significativamente afetado pelo tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho no intervalo experimental adotado.
- O teor de amido digerível total (ADT) e amido total (AT) sofreu redução em relação aos seus níveis iniciais em todos os testes apresentados.
- As potências de infravermelho e micro-ondas exercem influência sobre a resposta relativa teor do Amido Rapidamente Digerível (ARD), sendo a região ótima para essa resposta os níveis médios de infravermelho (50%) e micro-ondas (350 W).
- O teor de Amido Lentamente Digerível (ALD) diminui em toda a faixa experimental selecionada e é negativamente afetado pelas variáveis de potência e tempo.
- O teor de Amido Resistente (AR) foi influenciado positivamente pelo infravermelho e negativamente influenciado pelas micro-ondas e tempo.
- Considerando o perfil de amido, o tratamento combinado de micro-ondas e infravermelho traz ganhos nutricionais para o feijão fava da variedade CDC SSNS-1. A região ótima de operação, visando menores taxas de digestibilidade, seriam níveis médios de micro-ondas e infravermelho (350 W e 50%), e baixos níveis de tempo (2 min).

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Executar testes com aplicação de micro-ondas e infravermelho separadamente para o feijão fava CDC SSNS-1 na faixa experimental selecionada, de forma a verificar como são os efeitos de cada uma das técnicas no perfil de amido e as diferenças dos resultados já observados para a combinação das duas técnicas.
- Mensurar a variação dos teores de compostos anti-nutricionais após o tratamento nas faixas experimentais adotadas (tanina, vicina e convicina), para tratamentos via micro-ondas, via infravermelho e sua combinação.
- Realizar testes com farinhas de outras variedades de feijão fava, especialmente de espécies que, ao contrário da CDC SSNS-1, possuem baixos teores de tanina, vicina e convicina.
- Identificar os mecanismos de alteração do amido por meio de técnicas como cristalografia de raio-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman ou ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H).

REFERÊNCIAS

- Aboud, S. A., Altemimi, A. B., R. S. Al-Hilphy, A., Yi-Chen, L., & Cacciola, F. (2019). A Comprehensive Review on Infrared Heating Applications in Food Processing. *Molecules*, 24(22), 4125. <https://doi.org/10.3390/molecules24224125>
- Acierno, D., Barba, A. A., & D'Amore, M. (2003). Microwaves in soil remediation from VOCs. 1: Heat and mass transfer aspects. *AIChE Journal*, 49(7), 1909–1921. <https://doi.org/10.1002/aic.690490726>
- Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology (Campinas)*, 35(2), 215–236. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.6749>
- Bandowe, B. A. M., & Nkansah, M. A. (2016). Occurrence, distribution and health risk from polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated-PAHs and azaarenes) in street dust from a major West African Metropolis. *Science of The Total Environment*, 553, 439–449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.142>
- Barnier, C., Ouvrard, S., Robin, C., & Morel, J. L. (2014). Desorption kinetics of PAHs from aged industrial soils for availability assessment. *Science of The Total Environment*, 470–471, 639–645. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.032>
- Bird, A. R., Lopez-Rubio, A., Shrestha, A. K., & Gidley, M. J. (2009). Resistant Starch in Vitro and in Vivo. In S. Kasapis, J. B. Ubbink and I. T. Norton (Ed.) *Modern Biopolymer Science*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374195-0.00014-8>
- Bocos, E., Fernández-Costas, C., Pazos, M., & Sanromán, M. Á. (2015). Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere*, 125, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.049>
- Bradley, L. J. N., Magee, B. H., & Allen, S. L. (1994). Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in new England urban soils. *Journal of Soil Contamination*, 3(4), 349–361. <https://doi.org/10.1080/15320389409383475>
- Campbell, B. M., Beare, D. J., Bennett, E. M., Hall-Spencer, J. M., Ingram, J. S. I., Jaramillo,

