

Vinícius Franca Oliveira

Decomposição térmica do amido e resíduos alimentares

São Paulo

2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Vinícius Franca Oliveira

Decomposição térmica do amido e resíduos alimentares

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda
Mourão

São Paulo
2016

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus familiares, amigos e engenheiros que, independente da área de atuação, aprenderam a ver seus problemas de uma outra ótica, sem se prender apenas aos números.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a instituição Escola Politécnica da USP pela oportunidade de participar do dia-a-dia da maior escola de engenharia da América Latina. Agradeço também pelo grande crescimento intelectual que obtive, além das pessoas com mentes brilhantes e grande caráter que conheci (funcionários, alunos e docentes).

Agradeço aos meus familiares, por terem me dado uma oportunidade de estudar, crescer e participar de uma instituição tão importante como a Escola Politécnica.

Agradeço ao Centro Moraes Rego, que me ofereceu um crescimento pessoal que dificilmente obteria apenas acompanhando as aulas da Universidade.

Agradeço especialmente ao prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, que foi um dos principais responsáveis pelo meu interesse pela área de metalurgia, através das suas excelentes aulas e vasto conhecimento da indústria e que me ofereceu a oportunidade de executar esse trabalho no seu laboratório.

Agradeço também aos Srs. Gustavo e César, pela ajuda nos experimentos e compreensão dos resultados. Estes foram decisivos para que esse trabalho tivesse sentido.

**“Nossas vidas são definidas por
oportunidades, mesmo as que perdemos.”
(O Curioso Caso de Benjamin Button)**

RESUMO

Um dos maiores problemas da atualidade é o que fazer com o lixo urbano. Mesmo com os recentes programas de conscientização e reciclagem nos maiores países consumidores do mundo, ainda não existem métodos eficientes para lidar com os resíduos alimentares.

Devido às dificuldades em se encontrar dados consistentes sobre a composição do lixo orgânico no Brasil, esse trabalho tem foco no componente encontrado em maior número nos resíduos urbanos brasileiros: O arroz.

O objetivo desse trabalho foi analisar diferentes resultados de processos de pirólise do arroz, além do processo de carbonização de amostras de lixo orgânico com composições obtidas junto ao Restaurante Central da Universidade de São Paulo. Foram feitas as análises imediatas, termogravimetria, análise térmica diferencial e carbonização de quatro tipos de amostras de arroz: cozido úmido, cozido seco, cru úmido e cru seco. Além disso, foi feito um estudo sobre métodos de produção e benefícios da biomassa e as etapas da decomposição térmica do amido.

Foi verificado que há um alto teor de cinzas e voláteis (baixo teor de carbono fixo) nas amostras secas (tanto de arroz cozido como de arroz cru) de acordo com as temperaturas aplicadas em cada ensaio. Com relação aos resíduos alimentares, foi encontrado um teor de carbono fixo satisfatório para algumas aplicações industriais. Nos ensaios de TG/DSC, foi determinada uma reação fortemente endotérmica, resultando em um produto com 30% da massa do inicial.

Através da carbonização, foram determinados os rendimentos das amostras de arroz e resíduos alimentares. Os resíduos alimentares obtiveram rendimento de 63%, enquanto as amostras de arroz tiveram resultados na faixa de 11 a 37%. Devido ao resultado obtido pela TG, foi utilizada uma taxa baixa de aquecimento na queima, como tentativa de melhorar a precisão dos dados obtidos.

Palavras-chave: biomassa, carbonização, análise imediata, decomposição térmica do amido, resíduo alimentar.

ABSTRACT

One of the biggest problems of present times is how to deal with the urban waste issue. Even with the recent programs of awareness and recycling in the world's largest consumer countries, there are still no efficient methods to deal with food waste.

Due to difficulties in finding consistent data on the composition of organic waste in Brazil, this work has focused on component found in the greatest amount in Brazilian municipal waste: The rice.

The focus of this study was to analyze different results of rice burning processes, and the carbonization process of organic waste samples with compositions obtained from the Central Restaurant of the University of São Paulo.

It was made the proximate analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and carbonization of four different types of rice: moist baked, dry baked, moist raw and dry raw. Besides that, it was made a study about methods of production and benefits of biomass and the steps of the thermal decomposition of starch.

It has been verified that there is a high content of ash and volatiles (low content of fixed carbon) in the dried samples (both baked rice and raw rice) according to the temperatures applied in each test. About the food waste, it was given a satisfactory content of fixed carbon for some industrial applications. In TG/DSC tests, it was determined a strongly exothermic reaction, resulting in a product with 30% of the initial mass.

By the carbonization process, it was determined the yield of rice and food waste samples. The food waste has yield of 63%, while rice samples had results in the range of 11 to 37%. Due to the result obtained by the TG analysis, a low rate of heating was applied on burning processes in an attempt to improve the accuracy of the data found.

Keywords: biomass, carbonization, proximate analysis, thermal decomposition of starch, organic waste.

Sumário

1. Introdução	18
2. Objetivos	22
3. Revisão bibliográfica	23
3.1. Combustíveis sólidos	23
3.1.1. Carvão vegetal e mineral	23
3.1.2. Biomassa	24
3.2. Características do amido	26
3.3. Gelatinização	28
3.3.1. Aspectos gerais	28
3.3.2. Grau de cristalinização	29
3.3.3. Resultados de estudos do amido gelatinizado	29
3.4. Processo de retrogradação do amido	33
3.5. Processo de torrefação	34
3.6. Carbonização de biomassa	36
4. Materiais e métodos	38
4.1. Materiais	38
4.2.1. Arroz	38
4.2.2. Resíduos alimentares	38
4.2. Métodos	39
4.2.1. Secagem do arroz	39
4.2.2. Análise imediata do arroz	39
4.2.3. Carbonização do arroz	44
4.2.4. Carbonização dos resíduos alimentares	45
4.2.5. Análise imediata dos resíduos alimentares	49
4.2.6. Termogravimetria e análise térmica diferencial	51
5. Resultados e discussão	51
5.1. Estudo sobre os resíduos alimentares do Restaurante Central da USP	51
5.2. Secagem	53
5.2.1. Redução de massa das amostras após a secagem	53
5.3. Resultados dos ensaios de análise imediata	57
5.3.1. Ensaio de cinzas do arroz	57
5.3.2. Ensaio de materiais voláteis do arroz	58
5.3.3. Ensaio de cinzas dos resíduos alimentares	60

5.3.4. Ensaio de materiais voláteis dos resíduos alimentares.....	60
5.4. Resultados dos ensaios de carbonização	62
5.4.1. Carbonização do arroz cru úmido	62
5.4.2. Carbonização do arroz cozido úmido.....	63
5.4.3. Carbonização do arroz cozido seco	64
5.4.4. Comparação dos resultados da carbonização do arroz	65
5.4.5. Carbonização dos resíduos alimentares.....	66
5.5. Resultados dos ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial.....	71
6. Conclusões.....	75
7. Bibliografia	78

Índice de figuras

Figura 1. Gráfico do gasto de alimentos em perdas e desperdícios em kg por ano per capita em diferentes regiões do mundo ^[1]	18
Figura 2. Gráfico da taxa de perda de cereais em diversos processos por região. Adaptado de ^[1]	19
Figura 3. Consumo de carvão em diversas regiões até 2014 ^[3]	21
Figura 4. Comparação entre as estruturas do amido ^[3] (amilopectina) (1) e da celulose ^[28] (2).	22
Figura 5. Consumo de fontes renováveis nos Estados Unidos em 2015 ^[7]	25
Figura 6. Etapas de transformação do amido ^[9]	27
Figura 7. Resultados da microscopia eletrônica de varredura do amido de arroz após tratamento térmico em diversas temperaturas. Aumento de 2500x ^[11]	30
Figura 8. Resultados do ensaio de difração de raios-X para o amido de arroz em cada temperatura de tratamento ^[11]	31
Figura 9. Resultados do ensaio de DSC para o amido de arroz em termos de entalpia por temperatura de tratamento ^[11]	31
Figura 10. Curvas de amostras com diferentes frações (em decimal) de amido seco a uma taxa de aquecimento de 1°C/min ^[14]	32
Figura 11. Curvas de amostras de amido aquecidas com diferentes taxas de aquecimento, em função das suas temperaturas de início da gelatinização ^[14]	33
Figura 12. Resultado do ensaio de DSC para o amido pastoso e não pastoso para diferentes ambientes de resfriamento ^[19]	34
Figura 13. Porcentagem de material volátil pela temperatura de torrefação. Adaptado de ^[20]	35
Figura 14. Estufa utilizada na secagem das amostras.	39
Figura 15. Cadinhos utilizados no ensaio de cinzas.	40
Figura 16. Balança utilizada para a pesagem das amostras de arroz.	40
Figura 17. Forno elétrico da marca QUIMES, utilizado no ensaio de determinação de cinzas.	41
Figura 18. Forno elétrico da marca LINDBERG-BLUE, utilizado no ensaio de determinação de materiais voláteis.	41
Figura 19. Arroz cru seco e moído.....	42
Figura 20. Arroz cozido seco e moído.	42
Figura 22. Cadinhos utilizados nos ensaios de carbonização do arroz.	44
Figura 23. Balança da marca utilizada para a pesagem das amostras.	46
Figura 24. Cadinhos utilizados nos ensaios de carbonização dos resíduos alimentares.....	47
Figura 25. Amostras dentro do forno utilizado na carbonização dos resíduos alimentares.....	47
Figura 26. Amostras cobertas por uma manta térmica de lã de vidro.....	48
Figura 27. Cadinhos com carvão vegetal e as amostras preparadas para a carbonização.	49
Figura 28. Produto da carbonização dos resíduos moído.	50
Figura 29. Amostras de resíduos alimentares preparadas para a secagem....	54
Figura 30. Porcentagens de umidade em cada resíduo analisado.	56

Figura 31. Resultados obtidos nos ensaios de análise imediata.	59
Figura 32. Gráfico dos resultados obtidos na análise imediata.	61
Figura 33. Curva de perda de massa do arroz cru úmido no ensaio de carbonização.	63
Figura 34. Curva de perda de massa do arroz cozido úmido no ensaio de carbonização.	64
Figura 35. Curva de perda de massa do arroz cozido seco no ensaio de carbonização.	65
Figura 36. Comparação entre as massas observadas e o teor de carbono fixo para cada tipo de arroz estudado.	66
Figura 37. Amostra seca de macarrão.	66
Figura 38. Amostra seca de proteína vegetal hidrolisada, milho, ervilha, cenoura e azeitonas.	67
Figura 39. Amostra seca de feijão.	67
Figura 40. Amostra seca de arroz.	67
Figura 41. Amostra de macarrão carbonizada a 500°C.	68
Figura 42. Amostra de feijão carbonizada a 500°C.	68
Figura 43. Amostra de proteína vegetal hidrolisada + diversos carbonizada a 500°C.	69
Figura 44. Amostra de arroz carbonizada a 500°C.	69
Figura 45. Comparação entre as massas observadas e rendimento da carbonização para cada grupo de resíduo alimentar estudado.	70
Figura 46. Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG, utilizando arroz cru seco.	71
Figura 47. Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG, utilizando amido de milho.	71
Figura 48. Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA, utilizando arroz cru seco.	72
Figura 49. Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA, utilizando amido de milho.	73
Figura 50. Gráfico comparativo entre os resultados da perda de massa pela temperatura para a carbonização e a termogravimetria.	74

Índice de tabelas

Tabela 1. Estimativas de produção de lixo urbano e doméstico para 2012 e 2025 ^[2]	20
Tabela 2. Comparação entre as características do carvão vegetal e do coque ^[5]	24
Tabela 3. Consumo de biomassa para cozinhar em diversas regiões do mundo ^[6]	25
Tabela 4. Resultados do ensaio de análise imediata para diversas biomassas de florestas ^[20]	34
Tabela 5. Resultados da análise imediata e carbonização de resíduos orgânicos ^[24]	37
Tabela 6. Resultados da análise final de resíduos orgânicos ^[24]	37
Tabela 7. Tempos e temperaturas de ensaio.....	48
Tabela 8. Quantidade de comida produzida em dias normais.	52
Tabela 9. Quantidade de comida produzida no dia visitado.....	52
Tabela 10. Quantidades coletadas de cada alimento.	53
Tabela 11. Resultados da secagem das amostras de arroz cru e cozido.	54
Tabela 12. Tabela de composição dos alimentos, destaque para os dados analisados ^[16]	55
Tabela 13. Resultados da secagem dos resíduos alimentares.	55
Tabela 14. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de arroz cru seco.....	57
Tabela 15. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de arroz cozido seco.....	57
Tabela 16. Resultados do ensaio de cinzas.....	57
Tabela 17. Resultados do ensaio de voláteis para as cinco amostras de arroz cru seco.....	58
Tabela 18. Resultados do ensaio de voláteis para as cinco amostras de arroz cozido seco.	58
Tabela 19. Resultados do ensaio de voláteis das amostras de arroz.	59
Tabela 20. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de resíduos alimentares.....	60

Tabela 21. Resultados do ensaio de materiais voláteis dos resíduos alimentares.....	60
Tabela 22. Massa de arroz cru úmido pela temperatura na carbonização.....	62
Tabela 23. Massa de arroz cozido úmido pela temperatura na carbonização.	63
Tabela 24. Massa de arroz cozido seco pela temperatura na carbonização. ..	64
Tabela 25. Quantidades de massa perdidas e rendimento.....	65
Tabela 26. Rendimentos obtidos pelo ensaio de carbonização para os grupos de resíduo alimentar estudados.	69

1. Introdução

Um dos maiores problemas das últimas décadas é como lidar com o problema do lixo urbano. Nos últimos anos, diversos processos de reciclagem de resíduos foram desenvolvidos. O foco desses processos foi em embalagens (materiais como vidros, plásticos, etc.), o que evidencia uma carência em métodos para reciclagem de resíduos alimentares.

A figura 1 ilustra perdas e desperdícios (desperdícios são gastos relacionados ao consumidor final e perdas são em outros níveis da cadeia produtiva de alimentos) de alimentos per capita em diversas regiões do mundo em 2009.

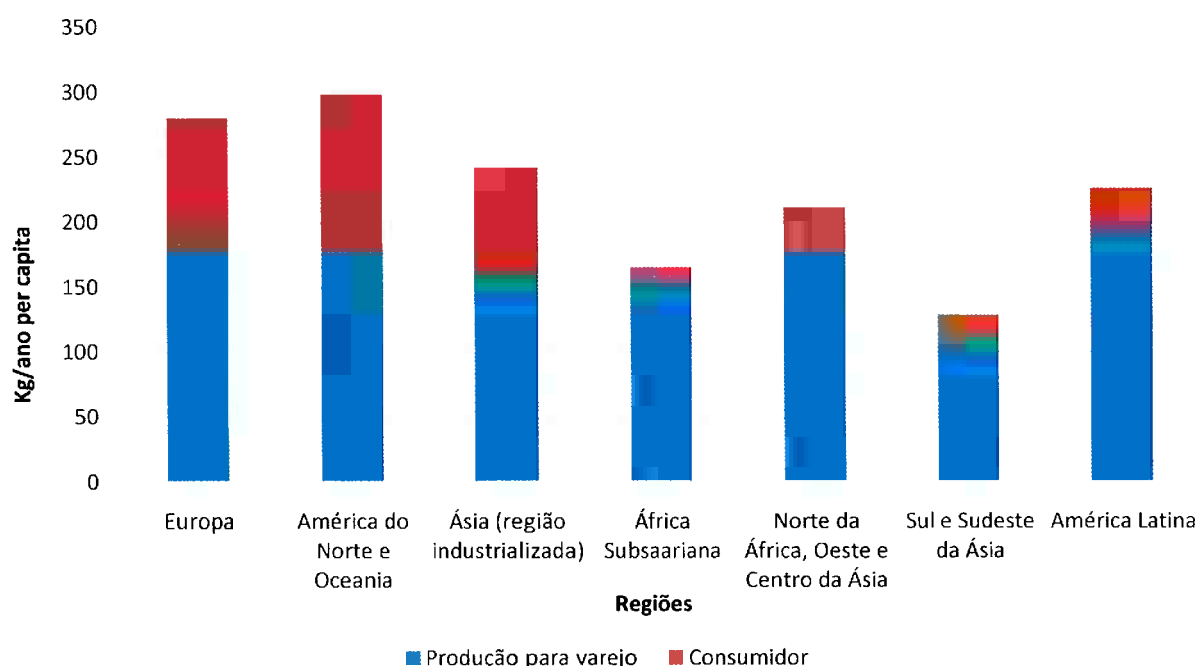


Figura 1. Gráfico do gasto de alimentos em perdas e desperdícios em kg por ano per capita em diferentes regiões do mundo^[1].

