

**Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Tecnologia em Materiais**

**ESTUDO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO
SUBSTITUTO DE UM MODIFICADOR DE REDE VÍTRIA**

ISABELA MAGALHÃES O. DA SILVA

**São Paulo
2020**

ISABELA MAGALHÃES O. DA SILVA

**ESTUDO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO
SUBSTITUTO DE UM MODIFICADOR DE REDE VÍTREA**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Vanessa Duarte Del Cacho

São Paulo

2020

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a sabedoria, calma, foco e oportunidades que Ele tem dado a mim em todos os momentos.

À Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho, pela amizade, orientação, paciência, confiança, apoio e dedicação oferecidos a mim ao longo deste trabalho.

Aos professores Davinson Mariano e Newton Saito, pelos ensinamentos, paciência, ajuda, amizade e apoio dados a mim ao longo deste trabalho.

À FATEC-SP, pela infraestrutura e espaço cedido no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) e o Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) para o desenvolvimento do trabalho.

Aos auxiliares docentes do LPCM, Abrão, Silvano e Augusto, pela amizade e por todo o auxílio nas caracterizações e procedimentos experimentais das amostras.

À Stefany Senas e à Mariana Silva de Araújo pelo auxílio nas caracterizações realizadas no laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM/IPEN) e equipamentos de FTIR e FRX.

Aos auxiliares docentes José Augusto Martins Garcia, pela paciência e auxílio na realização deste trabalho.

Às empresas TECSOL e Casa de Bolos (unidade Bom Retiro), pela doação dos resíduos estudados e utilizados neste trabalho.

A toda minha família, por todo o incentivo que me foi dado, pela paciência, confiança, suporte depositados em mim, pelo carinho, por sempre me motivar e acreditar em mim, em especial a minha mãe Eliane e a minha irmã Julia.

Aos amigos muito especiais que adquiri durante essa trajetória e que quero levar para a vida toda, Gabriel, Fernando, Caroline, Augusto, Joyce, Diego, Luís, Gabriel L., Gian, que me proporcionaram muitos momentos de alegria, diversão, conhecimentos, troca de experiências, carinho, paciência e ajuda.

Ao CNPq, pela bolsa de Iniciação Científica.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou
sobre aquilo que todo mundo vê”.*

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa sustentável e inovadora para a substituição do modificador de rede na fabricação de materiais vítreos, a partir da utilização de resíduos provenientes do setor agroindustrial. Foram utilizados diferentes resíduos, como a casca de café (CC), a casca de banana (CB), a casca de amendoim (CAM) e o coentro, como fontes alternativas da matéria-prima modificadora fundente, ricas em óxido de potássio, usada na fabricação de vidros comerciais sodo-cálcicos. Estes resíduos apresentam características químicas e mineralógicas adequadas para a adição em formulações vítreas. Os resíduos de casca de café, casca de banana, casca de amendoim e coentro passaram por beneficiamentos físico-químicos de moagem (moedor elétrico), peneiramento e calcinação para eliminar impurezas presentes. As técnicas utilizadas para caracterização dos resíduos foram: Perda ao Fogo (PF), Difração de Raios X (DRX), análises termogravimétricas (TGA/DTG), Fluorescência de Raio X (FRX) e a análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A partir dos resultados obtidos constatou-se que, após etapa de calcinação e eliminação de material orgânico, os resíduos propostos (como a casca de banana, a casca de amendoim e principalmente a casca de café) podem ser usados como fonte alternativa e promissora de um modificador da rede vítrea.

Palavras chave: vidro sodo-cálcico, modificador, casca de amendoim, casca de café, casca de banana, coentro, resíduos sólidos agroindustriais.

ABSTRACT

This work aims to present a sustainable and innovative alternative for the replacement of the modifier in the fabrication of glassy materials, using waste from the agro-industrial sector. Different residues were used, such as coffee husk (CC), banana peel (CB), peanut shell (CAM) and coriander, as alternative sources of the melt-modifying raw material, rich in potassium oxide, used in the manufacture of soda-lime commercial glasses. These residues have chemical and mineralogical characteristics suitable for addition in glassy formulations. The residues of coffee peel, banana peel, peanut peel and coriander underwent physico-chemical processing of grinding (electric grinder), sieving and calcination to eliminate impurities present. The techniques used to characterize the residues were: Loss on Ignition (LI), X-Ray Diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), X-Ray Fluorescence (FRX) and Infrared Spectroscopy analysis Fourier Transform (FTIR). From the results obtained, it was found that, after the calcination and elimination of organic material, the proposed residues (such as banana peel, peanut peel and especially coffee peel) can be used as an alternative and promising source of a modifier of the glassy network.

Keywords: soda-lime glass, modifier, peanut peel, coffee peel, banana peel, coriander, agro-industrial solid waste

Sumário

AGRADECIMENTOS	3
Resumo	5
Abstract	6
1 Introdução	11
2 Revisão Bibliográfica.....	13
2.1 História do vidro	14
2.2 Definições do Vidro	15
2.3 Formação e Estrutura dos Vidros.....	18
2.3.1 Teorias Estruturais.....	19
2.3.2 Teorias Cinéticas	20
2.4 Propriedades do vidro	23
2.5 Composição do vidro.....	24
2.5.1 Vidro soda cal.....	25
2.6 Utilização de resíduos na fabricação de vidro.....	26
2.7 Resíduos Agroindustriais	27
2.7.1 Casca de café (CC)	29
2.7.2 Estrutura e componentes do café	30
2.7.3 Casca da Banana (CB).....	31
2.7.4 Estrutura e componentes da banana.....	32
2.7.5 Casca de Amendoim (CAM)	33
2.7.6 Estrutura e componentes da casca de amendoim.....	34
2.7.7 Coentro.....	36
2.7.8 Estrutura e Componentes do Coentro	37
3 Metodologia.....	38
3.1 Matérias-Primas	38
3.1.1 Casca de café (CC)	38
3.1.2 Casca de banana (CB1)	39
3.1.3 Casca de Banana (CB2).....	40
3.1.4 Casca de amendoim (CAM)	41
3.1.5 Coentro.....	42
3.2 Caracterização das Amostras	43
3.2.1 Perda ao Fogo.....	43
3.2.2 Difração de Raio X.....	43
3.2.3 TGA/DTG.....	45
3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)	46

3.2.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4	Resultados e Discussão	48
4.1	Perda ao fogo	48
4.1.1	Casca de Café	48
4.1.2	Casca de Banana (CB2)	49
4.1.3	Casca de Amendoim (CAM)	50
4.1.4	Coentro	50
4.2	DRX	51
4.2.1	Casca de Café	51
4.2.2	Cinza da Casca de Café	52
4.2.3	Casca de Banana (CB1)	53
4.2.4	Casca de Banana (CB2)	54
4.2.5	Casca de Amendoim (CAM)	55
4.2.6	Cinza da Casca de Amendoim (CCAM)	56
4.3	TGA/DTG	57
4.3.1	Casca de café	57
4.3.2	Casca de Banana (CB2)	59
4.3.3	Casca de Amendoim (CAM)	61
4.3.4	Coentro	63
4.4	FTIR	64
4.4.1	Casca de Banana (CB2)	64
4.4.2	Casca de Café	65
4.5	FRX	66
5	Conclusão	68
6	Trabalhos futuros	69
7	Referências	70

LISTA DE SIGLAS

CA:	Casca de Arroz
CCA:	Cinza da Casca de Arroz
CB:	Casca de Banana
CAM:	Casca de Amendoim
CC:	Casca de Café
CCC:	Cinza da Casca de Café
COG:	Casca de Ovo Galináceo
LSR:	Líquido Super-resfriado
Tg:	Transição Vítre
MEV:	Microscópio Eletrônico de Varredura
PF:	Perda ao Fogo
DRX:	Difração de Raios X
TGA:	Termogravimetria
DTG:	Termogravimetria Derivada
FTIR:	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FRX:	Fluorescência de Raios X
LPCM:	Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais
ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
LSM:	Laboratório de Síntese de Materiais
IPEN:	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CCTM:	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de SiO ₂ (à esquerda); representação da rede do vidro de SiO ₂ , na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (à direita) [38].	20
Figura 2: Gráfico de entalpia versus temperatura para um formador de vidro, onde T _m é o ponto de fusão (ou temperatura líquida), e T _g corresponde à temperatura de transição vítrea [40].	21
Figura 3: Tipos de alimentos e seu conteúdo mineral após a queima [51].	27
Figura 4: Estrutura do grão de café [72].	30
Figura 5: Estrutura da banana [82].	32
Figura 6: Micrografia do pó da casca de banana ampliada 1000x [76].	33
Figura 7: Flor e casca do amendoim [90,91].	35
Figura 8: MEV da casca de amendoim [95].	35
Figura 9: Estrutura do coentro [113].	38
Figura 10: Fluxograma do beneficiamento da casca de café.	39
Figura 11: Fluxograma do beneficiamento da casca de banana (CB1).	40
Figura 12: Fluxograma do beneficiamento da casca de banana (CB2).	41
Figura 13: Fluxograma do beneficiamento da casca de amendoim.	42
Figura 14: Fluxograma do beneficiamento do coentro.	42
Figura 15: Fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética [118].	44
Figura 16: Equipamento utilizado para análise de DRX.	45
Figura 17: Representação de um equipamento de termogravimetria [120].	45
Figura 18: Desenho esquemático do efeito que ocorre na Fluorescência de Raio X [122].	46
Figura 19: Equipamento de FTIR do CCTM utilizado nas análises.	48
Figura 20: Imagens da casca de café (CCC): (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.	49
Figura 21: Imagens da casca de banana (CB2): (A) antes da perda ao fogo; (B) depois da 1ª perda ao fogo da e (C) depois da 2ª perda ao fogo.	50
Figura 22: Perda ao fogo da casca de amendoim: (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.	50
Figura 23: Imagens do coentro: (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.	51
Figura 24: Difratoograma da casca de café (CC).	52
Figura 25: Difratoograma da cinza da casca de café (CCC).	53
Figura 26: Difratoograma da casca de banana (CB1).	54
Figura 27: Difratoograma da casca de banana (CB2).	55
Figura 28: Difratoograma da Casca de amendoim.	56
Figura 29: Difratoograma da Cinza da Casca de Amendoim (CCAM).	57
Figura 30: TGA da Casca da Café (CC).	58
Figura 31: DTG da Casca de Café (CC).	59
Figura 32: TGA da Casca de Banana (CB2).	60
Figura 33: DTG da Casca de Banana (CB2).	60
Figura 34: TGA da casca de amendoim.	62
Figura 35: DTG da casca de amendoim.	62
Figura 36: TGA do Coentro in natura.	63
Figura 37: DTG do Coentro in natura.	64
Figura 38: Espectro de FTIR da amostra de CB2.	65
Figura 39: Espectro de FTIR da amostra de CC.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixas de composição química dos vidros sodo-cálcicos comerciais [48].	26
Tabela 2: Condições de secagem da casca de banana (CB1).	39
Tabela 3: Condições utilizadas na calcinação da casca de banana (CB2).	40
Tabela 4: Perda ao fogo da casca de banana (CB2).	49
Tabela 5: Composição química da CCC (Casca de Café depois da calcinação).	67

1 INTRODUÇÃO

A Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) define desenvolvimento sustentável como um processo de transformação no qual a exploração de recursos, o direcionamento de investimentos e a orientação do avanço tecnológico se harmonizam e reforçam o potencial presente e futuro, a fim de atender às necessidades da sociedade [1,2]. Diante disso, há uma interdependência entre os conceitos de meio ambiente e a valorização dos resíduos para a melhoria de vida da sociedade [3].

Atualmente, há uma preocupação muito grande com relação ao reaproveitamento dos volumes enormes de resíduos agrícolas gerados diariamente pelos processos produtivos e do consumo populacional, do ponto de vista ambiental, econômico e social, pois se esses resíduos não são aproveitados, podem aumentar o potencial poluidor que está associado à disposição inadequada, que acarreta além, de poluição de solos e de corpos hídricos, também em problemas de saúde pública [4].