- F., Ortiz, R., Ramankutty, N., Sayer, J. A., & Shindell, D. (2017). Agriculture production as a major driver of the Earth system exceeding planetary boundaries. *Ecology and Society*, 22(4), art8. <https://doi.org/10.5751/ES-09595-220408>
- Cardador-Martínez, A., Maya-Ocaña, K., Ortiz-Moreno, A., Herrera-Cabrera, B. E., Dávila-Ortiz, G., Múzquiz, M., Martín-Pedrosa, M., Burbano, C., Cuadrado, C., & Jiménez-Martínez, C. (2012). Effect of Roasting and Boiling on the Content of Vicine, Convicine and L-3,4-dihydroxyphenylalanine in Vicia faba L. *Journal of Food Quality*, 35(6), 419–428. <https://doi.org/10.1111/jfq.12006>
- CFIA, Canadian Food Inspection Agency (2019). No Title. <http://www.inspection.gc.ca/english/plaveg/pbrpov/cropreport/fabae.shtml>
- Chandrasekaran, S., Ramanathan, S., & Basak, T. (2012). Microwave material processing-a review. *AIChE Journal*, 58(2), 330–363. <https://doi.org/10.1002/aic.12766>
- Clark, M., & Tilman, D. (2017). Comparative analysis of environmental impacts of agricultural production systems, agricultural input efficiency, and food choice. *Environmental Research Letters*, 12(6), 064016. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa6cd5>
- Crépon, K., Marget, P., Peyronnet, C., Carrouée, B., Arese, P., & Duc, G. (2010). Nutritional value of faba bean (Vicia faba L.) seeds for feed and food. *Field Crops Research*, 115(3), 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2009.09.016>
- Datta, A.K., & Rakesh, V. (2013). Principles of Microwave Combination Heating. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(1), 24–39. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00211.x>
- Datta, Ashim K., & Almeida, M. (2014). Properties Relevant to Infrared Heating of Foods. In M. A. Rao, S. S. H. Rizvi, & A. K. Datta (Eds.), *Engineering Properties of Foods*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028805>
- Douglas, J. H., Sullivan, T. W., Abdul-Kadir, R., & Rupnow, J. H. (1991). Influence of Infrared (Micronization) Treatment on the Nutritional Value of Corn and Low- and High-Tannin Sorghum. In *Poultry Science*, 70(7), 1534–1539. Elsevier BV. <https://doi.org/10.3382/ps.0701534>

- Egharevba, H. O. (2020). Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food Industry. In M. Emeje (Ed.), *Chemical Properties of Starch*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87777>
- Emami, S., Perera, A., Meda, V., & Tyler, R. T. (2011). Effect of Microwave Treatment on Starch Digestibility and Physico-chemical Properties of Three Barley Types. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2266–2274. Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0688-2>
- Falciglia, P.P., & Vagliasindi, F. G. A. (2014). Remediation of hydrocarbon-contaminated soils by ex situ microwave treatment: technical, energy and economic considerations. *Environmental Technology*, 35(18), 2280–2288. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.902109>
- Falciglia, Pietro P., De Guidi, G., Catalfo, A., & Vagliasindi, F. G. A. (2016). Remediation of soils contaminated with PAHs and nitro-PAHs using microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 296, 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.099>
- Falciglia, Pietro P., Roccaro, P., Bonanno, L., De Guidi, G., Vagliasindi, F. G. A., & Romano, S. (2018). A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95(July), 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.031>
- Gan, S., Lau, E. V., & Ng, H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 532–549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.118>
- Guénin, E. (2016). *Microwave Engineering of Nanomaterials* (E. Guénin (Ed.); 1st ed.). Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1201/b19904>
- Howell, J. R., Menguc, M. P., & Siegel, R. (2015). *Thermal Radiation Heat Transfer*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18835>
- Huang, G., Zhao, L., Dong, Y., & Zhang, Q. (2011). Remediation of soils contaminated with polychlorinated biphenyls by microwave-irradiated manganese dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.092>