Quando observado o mercado da América Latina, sobretudo o brasileiro, é possível concluir que a maior parte dos resíduos alimentares resultantes se constitui em amido^[1], seja em legumes (principalmente tubérculos, como a batata e a mandioca) ou em cereais (como o arroz). Devido a isso e aos hábitos alimentares, pode-se considerar o arroz o componente encontrado em maior parte no lixo de alimentos brasileiro.

A figura 2 mostra a fração de cereais perdida em diferentes estágios do seu processamento e consumo em diferentes regiões do mundo.

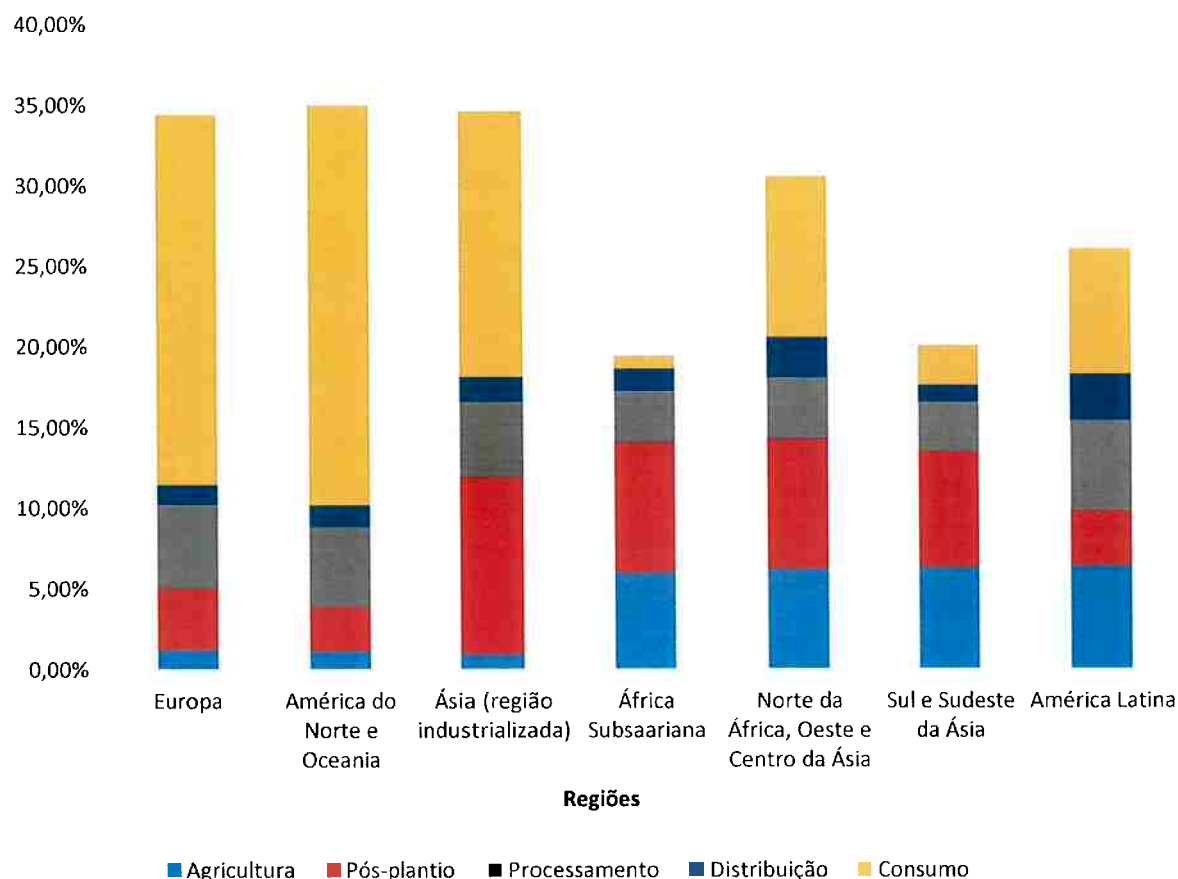


Figura 2. Gráfico da taxa de perda de cereais em diversos processos por região. Adaptado de [1].

Estudos sobre a quantificação do lixo doméstico e urbano produzido mostram que nos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento (onde a maior parte da população é de baixa e baixa média renda), o lixo orgânico representa mais de 50% da sua produção de resíduos^[2]. Os dados de 2012, além de uma projeção para o ano de 2025 são mostrados na tabela 2:

Tabela 1. Estimativas de produção de lixo urbano e doméstico para 2012 e 2025.
Adaptado de [2].

Estimativas do ano de 2012						
Faixa de renda	Orgânico (%)	Papel (%)	Plástico (%)	Vidro (%)	Metal (%)	Outros (%)
Baixa renda	64	5	8	3	3	17
Baixa média renda	59	9	12	3	2	15
Média alta renda	54	14	11	5	3	13
Alta renda	28	31	11	7	6	17

Projeção para 2025						
Faixa de renda	Orgânico (%)	Papel (%)	Plástico (%)	Vidro (%)	Metal (%)	Outros (%)
Baixa renda	62	6	9	3	3	17
Baixa média renda	55	10	13	4	3	15
Média alta renda	50	15	12	4	4	15
Alta renda	28	30	11	7	6	18

A possibilidade de estudar como ocorre a decomposição térmica do amido para auxiliar a produção carvão de biomassa pode reduzir consideravelmente a quantidade de resíduos alimentares a serem depositados todos os dias nos lixões do país.

O produto desejado no processo de reciclagem é o carvão de biomassa pois além de possuir características superiores ao carvão vegetal no que diz respeito a aplicações na indústria metalúrgica (resistência mecânica, teor de carbono fixo, quantidade de cinzas e reatividade), apresenta uma alta demanda em vários segmentos industriais.

A figura 3 mostra o consumo total de carvão em diferentes regiões do mundo até o ano de 2014.

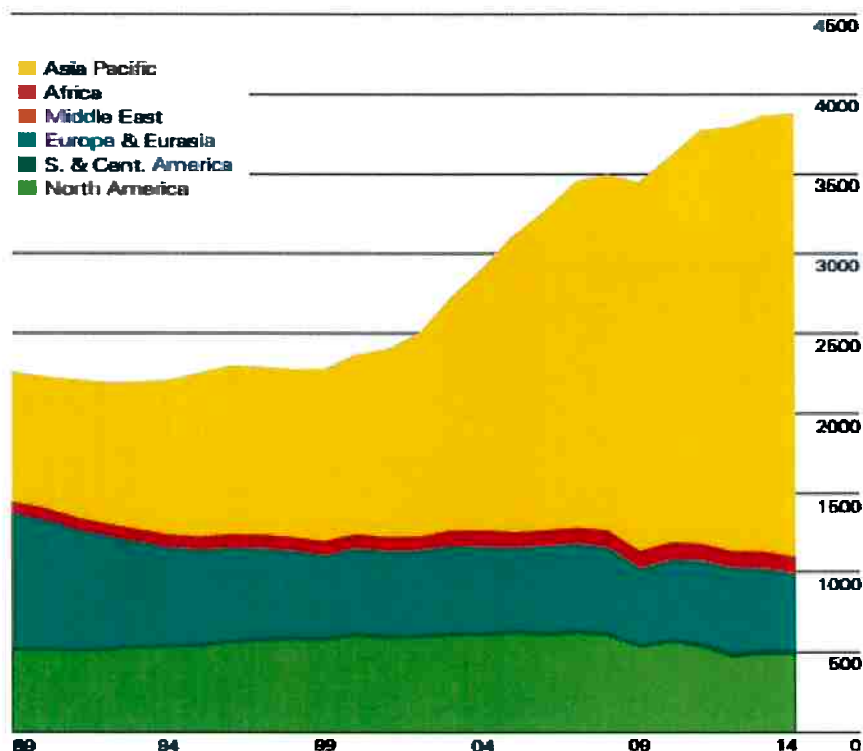


Figura 3. Consumo de carvão em diversas regiões até 2014^[3].

O amido, assim como a celulose (principal componente da madeira, que dá origem ao carvão vegetal) é um polissacarídeo formado por moléculas de glicose. Uma das diferenças (a mais importante quando se estuda a decomposição térmica) é que o amido sofre um processo chamado gelatinização, que é a dilatação dos grãos em meio aquoso em temperaturas acima de 60°C, quando ocorre o rompimento das cadeias poliméricas, liberando os polissacarídeos que os constituem (amilose e amilopectina), resultando em um aumento de volume e diminuição de massa de amido.

Na figura 4 é mostrada a diferença entre as moléculas de amido e celulose.

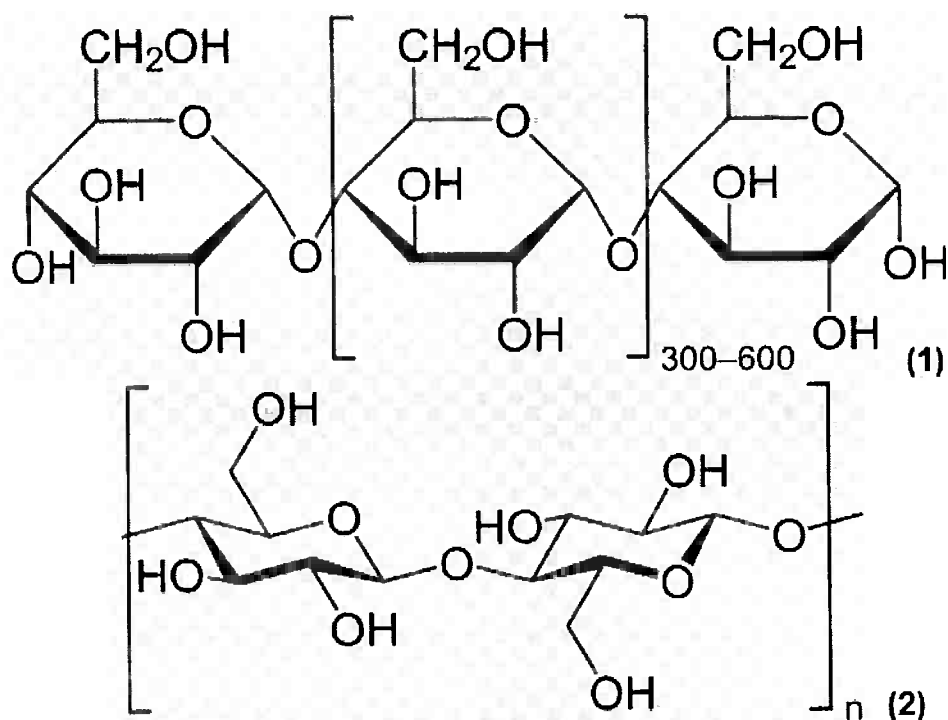


Figura 4. Comparação entre as estruturas do amido^[3] (amilopectina) (1) e da celulose^[28] (2).

Dificuldades na obtenção de informações sobre quais composições encontradas nos resíduos alimentares motivaram o estudo dos restos produzidos em um restaurante com finalidade de se aproximar de uma composição real e melhorar os resultados.

2. Objetivos

Este trabalho de formatura tem como objetivo estudar o comportamento da decomposição térmica do amido, caracterizando seus produtos e de analisar a carbonização de proporções pré-definidas de resíduos alimentares.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Combustíveis sólidos

A maior parte das indústrias siderúrgicas do mundo atualmente se utilizam de um combustível sólido. Esse trabalho tem como foco estudar uma alternativa aos combustíveis usados através do estudo de matéria orgânica como fonte de carbono para combustível através da produção de carvão de biomassa, além de comparar os tipos de carvão mais utilizados.

3.1.1. Carvão vegetal e fóssil

A principal fonte energética utilizada nos processos siderúrgicos vem do carbono. Como fonte de carbono, tanto para fornecimento de energia quanto como elemento redutor, são utilizados carvão vegetal e coque. Os dois tipos se diferem no processamento e nas características finais dos produtos.

O carvão vegetal é obtido pela carbonização da madeira, processo que consiste em aquecer o material até determinada temperatura (na ausência de O₂) para que compostos voláteis sejam removidos para obter um produto final com maior concentração de carbono que a madeira. Suas principais características são: baixa densidade, alta reatividade, baixa resistência mecânica e teor variável de carbono fixo^[4].

O coque é obtido pela carbonização do carvão fóssil. Suas principais características são: alta densidade, baixa reatividade, alta resistência mecânica e alto teor de carbono fixo^[4].

A tabela a seguir mostra uma comparação entre o carvão vegetal de madeira e o coque:

Tabela 2. Comparação entre as características do carvão vegetal de madeira e do coque^[4].

QUALIDADE	ITEM	UNIDADE	VALOR	
			CARVÃO VEGETAL	COQUE
QUÍMICA	Carbono Fixo	%	70 ~ 75	86 ~ 89
	Matérias Voláteis	%	20 ~ 25	1 ~ 3
	Cinzas	%	2 ~ 3	10 ~ 12
	Enxofre	%	0,03 ~ 0,10	0,45 ~ 0,70
	Composição das cinzas			
	SiO ₂	%	5 ~ 10	45 ~ 55
	CaO	%	37 ~ 56	2 ~ 4
	MgO	%	5 ~ 7	0,5 ~ 2
	Al ₂ O ₃	%	2 ~ 12	25 ~ 35
	Fe ₂ O ₃	%	6 ~ 13	4 ~ 8
	P ₂ O ₅	%	8 ~ 13	0,40 ~ 0,80
	K ₂ O	%	15 ~ 25	0,5 ~ 3,0
	Na ₂ O	%	3 ~ 3	0,3 ~ 2,0
FÍSICA	Resistência à Compressão	Kg/cm ²	10 ~ 80	130 ~ 160
	Faixa Granulométrica	mm	9 ~ 101,6	25 ~ 75
	Densidade	t/m ³	0,250	0,550
	Reatividade (a 950 °C)	%	60	15
METALÚRGICA	CSR - Resistência após Ramção (Norma JIS)	%	ND	60
	CRJ - Reatividade (Norma JIS)	%	100	30

3.1.2. Biomassa

O carvão de biomassa pode ser produzido pela mesma rota que os dois tipos mais utilizados de combustíveis sólidos. Seu processamento consiste no aquecimento lento do material, com o objetivo de atingir um produto com baixíssima umidade e maior teor de carbono fixo. Os processos podem ser a torrefação ou a pirólise, necessitando uma maior atenção quanto à taxa de aquecimento e a temperatura final do processo^[5].

Um dos principais usos do carvão de biomassa no mundo ocorre nos países subdesenvolvidos, onde a população utiliza sua energia vinda da queima de materiais orgânicos. A tabela 3 mostra o consumo de biomassa para cozinhar no ano de 2013:

Tabela 3. Consumo de biomassa para cozinhar em diversas regiões do mundo. Adaptado de [6].