A transformação de resíduos em subprodutos é uma alternativa que permite não apenas minimizar os impactos ambientais, como também, a sua valorização e comercialização como matéria-prima [5]. A reciclagem de resíduos desempenha um papel importante na economia circular de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada pelas indústrias. A justificativa principal na utilização destes resíduos é conseguir dar uma destinação econômica e ecológica aos resíduos sólidos gerados nas indústrias minimizando problemas ambientais e econômicos causados pela dificuldade das indústrias, no armazenamento ou disposição desses [6]. E como principais vantagens, destacam-se [7]:

- Redução da quantidade de resíduos que são enviados aos aterros, economizando tanto no custo com o transporte quanto na redução de áreas degradadas;
- Economia de diversos recursos naturais;
- Melhoria da imagem da empresa perante seus clientes e a sociedade;
- Redução dos custos mediante a incorporação de resíduos em etapas do processo.

A estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos na sua composição e, por isso, tem-se estudado a aplicação de resíduos na composição de vidros. Porém, a fabricação das vitrocerâmicas tem sido o foco principal das pesquisas encontradas na literatura, porque a cristalização controlada do vidro permite obter materiais a partir de matérias-primas com elevados níveis de impureza e heterogeneidade que é encontrada nos resíduos que são gerados em larga escala [8,9]. Já a utilização de resíduos em matrizes vítreas é menos estudada e com poucas publicações.

Certos resíduos apresentam propriedades que possibilitam sua aplicação como novos materiais em diversos segmentos da indústria cerâmica, substituindo parcial ou totalmente a matéria-prima utilizada no material convencional. Sendo assim, o desenvolvimento de materiais alternativos com desempenho similar aos tradicionais, com custo, possivelmente, inferior e ainda com o benefício de dar destinação aos resíduos se torna muito atrativo [6].

Desta forma, têm-se uma necessidade na inovação das formas de reciclagem e na reutilização de materiais mais baratos objetivando a redução dos custos e resíduos na indústria vidreira. Além do mais, algumas aplicações do vidro necessitam de matérias-primas relativamente puras, algo que pode aumentar consideravelmente o preço do vidro, porque seu custo varia conforme a pureza da matéria-prima empregada [10].

O aproveitamento total dos resíduos tem se tornado uma tendência cada vez maior na indústria moderna a nível mundial [9]. No Brasil, muitas empresas vêm se reestruturando na tentativa de evitar desperdício, empregar a reciclagem e aproveitar determinados materiais que foram considerados de maneira errada como resíduos [6]. Além disso, algumas empresas visam primariamente a melhora da imagem da empresa perante o público-alvo ou da sociedade enquanto o critério econômico de redução de custos passa a ser secundário [6].

A agroindústria brasileira apresenta inúmeros resíduos lignocelulósicos com potencialidades de aproveitamento para fabricação de novos materiais [11,12,13]. Então, encontrar aplicações para os rejeitos industriais ao invés de descartá-los vem se tornando algo importante no modelo atual de gerenciamento ecológico das empresas. Como os processos de fabricação do vidro representam uma rota propícia para a reciclagem e reutilização de resíduos agroindustriais objetivando a

obtenção de materiais vítreos a partir de um processo de fabricação sustentável, a utilização de rejeitos sólidos na produção industrial de vidros, será capaz de diminuir os impactos ambientais causados tanto pelo descarte inadequado das cascas de café, amendoim, banana, coentro, arroz e ovo, quanto pela extração de quartzo, barrilha e calcita da natureza.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa sustentável e inovadora para a fabricação de materiais vítreos, a partir da utilização de resíduos provenientes do setor agroindustrial. Os resíduos escolhidos, a cinza da casca de arroz (CCA) e a casca de ovo galináceo (COG), casca de café (CC), casca de banana (CB) e a casca de amendoim (CAM) possuem características químicas e mineralógicas adequadas para a adição em formulações de produtos vítreos. Sendo assim, este trabalho busca o desenvolvimento de um processo que viabilize a incorporação de diferentes tipos de resíduos de baixo custo, como fontes alternativas de matérias-primas, visando a fabricação de vidros sodo-cálcicos compatíveis com os vidros comerciais.

Evidencia-se que apesar de haver trabalhos reportados na literatura para um amplo conjunto de resíduos sólidos industriais introduzidos com sucesso em massas vítreas [14,15,16], há poucas publicações na literatura referente à fabricação de vidros sodo-cálcicos utilizando cinzas provenientes de resíduos alimentares. A literatura reportou a fabricação de um vidro sodo-cálcico a partir da cinza de casca de arroz como fonte de sílica [17]; e um vidro silicato produzido a partir da CCA, cinza da folha de cana-de-açúcar e COG (como modificador de rede) [18].

A literatura também reportou a incorporação da CCA em vidros borossilicatos de bário e suas propriedades [15,19,20]; desenvolvimento de vidros fotoluminescentes derivados da CCA [21]; fabricação de vidros dopados com cromo a partir da CCA [22], produção de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ [23] e silicato de zinco (ZnO-SiO_2) [24] a partir da CCA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados aspectos importantes para o entendimento básico de vidros, em especial, dos vidros sodo-cálcicos que são o foco deste

trabalho. Também serão abordados os resíduos agroindustriais, assim como a justificativa para sua escolha baseadas em suas características, composição, etc.

2.1 História do vidro

Nem sempre os vidros foram fabricados pelo homem, vidros naturais podem ser encontrados na natureza quando alguns tipos de rocha são fundidos em altas temperaturas como ocorre em erupções vulcânicas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Na idade da pedra os seres humanos já utilizavam rochas obsidianas em ferramentas de corte para uso doméstico e para defesa. Os vidros naturais foram considerados preciosos pelos egípcios e foram utilizados em adornos nas tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos faraós [25].

Não se sabe ao certo a data do surgimento dos vidros industriais/sintéticos, mas sabe-se que os fenícios, sírios e babilônicos os utilizavam em 7000 a.C. Porém, o grande naturalista romano Plínio, nascido no ano 23, atribui aos fenícios a obtenção dos vidros, em sua enciclopédia: *Naturalis História*. Segundo relatos, ao desembarcarem na costa da Síria, os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia e, também observaram que passando algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente [25].

O vidro se desenvolveu no Egito antigo por volta de 1500 a.C. sendo utilizado como adornos pessoais, joias e embalagens para cosméticos. A revolução na produção aconteceu em 200 a.C. quando a técnica de sopragem foi desenvolvida por artesãos sírios da região da Babilônia e Bidon. Os primeiros vidros incolores foram produzidos por volta de 100 d.C. em Alexandria, graças a introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão [25].

Os vidros sempre tiveram caráter utilitário, permitindo a construção de ânforas, vasos, utensílios para decoração e etc. Porém, o período do Império Romano é considerado a idade do luxo do vidro devido a maior qualidade e refinamento da arte de trabalhar com vidro, o que permitiu a criação de joias e imitações perfeitas de pedras preciosas [25].

O período do ouro desta técnica deu-se no período da Idade Média com as catedrais, igrejas, palácios, átrios e residências cujas janelas eram decoradas com vitrais [25,26].

Depois disso, Veneza se tornou o centro vidreiro do mundo ocidental. Em torno de 1200 d.C. os vidreiros foram confinados na ilha de Murano, próximo de Veneza, para que os conhecimentos sobre vidros não se espalhassem.

Em 1612 a arte de fabricar vidros foi resumida por Neri em uma famosa publicação denominada L'arte Vetraria. O entendimento da ciência do vidro só poderia surgir se acompanhada de um melhor entendimento da química e da física [25].

Os séculos XVIII, XIX e XX foram períodos de importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros. Atualmente, as pesquisas estão concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão. E nos últimos 20 anos, foram desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros como, por exemplo, o processo sol-gel e processos baseados na deposição química de vapor [25].

2.2 Definições do Vidro

Alguns pesquisadores tentaram definir vidro como um líquido ou, mais comumente, como um sólido, durante muitos anos. Porém, essa definição não faz jus à complexidade da estrutura vítrea, que combina ambas as características e ainda tem suas próprias características [27].

A definição de “vidro”, para vários procedimentos em tecnologia do vidro, é associada a produtos inorgânicos que foram fundidos e, posteriormente, resfriados sob condições rígidas sem cristalização [27]. Descobriu-se no século passado muitos vidros fabricados a partir de óxidos tradicionais e alguns vidros inorgânicos (calcogenetos, fluoretos, brometos, oxifluoretos, oxinitretos, entre outros, aproximadamente 400.000 composições estão registradas no banco de dados SciGlass [28]), assim como muitos compostos vítreos orgânicos, polímeros e ligas metálicas. Há atualmente a fabricação de vidros a partir de materiais estruturais híbridos metálicos-orgânicos [29]. E ainda há a possibilidade de que a maior parte da água do universo possa ser vítrea [30].

A partir de resultados obtidos ao longo dos anos, descobriu-se que vidros podem ser fabricados por outras rotas químicas que não fusão e resfriamento. Como por exemplo, sol-gel que pode produzir vidros em temperaturas relativamente baixas. Além disso nem todos os vidros são isotrópicos como, por exemplo, as fibras de vidro de fosfato e vidros produzidos por troca-iônica.

Há uma definição de vidro que geralmente é aceita: “Vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”. Porém, nessa definição é necessário definir o que é o fenômeno de transição vítrea. Varshneva [31,32] define vidro como “um sólido com uma estrutura não cristalina, que continuamente se converte para um líquido após aquecimento”, sendo assim, não é necessário definir o termo transição vítrea.

Abaixo serão apresentados os principais conceitos para definir “vidro”, segundo um artigo publicado por Zanotto [27].

- **Temperatura de transição vítrea, T_g :** Refere-se a uma temperatura onde o tempo de observação (de um experimento), t_{obs} , é da mesma ordem que o tempo de relaxação estrutural médio, T_R , do líquido super-resfriado; $t_{obs} \sim T_R$. De acordo com a relação de Maxwell, $T_R = \eta(T)/G_0$, onde η é a viscosidade de equilíbrio e G_0 é o módulo de cisalhamento, que dificilmente muda com a temperatura. O tempo de relaxação estrutural depende fortemente da composição do material e da temperatura. Para os vidros de óxidos comuns a partir de análises experimentais como, calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou dilatométrica, com taxa de 5-20 K/min, $\eta(T_g) \sim 10^{12}$ Pa.s e $G_0 \sim 3 \times 10^{10}$ Pa, portanto, o T_R é de aproximadamente 30 s [33,34].
- **Sólido:** É um estado da matéria condensada em que a estrutura atômica é termodinamicamente estável e as forças químicas são fortes o suficiente para manter essa estrutura coesa, mesmo sem estar confinado em um recipiente. Sólidos podem ser cristalinos ou amorfos. Em um artigo clássico sobre a definição de sólidos e líquidos [35], Alfred C. Lane declarou: "Um fluido tem uma temperatura tal que, seu ponto de escoamento plástico é atingido mesmo à pressão zero". Uma substância está no estado sólido quando a sua configuração atômica independe do tempo. Um sólido apenas flui (deformam

plasticamente) se uma tensão de escoamento crítico (Y_s), que é maior que a gravidade e depende inversamente da temperatura, é aplicado externamente.

- **Líquido:** É um fluído, no estado condensado da matéria que exhibe fluxo viscoso. Um líquido não manterá sua forma, mas sim um fluxo sob forças da gravidade até que a forma esteja em conformidade com a do recipiente que ele ocupa.
- **Líquido super-resfriado:** São líquidos que existem entre o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea. Eles são metaestáveis, ou seja, uma barreira termodinâmica deve ser superada para que a nucleação do cristal ocorra. Eles podem relaxar e cristalizar sob aquecimento após certo tempo, o que depende fortemente de sua composição química e temperatura.
- **Cristal:** É um material sólido que possui uma estrutura atômica bem ordenada em uma rede periódica. Os materiais cristalinos podem ser compostos de um único cristal, ou podem ser policristalinos.
- **Não-cristalino:** Um material não cristalino não possui ordenamento atômico de longo alcance e periodicidade molecular característico de um cristal. Conforme mencionado no trabalho pioneiro de Zachariasen [36] em 1932, “a rede de vidro não é periódica e simétrica como nos cristais”.
- **Amorfo:** Possui uma estrutura não-cristalina, que difere do estado líquido e não apresenta transição vítrea quando aquecido. Vale ressaltar uma diferença importante entre vidros e sólidos amorfos, ponto que é confundido em muitas das definições anteriores de vidro: ambos, vidros e os sólidos amorfos, são exemplos de materiais não-cristalinos, mas os vidros exibem uma transição vítrea e os sólidos amorfos não. Os sólidos amorfos não podem ser feitos por resfriamento rápido a partir do estado líquido, uma vez que isso resultaria em uma transição vítrea e, portanto, em um vidro. Os sólidos amorfos podem ser produzidos por outros processos, tais como, moagem de alta energia de um cristal, incidência de radiação de alta energia em um material cristalino ou pulverização catódica (ou

sputtering) sobre um substrato frio. Essas diferenças entre vidros e sólidos amorfos - e o fato de serem duas classes distintas de material – são discutidas na literatura por Gupta (1996) [37] que afirma que para ser um vidro o material deve possuir uma rede de curto alcance e apresentar uma temperatura de transição vítrea. Já um sólido amorfo não possui um relaxamento na sua rede de curto alcance, sendo assim, não apresenta o fenômeno de transição vítrea.