- Hui, Y. H., & Sherkat, F. (Eds.). (2005). *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b15995>
- Hutchins, A. M., Winham, D. M., & Thompson, S. V. (2012). Phaseolus beans: impact on glycaemic response and chronic disease risk in human subjects. *British Journal of Nutrition*, 108(S1), S52–S65. <https://doi.org/10.1017/S0007114512000761>
- Islam, M. N., Jo, Y.-T., & Park, J.-H. (2012). Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1689–1693. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.013>
- Jenkins, D. J. A., Kendall, C. W. C., Augustin, L. S. A., Mitchell, S., Sahye-Pudaruth, S., Blanco Mejia, S., Chiavaroli, L., Mirrahimi, A., Ireland, C., Bashyam, B., Vidgen, E., de Souza, R. J., Sievenpiper, J. L., Coveney, J., Leiter, L. A., & Josse, R. G. (2012). Effect of Legumes as Part of a Low Glycemic Index Diet on Glycemic Control and Cardiovascular Risk Factors in Type 2 Diabetes Mellitus. *Archives of Internal Medicine*, 172(21). <https://doi.org/10.1001/2013.jamainternmed.70>
- Jiang, Z., Pulkkinen, M., Wang, Y., Lampi, A.-M., Stoddard, F. L., Salovaara, H., Piironen, V., & Sontag-Strohm, T. (2016). Faba bean flavour and technological property improvement by thermal pre-treatments. *LWT - Food Science and Technology*, 68, 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.015>
- Jumah, R. Y., & Raghavan, G. S. V. (2001). ANALYSIS OF HEAT AND MASS TRANSFER DURING COMBINED MICROWAVE CONVECTIVE SPOUTED-BED DRYING. *Drying Technology*, 19(3–4), 485–506. <https://doi.org/10.1081/DRT-100103930>
- Karkanis, A., Ntatsi, G., Lepse, L., Fernández, J. A., Vågen, I. M., Rewald, B., Alsina, I., Kronberga, A., Balliu, A., Olle, M., Bodner, G., Dubova, L., Rosa, E., & Savvas, D. (2018). Faba Bean Cultivation – Revealing Novel Managing Practices for More Sustainable and Competitive European Cropping Systems. *Frontiers in Plant Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01115>
- Khazaei, H., Purves, R. W., Hughes, J., Link, W., O’Sullivan, D. M., Schulman, A. H., Björnsdotter, E., Geu-Flores, F., Nadzieja, M., Andersen, S. U., Stougaard, J., Vandenberg, A., & Stoddard, F. L. (2019). Eliminating vicine and convicine, the main

- anti-nutritional factors restricting faba bean usage. *Trends in Food Science & Technology*, 91, 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.051>
- Khraisheh, M. A. M., Cooper, T. J. R., & Magee, T. R. A. (1997). Microwave and air drying I. Fundamental considerations and assumptions for the simplified thermal calculations of volumetric power absorption. *Journal of Food Engineering*, 33(1–2), 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(97\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(97)00050-2)
- Klug, T. V., Collado, E., Martínez-Sánchez, A., Gómez, P. A., Aguayo, E., Otón, M., Artés, F., & Artés-Hernandez, F. (2018). Innovative Quality Improvement by Continuous Microwave Processing of a Faba Beans Pesto Sauce. *Food and Bioprocess Technology*, 11(3), 561–571. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2024-y>
- Krishnamurthy, K., Khurana, H. K., Soojin, J., Irudayaraj, J., & Demirci, A. (2008). Infrared Heating in Food Processing: An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7(1), 2–13. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00024.x>
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., Lee, Y. B., & Naidu, R. (2016). Kinetics of PAH degradation by a new acid-metal-tolerant *Trabulsiella* isolated from the MGP site soil and identification of its potential to fix nitrogen and solubilize phosphorous. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.068>
- Lee, E.-H. (2021). A Review on Applications of Infrared Heating for Food Processing in Comparison to Other Industries. In *Innovative Food Processing Technologies*, 431–455. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22670-X>
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., & Simonnot, M.-O. (2013). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>
- Liu, X., & Yu, G. (2006). Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.030>
- Liu, X., Zhang, Q., Zhang, G., & Wang, R. (2008). Application of microwave irradiation in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil.