Região	População que depende do uso tradicional da biomassa	
	milhões	%
Países em desenvolvimento	2.722	50%
África	754	68%
<i>África subsaariana</i>	<i>1</i>	<i>0%</i>
<i>Norte da África</i>	<i>753</i>	<i>80%</i>
Ásia	1.895	51%
<i>China</i>	<i>450</i>	<i>33%</i>
<i>Índia</i>	<i>841</i>	<i>67%</i>
América Latina	65	14%
<i>Brasil</i>	<i>8</i>	<i>4%</i>
Orientes Médio	8	4%
Mundo	2.722	38%

Nos países desenvolvidos, a biomassa representa uma grande parte da matriz energética de fontes renováveis. A figura 5 mostra o consumo de energia (em Btu) dos Estados Unidos até o ano de 2015, com projeções até 2017:

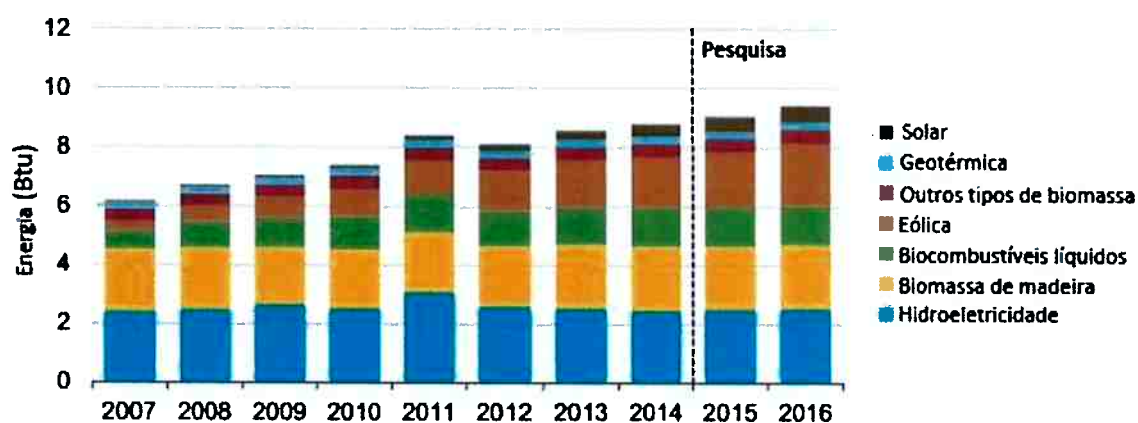


Figura 5. Consumo de fontes renováveis nos Estados Unidos em 2015[7].

3.2. Características do amido

O amido é o único polissacarídeo encontrado em todos os tecidos vegetais conhecidos. São encontrados em pequenas quantidades, chamadas de grânulos^[9]. Há semelhanças com os grãos que compõem materiais metálicos, por exemplo, pois essas estruturas apresentam nucleação e crescimento.

No caso do arroz, a concentração em massa de amido é cerca de 80%, de lipídios é na faixa de 1 a 3% e a de proteínas cerca de 8%^[8]. A quantidade de amilose varia entre diferentes tipos de arroz^[8].

Além de fatores como a relação entre as moléculas de amilose e amilopectina (principais moléculas que compõem a estrutura do amido) e capacidade de inchamento na presença de água, as propriedades do amido também podem ser diferenciadas através da observação do tamanho e da estrutura cristalina dos seus grânulos^[9].

As propriedades do amido sofrem grande influência quando o mesmo está em presença de água (cozido ou não). O amido, quando em meio aquoso absorve água. Quando o mesmo é aquecida até 58°C, o amido absorve mais umidade e incha, variando de acordo com o tamanho dos grânulos e proporção entre as moléculas que o compõem. Aumentando a temperatura gradativamente, começa a haver liberação de cadeias de amilose e amilopectina em meio aquoso, ocorrendo novamente a absorção da água e a formação de um gel^[11]. A viscosidade desse produto cresce até um patamar máximo, a partir do qual qualquer energia fornecida ao sistema, seja sob forma de calor ou agitação resulta na diminuição da viscosidade do gel. Esse processo de chama gelatinização, que consiste na formação do gel em meio aquoso e com aquecimento. A temperatura de gelatinização é na qual ocorre o desaparecimento dos cristais de amido^[11].

Após o resfriamento da solução, as moléculas se aproximam novamente e há diminuição do teor de umidade na estrutura do gel. Isso resulta na recristalização do amido, alterando suas propriedades e morfologia. Isso pode ser observado pela diferença de consistência entre o arroz com temperatura elevada que acabou de ser cozido e o cozido e resfriado à temperatura ambiente, por exemplo. O arroz cozido que foi resfriado é mais duro e menos digestível que o quente. Esse fenômeno se chama retrogradação.

A imagem 6 mostra as estruturas do amido durante as etapas de gelatinização e retrogradação.

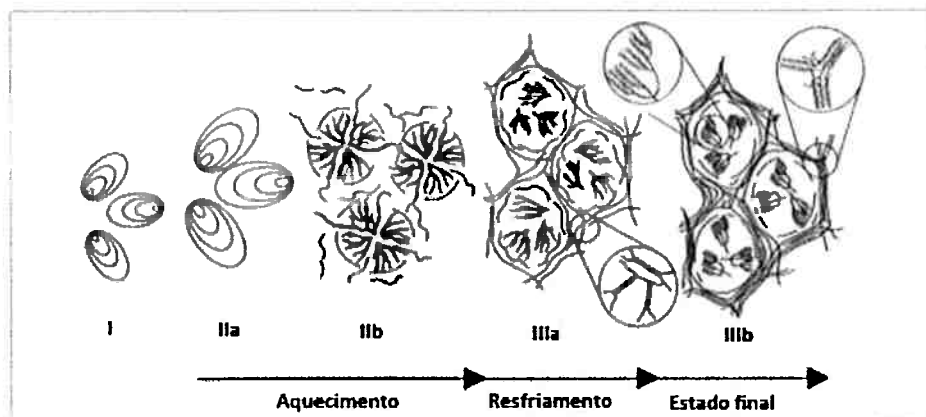


Figura 6. Etapas de transformação do amido^[9].

A figura mostra as seguintes etapas: (I) estado inicial do grão de amido, (II) gelatinização, [a] onde o grão incha, [b] a amilose se rompe, desaparecendo a estrutura cristalina (ordenada), (III) retrogradação, [a] onde ocorre reaparece a interação entre as moléculas de amilose durante o resfriamento do gel, [b] e a formação de uma estrutura ordenada^[12].

Ambos os processos podem ser acelerados ou retardados por diversos fatores, como: quantidade de amilose e amilopectina, quantidade de água, temperatura de aquecimento/resfriamento (que interferem nas taxas de formação do gel e recristalização do amido) e adição ou presença de lipídios, glicose e compostos emulsificantes^[13].

3.3. Gelatinização

3.3.1. Aspectos gerais

Durante o processo de gelatinização na presença de água em quantidade suficiente para que ocorra a quebra de todos os cristais de amido e consequente formação do gel, não é observada nenhuma mudança de fase na estrutura. Isso ocorre devido à fusão cooperativa dos cristais que compõem os grânulos, que possuem ponto de fusão inferior em meio aquoso em grandes quantidades. Na presença de pouca água não ocorre a fusão cooperativa, sendo possível observar a fusão dos cristais em diferentes temperaturas, resultando em uma solução heterogênea, diferente do gel obtido quando há água suficiente. Nessa situação, podem ser observadas duas reações exotérmicas: a fusão da região amorfa de polímeros de amido, que ocorre a uma baixa temperatura e a fusão da região cristalina, que ocorre a uma temperatura mais elevada^[12].

Diversos modelos foram desenvolvidos para tentar explicar todas as ocorrências observadas no processo de gelatinização, mas os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não foram suficientes para determinar todas as transformações ocorridas. Alguns modelos tentaram relacionar a complexidade de transformações no processo de gelatinização com a possível presença de três fases no amido em presença de baixa ou nenhuma umidade: fase cristalina completamente ordenada, fase cristalina não ordenada e fase amorfa^[14].

No arroz, a qualidade do produto é determinada pelo teor de amilose^[15]. Amidos com maiores concentrações de amilose possuem menores temperaturas de gelatinização (entre 63°C e 73°C), gastando menos energia e menor quantidade de água é necessária para seu cozimento^[15]. Os grãos com menores teores de amilose possuem temperatura de gelatinização de até 80°C, permanecendo semiduros após o cozimento^[16].

3.3.2. Grau de cristalinização

O grau de cristalinização (ou taxa de cristalinização relativa) pode ser obtido através do ensaio de difração de raios-X. Amostras de amido com excesso de umidade (ou seja, amorfas) e tratadas a 85°C foram submetidas ao ensaio de difração de raios-X e através dos picos de difração máxima obtidos no ensaio, foi obtida a intensidade de amostra^[17]. A comparação foi feita utilizando quartzo, pois é um material totalmente cristalino. O grau de cristalinização pode ser obtido através da equação 1:

$$\text{Grau de cristalinização (\%)} = ((\sum |I_b - I_a|) / (\sum |I_c - I_a|)) * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo I_a a intensidade dos picos da fase amorfa, I_b intensidade dos picos da amostra e I_c a intensidade do quartzo^[17].

3.3.3. Resultados de estudos do amido gelatinizado

A análise dos pesos moleculares de cada estrutura presente no amido de milho e de arroz possibilitou a obtenção da razão entre as quantidades de amilose e amilopectina em cada tipo de amido. O amido de arroz possui cerca de quatro moléculas de amilose para cada uma de amilopectina e o amido de milho, cerca de uma^[12].

Observando a microscopia foi possível concluir que, no aquecimento do amido de arroz em meio aquoso ocorre um inchamento granular irreversível a 60°C, sendo este pequeno quando comparados os tamanhos das estruturas final e inicial. Estudos de cromatografia do gel formado na gelatinização mostram que o amido de arroz possui uma quantidade menor de amilose do que descrito na literatura, sendo esse um dos principais motivos da ocorrência de menor inchaço durante o aquecimento. Ocorre desaparecimento total da estrutura cristalina na temperatura de 70°C^[10].

As mudanças estruturais do amido de arroz que ocorrem antes da temperatura de gelatinização são graduais (mais lentas que nos demais tipos de amido) e dependem diretamente da taxa de aquecimento^[11]. O amido de arroz possui baixa cristalinidade quando comparado com outros tipos de amido^[10].

A figura 7 mostra os resultados da microscopia eletrônica de varredura do amido de arroz tratado termicamente. Os números abaixo de cada imagem representam a temperatura de tratamento (em °C):

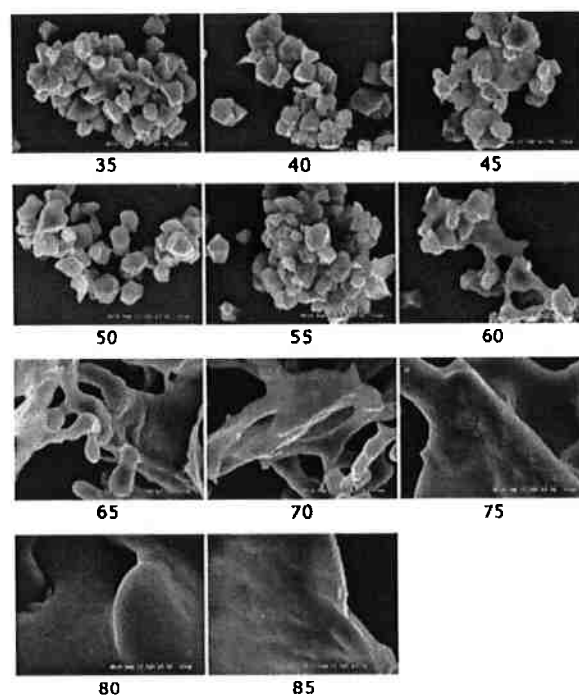


Figura 7. Resultados da microscopia eletrônica de varredura do amido de arroz após tratamento térmico em diversas temperaturas. Aumento de 2500x^[11].

A figura 8 mostra o resultado do ensaio de difração de raios-X para o amido em diferentes temperaturas de tratamento térmico, mostradas ao lado de cada curva:

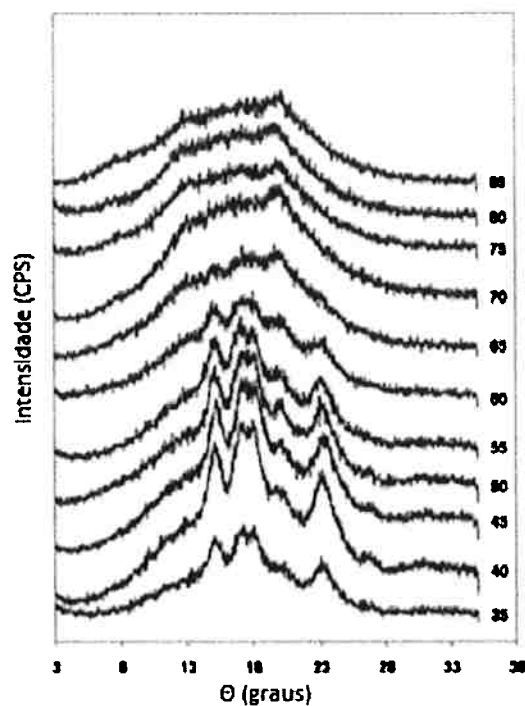


Figura 8. Resultados do ensaio de difração de raios-X para o amido de arroz em cada temperatura de tratamento^[11].

Os resultados obtidos no ensaio de DSC mostram que a estrutura cristalina do amido de arroz é destruída na temperatura de 70°C^[11]. A partir disso, a estrutura atinge seu estado de menor energia. A imagem a seguir representa o resultado do DSC em termos de entalpia (J/g) pela temperatura de tratamento.

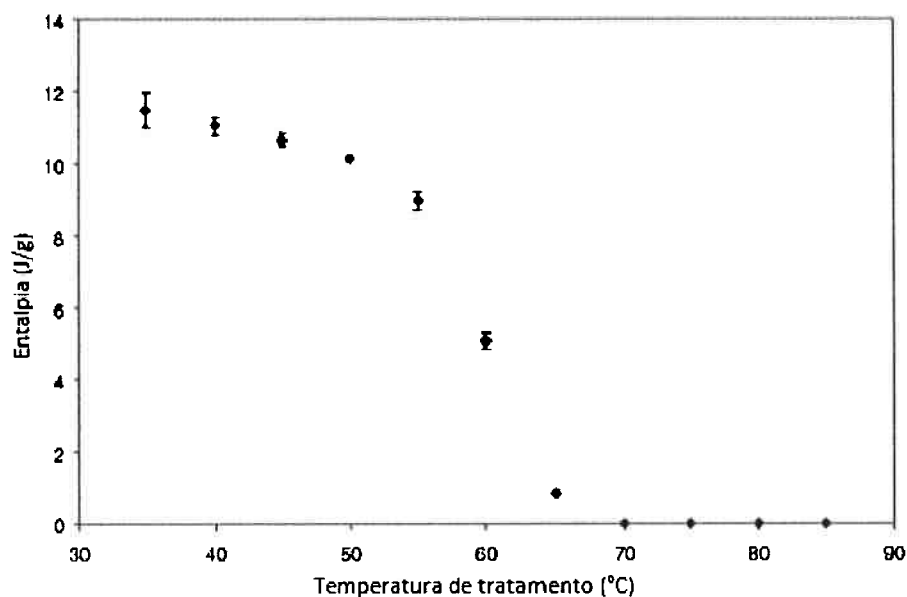


Figura 9. Resultados do ensaio de DSC para o amido de arroz em termos de entalpia por temperatura de tratamento^[11].