Os pesquisadores Zotto e Mauro propuseram duas possíveis definições para o vidro [27]. A primeira é destinada ao público geral e estudantes e diz:

“O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido.”

Já a segunda é mais elaborada é destinada aos professores e cientistas e diz que:

"O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar" [27].

2.3 Formação e Estrutura dos Vidros

Tenta-se explicar a formação dos vidros através de duas teorias:

- Teorias estruturais: como as que se baseiam na geometria dos compostos, nas forças de ligação, etc.;
- Teorias cinéticas: que envolvem tempo e temperatura.

As duas serão apresentadas a seguir:

2.3.1 Teorias Estruturais

Na tentativa de explicar a formação dos vidros conhecidos, que na época eram vidros que continham a sílica como componente principal e eram produzidos através do método tradicional de fusão e resfriamento, no século XX foram desenvolvidas as primeiras teorias estruturais.

A partir do aperfeiçoamento das técnicas de difração de raios X, passou-se a estudar com mais atenção a estrutura dos vidros. E, com isso, surgiram várias teorias para explicar sua estrutura, mas todas fundamentadas na teoria inicial proposta e formulada em 1932 por Zachariasen, cujo modelo propõe que os vidros são vistos como redes tridimensionais com ausência de simetria e periodicidade, ou seja, não há unidades repetidas em um intervalo regular na estrutura. Já no caso dos vidros óxidos, essas cadeias são compostas por poliedros de oxigênios.

Ainda, segundo Zachariasen, o fator que diferencia o vidro de um cristal é essa ausência de simetria e periodicidade. Ele propôs também que as forças interatômicas são comparáveis com a dos cristais correspondentes.

A Figura 1 mostra as semelhanças entre uma amostra de sílica cristalina e amorfa. Quando a sílica é cristalina, pode ser chamada de quartzo, e quando amorfa, de vidro. As duas amostras exibem muitas propriedades físicas semelhantes [38]. Os modelos bidimensionais idealizados por Zachariasen da estrutura simétrica e periódica de um cristal de quartzo, e do arranjo assimétrico e sem periodicidade de um vidro de sílica, são mostrados na Figura 1.

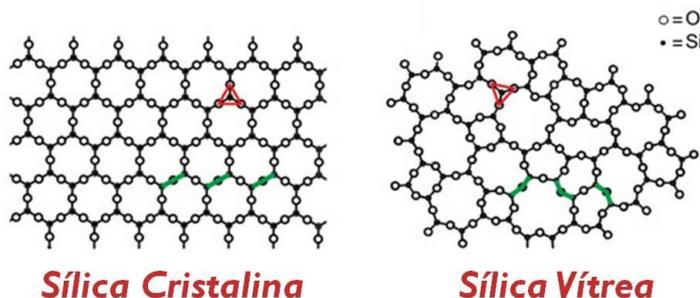
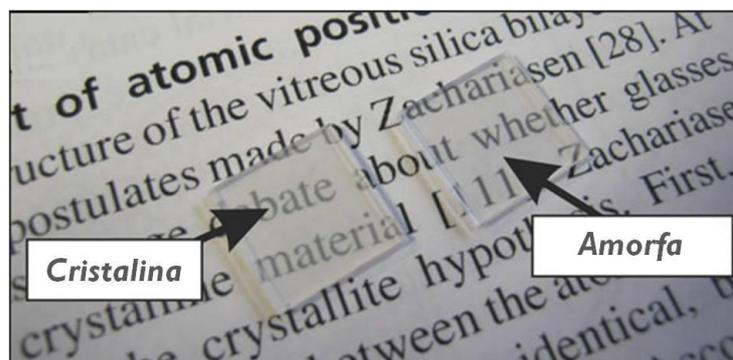


Figura 1: Comparação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de SiO₂ (à esquerda); representação da rede do vidro de SiO₂, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (à direita) [38].

2.3.2 Teorias Cinéticas

A velocidade de resfriamento interfere tanto na densidade quanto na temperatura de transição vítrea (T_g). Quanto mais lento for o resfriamento, maior será o tempo disponível para a relaxação estrutural antes da T_g. Com isso, o material terá maior densidade e menor T_g. Já quando o resfriamento é mais rápido, o tempo disponível para a relaxação estrutural é menor. Ou seja, menor será a densidade do material e maior será a sua T_g [39].

Para entender a formação de vidros e cristais, a partir da técnica de fusão e resfriamento rápido, vamos considerar o gráfico de entalpia versus temperatura de um material formador de vidro, apresentado na Figura 2 [40].

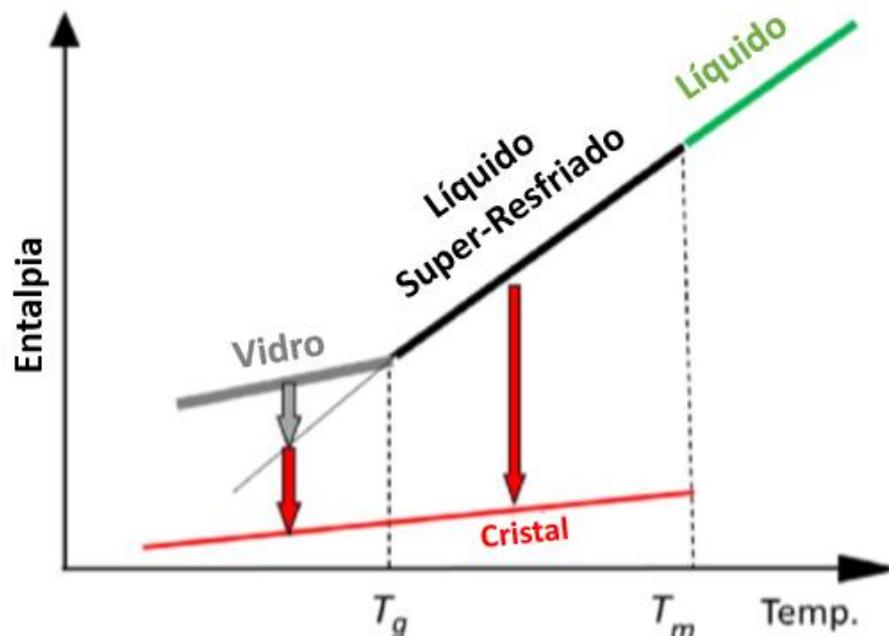


Figura 2: Gráfico de entalpia versus temperatura para um formador de vidro, onde T_m é o ponto de fusão (ou temperatura líquida), e T_g corresponde à temperatura de transição vítrea [40].

As regiões da Figura 2 podem ser definidas como [40]:

- **Líquido:** Em equilíbrio, os líquidos termodinamicamente estáveis só existem acima do ponto de fusão ou temperatura líquida, T_m . Eles nunca cristalizam.
- **Líquido super-resfriado (LSR):** Existem líquidos super-resfriados entre T_m e a temperatura de transição vítrea, T_g . Eles são metaestáveis, isto é, uma barreira termodinâmica deve ser superada para a ocorrência de nucleação de cristais e, eventualmente, cristalizam (setas vermelhas na Fig. 2) após algum tempo;
- **Vidro:** Os vidros existem abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g . São termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado (mostrado pela seta cinza na Figura 2). A transição de um LSR para o vidro ocorre na T_g . No entanto, para qualquer temperatura positiva, acima ou abaixo de T_g , durante períodos extremamente longos, qualquer LSR ou vidro, relaxa e depois cristaliza (mostrado pelas setas vermelhas na Figura 2).

- **Cristal:** Os cristais são verdadeiros sólidos com estruturas atômicas bem organizadas a curto, médio e longo alcance. São termodinamicamente estáveis abaixo da T_m .

A formação do vidro pode ser entendida como uma competição entre a velocidade de cristalização e a velocidade de resfriamento. Ou seja, do ponto de vista cinético, pode ser considerada como uma medida de relutância do sistema de sofrer cristalização durante o resfriamento [25].

Quando um material fundido encontra-se a uma temperatura acima da sua temperatura de fusão (representado na figura 2 por T_m), ele apresenta uma desorganização em sua estrutura, semelhante à de um líquido.

Para obter-se uma estrutura cristalina, o líquido deve ser resfriado muito lentamente de forma que as moléculas tenham tempo para se reorganizar, e enquanto ocorre a transformação sólido-líquido a temperatura permanece constante [41].

Porém, se o resfriamento for suficientemente rápido, não haverá tempo para que as moléculas se reorganizem, assim, não ocorrerá a cristalização e será obtido um material não-ordenado em um estado metaestável, denominado líquido super-resfriado (LSR). Consegue-se observar um aumento contínuo na sua viscosidade devido à redução da mobilidade iônica, até que o ponto em que o material torna-se um sólido não-cristalino ou material vítreo é atingido. Esse ponto é onde atinge-se a temperatura de transição vítrea (T_g), ou seja, onde os líquidos super-resfriados se tornam sólidos, formando vidros.

A temperatura de transição vítrea (T_g) tem para os vidros a mesma relação que a temperatura de fusão (T_m) tem para os sólidos cristalinos.

Abaixo da T_g , teremos um vidro, acima, um líquido super-resfriado [41].

Então, teoricamente, poder-se-ia dizer que é possível existir vidro de qualquer material, bastando que o resfriasse suficientemente rápido. Mas na prática, os materiais que podem constituir vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma grande alteração de viscosidade com a mudança de temperatura [42].

2.4 Propriedades do vidro

Assim como em todos os outros materiais, as características dos vidros dependem das suas características estruturais, composição química e, em menor escala, pela história térmica [42,43,44].

Abaixo estão algumas características importantes dos materiais vítreos:

- Temperatura de transição vítrea (T_g): A T_g é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural.
- Viscosidade: é importante para o resultado final do vidro, pois um líquido muito viscoso não verterá para o molde. Então, é necessário ter um controle sobre a viscosidade da massa vítrea;
- Opacidade e brilho: a aparência do vidro depende de alguns fatores como: índice de reflexão, refração (determina o brilho), percentual de luz transmitida (determina a cor), profundidade, saturação, fração de luz transmitida difusamente (determina opacidade);
- Dureza: está relacionada com a resistência mecânica de um material (resistência de um corpo em ser penetrado por outro);
- Temperatura de amolecimento: é a temperatura na qual o vidro perde sua rigidez mecânica (se for alta, o vidro não fundirá e, sendo assim, não conseguirá fluir adequadamente sobre a peça);
- Coeficiente de expansão térmica linear (α): Praticamente todas as substâncias, dilatam-se com o aumento da temperatura e contraem-se com a diminuição de sua temperatura e o comportamento dilatométrico do vidro não só depende da história térmica, mas também pela composição e é necessário ter esse conhecimento para saber a melhor aplicação para o material produzido.

Os materiais vítreos têm uma característica muito interessante de poder ser utilizado nos mais diferentes contextos e em diferentes aspectos das atividades humanas, pois podem ser ajustados as suas necessidades.

2.5 Composição do vidro

Cada óxido presente na composição do vidro assume uma função específica e contribui de forma diferente para as propriedades do material formado. Segundo Zachariassen [36], esses óxidos constituintes se dividem em 3 grupos, sendo estes [22,45]:

- **Óxidos formadores:** são responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória. Ex: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , entre outros;
- **Óxidos modificadores:** encontram-se nos grupos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição. Se subdividem em duas categorias: os óxidos estabilizantes e os óxidos fundentes. Ex: Na_2O , K_2O , CaO , Li_2O , entre outros;
- ✓ **Óxidos estabilizantes:** controlam a durabilidade química (estabilidade frente a ácidos, bases e água) ou degradação das propriedades dos vidros. Ex: óxidos de metais de transição e de terras-raras e, principalmente, a Al_2O_3 ;
- ✓ **Óxidos fundentes:** que têm a função de reduzir a temperatura de processamento para valores inferiores a 1600°C . Ex: óxidos de metais alcalinos – lítio, sódio, potássio e PbO_2 ;
- **Óxidos intermediários:** não tem a capacidade de formar um reticulado sozinho, mas quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer papel de formador, além de poderem atuar como modificadores de reticulado ajudando a romper ligações da estrutura diminuindo o ponto de fusão, ou seja, podem atuar como fundentes. Ex: Al_2O_3 , PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 , entre outros.