- Chemosphere*, 72(11), 1655–1658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.030>
- Luo, Y.-W., & Xie, W.-H. (2013). Effect of different processing methods on certain antinutritional factors and protein digestibility in green and white faba bean (*Vicia faba* L.). *CyTA - Journal of Food*, 11(1), 43–49. <https://doi.org/10.1080/19476337.2012.681705>
- Luo, Y., Xie, W., Xie, C., Li, Y., & Gu, Z. (2009). Impact of soaking and phytase treatments on phytic acid, calcium, iron and zinc in faba bean fractions. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(12), 2590–2597. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02089.x>
- Mapengo, C. R., Ray, S. S., & Emmambux, M. N. (2021). Structural and digestibility properties of infrared heat-moisture treated maize starch complexed with stearic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 559–569. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.100>
- Marquezi, M., Gervin, V. M., Watanabe, L. B., Bassinello, P. Z., & Amante, E. R. (2016). Physical and chemical properties of starch and flour from different common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivars. *Brazilian Journal of Food Technology*, 19. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.0516>
- Marra, F., De Bonis, M. V., & Ruocco, G. (2010). Combined microwaves and convection heating: A conjugate approach. *Journal of Food Engineering*, 97(1), 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.09.012>
- Meredith, R. (1998). *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. Institution of Electrical Engineers. DOI: 10.1049/PBPO025E
- Metaxas, A. C., & Meredith, R. J. (1988). *Industrial Microwave Heating* (1st ed.). Peter Peregrinus Ltd. DOI: 10.1049/PBPO004E
- Moscoso, F., Teijiz, I., Deive, F. J., & Sanromán, M. A. (2012). Efficient PAHs biodegradation by a bacterial consortium at flask and bioreactor scale. *Bioresource Technology*, 119, 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.095>
- Mota, A. C. S. (2018). *Propriedades dielétricas e cinética de secagem de cascalhos de*

- perfuração de poços de petróleo e gás utilizando micro-ondas* [Universidade Federal de Uberlândia]. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1127>
- Mota, A. C. S., Santos, J. M., Rossi, A. S., Duarte, C. R., Pereira, M. S., & Ataíde, C. H. (2020). Dielectric properties and microwave drying kinetics of drill cuttings contaminated with synthetic drilling fluid. *Drying Technology*, 38(7), 940–951. <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1625362>
- Mukwevho, P., & Emmambux, M. N. (2022). Effect of infrared and microwave treatments alone and in combination on the functional properties of resulting flours from bambara groundnut seeds. In *LWT*, 153. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112448>
- Multari, S., Stewart, D., & Russell, W. R. (2015). Potential of Fava Bean as Future Protein Supply to Partially Replace Meat Intake in the Human Diet. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(5), 511–522. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12146>
- Ni, H., Zhou, W., & Zhu, L. (2014). Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants. *Journal of Environmental Sciences*, 26(5), 1071–1079. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60535-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60535-5)
- Pan, Z., Atungulu, G. G., & Li, X. (2014). Chapter 25 – Infrared Heating. In *Emerging Technologies for Food Processing* (2nd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411479-1.00025-5>
- Pan, Z., Venkitasamy, C., & Li, X. (2016). Infrared Processing of Foods. In *Reference Module in Food Science*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03105-X>
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., & Sanromán, M. A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.055>
- Pereira, L. A. M., Piza, L. V., Vicente, M., Arce, A. I. C., Silva, A. C. de S., Tech, A. R. B., & Costa, E. J. X. (2016). Construction of an experimental pilot-scale electric oven using wireless sensor instrumentation for baked food evaluation. *Food and Bioproducts Processing*, 100, 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.07.004>