Foi observado que a gelatinização do amido ocorre em três estágios: a absorção de água pela estrutura promove a movimentação do polímero de amido nas regiões amorfas, o rearranjo das moléculas presentes na região amorfa (formando estruturas com interações moleculares mais intensas) e a formação de uma estrutura na forma de gel (onde não há mais interações moleculares fortes e o amido perde totalmente sua estrutura cristalina). A energia fornecida pelo aumento da temperatura tem como papel "desmontar" a estrutura cristalina e rearranjar ou promover a formação de ligações entre as moléculas^[9].

Ensaio de DSC em amostras de arroz com diversas frações de amido seco evidenciam que, maior a quantidade de umidade relativa na amostra, maior seu pico de reação endotérmica^[14]. O processo de gelatinização acontece em uma faixa de temperatura de 60 a 70°C^[18]. Os resultados dos ensaios são exibidos a seguir, sendo T_o a temperatura de início da gelatinização, T_p a temperatura de pico e T_c a temperatura final do processo:

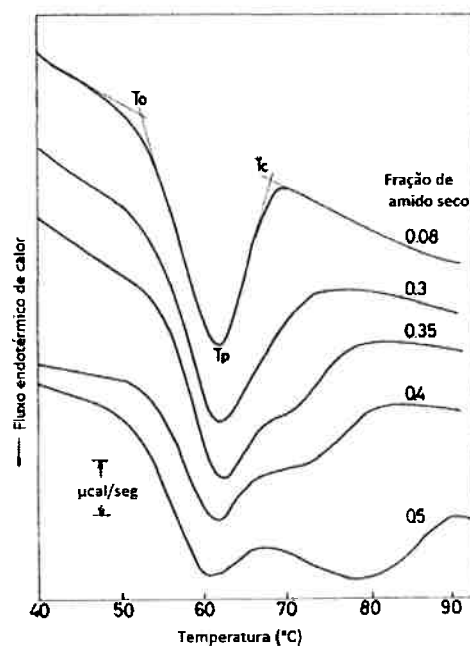


Figura 10. Curvas de amostras com diferentes frações (em decimal) de amido seco a uma taxa de aquecimento de 1°C/min^[14].

A temperatura onde a estrutura cristalina do amido é totalmente perdida é cerca de 70°C, mas a temperatura de início do processo depende da taxa de aquecimento aplicada no sistema. Seis amostras com taxas distintas de

aquecimento tiveram suas temperaturas onde se inicia o processo de gelatinização medidas. Quanto maior a taxa de aquecimento, mais rápido se inicia o processo (que ocorre em temperaturas mais altas), até se estabilizar em cerca de 54°C^[14]. O resultado é exibido na figura 11:

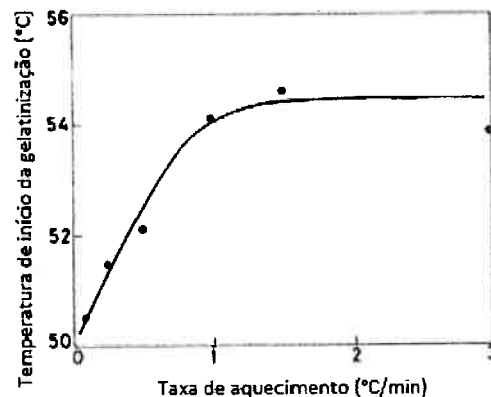


Figura 11. Curvas de amostras de amido aquecidas com diferentes taxas de aquecimento, em função das suas temperaturas de início da gelatinização^[14].

3.4. Processo de retrogradação do amido

A retrogradação do amido é o fenômeno que ocorre após o gel (produto do aquecimento do arroz em meio aquoso com quantidade suficiente de água para que ocorra o processo de gelatinização) sofrer resfriamento. Conforme ocorre a diminuição da temperatura, há a re-interação entre as moléculas de amilose e amilopectina presentes no gel, além da diminuição do teor de água do gel. A estrutura formada deixa de ser totalmente amorfa e se torna parcialmente ordenada^[12].

Foram obtidos resultados de DSC de três amostras de amido (pastoso e não pastoso) retrodegradados com diferentes ambientes de resfriamento. A maior temperatura de pico, resultado da transformação endotérmica, é encontrada na amostra refrigerada^[19]. O resultado é pode ser observado na figura 12:

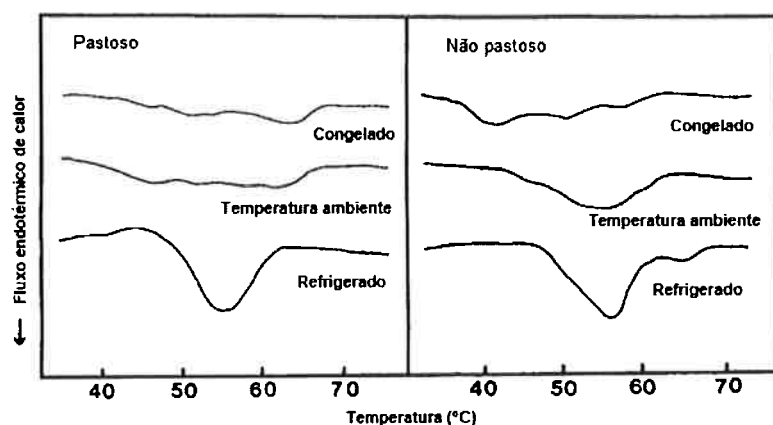


Figura 12. Resultado do ensaio de DSC para o amido pastoso e não pastoso para diferentes ambientes de resfriamento^[19].

3.5. Processo de torrefação

O processo de torrefação consiste no aquecimento lento da biomassa em atmosfera inerte ou redutora, atingindo uma temperatura máxima de 300°C. O processo também pode ser definido como o grupo de produtos da pirólise parcialmente controlada da biomassa em temperatura constante (na faixa de 200 a 280°C). Devido a isso, a torrefação pode ser chamada de “pirólise leve” (pois ocorre a temperaturas menores que a pirólise)^[20]. O produto final da torrefação possui baixa umidade, quase não possui cinzas (que são quase que totalmente removidas no processo) e alto poder calorífico^[20].

O aumento do poder calorífico do produto da torrefação da biomassa pode ser confirmado através do ensaio de análise imediata. Seus resultados mostram que na faixa da temperatura de torrefação, os produtos do processo possuem teor crescente de carbono fixo, além da diminuição de materiais voláteis, como visto na tabela 4:

Tabela 4. Resultados do ensaio de análise imediata para diversas biomassas de florestas^[20].

Temperatura de torrefação (°C)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)
Não torreficada	10	0,67	75,3	16,3
220	3,2	1,1	76,8	19,1
250	2,3	1,2	74,9	20,6
280	2,1	1,4	70,8	25,6

A quantidade de materiais orgânicos que são volatilizados no processo também depende da temperatura de torrefação. A imagem mostra a porcentagem de material volátil pela temperatura de torrefação. O tempo do processo (min) está entre parênteses.

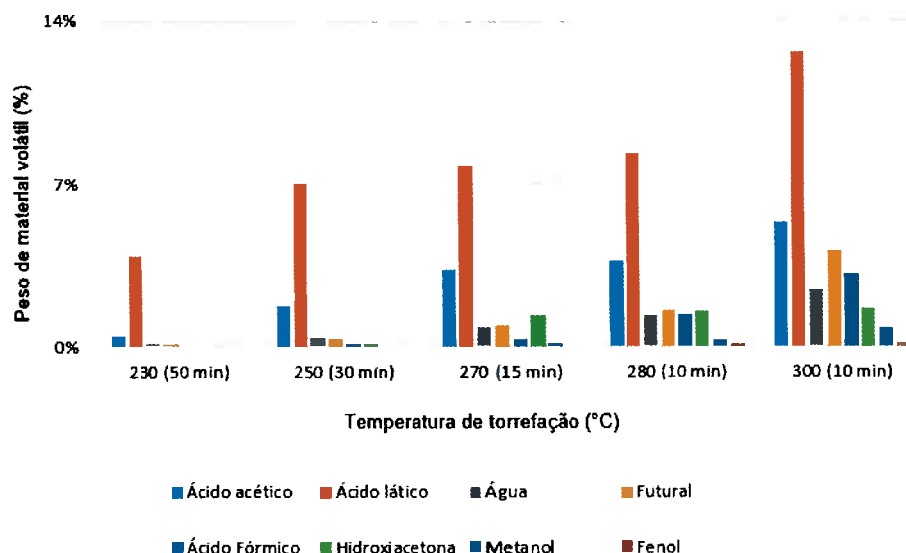


Figura 13. Porcentagem de material volátil pela temperatura de torrefação. Adaptado de [20].

No caso de uma estrutura com amido, é possível determinar os produtos das suas reações de decomposição térmica durante o processo de torrefação através do ensaio de ressonância magnética nuclear de prótons (H-NMR)^[21]. Um dos produtos da torrefação do amido é a maltodextrina (C₆H₁₀O₅)_nH₂O_n, unida inicialmente a moléculas de glucose. Na hidrólise da maltodextrina e glucose, a reação é rompida e é possível observar teores crescentes de maltodextrina com o aumento da temperatura^[22].

A formação da maltodextrina ocorre na faixa de temperaturas de 200 a 250°C, sendo a evidência da decomposição térmica parcial do amido para cadeias moleculares menores. Após essa faixa, a maltodextrina e o amido degradam de 300 a 350°C^[21].

No caso do amido na presença de glúten, mistura de proteínas encontradas no endosperma da semente de cereais como o caso de trigo,

cevada e centeio (onde são compostos por 40-70% de amido, 1-5% de lipídios e 7-15% de proteínas)^[23], a decomposição térmica ocorre em níveis acima de 300°C. Isso ocorre devido às propriedades viscoelásticas do glúten. As cadeias de proteínas englobam os grãos inchados de amido (devido ao aquecimento na presença de água) e impedem que a decomposição térmica do amido ocorra nessa temperatura. O produto do aquecimento possui estrutura e textura úteis para algumas aplicações, como a culinária, na produção de pães e massas^[22].

3.6. Carbonização de biomassa

O processo de carbonização é definido como a pirólise de materiais orgânicos (com bons teores de carbono fixo), que sofrem pirólise. A reação, que ocorre em atmosfera inerte, é responsável pela remoção da umidade e dos materiais voláteis e tem como produto um resíduo sólido (carvão) e vapores condensáveis^[24]. Uma forma de maximizar o rendimento do produto da carbonização é executar uma pirólise lenta (com taxas de aquecimento de 5 a 80 °C/min), alto tempo de circulação de gás inerte e baixas temperaturas (de 300 a 600°C), na ausência de oxigênio^[25].

O mecanismo exato da decomposição e suas reações de decomposição da biomassa nos produtos líquidos, sólidos e gasosos não é totalmente dominado devido: a complexidade do processo, a grande variação de produtos intermediários e a diferença na composição da biomassa utilizada no processo^[24]. O que se sabe é que os fatores que mais influenciam o rendimento do produto final são: temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, tempo de residência no forno e pressão do sistema, tamanhos de partícula, composição (concentração de cinzas, umidade) e densidade^[24].

Analisando os resultados de ensaios, foi possível concluir que fatores operacionais também aumentam o rendimento do carvão produzido, como: altas concentrações de nitrogênio e lignina na biomassa, temperaturas de pirólise no limite de 400°C, alta pressão e maior tamanho da partícula^[26].

Ensaio de análise imediata (e posteriormente carbonização) e análise final foram feitos utilizando seis grupos de resíduos bastante consumidos em diversos países do mundo. Os resultados são observados nas tabelas (os resultados de

carbono fixo e voláteis são livres de cinzas, ou seja a soma dos mesmos totaliza 100%):

Tabela 5. Resultados da análise imediata e carbonização de resíduos orgânicos. Adaptado de [24].

	Após secagem			
	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)
Resíduos sólidos municipais	22,3	25,9	87,2	12,8
Resíduos orgânicos domésticos	63,1	37,0	83,1	16,9
Bagaço	17,5	7,2	83,6	16,4
Casca de coco	8,1	1,1	77,3	22,7
Caixas de papelão	5,4	9,7	90,6	9,4
Resíduos da serragem	4,8	1,3	83,4	16,6

Tabela 6. Resultados da análise final de resíduos orgânicos. Adaptado de [24].

	Após secagem e sem cinzas				
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
Resíduos sólidos municipais	49,0	5,5	1,5	0,6	30,6
Resíduos orgânicos domésticos	53,0	6,5	2,4	1,4	40,2
Bagaço	49,2	6,0	0,6	0,1	44,4
Casca de coco	51,9	6,0	0,2	0,2	42,3
Caixas de papelão	45,6	5,7	0,2	0,3	48,3
Resíduos da serragem	49,5	6,2	0,1	0,0	44,1

No caso da produção brasileira, a maioria do carvão produzido (tanto carvão vegetal tradicional quanto de biomassa) é vinda de fornos de tijolos com tecnologias atrasadas, resultado não só do baixo custo de implantação quanto operacional mas também da substituição do carvão vegetal pelo coque. Os processos utilizados atualmente no país resultam em um produto com baixo teor de carbono fixo, não conseguindo competir com o coque em termos energéticos. Além disso, não há o aproveitamento possível dos sub-produtos dos processos de carbonização.

A produção integrada de carvão, com o plantio de florestas e o processamento próprio reduz alguns custos ligados ao produto e torna a empresa sustentável, mas faz com que os custos logísticos (colheita, remoção, e transporte da madeira e carvão) se tornem mais que 60% do total de custos operacionais do processo[27].

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.2.1. Arroz

Foram utilizados quatro tipos de arroz: cru seco, cru úmido, cozido seco e cozido úmido. Parte da matéria-prima foi seca em estufa antes de ser moída.

Após a secagem, foram obtidas quantidades dos quatro tipos de arroz, que posteriormente foram moídas em moinho de bolas até obter granulometrias acima de 50 *mesh* para serem peneiradas e utilizadas nos ensaios.

Para a análise imediata, as amostras foram moídas a mão até passar na peneira de abertura 50 *mesh*.

Para a carbonização, as amostras utilizadas não sofreram moagem.

4.2.2. Resíduos alimentares

Os resíduos alimentares utilizados na carbonização foram coletados junto ao Restaurante Central da Universidade de São Paulo. Os mesmos consistiram em: arroz, macarrão, feijão preto, proteína vegetal pasteurizada (PVT), ervilha, milho, azeitona e cenoura.

Após a coleta, foram separados nos seguintes grupos: arroz, feijão preto, macarrão e PVT mais os demais.

Após isso, foram secas em estufa por quatro dias e carbonizadas.

4.2. Métodos

4.2.1. Secagem do arroz

A secagem dos quatro tipos de arroz foi feita em estufa elétrica a 110°C.



Figura 14. Estufa utilizada na secagem das amostras.

Os períodos de secagem variaram de acordo com a ordem que os ensaios foram executados. Para os ensaios de cinzas, voláteis e termogravimetria, as amostras foram secas durante 20 dias.

4.2.2. Análise imediata do arroz

Equipamentos utilizados:

- Moinho de bolas: as quatro amostras de arroz foram moídas em moinho de bolas.
- Peneira 50#: As amostras moídas foram peneiradas utilizando uma peneira com abertura de 50 *mesh*, tamanho necessário para os ensaios de análise imediata.
- Cadinhos: Foram utilizados diversos tamanhos de cadinho nos ensaios de voláteis e cinzas.



Figura 15. Cadinhos utilizados no ensaio de cinzas.

- Balança de precisão: Para a pesagem das amostras de arroz foi utilizada uma balança de precisão da marca SHIMADZU.



Figura 16. Balança utilizada para a pesagem das amostras de arroz.