Além dessas três categorias, existem mais duas que desempenham papel importante na formação de um vidro tomando-se por base a função que desempenham no processo, sendo eles [22]:

- **Agentes de refino:** são adicionados para promover a remoção de bolhas geradas no fundido, sendo utilizados em quantidades muito pequenas (<1% mol). Ex: óxidos de antimônio e arsênio, KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 e alguns sulfatos;

- **Agentes de cor:** são utilizados para conferir cor aos vidros. Adicionando-se compostos de metais de transição da família 3d ou de terras-raras da família 4f. Mas a cor final depende do estado de oxidação do metal, da sua concentração, composição do vidro e do tratamento térmico ao qual foi submetido.

Atualmente, existem diversas composições para vidros, com diferentes características e aplicações. Os vidros mais usados são os silicatos obtidos por fusão e resfriamento. Os vidros silicatos são separados em grupos diferentes de acordo com suas formulações chamados de sodo-cálcicos, borossilicatos, aluminossilicatos e silicatos com chumbo. O foco deste trabalho será nos vidros sodo-cálcicos, abordados a seguir.

2.5.1 Vidro soda cal

Os vidros soda-cal ou sodo-cálcicos (sistema soda-cal-sílica) compreendem a família mais antiga de vidros, de menor custo de fabricação e mais largamente utilizada de todos os vidros comerciais. Apresentam boa estabilidade química, alta resistividade elétrica, coeficiente de expansão térmica relativamente alto ($\sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) boa transmissão espectral na região do visível, baixa resistência ao choque térmico, baixa resistência mecânica (à quedas) e à compostos químicos corrosivos, porém há possibilidade de reciclagem. A fabricação do vidro industrial parte das matérias-primas na forma de pó, tais como barrilha, areia, calcário, compostos de alumina, caco de vidro, entre outros. Posteriormente misturadas e fundidas em fornos industriais pela ação de queimadores e, devido a essas matérias-primas a temperatura de fusão varia de 1300°C a 1600°C que dependem da taxa de produção, da sua composição e da qualidade exigida.

Os vidros soda-cal representam cerca de 90% de todos os vidros produzidos. Eles foram utilizados pelos antigos egípcios e, ainda hoje, são amplamente utilizados para a fabricação de maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, fechamentos, bulbos, produtos para iluminação, etc. [42,46,47].

Na tabela 1 abaixo são apresentadas as composições de vidro soda-cal nas proporções em peso.

Tabela 1: Faixas de composição química dos vidros sodo-cálcicos comerciais [48].

Componentes	(% em peso)
Sílica (SiO₂)	60-75%
Na₂O	12-18%
CaO	5-12%
MgO	0-4%
Al₂O₃	0-7%
K₂O	0-2%
Fe₂O₃	0-0,2%
Outros óxidos minoritários ≤	1%

2.6 Utilização de resíduos na fabricação de vidro

Utiliza-se diversas matérias-primas, tanto sintéticas quanto naturais, na fabricação de vidros. Suas utilizações dependem da pureza, do custo envolvido e dos requisitos exigidos para o produto final. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes [6].

As matérias-primas alternativas constituem um importante segmento de pesquisas tecnológicas na tentativa de melhorar as características dos materiais vítreos buscando soluções para diminuir o seu custo. Além disso, podem minimizar impactos ambientais com relação tanto ao descarte do resíduo quanto com a extração de matérias-primas não renováveis. A tendência de total aproveitamento de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna em nível mundial [49].

Na produção de vidros sodo-cálcicos utiliza-se, geralmente, matérias-primas naturais, com exceção do carbonato de sódio (NaCO₃), a barrilha, produzida industrialmente a partir do sal marinho (processo Solvay) ou pela purificação de um mineral chamado trona, conhecida também como barrilha natural. As matérias-primas naturais na fabricação de vidros sodo-cálcicos são: a areia (fonte de sílica), feldspato (fornece o vitrificante SiO₂, o estabilizante Al₂O₃ e os fundentes K₂O e

Na₂O), calcita ou calcário (fonte de CaO) e dolomita (fonte de CaO e MgO). Todas as matérias-primas passam por um beneficiamento, com operações de cominuição para se obter uma granulometria adequada e aumentar a reatividade das partículas, como também, uma separação mineral para reduzir os elementos contaminantes [50].

Os resíduos agroindustriais podem ser utilizados para substituir totalmente matérias-primas como a sílica, o calcário, e o óxido fundente na fabricação de vidros sodo-cálcicos pois apresentam em sua constituição, composição similar às matérias-primas usadas na indústria, como mostra a figura 3 [6].

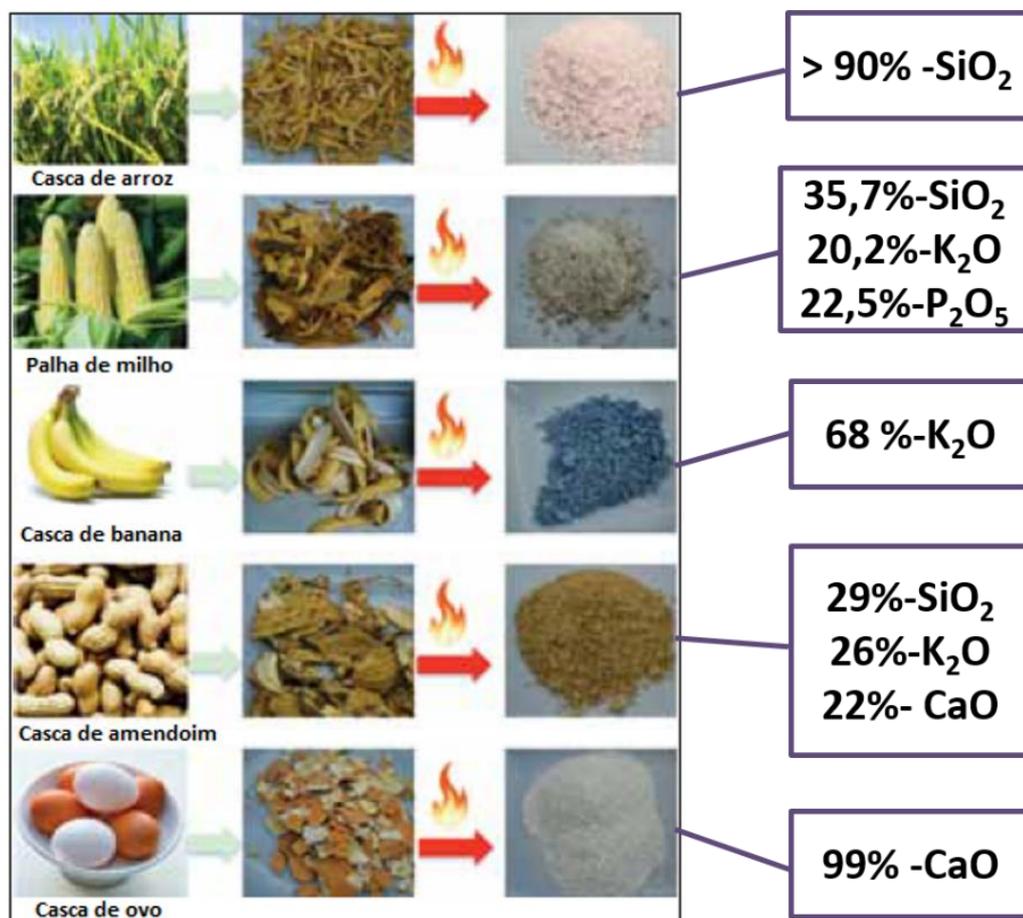


Figura 3: Tipos de alimentos e seu conteúdo mineral após a queima [51].

2.7 Resíduos Agroindustriais

A Política de Resíduos Sólidos (PNRS) define resíduos sólidos como “todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade”. E segundo a ABNT NBR 10.004:2004, eles resultam de atividades

de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, de serviços, de varrição e a agrícola, que é a que será tratada neste trabalho.

Os resíduos agrícolas são aqueles provenientes de atividades agrícolas, florestais, agroindustriais e pecuárias, e que não são utilizados posteriormente na própria exploração. A América Latina produz mais de 500 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais e o Brasil por ser um país de grande atividade agrícola é responsável por mais da metade dessa produção [52].

Apesar dos resíduos apresentarem elevado potencial poluente não podem ser considerados lixo, pois possuem valor econômico agregado e podem ser tratados e aproveitados no setor industrial [53]. Os resíduos agrícolas são fontes ricas de materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados na geração de diferentes produtos, como papel e celulose, painéis, aglomerados, compósitos, adsorventes, absorventes, insumos para indústrias químicas e farmacêuticas, carvões ativados (utilizados nas indústrias alimentícias e petroquímicas, em tratamento de efluentes, como suporte para catalisador, etc.) [54,55,56].

A geração de resíduos e subprodutos é inerente a qualquer setor produtivo. A agroindústria é um dos segmentos mais importantes da economia brasileira, com importância tanto no abastecimento interno quanto no desempenho exportador do Brasil [57].

Nos últimos anos, a minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais tem recebido uma atenção especial. Os resíduos provenientes da indústria de alimentos envolvem quantidades apreciáveis de casca, caroço e outros. Esses materiais, além de fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais e são passíveis de recuperação e aproveitamento [58].

No Brasil, mesmo com os estudos de reaproveitamento dos resíduos agroindustriais tendo avançado, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é pouco aproveitada, sendo muitas vezes descartada para decomposição natural, gerando alguns passivos ambientais como a geração de gás carbônico e metano [59].

Esses resíduos são gerados em diferentes atividades agroindustriais no processamento do couro, fibras, alimentos, madeira, produção de açúcar e álcool, etc. Sua produção, geralmente, é sazonal e condicionada pela maturidade da

cultura ou oferta da matéria-prima [60]. O tipo e quantidade de resíduos agroindustriais produzidos são variáveis com o tempo [61].

Existem quatro fontes principais para a obtenção de matérias-primas: a extração direta da natureza, sobras do processo produtivo, materiais recicláveis e materiais recuperados após descarte no meio ambiente [62].

Nos últimos anos a utilização de matérias-primas renováveis vem se tornando uma alternativa viável podendo se tornar umas das principais fontes fornecedoras de insumos para a indústria química, o que possibilitaria, além da diminuição do impacto ambiental, um aumento considerável de renda para os produtores [63].

A reciclagem, definida neste trabalho como o processo de reaproveitar um subproduto e utilizá-lo como matéria-prima para um novo produto, representa uma alternativa capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas, diminuindo os custos finais dos setores industriais geradores e consumidores dos resíduos, além de preservar o meio ambiente, ou seja, desempenha um papel importante e fundamental na preservação de recursos minerais, assim como, uma alternativa muito interessante considerando-se que no Brasil a principal destinação de resíduos ainda são os aterros sanitários que na maioria das vezes não atendem aos padrões ambientais de qualidade. E até mesmo os aterros controlados podem não ser a melhor solução [64,65].

Sendo assim, muitos estudos que têm como objetivo a utilização de resíduos agrícolas na produção de materiais de maior valor agregado têm sido realizados.

A seguir serão abordados os resíduos estudados neste trabalho.

2.7.1 Casca de café (CC)

O café é um dos produtos agroindustriais mais importantes do mundo. O Brasil é o maior produtor mundial de café com 2.072.728 toneladas em 2019, sendo a região sudeste responsável por mais de 90% da produção do país [66].

A palha ou o resíduo gerado durante o beneficiamento de café é composto por epicarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem), endocarpo (pergaminho) e película prateada.

O beneficiamento do café é um processo realizado, preferencialmente, pouco tempo antes da comercialização do produto e tem por finalidade separar o

grão da polpa e deixá-lo pronto para comercialização. A despolpa do café pode ser feita de duas maneiras, gerando diferentes resíduos [67]. Na despolpa por via seca, os frutos são secos integralmente e obtém-se como resíduo a casca, a polpa e o pergaminho. Este resíduo é, geralmente, chamado apenas de casca e constitui, aproximadamente, 50% do fruto seco colhido [68]. Quando a despolpa ocorre por via úmida, na primeira etapa retiram-se somente a casca e a polpa, e o resíduo gerado recebe o nome de polpa. Então o grão é colocado para secar, juntamente com o pergaminho. A segunda etapa é a retirada do pergaminho do grão de café, que constitui 12% do fruto seco colhido. No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa destes são considerados resíduos [69].