- Pereira, M. S. (2013). *Aplicação de secagem por microondas no tratamento de cascalho de perfuração*. Universidade Federal de Uberlândia. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15070>
- Pereira, Panisset, C. M. de Á., Martins, A. L., Sá, C. H. M. de, Barrozo, M. A. de S., & Ataíde, C. H. (2014). Microwave treatment of drilled cuttings contaminated by synthetic drilling fluid. *Separation and Purification Technology*, 124, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.011>
- Petri, I., Pereira, M. S., dos Santos, J. M., Duarte, C. R., Ataíde, C. H., & Panisset, C. M. de Á. (2015). Microwave remediation of oil well drill cuttings. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.07.022>
- Poore, J., & Nemecek, T. (2018). Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. *Science*, 360, 987–992. <https://doi.org/10.1126/science.aaq0216>
- Rakesh, V., Datta, A. K., Walton, J. H., McCarthy, K. L., & McCarthy, M. J. (2012). Microwave combination heating: Coupled electromagnetics- multiphase porous media modeling and MRI experimentation. *AIChE Journal*, 58(4), 1262–1278. <https://doi.org/10.1002/aic.12659>
- Risoul, V., Pichon, C., Trouvé, G., Peters, W. A., Gilot, P., & Prado, G. (1999). Thermogravimetric study of thermal decontamination of soils polluted by hexachlorobenzene, 4-chlorobiphenyl, naphthalene, or n-decane. *Journal of Hazardous Materials*, 64(3), 295–311. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00267-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00267-2)
- Risoul, V., Richter, H., Lafleur, A. L., Plummer, E. F., Gilot, P., Howard, J. B., & Peters, W. A. (2005). Effects of temperature and soil components on emissions from pyrolysis of pyrene-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1–3), 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.019>
- Ritchie, H., Reay, D. S., & Higgins, P. (2018). The impact of global dietary guidelines on climate change. *Global Environmental Change*, 49, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.02.005>
- Rivas, J., Gimeno, O., de la Calle, R. G., & Beltrán, F. J. (2009). Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–

- 3), 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.136>
- Robinson, G. H. J., Balk, J., & Domoney, C. (2019). Improving pulse crops as a source of protein, starch and micronutrients. *Nutrition Bulletin*, 44(3), 202–215. <https://doi.org/10.1111/nbu.12399>
- Robinson, J. P., Kingman, S. W., Snape, C. E., Shang, H., Barranco, R., & Saeid, A. (2009). Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils using microwave heating. *Separation and Purification Technology*, 69(3), 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.07.024>
- Rossi, A. S. (2017). *Cinética De Aquecimento E Secagem, Propriedades Dielétricas E Simulação Computacional Aplicado Ao Tratamento De Cascalho De Perfuração Por Microondas* [Universidade Federal de Uberlândia]. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.169>
- S. Emami, L. G. Tabil, & R. T. Tyler. (2007). Technical Note: Thermal Properties of Chickpea Flour, Isolated Chickpea Starch, and Isolated Chickpea Protein. *Transactions of the ASABE*, 50(2), 597–604. <https://doi.org/10.13031/2013.22648>
- Sandu, C. (1986). Infrared Radiative Drying in Food Engineering: A Process Analysis. *Biotechnology Progress*, 2(3), 109–119. <https://doi.org/10.1002/btpr.5420020305>
- Santos, J. M., Petri, I. J., Mota, A. C. S., Morais, A. dos S., & Ataíde, C. H. (2018). Optimization of the batch decontamination process of drill cuttings by microwave heating. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 163, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.003>
- Schiffmann, R. F. (2006). Microwave and Dielectric Drying. In A. S. Mujumdar (Ed.). *Handbook of Industrial Drying*, 285-305. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420017618>
- Semwal, J., & Meera, M. S. (2021). Infrared modification of sorghum to produce a low digestible grain fraction. *Journal of Cereal Science*. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103341>
- Semwal, J., & Meera, M. (2020). Infrared Radiation: Impact on Physicochemical and