- Forno elétrico de resistências: Para o ensaio de determinação de cinzas, foi utilizado um forno elétrico da marca QUIMES, do modelo mufla. Para o ensaio de materiais voláteis, foi utilizado um forno elétrico da marca LINDBERG-BLUE. Diferentemente do ensaio de cinzas, onde os cadinhos com as amostras eram inseridos no forno, o forno utilizado no ensaio de voláteis possui movimento vertical, ou seja, o cadinho deve ser pendurado

em um fio de aço inoxidável e o forno se desloca para cima e para baixo. Esse forno possui um sistema de exaustão de gases no seu topo.

A figura 17 ilustra o forno utilizado nos ensaios de determinação de cinzas:



Figura 17. Forno elétrico da marca QUIMES, utilizado no ensaio de determinação de cinzas.

A figura 18 ilustra o forno utilizado nos ensaios de determinação de voláteis:



Figura 18. Forno elétrico da marca LINDBERG-BLUE, utilizado no ensaio de determinação de materiais voláteis.

- Gás inerte: Foi utilizado nitrogênio circulante no forno na determinação de materiais voláteis.

Procedimentos:

Após a secagem, feita para se obter as amostras necessárias para o ensaio, os quatro tipos de amostras foram moídos em moinho de bolas. Amostras de arroz cru seco e cozido seco foram moídos à mão. O tamanho utilizado na classificação das amostras foi o retido na peneira 50 *mesh*. O tamanho definido ocorre para que não haja problemas quanto ao tamanho das partículas no ensaio de materiais voláteis (não havia partículas nem tão grandes nem tão pequenas demais).

A figura 19 mostra a amostra de arroz cru seco após a moagem:



Figura 19. Arroz cru seco e moído.



Figura 20. Arroz cozido seco e moído.

A determinação de cinzas nas duas amostras secas foi feita no forno mufla a 950°C durante 24 horas. As amostras foram pesadas no cadinho, definindo 1g de cada uma para o ensaio. Foi tomado o cuidado de cobrir as mesmas no forno (para evitar perdas em forma de pó, devido a granulometria das mesmas) e distribuir corretamente no cadinho, de forma a evitar a queima irregular.

Após o ensaio, os cadinhos contendo os produtos foram pesados. O teor de cinzas foi determinado através da equação:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}} \quad (\text{Eq. 2})$$

A determinação de matérias voláteis nas duas amostras secas foi feita no forno da marca LINDBERG-BLUE a 950°C. O ar de dentro do forno foi previamente removido circulando um gás inerte (no caso, nitrogênio) durante uma hora. As amostras de 1g previamente pesadas com o cadinho ficaram no forno durante 15 minutos com circulação de nitrogênio. Após atingir esse tempo, o forno era descido até sua zona de menor temperatura e era mantido nessa posição de 15 a 20 minutos, de forma que ocorra um resfriamento do conjunto cadinho e amostra. Foram feitas 5 repetições seguindo o mesmo padrão, sempre pesando os cadinhos com os produtos do ensaio. Finalizados os testes, o forno foi desligado e os produtos mantidos dentro do mesmo até ocorrer completamente o resfriamento.

O teor de voláteis foi determinado através da equação:

$$\text{Teor de voláteis (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa final}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Após os ensaios de cinzas e voláteis, foi determinado o teor de carbono fixo através da equação:

$$\text{Teor de carbono fixo (\%)} = 100 - \text{teor de cinzas} - \text{teor de voláteis}$$

(Eq. 4)

4.2.3. Carbonização do arroz

Equipamentos utilizados:

- Forno elétrico de resistências: Foi utilizado o mesmo forno que na determinação de materiais voláteis (LINDBERG-BLUE). O processo de colocação do cadinho no fio de aço inoxidável seguiu o mesmo procedimento.
- Cronômetro: Utilizado para marcar o tempo a partir do momento no qual o forno atingiu a temperatura desejada (500°C).
- Notebook e webcam: Foi utilizada uma *webcam* para filmar a variação de massa observada na balança de precisão e um notebook para gravar a variação para facilitar a coleta de dados e análise do processo.
- Cadinhos: Foram utilizados diversos tamanhos de cadinho nos processos de carbonização.



Figura 21. Cadinhos utilizados nos ensaios de carbonização do arroz.

- Balança de precisão: Para a pesagem das amostras de arroz foi utilizada uma balança de precisão da marca QUIMES.

Procedimentos:

Três amostras de arroz, cru úmido, cozido úmido e cozido seco foram previamente pesadas e colocadas em cadinhos (também pesados) para o processo de carbonização. Os cadinhos foram pendurados no fio de aço inoxidável, que foi ligado a uma balança situada no topo do forno. Após o carregamento do forno, o mesmo foi levantado para se iniciar o processo. Foi ligado o sistema de circulação de nitrogênio para auxiliar na transferência de calor para a amostra e evitar a oxidação da amostra. As massas utilizadas no processo não apresentaram grandes variações, se situando na faixa entre 1 e 2 gramas.

A temperatura inicial do forno se encontrou na faixa entre 35 e 53°C. A taxa de aquecimento do forno foi de 3°C/min.

Nas três carbonizações executadas, a temperatura foi acompanhada até atingir 500°C. Após isso, as amostras ficaram no forno por mais uma hora. Após o processo, foi desligado o sistema de circulação de nitrogênio.

4.2.4. Carbonização dos resíduos alimentares

Equipamentos utilizados:

- Forno elétrico de resistências: Para esse ensaio, foi utilizado o forno Carbolite (da marca Carbolite Furnaces). O carregamento do forno foi muito semelhante ao do forno mufla, utilizado na análise imediata de cinzas.

- Balança de precisão: Foi utilizada uma balança de precisão da marca MARTE para a pesagem dos cadinhos e das amostras antes e depois do processo de carbonização.



Figura 22. Balança da marca utilizada para a pesagem das amostras.

- Carvão vegetal: Foi colocada uma quantidade de carvão vegetal dentro dos cadinhos sobre a manta térmica para proteger as amostras da oxidação.
- Fibra de vidro: Para proteger as amostras dentro do forno, foi colocada uma manta térmica de fibra de vidro dentro do cadinho. Sobre ela foi colocado o carvão vegetal.
- Cadinhos: Foram utilizados diversos cadinhos para colocação das amostras no forno.



Figura 23. Cadinhos utilizados nos ensaios de carbonização dos resíduos alimentares.

Procedimentos:

As quatro amostras de resíduos alimentares (macarrão, arroz, feijão preto e proteína vegetal pasteurizada) foram secadas por onze dias e suas massas iniciais e finais pesadas.

Após isso, foram colocadas nos cadinhos. A manta térmica foi colocada sobre as amostras e o carvão vegetal, sobre a manta térmica. Os cadinhos foram colocados no forno.



Figura 24. Amostras dentro do forno utilizado na carbonização dos resíduos alimentares.



Figura 25. Amostras cobertas por uma manta térmica de lã de vidro.

A temperatura final desejada foi de 500°C. Como o forno não possuía medição da sua taxa de aquecimento, a mesma foi calculada com base na diferença de tempo entre o momento no qual foi iniciado o processo até atingir a temperatura desejada. A taxa de aquecimento foi calculada através da tabela:

Tabela 7. Tempos e temperaturas de ensaio.

Início (tempo)	15:08	Temperatura inicial (°C)	22
Final (tempo)	16:42	Temperatura final (°C)	500
Tempo de ensaio (min)	94	Temperatura de ensaio (°C)	478

$$\text{Taxa de aquecimento: } \frac{478}{94} = 5,0851 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$

Após se atingir a temperatura final, as amostras ficaram no forno por mais uma hora. O sistema de circulação de gases inertes não foi desligado no dia para auxiliar no resfriamento do forno.



Figura 26. Cadinhos com carvão vegetal e as amostras preparadas para a carbonização.

4.2.5. Análise imediata dos resíduos alimentares

Equipamentos utilizados:

- Moinho de bolas: as amostras secas dos resíduos alimentares foram moídas em moinho de bolas e misturadas.
Peneira 60#: As amostras moídas foram peneiradas utilizando uma peneira com abertura de 60 *mesh*, tamanho necessário para os ensaios de análise imediata.
- Cadinhos: Foram utilizados diversos tamanhos de cadinho nos ensaios de voláteis e cinzas.
- Balança de precisão: Para a pesagem das amostras de resíduos secos e moídos foi utilizada uma balança de precisão da marca MARTE.
- Forno elétrico: Para o ensaio de voláteis, foi utilizado o forno da marca LINDBERG-BLUE, o mesmo utilizado no mesmo ensaio com as amostras de arroz. Para o ensaio de cinzas, foi utilizado o forno da marca Carbolite Furnaces, semelhante ao forno utilizado no mesmo ensaio para o arroz.

- Gás inerte: Foi utilizado nitrogênio circulante no forno na determinação de materiais voláteis.

Procedimentos:

Após a carbonização, as amostras dos quatro grupos de resíduos alimentares foram moídas em moinho de bolas até atingirem granulometria suficiente para passarem na peneira de *60 mesh*, novamente para se obter um tamanho de partícula nem tão grande nem tão pequeno.



Figura 27. Produto da carbonização dos resíduos moído.

No ensaio de voláteis, a temperatura utilizada foi de 950°C. O procedimento foi o mesmo do ensaio utilizando arroz: A amostra de 1g foi pendurada no forno com o cadinho com tampa e o mesmo era erguido até sua zona quente; a amostra ficou 15 minutos no forno e de 15 a 20 minutos resfriando; também foram feitas 5 repetições. A determinação do teor de voláteis foi feita da mesma forma: dividindo a massa do produto pela massa inicial da amostra.

Para o ensaio de cinzas, também a 950°C, foram separados 5 cadinhos, cada um com 1g de amostra. Estes foram colocados em uma caixa de material refratário com tampa, e a mesma foi colocada no forno. A determinação do teor de cinzas foi feita da mesma forma: medindo a massa do produto final do ensaio.

4.2.6. Termogravimetria e análise térmica diferencial

Equipamentos:

- DTA/DSC: Foi utilizado o equipamento da marca STA Netzsch. Também foi utilizado gás nitrogênio circulando no equipamento.
- Cadinho: Utilizado para colocar a amostra no forno, pendurado pelo fio de aço inoxidável.
- Balança de precisão: No topo do forno foi colocada uma balança de precisão da marca MARTE para efetuar a pesagem da amostra no processo.

A amostra de arroz cru seca, previamente pesada com o cadinho tarado na balança foi colocada no cadinho e o mesmo inserido no forno. Após isso, o processo era iniciado. O ensaio foi executado da temperatura ambiente até 1070°C durante duas horas.

Os resultados foram obtidos através do *software* e convertidos para o *Microsoft Excel* para facilitar a interpretação dos dados.

O ensaio também foi executado utilizando amido de milho, para fins de comparação com os resultados obtidos no ensaio utilizando arroz.

5. Resultados e discussão

5.1. Estudo sobre os resíduos alimentares do Restaurante Central da USP

O Restaurante Central da USP foi visitado no dia 16 de abril. Os dados coletados foram informados por uma nutricionista.

Em dias normais e no período de almoço, o restaurante recebe em torno de 4000 pessoas nos dois salões. No dia visitado, foram 3052 pessoas. A comida é feita com base em 4000 pessoas/dia. Restos de salada não servidos são congelados e utilizados posteriormente no jantar. Toda a comida que não fica nas cubas é doada para o colégio infantil da Universidade. Os dados das tabelas a seguir representam os valores em quilogramas de comida produzida diariamente.

Tabela 8. Quantidade de comida produzida em dias normais.

		Quantidade produzida (kg)
Arroz		230
Feijão		210
Alface		95
PVT (Proteína vegetal pasteurizada)		50
Principal	Frango c/ osso	200
	Frango s/ osso	180
	Carne	180

Tabela 9. Quantidade de comida preparada no dia visitado.

		Quantidade produzida (kg)
Arroz		170
Feijão preto		150
Alface		75
PVT (Proteína vegetal pasteurizada)		46
Macarrão		150
Cenoura		70
Milho		40
Ervilha		40
Azeitona		2

Após obter os dados, foram coletados os restos de alimento de 5 pratos. A tabela abaixo mostra o peso de cada resíduo. O grupo “Diversos” engloba cenoura, milho, ervilha e azeitona.

Tabela 10. Quantidades coletadas de cada alimento.

Amostra	Massa inicial (g)
Macarrão	90,817
PVT + diversos	225,832
Feijão preto	87,246
Arroz	207,176
Total	611,071

Tendo a massa total de resíduos coletados, é possível estimar a quantidade de comida desperdiçada no dia visitado, multiplicando a massa obtida pelo número de visitantes no dia.

$$\text{Massa estimada de desperdício: } \left(\frac{611,071}{5} \right) \cdot 3052 = 372997,74 \text{ g}$$

Portanto, a massa estimada de resíduos alimentares foi de aproximadamente 373 kg.

5.2. Secagem

5.2.1. Redução de massa das amostras após a secagem

As amostras secas tiveram suas massas medidas antes e após o processo. No caso do arroz, foi seca uma quantidade maior do que a necessária para utilização em todos os ensaios. Todas elas foram envoltas em papel alumínio antes do processo.



Figura 28. Amostras de resíduos alimentares preparadas para a secagem.

A tabela 11 mostra as massas iniciais e finais das amostras de arroz cru e cozido, bem como a porcentagem de perda de massa medida após o processo de secagem.

Tabela 11. Resultados da secagem das amostras de arroz cru e cozido.

Amostra	Massa inicial	Massa final	Δm (g)	% de perda de massa
Arroz cru	22,93	20,01	2,92	12,7%
Arroz cozido	66,32	20,01	46,31	69,8%

Esses resultados corroboram com a tabela 12, retirada do informativo Tabela Brasileira de Composição de Alimentos, 4ª edição.

Tabela 12. Tabela de composição dos alimentos, destaque para os dados analisados^[16].