2.7.2 Estrutura e componentes do café

O fruto do café, representado na Figura 4, é composto por dois cotilédones no seu interior, que se encontra com suas faces planas frente um para o outro, e cada um dos grãos é coberto com um tegumento, denominado pele prata. A segunda pele de aspecto amarelado é o pergaminho que recobre cada grão separadamente [70]. Esses grãos de café com suas películas ficam incorporados numa pasta mucilaginosa, a polpa, que por sua vez, é coberto por uma pele externa, a casca. O grão de café constitui 50-55% da massa do fruto maduro do café [71].

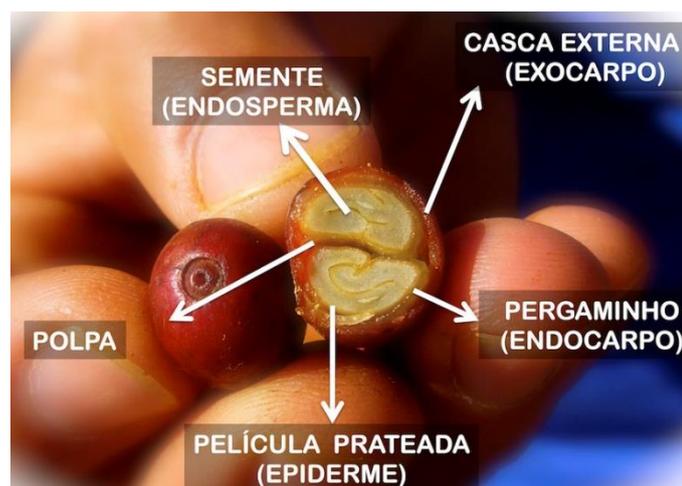


Figura 4: Estrutura do grão de café [72].

As cascas e a polpa do café são constituídas de matéria orgânica e nutrientes, além de conter compostos como a cafeína e polifenóis. A cafeína, um

alcaloide estimulante do sistema nervoso central, está presente nas cascas de café em aproximadamente 1,3% de concentração em matéria seca [73]. Na literatura científica existem estudos que propõem o uso das cascas de café em diversos segmentos, como na pecuária podendo ser empregada na alimentação animal, compostagem, biocombustíveis, produção de cogumelos, produção de adsorventes entre outros.

2.7.3 Casca da Banana (CB)

A banana é uma fruta tropical que cresce em regiões quentes do mundo e sua produção dá-se o ano inteiro. É originada na Ásia e foi trazida para a América latina em 1516 [74]. A cultura da banana ocupa o quarto lugar em volume de frutas produzidas no Brasil e a segunda posição em área colhida. A maior parte da produção brasileira de bananas é consumida in natura [75]. O Brasil é o quarto maior produtor mundial de banana.

Ao contrário da maioria das frutas tropicais, a banana apresenta uma presença muito importante nos mercados mundiais. Estima-se que entre 20% e 25% da banana produzida no mundo é comercializada na forma de fruta seca. [76]

O Brasil apesar de destacar-se como um dos principais produtores mundiais da fruta, também é o país com o maior índice de desperdício. Estimativas apontam que as perdas variam de 20% a 40% da produção nacional, o que equivale a mais de dois bilhões de dólares. [77]

Considerando-se que a porcentagem da produção de banana que é industrializada neste país é de 3% [66,78], e que a casca da banana corresponde a 40% do seu peso tem-se uma geração de resíduo industrial anual aproximadamente de 83.539 toneladas de cascas de banana. As perdas significativas ocorrem nas etapas de comercialização, colheita e transporte, além da indústria alimentícia, que muitas vezes utiliza somente a polpa da fruta, desfazendo-se das cascas [76]. As cascas de bananas geralmente são descartadas, utilizadas na alimentação animal, ou eventualmente utilizadas na compostagem [79]. O descarte dessas cascas causa problemas ambientais [80].

2.7.4 Estrutura e componentes da banana

A banana é composta de aproximadamente 75% de água e 25% de matéria seca. A banana é uma fruta de elevado valor nutricional. É boa fonte energética, possuindo alto teor de carboidratos – amido e açúcares. Contém ainda teores consideráveis de vitaminas A, B1 (tiamina), B2 (riboflavina) e C e de sais minerais como potássio, fósforo, cálcio, sódio e magnésio, além de outros em menor quantidade [81]. Quando imatura, é uma fruta de cor verde, ao madurar apresenta cor amarela ou vermelha [82]. Na figura 5 pode-se ver a estrutura da banana.

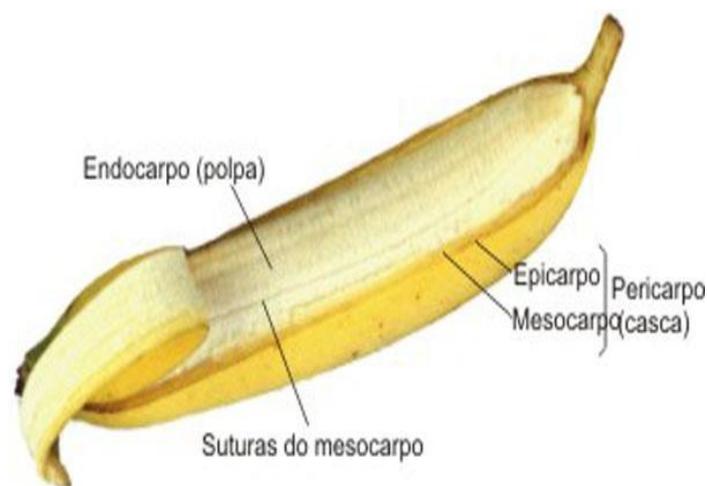


Figura 5: Estrutura da banana [82].

A figura 6 exibe a micrografia eletrônica de varredura obtida para uma amostra de 0,018 mg do pó da casca de banana in natura [76]. Na imagem ampliada 1000 vezes, nota-se a natureza fibrosa e irregular do material analisado. As cascas de banana formam camadas sobrepostas de fibras nas quais são observados alguns grãos menores aderidos aos grupos maiores da biomassa [76].

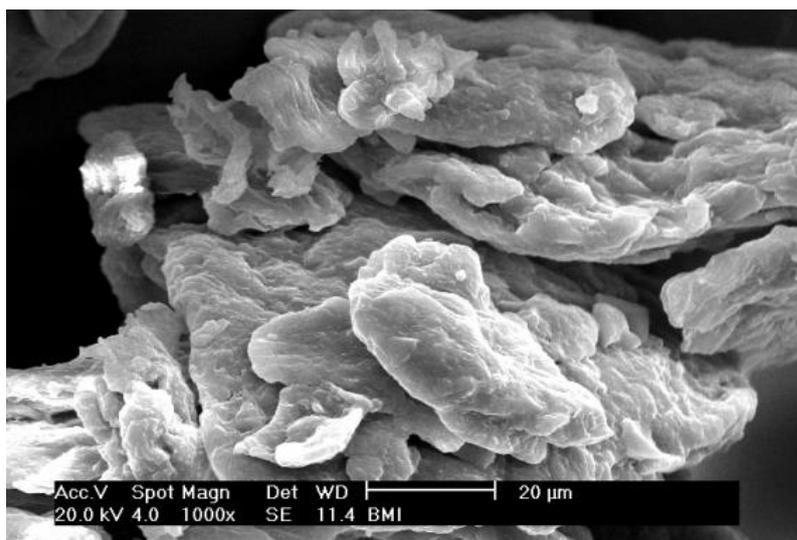


Figura 6: Micrografia do pó da casca de banana ampliada 1000x [76].

2.7.5 Casca de Amendoim (CAM)

O amendoim (*Arachis hipogea* L.) é de origem sul-americana, e está inserido no grupo das plantas leguminosas oleaginosas [83]. É um importante produto agrícola que se adapta a uma larga faixa climática dentro de regiões tropicais e subtropicais [84]. A relevância econômica dessa cultura está ligada aos seguintes atributos de seus grãos: sabor agradável; ricos em óleo (aproximadamente 50%); e ricos em proteína (22% a 30%). Seus grãos também são ricos em carboidratos, sais minerais e vitaminas, o que torna o amendoim um alimento riquíssimo em energia (585 calorias/100 gramas/grão) [83]. Toda essa riqueza em aspectos nutricionais faz com que este produto seja, amplamente, utilizado na alimentação como suplemento proteico. O amendoim faz parte da dieta alimentar diária de regiões pobres dos continentes africano e asiático, onde a conjuntura nutricional do povo é deficitária, com inúmeros casos de mortalidade infantil, e o preço da proteína de origem animal é elevado [83].

O Brasil produziu cerca de 550 mil toneladas de amendoim colhidos na primeira safra de 2019 e estima-se que a primeira safra de 2020 seja de aproximadamente 680 mil toneladas, sendo São Paulo o estado responsável pela maior produção com 521 mil toneladas [85]. Os principais polos de cultivo de amendoim de São Paulo são as regiões de Alta Mogiana (Ribeirão Preto, Dumont, Jaboticabal e Sertãozinho) e Alta Paulistana (Tupã e Marília). Cerca de 80% da colheita é destinada às exportações (a maior parte para os países europeus) e o

restante é consumido internamente pelas indústrias de doces. O estado de São Paulo também é responsável pelo beneficiamento, indústria confeitaria e a indústria de óleo vegetal, que são outros elos da cadeia agroindustrial do amendoim [86].

Dentre os subprodutos do seu processamento industrial, pode-se destacar a casca, por ser um material fibroso e disponível em grande quantidade. Normalmente, esse resíduo fibroso é queimado nas indústrias para gerar energia [87].

A fração de casca do amendoim representa 30% da produção do grão e seu principal uso é, atualmente, como combustível para caldeira e alimento para gado. Consideradas um resíduo agroindustrial, as cascas de amendoim disponíveis constituem um recurso abundante e acessível para o desenvolvimento de produtos reciclados [2]. E são utilizadas, tanto no Brasil como em outros países como cama de frango, cama para gado leiteiro confinado, como fonte de fibras para ruminantes e sua farinha é utilizada como fonte de fibras de baixa caloria em vários produtos alimentícios para o homem [88].

2.7.6 Estrutura e componentes da casca de amendoim

A planta do amendoim é um arbusto baixo. Algumas plantas desenvolvem ramos curtos e têm uma haste vertical. Outras têm haste mais curta, mas desenvolvem longos ramos que chegam até perto do solo. Pequenas flores amarelas crescem na parte mais baixa da planta [89].

Depois que a flor é fecundada, gera uma haste, chamada ginóforo, que entra no solo e produz um fruto subterrâneo. Essa vagem subterrânea dá origem ao amendoim, uma casca com duas a quatro ou mais sementes dentro dela [89]. A flor e a casca de amendoim podem ser observadas na figura 7 abaixo.



Figura 7: Flor e casca do amendoim [90,91].

O grão de amendoim é formado pela casca ou pericarpo (28 - 30%), o perisperma ou tegumento que é a fina película que envolve o endosperma (1,45 - 3,22%), o embrião (1,8 - 2,6%) e a amêndoa (67,70 - 71,88%). O conteúdo médio de água é 5,4%, de carboidratos 11,7%, de fibras 2,5% e de cinzas 2,3% [92,93].

A casca de amendoim é constituída de aproximadamente 24,75% de celulose, 39,36% de hemicelulose, 33,48 de lignina e 2,41% de materiais poliméricos [94].

A figura 8 abaixo apresenta a micrografia eletrônica de varredura da casca de amendoim, onde pode-se observar uma estrutura fibrosa na superfície e poros de tamanhos diferentes [95].