- Functional Characteristics of Grain Starch. *Starch - Stärke* 73(3–4). Wiley. <https://doi.org/10.1002/star.202000112>
- Skylas, D. J., Paull, J. G., Hughes, D. G. D., Gogel, B., Long, H., Williams, B., Mundree, S., Blanchard, C. L., & Quail, K. J. (2019). Nutritional and anti-nutritional seed-quality traits of faba bean (*Vicia faba*) grown in South Australia. *Crop and Pasture Science*, 70(5), 463. <https://doi.org/10.1071/CP19017>
- Springmann, M., Godfray, H. C. J., Rayner, M., & Scarborough, P. (2016). Analysis and valuation of the health and climate change cobenefits of dietary change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(15), 4146–4151. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523119113>
- Stagnari, F., Maggio, A., Galieni, A., & Pisante, M. (2017). Multiple benefits of legumes for agriculture sustainability: an overview. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 4(1), 2. <https://doi.org/10.1186/s40538-016-0085-1>
- Tao, Y., Yan, B., Fan, D., Zhang, N., Ma, S., Wang, L., Wu, Y., Wang, M., Zhao, J., & Zhang, H. (2020). Structural changes of starch subjected to microwave heating: A review from the perspective of dielectric properties. *Trends in Food Science Technology*, 99, 593–607. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.020>
- Tatàno, F., Felici, F., & Mangani, F. (2013). Lab-Scale Treatability Tests for the Thermal Desorption of Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22(4), 433–456. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.721814>
- Thostenson, E. T., & Chou, T.-W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(9), 1055–1071. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2)
- Torrealba-Meléndez, R., Sosa-Morales, M. E., Olvera-Cervantes, J. L., & Corona-Chávez, A. (2016). Dielectric Properties of Beans at Different Temperatures and Moisture Content in the Microwave Range. *International Journal of Food Properties*, 19(3), 564–577. <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1038565>
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., & Hanna, K. (2012). Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 10–

17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.007>
- Wang, J., Hang Ho, S. S., Huang, R., Gao, M., Liu, S., Zhao, S., Cao, J., Wang, G., Shen, Z., & Han, Y. (2016). Characterization of parent and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xi'an, China during heating period: An investigation of spatial distribution and transformation. *Chemosphere*, 159, 367–377. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.033>
- Wild, S. R., & Jones, K. C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88(1), 91–108. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)91052-M](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91052-M)
- Wise, D. L., Trantolo, D. J., Cichon, E. J., Inyang, H. I., & Stottmeister, U. (2000). *Remediation Engineering of Contaminated Soils* (1st Edition). Marcel Dekker, Inc. <https://doi.org/10.1201/9781482289930>
- Wolf, V., & Haß, M. (2017). World Markets for Sugar and Starch: Status and Prospects. In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 1–37. Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2493-6_997-1
- Yuan, S., Tian, M., & Lu, X. (2006). Microwave remediation of soil contaminated with hexachlorobenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 878–885. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.005>
- Zeng, S., Chen, B., Zeng, H., Guo, Z., Lu, X., Zhang, Y., & Zheng, B. (2016). Effect of Microwave Irradiation on the Physicochemical and Digestive Properties of Lotus Seed Starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(12), 2442–2449. American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05809>

APÊNDICE A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO E CROMATOGRAMAS

Curvas de calibração

Abaixo seguem as equações das curvas de calibração obtidas para cada um dos HPAs selecionados. O termo y é referente à área do pico de interesse no cromatograma, e x é referente ao teor do HPA correspondente em ppm. Todos os coeficientes da correlação da regressão (R^2) encontrados para as retas abaixo foram de $0,99 \cdot 10^6$)