Número do Alimento	Descrição dos alimentos	Umidade (%)	Energia (kcal)	Proteína (g)	Lípidos (g)	Coolesterol (mg)	Carbo- idrato (g)	Fibra Alimentar (g)	Cinzas (g)	Cálcio (mg)	Magnésio (mg)
Cereais e derivados											
1	Arroz, integral, cozido	70,1	124	517	2,6	1,0	NA	25,8	2,7	0,5	59
2	Arroz, integral, cru	12,2	360	1505	2,3	1,9	NA	77,5	4,8	1,2	110
3	Arroz, tipo 1, cozido	69,1	128	537	2,6	0,2	NA	28,1	1,6	0,1	4
4	Arroz, tipo 1, cru	13,2	358	1497	2,2	0,3	NA	78,8	1,6	0,5	30
5	Arroz, tipo 2, cozido	68,7	130	544	2,6	0,4	NA	28,2	1,1	0,1	6
6	Arroz, tipo 2, cru	13,2	358	1498	2,2	0,3	NA	78,9	1,7	0,4	29
7	Aveia, flocos, crua	9,1	394	1648	13,9	8,5	NA	66,6	0,1	1,8	48
8	Biscoito, doce, masena	3,2	443	1853	8,1	12,0	NA	75,2	2,1	1,5	54
9	Biscoito, doce, recheado com chocolate	2,2	472	1974	8,4	19,8	Tr	70,5	3,0	1,3	27
10	Biscoito, doce, recheado com morango	2,7	471	1971	5,7	19,8	Tr	71,0	1,5	1,0	38
11	Biscoito, doce, wafer, recheado de chocolate	1,2	502	2102	5,6	24,7	Tr	67,5	1,8	1,1	23
12	Biscoito, doce, wafer, recheado de morango	1,2	513	2148	4,5	26,4	1	67,4	0,8	0,6	14
13	Biscoito, salgado, cream cracker	4,1	432	1806	10,1	14,4	NA	68,7	2,5	2,7	20
14	Bolo, mistura para	1,0	419	1752	0,2	0,1	Tr	84,7	1,7	2,0	59
15	Bolo, pronto, apim	54,1	324	1355	4,4	12,7	73	47,9	0,7	0,8	85
16	Bolo, pronto, chocolate	19,3	410	1715	6,2	18,5	77	54,7	1,4	1,3	75
17	Bolo, pronto, coco	26,3	333	1365	5,7	11,3	63	52,3	1,1	1,4	57
18	Bolo, pronto, milho	58,7	311	1303	4,8	12,4	82	45,1	0,7	1,0	83
19	Cenoura, branca, crua	13,6	358	1498	7,2	1,0	NA	78,1	5,5	0,2	2
20	Cenoura, com leite integral	72,5	112	471	2,4	1,2	1	23,6	1,2	0,3	43
21	Cereal, milho, flocos, com sal	9,3	370	1540	7,3	1,6	NA	80,8	5,3	1,9	2
22	Cereal, milho, flocos, sem sal	11,2	363	1520	6,9	1,2	NA	80,4	1,8	0,3	2
23	Cereal, mingau, milho, infantil	4,7	394	1650	6,4	1,1	NA	87,3	3,2	0,6	210
24	Cereal, mistura para vitamina, trigo, cevada e aveia	4,4	381	1595	8,9	2,1	NA	81,6	5,0	3,0	584
25	Cereal matinal, milho	5,5	365	1629	7,2	1,0	NA	83,8	4,1	2,5	143
26	Cereal matinal, milho, açúcar	4,3	377	1576	4,7	0,7	NA	88,8	2,1	1,5	59
27	Crema de arroz, pó	7,3	386	1615	7,0	1,2	NA	83,9	1,1	0,5	7
28	Crema de milho, pó	5,7	333	1393	4,6	1,6	NA	86,1	3,7	1,7	323
29	Curau, milho verde	81,6	78	328	2,4	1,6	5	13,9	0,5	0,5	53
30	Curau, milho verde, mistura para	3,9	402	1683	2,2	13,4	NA	79,8	2,5	0,7	31
31	Farinha, de arroz, enriquecida	12,7	363	1519	1,3	0,3	NA	85,5	0,6	0,2	1

Aparentemente o tempo e a temperatura de secagem do arroz foram próximos dos praticados nos processos industriais de produção de arroz.

A tabela a seguir ilustra os resultados de perda de massa na secagem para os resíduos alimentares coletados. O período de secagem foi de 11 dias.

Tabela 13. Resultados da secagem dos resíduos alimentares.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	Perda de massa na secagem
Macarrão	90,8	41,6	49,2	54%
PVT + diversos	225,8	61,0	164,8	73%
Feijão preto	87,2	30,5	56,8	65%
Arroz	207,2	65,9	141,19	68%

Como observado nos dados encontrados de perda de massa na secagem das amostras, a proteína vegetal (representados pelo grupo "PVT + diversos") foi a que apresentou maior teor de umidade. Talvez isso se dê pelo fato desse grupo possuir legumes (ervilha, milho, cenoura e azeitona), que possuem maior

umidade que a proteína. Além disso, apesar de o arroz e o macarrão serem compostos de amido, foi evidente que o arroz absorve muito mais umidade no seu processo de cozimento que o macarrão. O feijão provavelmente também absorve muita umidade na sua preparação. O macarrão, um dos outros resíduos estudados, possui cerca de 10% de umidade (antes de ser cozido) ^[16].

A figura 30 mostra um comparativo entre as quantidades de massa perdidas por cada grupo de resíduo alimentar, bem como das amostras de arroz no processo de secagem:

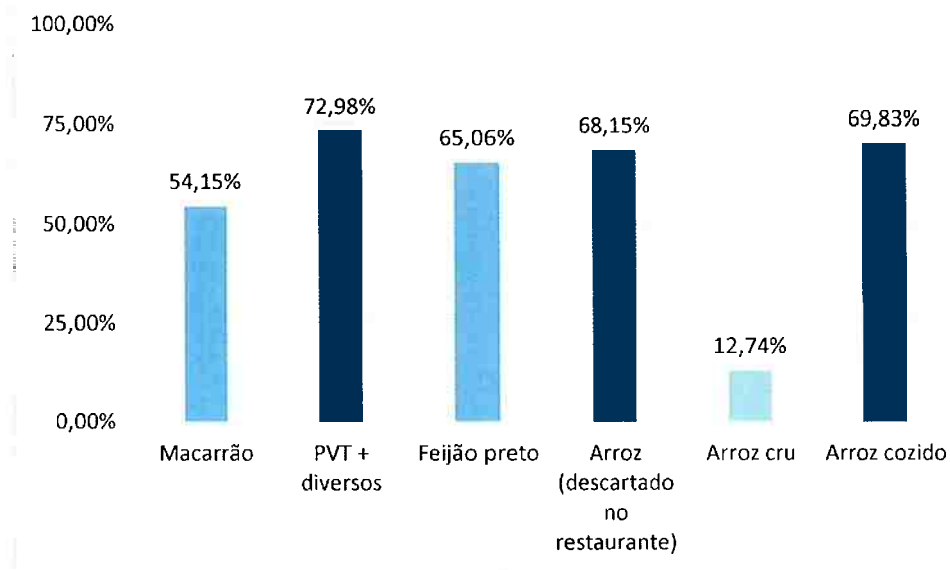


Figura 29. Porcentagens de umidade em cada resíduo analisado.

5.3. Resultados dos ensaios de análise imediata

5.3.1. Ensaio de cinzas do arroz

As tabelas a seguir mostram os resultados dos ensaios de cinzas da queima do arroz cru e cozido:

Tabela 14. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de arroz cru seco.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de cinzas
1	1,0023	0,0879	0,9144	8,77%
2	0,9982	0,0683	0,9300	6,84%
3	1,0040	0,0906	0,9134	9,02%
4	1,0038	0,0769	0,9269	7,66%
5	1,0025	0,0895	0,9130	8,93%

Tabela 15. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de arroz cozido seco.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de cinzas
1	1,0020	0,0918	0,9102	9,16%
2	0,9998	0,0921	0,9077	9,21%
3	1,0035	0,0700	0,9335	6,98%
4	1,0027	0,0763	0,9264	7,61%
5	1,0009	0,0889	0,9120	8,88%

O valor de porcentagem de cinzas para cada tipo de arroz foi obtido calculando-se a média dos valores de porcentagem de cinzas para as cinco amostras de cada tipo.

Os resultados obtidos são os mostrados na seguinte tabela:

Tabela 16. Resultados do ensaio de cinzas.

	% Cinzas
Arroz cru seco	8,24%
Arroz cozido seco	8,37%

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que não foram encontradas diferenças significativas na quantidade de cinzas entre o arroz cozido e o cru.

5.3.2. Ensaio de materiais voláteis do arroz

Os resultados obtidos no ensaio de voláteis das duas amostras estão exibidos nas tabelas a seguir:

Tabela 17. Resultados do ensaio de voláteis para as cinco amostras de arroz cru seco.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de voláteis
1	0,9972	0,1576	0,8396	84,2%
2	1,0310	0,1588	0,8722	84,6%
3	1,0014	0,1572	0,8442	84,3%
4	1,0089	0,1564	0,8525	84,5%
5	0,9985	0,1528	0,8457	84,7%

Tabela 18. Resultados do ensaio de voláteis para as cinco amostras de arroz cozido seco.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de voláteis
1	1,0091	0,1554	0,8537	84,6%
2	1,0073	0,1521	0,8552	84,9%
3	0,9982	0,1507	0,8475	84,9%
4	0,9959	0,1564	0,8395	84,3%
5	1,0026	0,1544	0,8482	84,6%

Tabela 19. Resultados do ensaio de voláteis das amostras de arroz.

Amostra	Teor de voláteis
Arroz cozido seco	84,5%
Arroz cru seco	84,7%

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que praticamente não há diferença entre na quantidade de materiais voláteis entre o arroz cozido e o cru.

O gráfico a seguir mostra uma comparação de resultados dos ensaios de análise imediata:

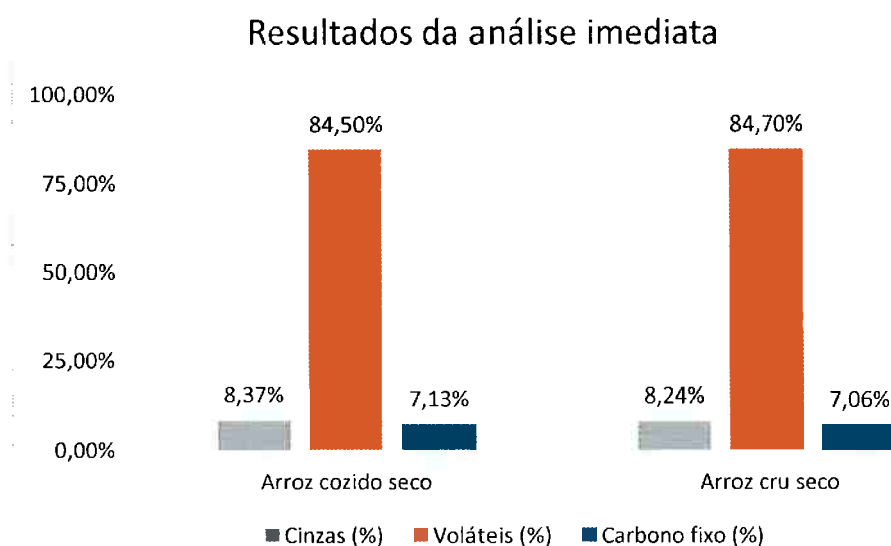


Figura 30. Resultados obtidos nos ensaios de análise imediata.

Foram observados resultados muito próximos de teor de carbono fixo para os dois tipos de arroz estudados, provando que não há diferenças significativas nos resultados obtidos nos ensaios de análise imediata.

5.3.3. Ensaio de cinzas dos resíduos alimentares carbonizados

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos no ensaio de cinzas para os resíduos alimentares.

Tabela 20. Resultados do ensaio de cinzas das cinco amostras de resíduos alimentares.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de cinzas
1	1,0011	0,0558	0,9453	5,6%
2	1,0018	0,0168	0,9850	1,7%
3	0,9989	0,0275	0,9714	2,8%
4	1,0013	0,0866	0,9147	8,6%
5	1,0020	0,0991	0,9029	9,9%

O valor de porcentagem de cinzas para esse ensaio foi obtido calculando-se a média dos valores de porcentagem de cinzas para as cinco amostras. O valor encontrado foi de 5,7%.

5.3.4. Ensaio de materiais voláteis dos resíduos alimentares

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos no ensaio de voláteis para os resíduos alimentares.

Tabela 21. Resultados do ensaio de materiais voláteis dos resíduos alimentares.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Δm (g)	% de voláteis
1	1,0010	0,7829	0,2181	21,8%
2	1,0280	0,8211	0,2069	20,1%
3	0,9970	0,7829	0,2141	21,5%
4	0,9959	0,7912	0,2047	20,6%
5	1,0026	0,7995	0,2031	20,3%

O valor de percentagem de matérias voláteis para esse ensaio foi obtido calculando-se a média dos valores de percentagem de voláteis para as cinco amostras. O valor encontrado foi de 20,8%.

O gráfico a seguir mostra os resultados obtidos nos ensaios de análise imediata:

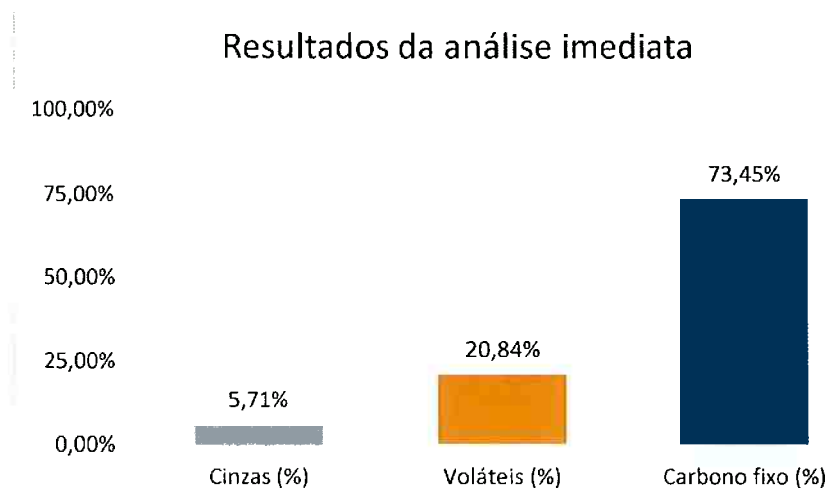


Figura 31. Gráfico dos resultados obtidos na análise imediata.

Através dos resultados obtidos na análise imediata, foi possível calcular o teor de carbono fixo dos resíduos. O valor encontrado foi de 73,45%.

5.4. Resultados dos ensaios de carbonização

5.4.1. Carbonização do arroz cru úmido

A tabela 22 mostra os resultados de perda de massa obtidos no ensaio de carbonização do arroz cru úmido:

Tabela 22. Massa de arroz cru úmido pela temperatura na carbonização.

Arroz cru úmido	
T (°C)	m(g)
39	1,271
73	1,273
106	1,261
138	1,245
166	1,203
193	1,116
217	1,113
256	1,110
282	1,090
314	1,013
338	0,969
374	1,224
399	1,235
435	1,086
468	0,323
492	0,319
500	0,317
500	0,306
500	0,348

O ensaio resultou na curva de massa por temperatura vista na figura 33:

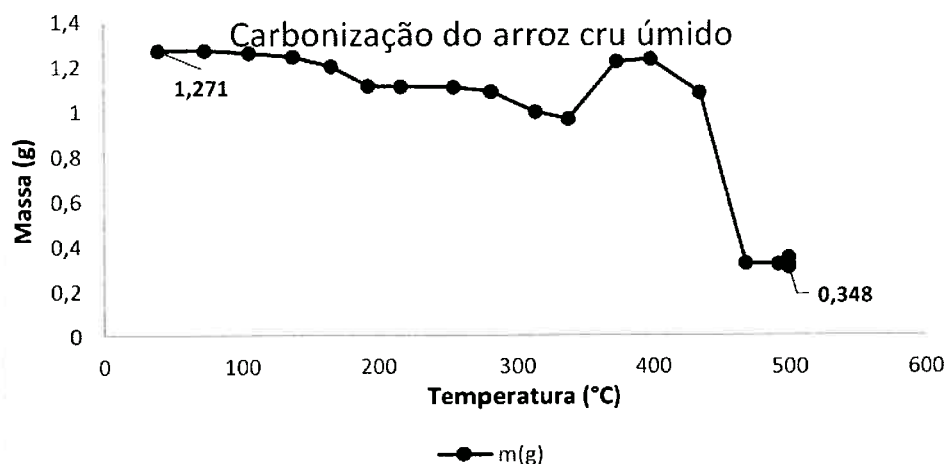


Figura 32. Curva de perda de massa do arroz cru úmido no ensaio de carbonização.

5.4.2. Carbonização do arroz cozido úmido

A tabela 23 mostra os resultados de perda de massa obtidos no ensaio de carbonização do arroz cozido úmido:

Tabela 23. Massa de arroz cozido úmido pela temperatura na carbonização.