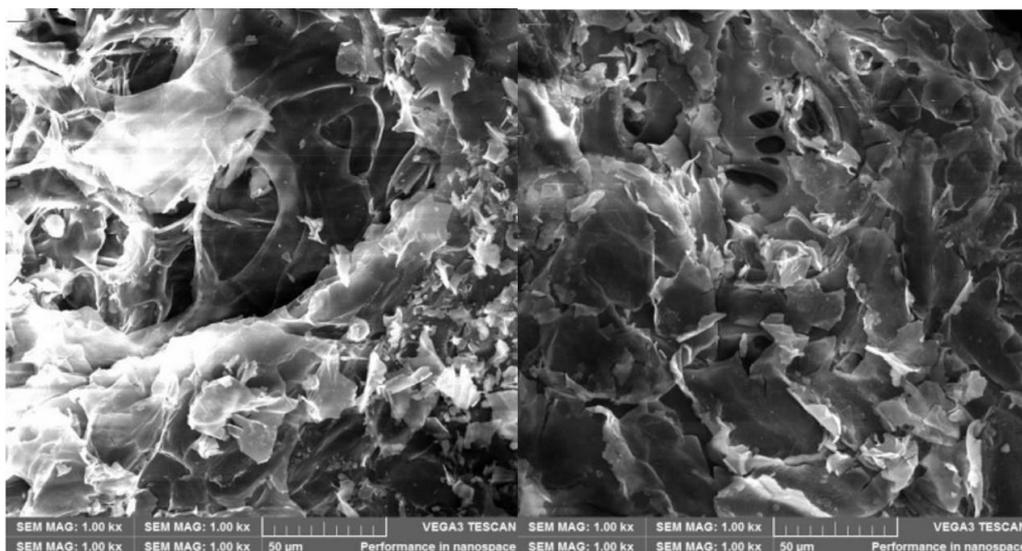


Figura 8: MEV da casca de amendoim [95].

2.7.7 Coentro

O coentro, cujo nome científico é *Coriandrum sativum*, é uma hortaliça folhosa condimentar da mesma família da acelga, da salsa, cebolinha e couve [96,97]. É uma espécie vegetal pertencente à família Umbelliferae; herbácea, anual, originária da região do Mediterrâneo, mas que em consequência do cultivo intenso, aparece, atualmente, de forma espontânea na maior parte da Europa [98].

A cultura do coentro se adapta bem a regiões de clima quente e intolerante a baixas temperaturas, pois retardam seu crescimento, a frutificação e a maturação [97]. Apresenta ciclo precoce de 45 a 60 dias, algo que garante retorno rápido do capital investido [99]. Seu plantio ocorre através da sua semente e sua colheita é feita quando aproximadamente 50% dos frutos estiverem com coloração amarelodourada [100].

O coentro tem mostrado um crescimento na importância comercial principalmente na Polônia, Romênia, República Tcheca, Eslováquia, Marrocos, Canadá, Índia, Paquistão, Irã, Turquia, Guatemala, México e Argentina. Esses países produzem tanto a erva fresca quanto a especiaria seca. Seu uso mais comum é na culinária doméstica [101].

No Brasil, as folhas são amplamente utilizadas como tempero na culinária, especialmente na região nordeste [98]. Um grande número de produtores está envolvido com a sua exploração durante todo o ano, tornando-a uma cultura de grande importância social e econômica, sendo o segundo vegetal mais consumido [102,103].

O uso do coentro é centenário, onde tradicionalmente eram usados os seus frutos e a própria planta na medicina tradicional para a cura de problemas gastrointestinais, flatulência e perda de apetite, mas também para a culinária devido ao seu sabor e a sua cor.

Todas as partes da planta são comestíveis, entretanto é comum seu uso culinário condimentar in natura. Mas os frutos secos, além de condimento, são úteis nas indústrias farmacêutica e cosmética [104].

Uma das vantagens do coentro é que diferentes partes da planta podem ser usadas, as sementes, a planta jovem ou adulta, e até mesmo os óleos essenciais que podem ser extraídos.

A planta é utilizada principalmente para confecção de molhos e temperos [105]. As sementes são a parte mais utilizada, com aplicações na indústria alimentar (pó) servindo de condimento e aromatizante [105,106]. Já as sementes têm propriedades diuréticas, hipoglicêmicas, combatendo também o reumatismo e as nevralgias articulares, podendo, assim, ser utilizado na medicina. Seu uso tem grande importância a nível nutricional, industrial e farmacêutico [107,108,109].

2.7.8 Estrutura e Componentes do Coentro

É uma erva anual cujo caule é geralmente verde, podendo na altura da floração ficar vermelho ou violeta e atingir até 1,4 metros de altura, com folhas alternas, pinadas e de coloração verde brilhante [100].

Na planta adulta seu caule é oco e a parte basal pode chegar a um diâmetro superior a 2 mm. É um pouco ereto tendo, às vezes, alguns ramos no nódulo basal, terminando cada ramo com uma inflorescência [110].

As sementes são acastanhadas e redondas, globulares ou ovais com 6mm de diâmetro [111].

Sua composição química contém: taninos, pectinas, cumarinas, fenilpropanóides, coriandrinondiol e óleo essencial contendo linalol como principal constituinte [100].

Ele é rico em vitaminas e minerais como: A, B1, B2, C, cálcio, fósforo, ferro, caroteno, tiamina, riboflavina, niacina, sódio e ácido oxálico [96,112].

Na figura abaixo pode-se observar a estrutura do coentro: as sementes, e as folhas.



Figura 9: Estrutura do coentro [113].

3 METODOLOGIA

As matérias-primas passaram por beneficiamentos físico-químicos como secagem, moagem, peneiramento e calcinação. E também foram caracterizadas quanto a sua estrutura, composição, quantidade de produto volátil.

3.1 Matérias-Primas

A casca de café, uma das matérias primas obtidas como material de estudo para esse trabalho, foi doada pela empresa Um Coffee Co. (unidade Bom Retiro).

3.1.1 Casca de café (CC)

A casca de café passou por beneficiamento físico-químico, com a finalidade de eliminar impurezas e aumentar a reatividade da casca. Primeiramente, ela passou pelos processos de moagem (em um moedor elétrico) para a diminuição da granulometria com o objetivo de aumentar a área de superfície específica e, assim, aumentar sua reatividade. Em seguida foi peneirada para obtenção da menor granulometria. Após esses processos, ela foi calcinada em um forno elétrico a uma temperatura de 1000°C por 1h a uma taxa de 10°C/min, para a eliminação de matéria orgânica. As etapas mencionadas estão esquematizadas na figura 10.



Figura 10: Fluxograma do beneficiamento da casca de café.

3.1.2 Casca de banana (CB1)

A casca de banana do primeiro lote passou por beneficiamento físico-químico, com a finalidade de eliminar impurezas e aumentar a reatividade da casca. Primeiramente, a CB1, como as cascas do primeiro lote serão chamadas neste trabalho, passou por um processo de secagem em um forno elétrico, para retirada da umidade, como mostra a tabela 2.

Tabela 2: Condições de secagem da casca de banana (CB1).

Secagem	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
1	70	10	600
2	90	10	300
3	100	10	300

Após o processo de secagem, a casca, já desidratada, passou por uma moagem em um moedor elétrico, para a diminuição da granulometria com o objetivo de aumentar sua área de superfície específica, e assim, aumentar sua reatividade. Após a moagem, foi realizado um processo de calcinação da casca de banana em um forno elétrico a uma temperatura de 1000°C por 1h, para o para eliminação de matéria orgânica. Essas etapas mencionadas estão esquematizadas na figura 11.



Figura 11: Fluxograma do beneficiamento da casca de banana (CB1).

Após a calcinação da CB1 notou-se um resíduo de cor azul, com partes aderidas ao cadinho e praticamente não sobrou resíduo que pudesse ser utilizado. Por isso, não houve continuidade da CB1 no trabalho.

3.1.3 Casca de Banana (CB2)

As cascas de banana do segundo lote, CB2, passaram por beneficiamento físico-químico, para eliminar impurezas e aumentar sua reatividade. Nesse lote as cascas de banana foram coletadas secas pela exposição ao sol e, portanto, passaram apenas por moagem para um beneficiamento físico. Após a moagem, foi realizado um processo de calcinação (beneficiamento químico) para eliminação de impurezas e matéria orgânica da casca, cujas condições são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3: Condições utilizadas na calcinação da casca de banana (CB2).

Calcinação	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
1	700	10	120
2	715	10	60

As etapas de beneficiamento estão esquematizadas no fluxograma da figura 12.



Figura 12: Fluxograma do beneficiamento da casca de banana (CB2).

3.1.4 Casca de amendoim (CAM)

A casca de amendoim passou por beneficiamento físico-químico, com a finalidade de eliminar impurezas e aumentar a reatividade da casca. Primeiramente, ela passou pelos processos de moagem (em um moedor elétrico) para a diminuição da granulometria com o objetivo de aumentar a área de superfície específica e, assim, aumentar sua reatividade. Em seguida foi peneirada para obtenção da menor granulometria. Após esses processos, ela foi calcinada em um forno elétrico a uma temperatura de 900°C por 2h a uma taxa de 10°C/min, para a eliminação de matéria orgânica. As etapas mencionadas estão esquematizadas na figura 13.



Figura 13: Fluxograma do beneficiamento da casca de amendoim.

3.1.5 Coentro

Primeiramente as folhas do coentro foram lavadas em água corrente e deixadas de molho em um balde com água por 20 min. Após a lavagem, suas folhas foram secas com papel e em seguida levadas a um forno na temperatura de 250°C por 30 min, para desidratação delas. Após secagem, o coentro já desidratado, foi moído e colocado em cadinho de alumina para realizar uma calcinação a 800°C por 2h. As etapas do beneficiamento do coentro estão esboçadas na figura 18.



Figura 14: Fluxograma do beneficiamento do coentro.

3.2 Caracterização das Amostras

As matérias-primas foram caracterizadas por: Perda ao Fogo, Difração de Raio X, Fluorescência de raio X, Termogravimetria e sua Derivada (TGA/DTG) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1 Perda ao Fogo

Perda ao fogo é um ensaio que determina a porcentagem de massa perdida ou decomposta no material/amostra quando submetido a um ciclo térmico de aquecimento pré-determinado, em um forno ou mufla [114].

Neste trabalho a casca de café (CC) foi submetida a um tratamento térmico de 1000°C por 1h, a casca de amendoim (CAM) a 900°C por 2h, a casca de banana (CB2) a 700°C por 1h e o coentro a 800°C por 2h. As temperaturas de calcinação utilizadas foram determinadas empiricamente, já que não há literatura reportada para estes processos.

Utilizou-se o forno da empresa EDG, com taxas de aquecimento de 10°C/min do Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da FATEC-SP.

Os materiais foram pesados antes e depois da calcinação para análise percentual de perda de massa no processo.

O cálculo utilizado para a análise de perda ao fogo foi pela seguinte equação:

$$PF = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1: Equação de perda ao fogo}).$$

Onde:

PF = representa a perda ao fogo

M_i = representa a massa inicial da amostra seca

M_f = representa a massa a amostra calcinada

3.2.2 Difração de Raio X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciência de materiais e etc. [115,116,117].

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (espalhamento). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, então, como centro de emissão de raios X [115,116,117].

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos [115,116,117]. O fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética provocado pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes do material pode ser observado na figura 15.

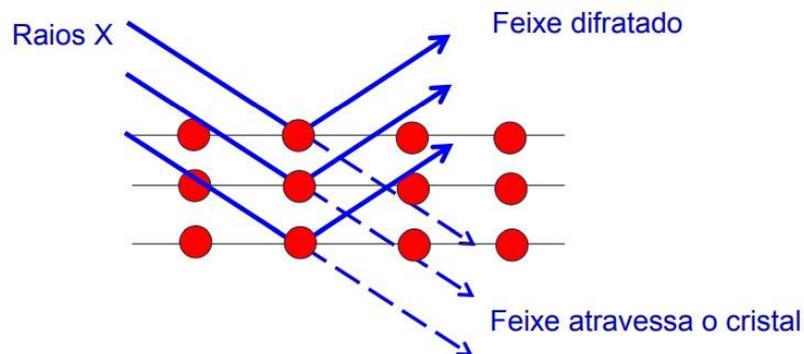


Figura 15: Fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética [118].

A caracterização das amostras pelo DRX foi realizada no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP, utilizando-se um difratômetro Rigaku Miniflex II, apresentado na figura 16. A fonte de radiação utilizada foi de cobre $K\alpha$ com tensão de 30 kV, corrente de 15 mA, ângulo de varredura 2θ entre 3 e 90° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de um segundo de permanência.



Figura 16: Equipamento utilizado para análise de DRX.

3.2.3 TGA/DTG

A análise de termogravimetria (TGA/DTG) é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura, ou seja, acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura [119].

O equipamento de TGA/DTG é composto por uma termobalança, que é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que é aquecida ou resfriada. [119] Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [120]. A Figura 17 representa um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.