Bifenil: $y = 339685x + 173806$

Fenanreno: $y = 299116x + 616619$

Fluoreno: $y = 283378x + 289805$

Naftaleno: $y = 438638x + 859807$

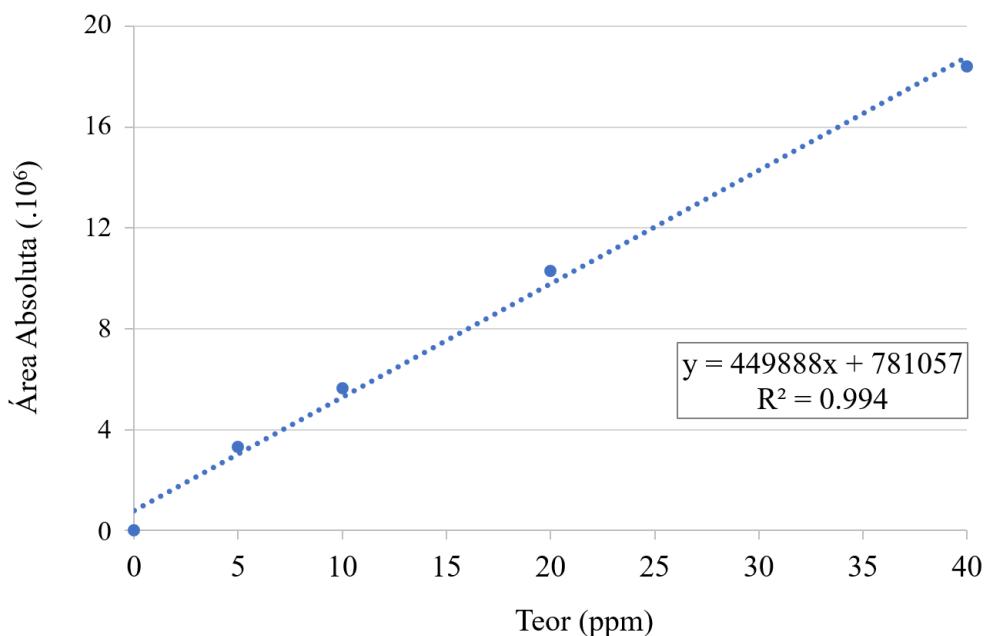


Figura A.1: Curva de calibração para o naftaleno.