Arroz cozido úmido	
T (°C)	m(g)
53	2,035
85	2,026
112	1,977
147	1,869
170	1,560
208	1,184
235	0,849
250	0,637
291	0,417
323	0,369
351	0,348
386	0,314
415	0,294
439	0,263
473	0,247
500	0,238
500	0,254
500	0,240

O ensaio resultou na curva de massa por temperatura mostrada na figura

34:

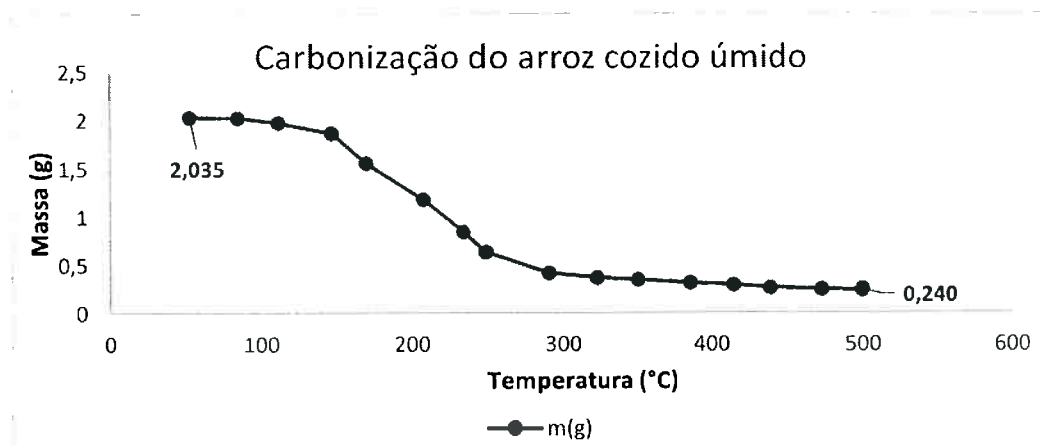


Figura 33. Curva de perda de massa do arroz cozido úmido no ensaio de carbonização.

5.4.3. Carbonização do arroz cozido seco

A tabela 24 mostra os resultados de perda de massa obtidos no ensaio de carbonização do arroz cozido seco:

Tabela 24. Massa de arroz cozido seco pela temperatura na carbonização.

Arroz cozido seco	
T (°C)	m(g)
35	1,547
65	1,540
97	1,542
126	1,543
155	1,538
185	1,559
219	1,524
243	1,017
275	0,904
308	0,830
336	0,752
367	0,694
396	0,642
421	0,613
455	0,589
482	0,601
496	0,567
500	0,564
500	0,553
500	0,571

35: O ensaio resultou na curva de massa por temperatura mostrada na figura

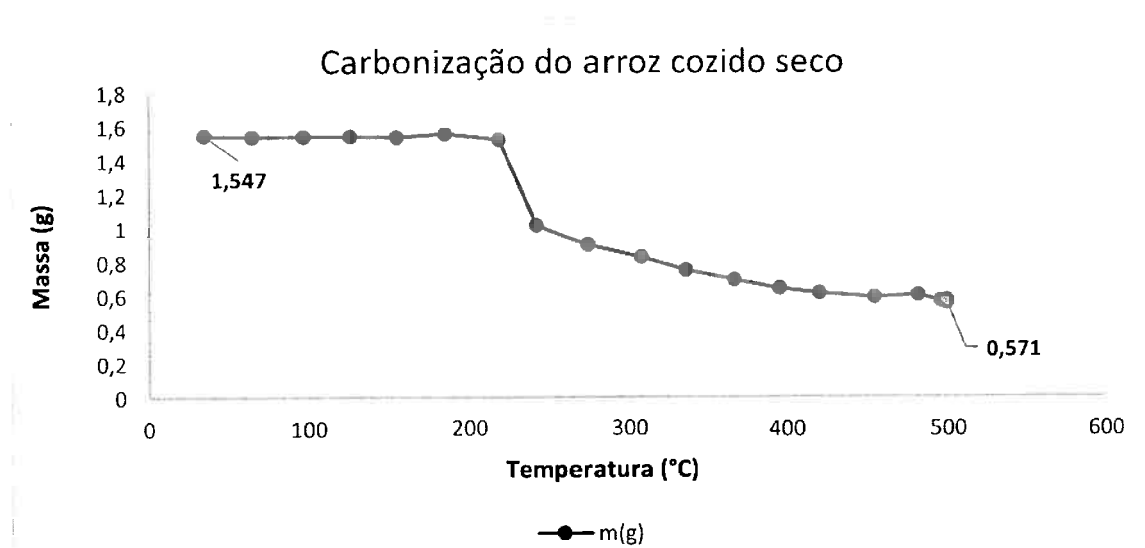


Figura 34. Curva de perda de massa do arroz cozido seco no ensaio de carbonização.

5.4.4. Comparação dos resultados da carbonização do arroz

Foi feita a determinação do rendimento das amostras através das massas iniciais e após os processos de carbonização. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 25.

Tabela 25. Quantidades de massa perdidas e rendimento.

	Arroz cru úmido	Arroz cozido úmido	Arroz cozido seco
Massa inicial (g)	1,271	2,035	1,547
Massa final (g)	0,348	0,240	0,571
Δm (g)	0,923	1,795	0,976
Rendimento (%)	27,38%	11,79%	36,91%

É possível observar que amostras secas (como a do arroz cozido seco utilizado no ensaio) possuem maior rendimento quando comparadas às amostras úmidas.

A figura 36 mostra a comparação entre as massas iniciais e finais e o rendimento de cada tipo de arroz utilizado nos ensaios:

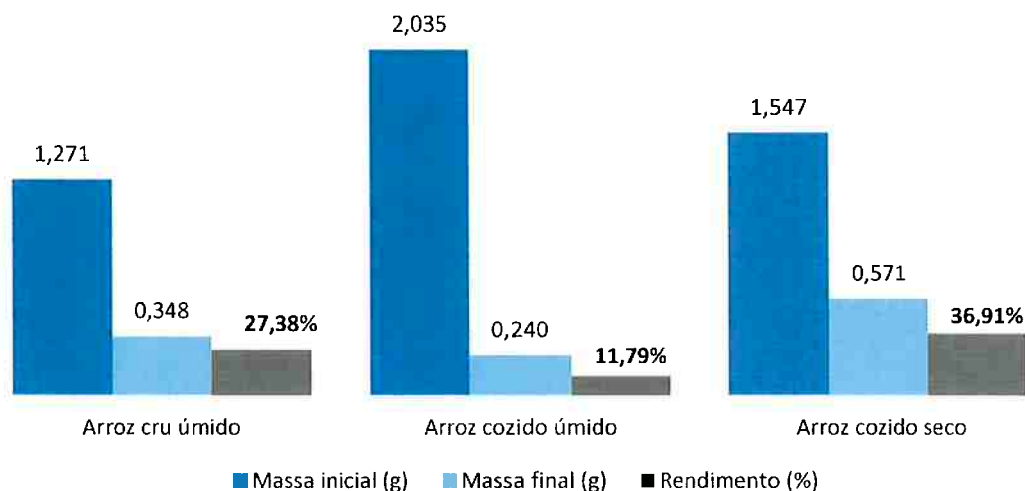


Figura 35. Comparação entre as massas observadas e o teor de carbono fixo para cada tipo de arroz estudado.

5.4.5. Carbonização dos resíduos alimentares

As figuras a seguir mostram as amostras separadas de resíduos alimentares após o processo de secagem nos cadinhos, para serem utilizadas nos ensaios de carbonização:



Figura 36. Amostra seca de macarrão.



Figura 37. Amostra seca de proteína vegetal hidrolisada, milho, ervilha, cenoura e azeitonas.



Figura 38. Amostra seca de feijão.



Figura 39. Amostra seca de arroz.

Após a carbonização, os cadinhos contendo as amostras foram retirados do forno e colocados na capela, até seu resfriamento. Após isso, foi retirado o resto de carvão vegetal situado sobre as amostras, além das mantas térmicas. No caso das amostras de arroz e feijão, uma pequena quantidade das mesmas ficou aderida à lâ de vidro. No caso do macarrão, toda a amostra ficou aderida à lâ.

As imagens a seguir mostram os produtos resultantes do ensaio de carbonização dos resíduos:



Figura 40. Amostra de macarrão carbonizada a 500°C.



Figura 41. Amostra de feijão carbonizada a 500°C.



Figura 42. Amostra de proteína vegetal hidrolisada + diversos carbonizada a 500°C.



Figura 43. Amostra de arroz carbonizada a 500°C.

Através da subtração das massas dos conjuntos amostra + cadinho antes e depois da carbonização, foram obtidas as massas finais de cada amostra.

A tabela 26 mostra os resultados das massas dos produtos dos ensaios e o rendimento do ensaio para cada grupo de resíduo alimentar.

Tabela 26. Rendimentos obtidos pelo ensaio de carbonização para os grupos de resíduo alimentar estudados.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)
Macarrão	41,643	28,153	67,61%
PVT + diversos	61,022	42,432	69,54%
Feijão preto	30,486	20,146	66,08%
Arroz	65,989	31,639	47,95%

A figura 45 mostra a comparação entre as massas iniciais e finais e o rendimento de cada grupo de resíduo utilizado nos ensaios:

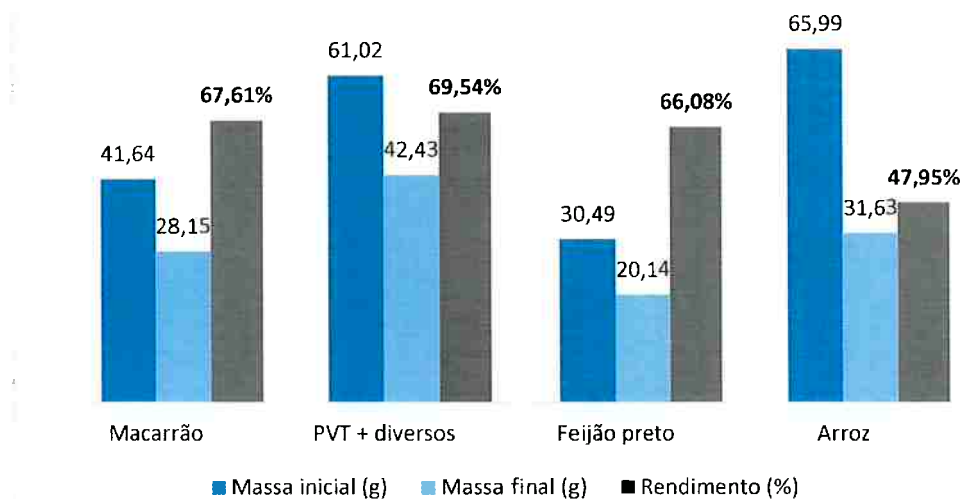


Figura 44. Comparação entre as massas observadas e rendimento da carbonização para cada grupo de resíduo alimentar estudado.

Observando os resultados obtidos de rendimento nos ensaios de carbonização é visto que, apesar de ambos serem constituídos na sua maior parte por amido, o rendimento da amostra de macarrão é consideravelmente maior que o de arroz. Isso pode se dar pelo fato de que o macarrão possui glúten (mistura de proteínas, basicamente glutenina, albumina e gliadina, encontradas no endosperma das sementes de cereais) na sua composição.

Dos resíduos alimentares estudados, o que apresentou maior rendimento foi o grupo que continha basicamente proteína vegetal hidrolisada.

Os resultados mostram que estruturas formadas por proteínas apresentam rendimento maior que as formadas por amido.

5.5. Resultados dos ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial

Foram realizadas as análises térmicas do arroz cru seco e do amido de milho. Os resultados, obtidos no *software* foram colocados no *Excel*. As figuras a seguir mostram os resultados de perda de massa em função da temperatura (ensaio de termogravimetria) para o arroz cru seco (2 horas de ensaio) e para o amido de milho (1 hora e 40 minutos de ensaio). A linha vertical no gráfico mostra a temperatura onde se iniciou a maior queda da curva (ou seja, maiores taxas de perda de massa).

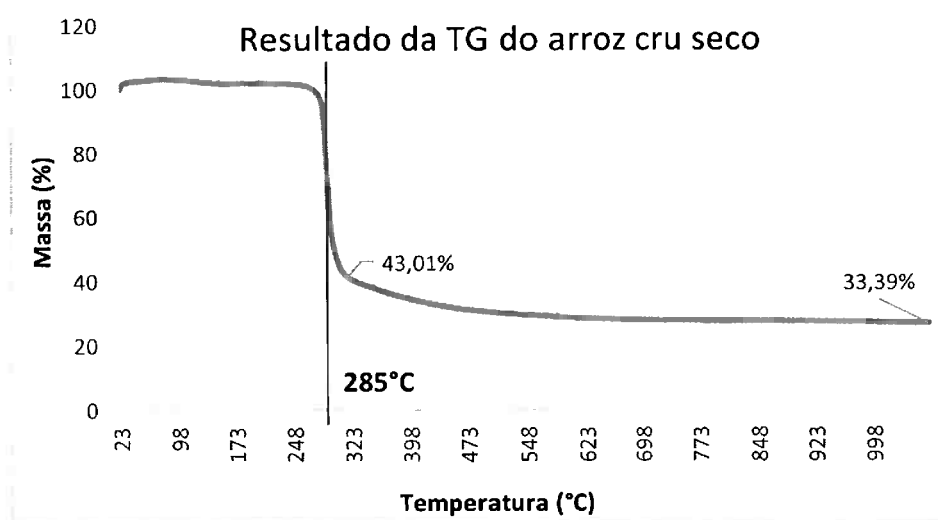


Figura 45. Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG, utilizando arroz cru seco.

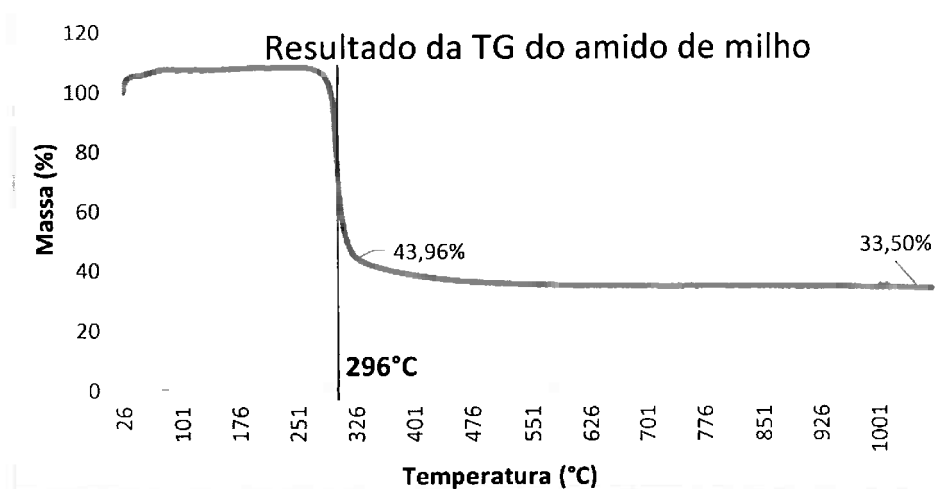


Figura 46. Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG, utilizando amido de milho.

Através da observação dos resultados, foram encontradas duas temperaturas onde ocorre uma reação que ocasiona a maior perda percentual de massa nas amostras: 285°C para a amostra de arroz cru seco e 296°C para a amostra de amido de milho. As massas finais após essa faixa de temperatura também são semelhantes: 41,10% de massa residual para a amostra de arroz e 43,96% para a amostra de amido de milho.

No caso da massa final de cada amostra ao fim do ensaio (temperatura de 1070°C), houve diferença: 26,47% para a amostra de arroz e 33,50% para a amostra de amido de milho. Isso mostra que, quando comparados os dois tipos de amido, só há diferenças significativas na perda de massa a temperaturas acima de 300°C.