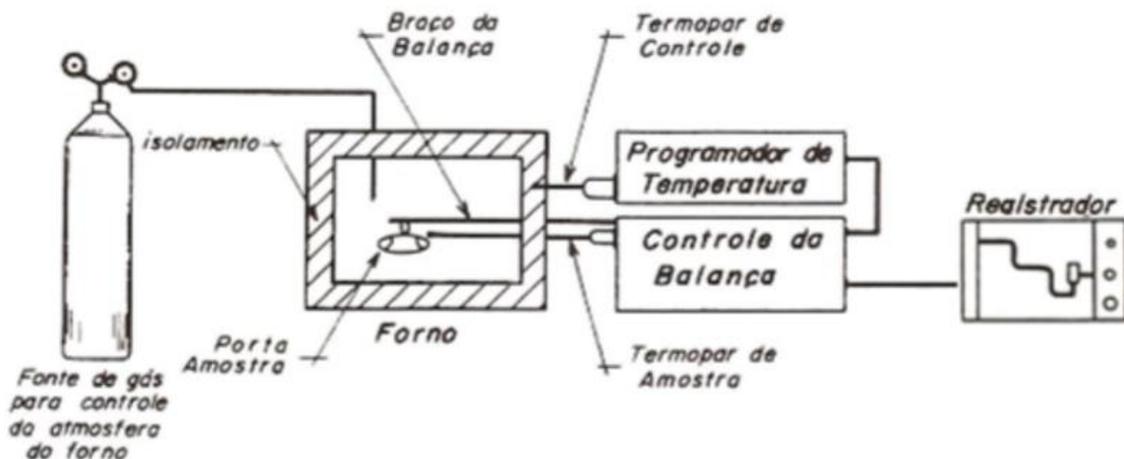


Figura 17: Representação de um equipamento de termogravimetria [120].

As análises de TGA/DTG foram realizadas em um equipamento da marca SETARAM Kep Technologies, modelo Labsys evo, no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) na FATEC-SP.

3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

As técnicas analíticas baseadas em fluorescência de raios X pode ter fins qualitativos e quantitativos e consistem na detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por uma fonte de radiação gama, por um feixe de raios X ou ainda por partículas carregadas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios X [121,122].

Quando um feixe de raios X ou radiação gama incide na matéria pode ocorrer interação por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um buraco [122].

O processo que ocorre em uma fluorescência de raio X é que a amostra é irradiada com raios X de alta energia de um tubo de raios x controlados e, então, quando um átomo da amostra é atingido por um raio X com energia suficiente (maior que a energia de ligação da camada K ou L do átomo), ele tende a ejetar os elétrons dos níveis inferiores dos átomos e, como consequência, elétrons de camadas de maior energia/níveis mais externos dão um salto quântico para preencher a vacância deixada na camada orbital interna. Então, quando o elétron cai para o estado de menor energia, libera um raio X fluorescente característico para um determinado elemento [121,123]. Esquema apresentado na figura 18 abaixo.

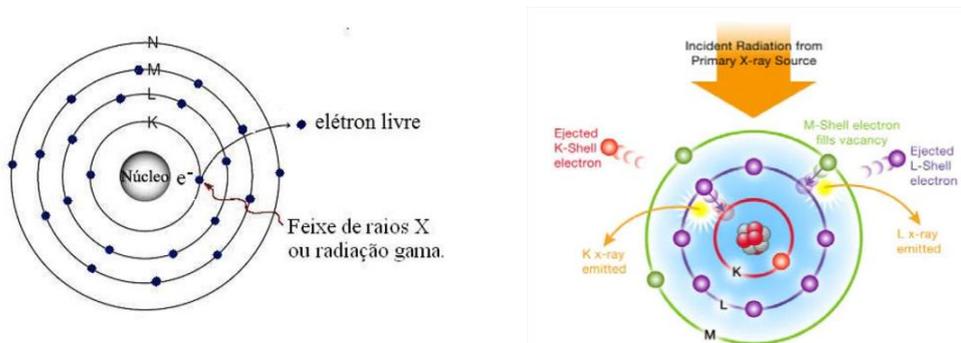


Figura 18: Desenho esquemático do efeito que ocorre na Fluorescência de Raio X [122].

3.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia consiste no estudo da energia radiante incidente em uma amostra, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares. A variedade de métodos espectroscópicos é classificada de acordo com a região do espectro eletromagnético.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho baseia-se nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. A molécula só absorve radiação no comprimento de onda no infravermelho se sofrer variação no seu momento de dipolo decorrente de seus movimentos rotacionais e vibracionais, ou seja, os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula provocam mudança no seu momento dipolo, havendo uma interação da molécula com a radiação eletromagnética, com isso ocorre a absorção de energia, que é observada na forma de bandas [124,125].

Na espectroscopia do infravermelho são empregados dois tipos de espectrômetros: o dispersivo e aquele com transformada de Fourier. A espectroscopia do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) emprega a operação matemática conhecida como transformada de Fourier para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma, chamado interferômetro de Michelson. O método foi desenvolvido para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para medir distâncias com bastante exatidão. Essa técnica apresenta diversas vantagens como: maior velocidade e sensibilidade, pois todas as frequências são medidas e detectadas simultaneamente, melhor aproveitamento da potência luminosa, maior exatidão na calibração do comprimento de onda, simplicidade mecânica e resolução constante [124,125].

O aparelho usado foi o Nexus 670 FTIR Thermo Nicolet, no Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN/CNEN, mostrado na Figura 19. A análise de FTIR foi realizada nas cascas de café e de banana.



Figura 19: Equipamento de FTIR do CCTM utilizado nas análises.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas nas matérias-primas.

4.1 Perda ao fogo

As análises de perda ao fogo foram realizadas para estimar a quantidade de produto volátil nas matérias-primas após a queima.

4.1.1 Casca de Café

A casca de café apresentou um valor de perda ao fogo de 96,16% após a calcinação de 1h a 1000°C, o que significa que houve perda de praticamente toda matéria orgânica durante a queima.

Já foi reportado na literatura uma perda de 93,68%, valor bem próximo do obtido neste trabalho. Na figura 20 pode-se observar a casca de café antes e após a análise de perda ao fogo.

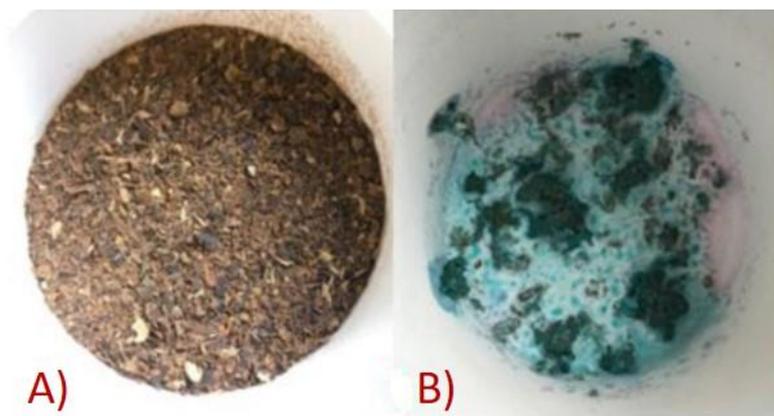


Figura 20: Imagens da casca de café (CCC): (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.

Após a calcinação observou-se partículas aglomeradas do resíduo, possivelmente devido ao derretimento de compostos alcalinos presentes na cinza. Segundo trabalho reportado, os materiais inorgânicos contidos nas cinzas, principalmente o potássio e seus óxidos, contribuem para uma aglomeração, e incrustação após processo térmico [126].

4.1.2 Casca de Banana (CB2)

A casca de banana (CB2), passou por 2 ciclos de calcinação e os valores de perda ao fogo são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Perda ao fogo da casca de banana (CB2).

Calcinação	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda ao fogo (% em peso)
1	3,0	0,3885	87,05
2	0,3885	0,3140	19,18

As imagens da casca de banana antes e após a calcinação podem ser observadas na Figura 21.

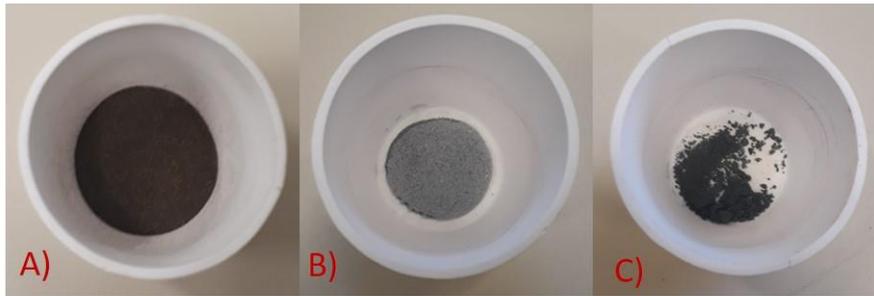


Figura 21: Imagens da casca de banana (CB2): (A) antes da perda ao fogo; (B) depois da 1ª perda ao fogo da e (C) depois da 2ª perda ao fogo.

4.1.3 Casca de Amendoim (CAM)

A casca de amendoim apresentou um valor de perda ao fogo de 96,72% após a calcinação por 2h à 900°C, o que corresponde a quantidade de matéria orgânica eliminada durante a queima. O resultado de perda ao fogo está apresentado na figura 22.

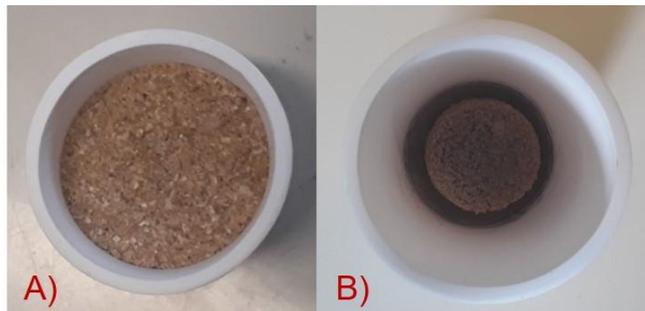


Figura 22: Perda ao fogo da casca de amendoim: (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.

4.1.4 Coentro

O coentro apresentou um valor de perda ao fogo de 82,65%, o que corresponde a quantidade de matéria orgânica volatilizada durante a queima. Imagens da amostra após a perda ao fogo estão apresentadas na figura 23.

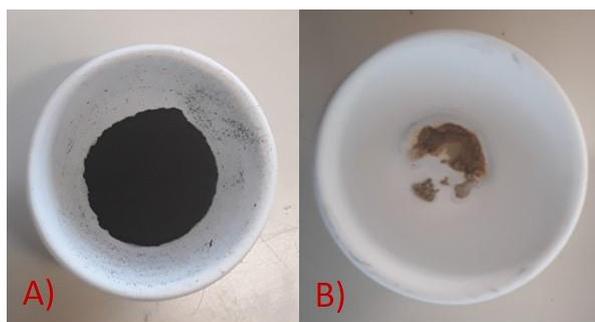


Figura 23: Imagens do coentro: (A) antes da perda ao fogo e (B) depois da perda ao fogo.

Após a calcinação o coentro apresentou característica higroscópica e, portanto, esse resíduo não teve continuidade no trabalho. A higroscopicidade de um alimento desidratado está ligada à sua estabilidade física, química e microbiológica. No entanto, o potencial higroscópico em alimentos é um fenômeno complexo e multifatorial, o qual está relacionado com características intrínsecas do produto (como natureza química dos componentes orgânicos, forças intermoleculares e tamanho das partículas) e condições ambientais em que está exposto. Não há estudos sobre a higroscopicidade do coentro, mas sabe-se que através das isotermas de sorção pode-se conhecer seu comportamento higroscópico.

4.2 DRX

As análises dos difratogramas foram realizadas no programa X'Pert HighScore Plus e os dados experimentais foram comparados com padrões de referência de bancos de dados, como o ICDD (International Centre for Diffraction Data), cuja posição e intensidade dos picos devem combinar com o difratograma analisado. Sendo assim, foi possível identificar as fases presentes nas amostras.

4.2.1 Casca de Café

O difratograma da figura 24 apresenta na faixa de 10° a 30° (eixo 2θ) a predominância de fase amorfa na CC (antes da calcinação), conforme esperado, e um pico não identificado em aproximadamente 22° no eixo 2θ .