Cromatogramas

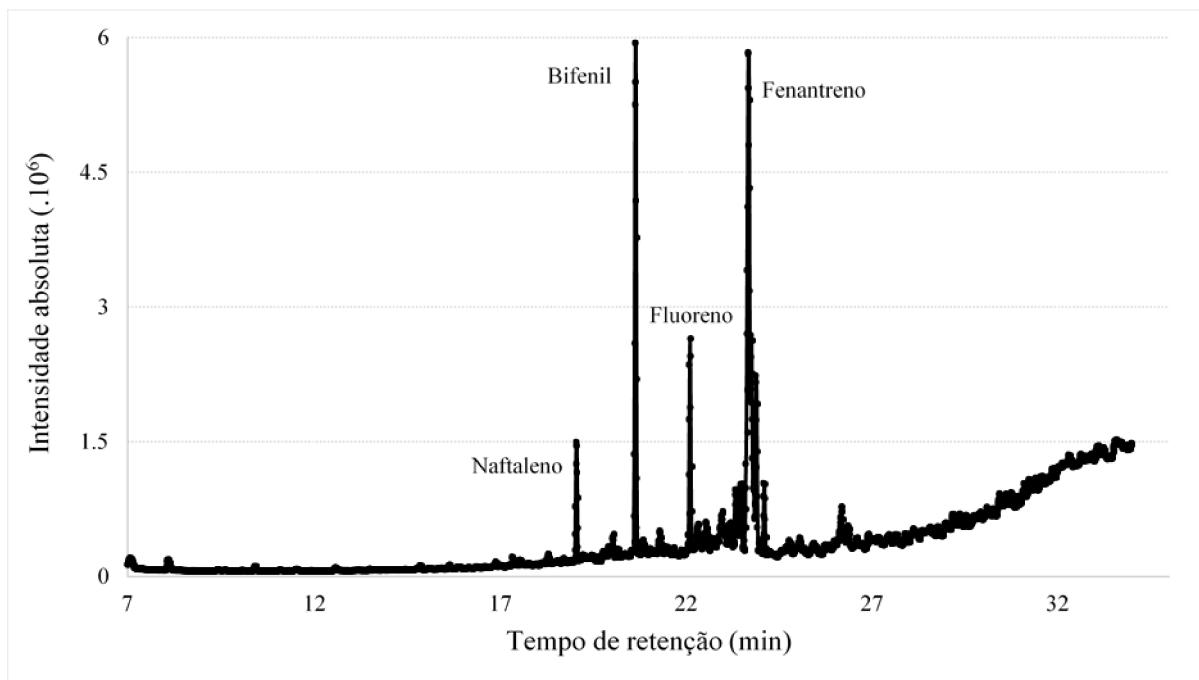


Figura A.2: Cromatograma obtido pra o ensaio 1 do PCC referente ao tratamento de cascalho contaminado com HPAs (EE = 0,17 kWh/kg).

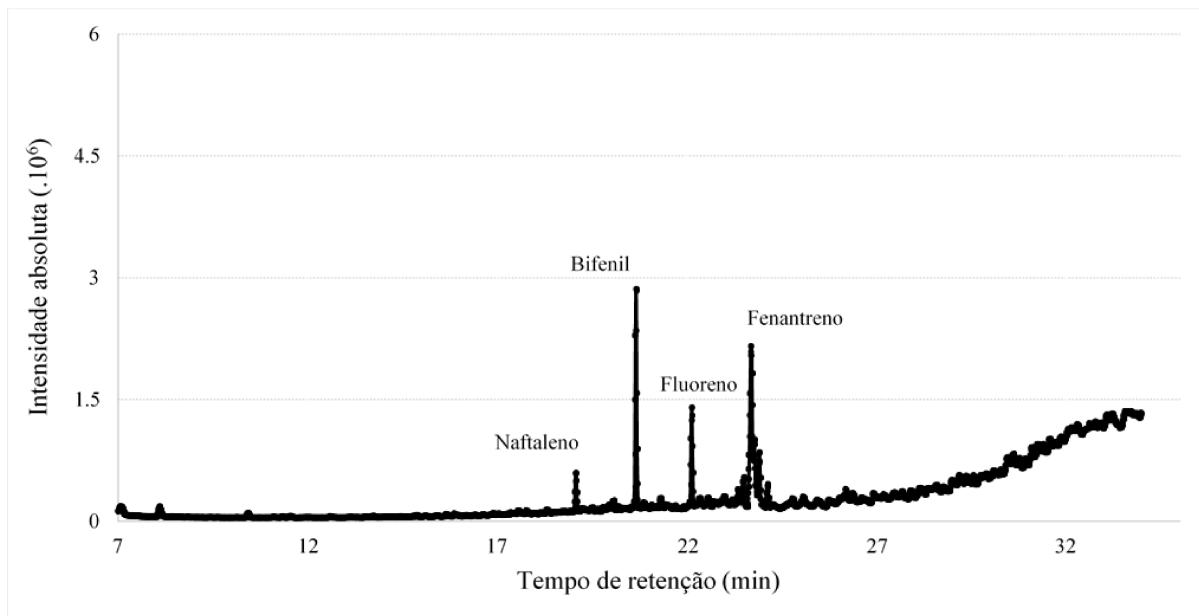


Figura A.3: Cromatograma obtido pra o ensaio 4 do PCC referente ao tratamento de cascalho contaminado com HPAs (EE = 1,50 kWh/kg).