Os resultados do ensaio de análise térmica diferencial (DTA), em $\mu\text{V}/\text{mg}$ pela temperatura do ensaio são mostrados nas figuras 48 e 49:

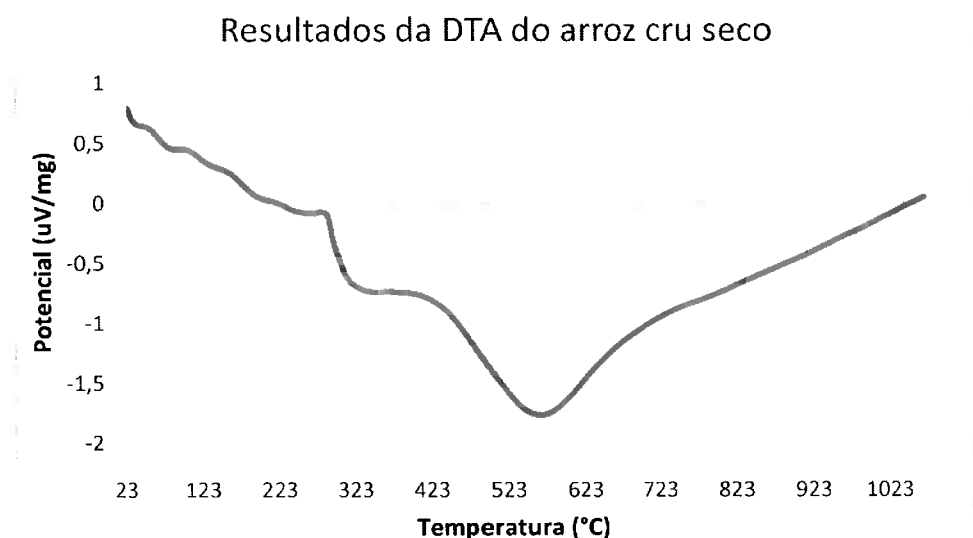


Figura 47. Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA, utilizando arroz cru seco.

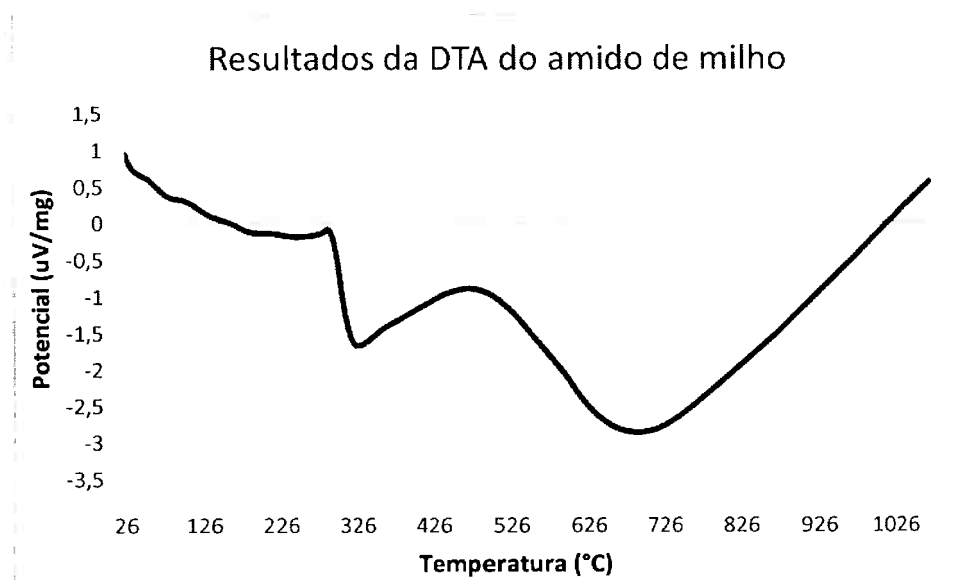


Figura 48. Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA, utilizando amido de milho.

Observando os resultados obtidos da variação de potencial elétrico pela temperatura, é possível determinar as reações exotérmicas e endotérmicas que ocorreram no ensaio.

No ensaio utilizando arroz, ocorrem reações endotérmicas de menor energia até 250°C, quando ocorre uma reação endotérmica de alta energia (primeiro vale do gráfico). Após essa reação, continua ocorrendo fluxo de calor endotérmico, até haver a estabilização do potencial da amostra através de reações endotérmicas. No ensaio utilizando amido de milho, o comportamento do gráfico foi semelhante até 350°C, mas ao invés de quedas de potencial (resultantes de reações endotérmicas) e estabilização do mesmo, observado no ensaio com arroz, há uma sequência de reações endotérmicas e exotérmicas até 600°C (maior oscilação da curva), estabilizando seu potencial até a temperatura final do ensaio.

Há uma correlação entre a perda de massa com a temperatura (observada pela TG) e a análise da energia das reações presentes nos ensaios. A maior taxa de perda de massa, que se inicia a cerca de 300°C e ocorre até 400°C ocorre juntamente com a ocorrência de reações endotérmicas, presentes de 300°C a 400°C para o arroz e de 300°C a 350°C para o amido de milho (pois a reação

endotérmica que representa o primeiro pico encontrado no gráfico se inicia a cerca de 350°C).

Esses resultados, quando comparados com os obtidos na carbonização, mostram a correlação entre os dois métodos quanto a perda de massa pela temperatura para o arroz, observada na figura 50:

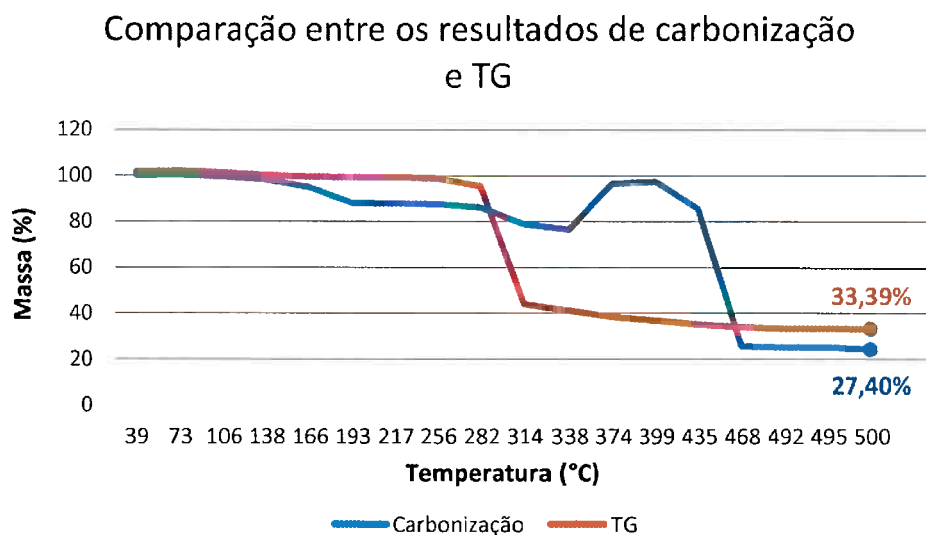


Figura 49. Gráfico comparativo entre os resultados da perda de massa pela temperatura para a carbonização e a termogravimetria.

O gráfico mostra que, apesar de algumas variações ao longo do ensaio, as massas finais foram semelhantes.

6. Conclusões

A secagem das amostras de arroz forneceu resultados muito próximos dos valores da tabela de composição de alimentos brasileira, mostrando que o processo de secagem obteve resultados satisfatórios. Quanto aos resíduos alimentares, dois alimentos com estruturas moleculares diferentes (mas tendo o amido como o composto encontrado em maior quantidade) tiveram taxas de perda de massa muito diferentes (a taxa de umidade do macarrão foi próxima de 50%, enquanto a do arroz foi próxima de 70%). Além disso, o macarrão teve a menor taxa de umidade entre os resíduos estudados.

Com relação a análise imediata, o ensaio de cinzas forneceu um resultado de cerca de 8% para o arroz (tanto cru quanto cozido secos), menor que o obtido na queima dos resíduos alimentares carbonizados, que foi de cerca de 5,7%. O ensaio de materiais voláteis forneceu um resultado de cerca de 84% para o arroz, também menor que o dos resíduos alimentares, que foi cerca de 20%. Todos esses resultados refletem no teor de carbono fixo: 7% para o arroz e 73% para os restos de alimento carbonizados. Isso mostra a inviabilidade de produzir, nas condições dos ensaios, carvão de arroz com teores de carbono fixo satisfatórios. Apesar disso, o teor de carbono fixo dos resíduos alimentares está na faixa do teor da madeira (na faixa de 60 a 80%). Com esse teor, o carvão produzido pode ser usado em diversas aplicações.

Com relação ao ensaio de carbonização do arroz, o maior rendimento encontrado foi o do arroz cozido seco (cerca de 37%). A presença de umidade reduz o rendimento da carbonização. A carbonização dos resíduos alimentares mostrou um rendimento de cerca de 48% para o arroz cozido seco. A diferença entre os rendimentos encontrados para o arroz provavelmente foi consequência do processo de separação do arroz dos demais resíduos alimentares (o arroz não foi 100% separado de alguns restos de proteína, ervilha, milho e feijão), mostrando que nesse caso a separação manual dos resíduos não permitiu obter uma sensibilidade melhor dos resultados. A proteína vegetal hidrolisada e outros teve a maior porcentagem de rendimento (quase 70%), próxima das porcentagens do arroz e macarrão. O rendimento médio (quando considerados

todos os resultados obtidos no estudo dos resíduos alimentares) foi de 63%, muito maior que o do arroz, quando estudado separadamente.

O glúten é provavelmente o responsável pela menor taxa de umidade do macarrão após ser cozido e pelo maior rendimento do processo de carbonização (quando comparados com o arroz), devido suas propriedades viscoelásticas.

A análise de termogravimetria mostrou que na temperatura de 285°C, há a perda de cerca de 60% de massa do amido de arroz (perda de massa semelhante para o amido de milho, só que em temperatura de cerca de 300°C), corroborando com as informações obtidas na literatura de que há a degradação do amido e da maltodextrina (estrutura formada durante a decomposição térmica do amido em temperaturas de 200 a 250°C) a partir de 300°C. Os ensaios de DSC mostraram que a decomposição térmica do amido ocorre em reações endotérmicas graduais até 300°C, onde há um degrau, que representa uma endotérmica de maior energia. A 500°C ocorre o maior pico do ensaio. Observando apenas a análise até 80°C (estudo do processo de gelatinização), há a ocorrência de picos de fluxo de calor endotérmico resultantes da mudança da estrutura cristalina do amido, mas que não são responsáveis pela perda de massa observada em maiores temperaturas de ensaio.

Através do estudo feito junto ao Restaurante Central da USP, o desperdício estimado foi de cerca de 120g de comida para cada visitante no período. Essa quantidade poderia ser maior se não fossem as tentativas de estimar a demanda de público de acordo com o cardápio em cada dia da semana, além das doações feitas do que for preparado e não for servido. Quantidades muito maiores de comida desperdiçada podem ser encontradas em restaurantes que não adotam essas medidas.

Foi possível concluir que apenas com amido, não é possível produzir carvão com teores favoráveis de carbono fixo e rendimento, além da inviabilidade de carbonizar arroz na temperatura de 500°C, devido aos picos endotérmicos encontrados no DSC. Porém, os teores de carbono fixo e rendimento encontrados na análise imediata e carbonização dos resíduos alimentares são favoráveis. O grande desperdício de comida no Brasil e no mundo podem fornecer matéria-prima suficiente para uma larga produção de carvão. Deve-se

levar em conta as peculiaridades de cada resíduo alimentar que for compor a matéria-prima para a produção do carvão, bem como as variáveis que influenciam o processo e o produto final: taxa de aquecimento, temperatura final, granulometria das amostras e tempo de secagem. Para saber se há viabilidade na produção de carvão de lixo orgânico em escala industrial, deve-se observar qual é o gasto de energia por peso de carvão e comparar com o preço e benefícios (tanto na diminuição do consumo de fontes não-renováveis e madeira quanto na redução da quantidade de lixo direcionada aos aterros sanitários) do carvão produzido.

7. Bibliografia

1. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **Extent of food losses and waste**. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e02.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2016.
2. MUNDIAL, B. What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. **The FEBS journal**, v. 281, n. 19, p. 4556, 2014.
3. BP. **BP Statistical Review of World Energy**. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2016.
4. MOURÃO, P. D. M. B. **Energia para Siderurgia** São Paulo, 2014d. Disponível em: <http://disciplinas.stoa.usp.br/pluginfile.php/169953/mod_resource/content/1/comb_red_sid_2014.pdf>
5. HENRY, S. ALTERNATIVE USES OF BIOMASS IN DECARBONISING INDUSTRY A report to the Committee on Climate Change December 2011 ALTERNATIVE USES OF BIOMASS IN DECARBONISING INDUSTRY. n. December, 2011.
6. INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook - Biomass**. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org/resources/energydevelopment/energyaccessdatabase/>>. Acesso em: 23 maio. 2016.

7. BIOMASS MAGAZINE. **Bioenergy forecasts for 2015 and 2016**. Disponível em: <<http://biomassmagazine.com/articles/11428/eia-outlook-includes-bioenergy-forecasts-for-2015-and-2016>>. Acesso em: 23 maio. 2016.
8. LIN, Q. et al. Studies on the pasting and rheology of rice starch with different protein residual. **IFIP Advances in Information and Communication Technology**, v. 317, p. 407–419, 2010.
9. BENINCA, C. Emprego de técnicas termoanalíticas nas análises de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas. p. 76, 2008.
10. WITT, T. et al. Relations between molecular, crystalline, and lamellar structures of amylopectin. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 12, p. 4273–4282, 2012.
11. CAUVAIN, P. S.; YOUNG, S. L. **Tecnologia da panificação - 2ª Edição**. [s.l.] Manole, 1999.
12. WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.
13. GUDMUNDSSON, M. Retrogradation of starch and the role of its components. **Thermochimica Acta**, v. 246, n. 2, p. 329–341, 1994.
14. RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 4, p. 511–529, 2007.
15. WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. DE. Arroz: composição e características nutricionais. p. 1184–1192, 2008.

16. ESTADO DE SANTA CATARINA. Planeta Arroz. p. 56, out. 2003.
17. NARA, S.; MORI, A.; KOMIYA, T. Study on relative crystallinity of moist potato starch. **Starch**, v. 30, p. 111–114, 1978.
18. NAKAZAWA, F. et al. Gelatinization and retrogradation of rice starch studied by differential scanning calorimetry. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 201–203, 1984.
19. KIM, J. O.; KIM, W. S.; SHIN, M. S. A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and alpha-amylase methods. **Starch/Stärke**, v. 49, n. 2, p. 71–75, 1997.
20. WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D.; HESS, J. R. Review on Biomass Torrefaction Process and Product properties and Design of Moving Bed Torrefaction System Model Development. **2011 Louisville, Kentucky, August 7 - August 10, 2011**, 2011.
21. TAIJI WATANABE, AMIU SHINO, KINYA AKASHI, J. K. Chemical Profiling of Jatropha Tissues under Different Torrefaction Conditions: Application to Biomass Waste Recovery. 2014.
22. BERRY, D. **From Starch to Maltodextrin**. Disponível em: <<http://www.naturalproductsinsider.com/articles/2005/07/from-starch-to-maltodextrin.aspx>>. Acesso em: 23 maio. 2016.
23. WIKIPEDIA. **Gluten**. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Gluten>>. Acesso em: 23 maio. 2016.

24. LOHRI, C. R. et al. Char fuel production in developing countries – A review of urban biowaste carbonization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1514–1530, 2016.
25. ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.
26. TAYLOR P, EDITOR. EVELYN, V. **The biochar revolution – transforming agriculture and environment**. [s.l.] Queensland: NewLife Publishing, 2010.
27. SAMPAIO, R. S. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico - Conversão da biomassa em carvão vegetal. **ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração**. São Paulo, 2008.
28. WIKIPEDIA. **Cellulose**. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>>. Acesso em: 23 maio. 2016.