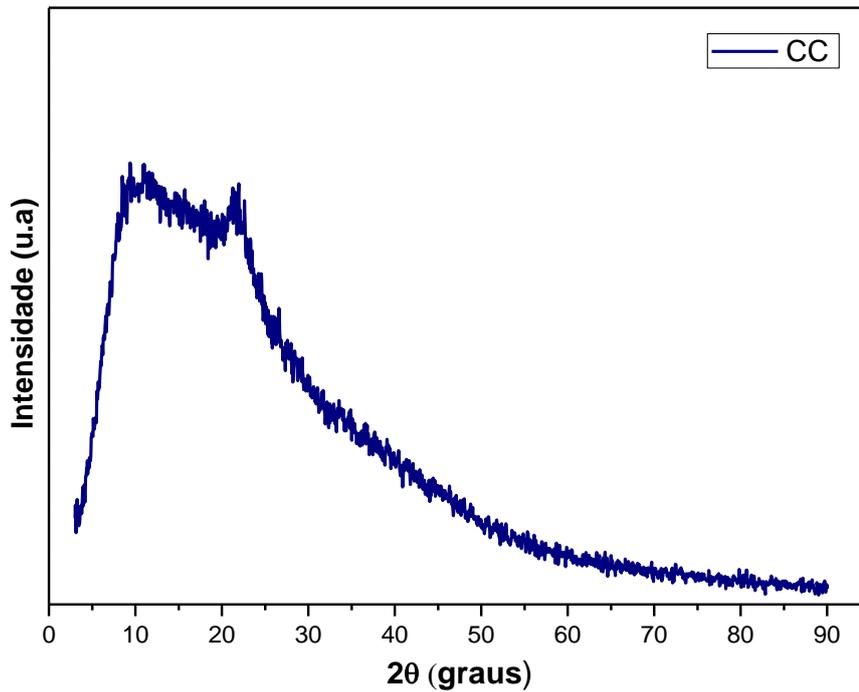


Figura 24: Difratograma da casca de café (CC).

4.2.2 Cinza da Casca de Café

No difratograma apresentado na Figura 25, foi identificada a fase $C_2Ca_1K_2O_6$, evidenciando que após a calcinação as amostras adquirem caráter cristalino. A presença de uma fase rica em K_2O está de acordo com os resultados de FRX que serão mostradas posteriormente.

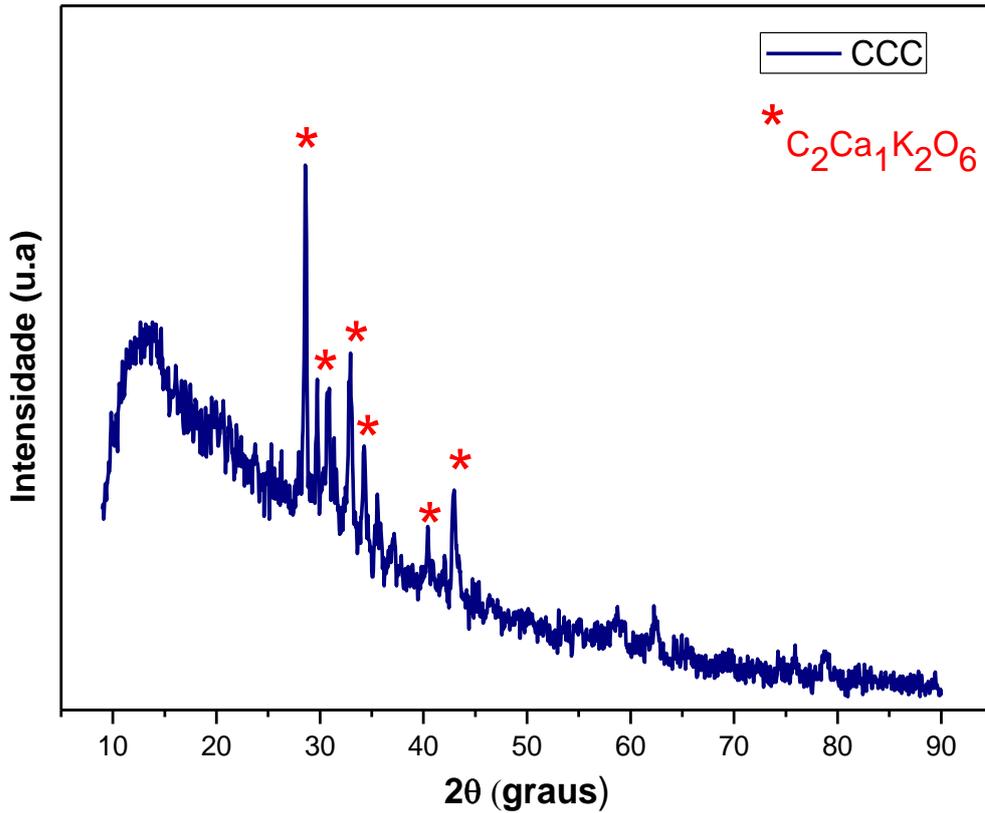


Figura 25: Difratoograma da cinza da casca de café (CCC).

4.2.3 Casca de Banana (CB1)

A figura 26 apresenta uma banda que confirma o caráter amorfo no material, como esperado. Porém, apresenta dois picos em aproximadamente $2\theta=28^\circ$ e 40° , que de acordo com o banco de dados do programa, pode ser uma fase baseada em óxido de potássio presente na casca de banana.

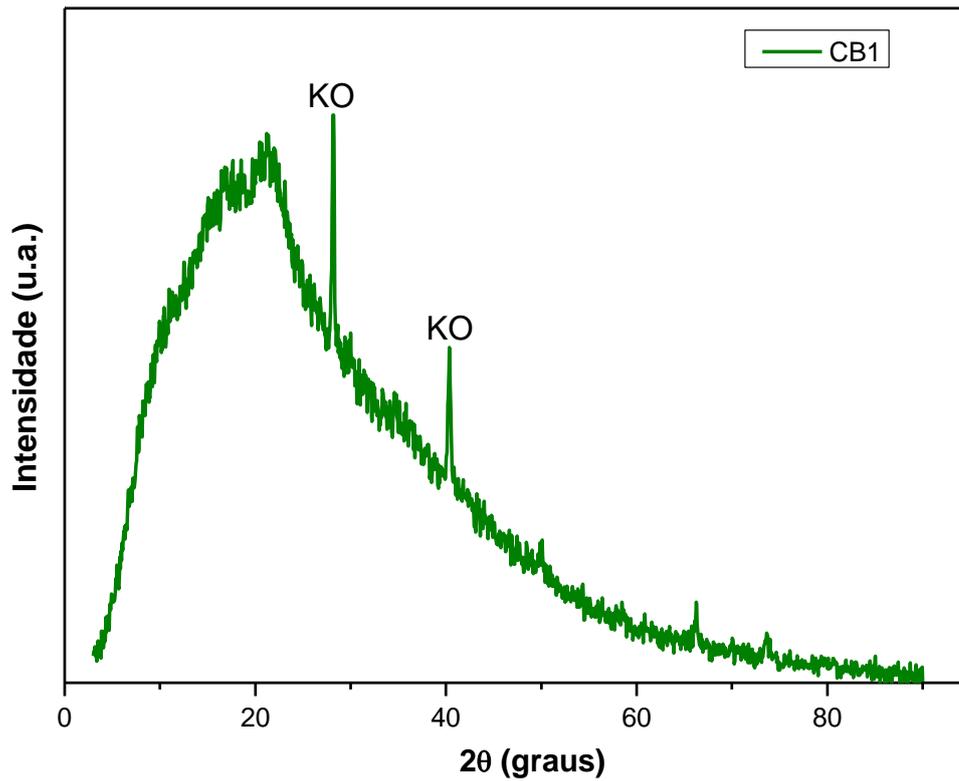


Figura 26: Difratoograma da casca de banana (CB1).

4.2.4 Casca de Banana (CB2)

Na figura 27 pode-se observar uma banda larga característica da fase amorfa do material na faixa de 10° a 30° (eixo 2θ) como esperado. Porém, apresenta um pico próximo de 22° que corresponde a alguma impureza inorgânica não identificada.

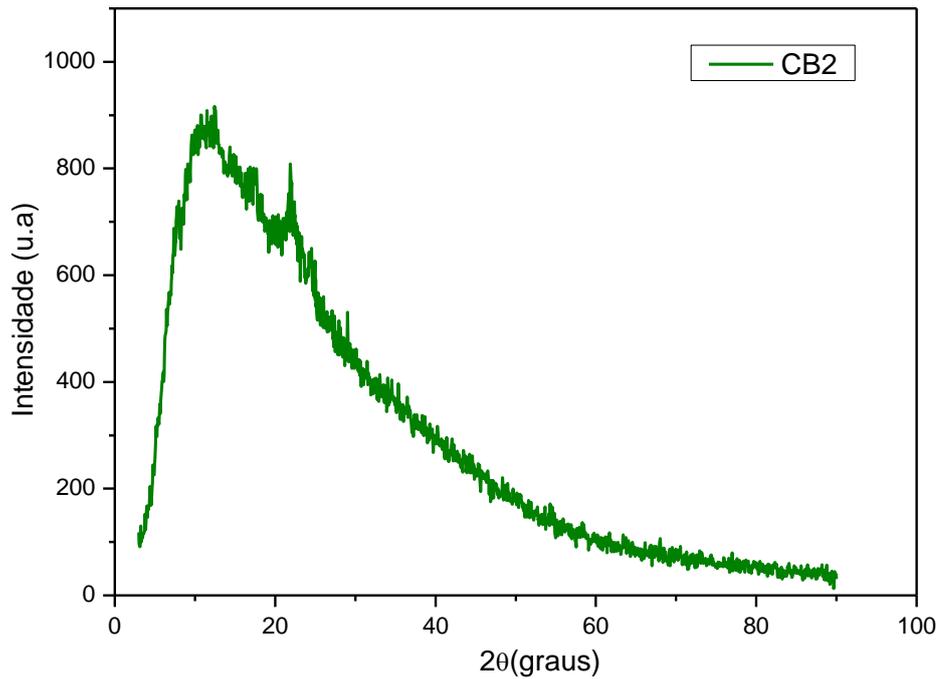


Figura 27: Difratograma da casca de banana (CB2).

4.2.5 Casca de Amendoim (CAM)

De acordo com o difratograma da casca de amendoim apresentado na figura 28, pode-se observar uma banda larga na faixa de 10° a 30° (eixo 2θ), característica da fase amorfa do material, como esperado.

O pico em aproximadamente 22° aparece novamente e corresponde a alguma impureza não identificada.

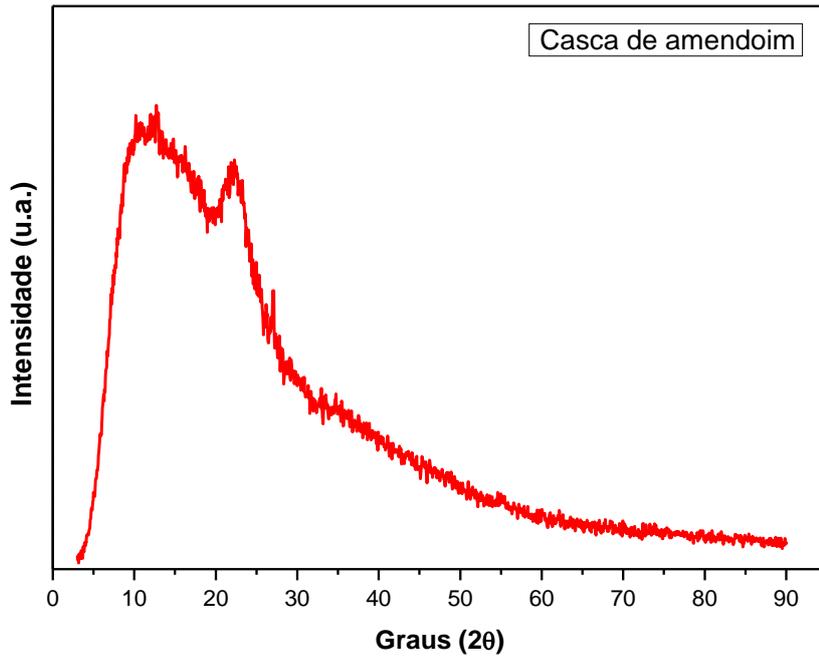


Figura 28: Difratograma da Casca de amendoim.

4.2.6 Cinza da Casca de Amendoim (CCAM)

No difratograma apresentado na Figura 29 foi evidenciado o caráter cristalino após a calcinação da casca de amendoim. A fase identificada como $K_2O_4S_1$ está de acordo com os minerais presentes neste resíduo [51].

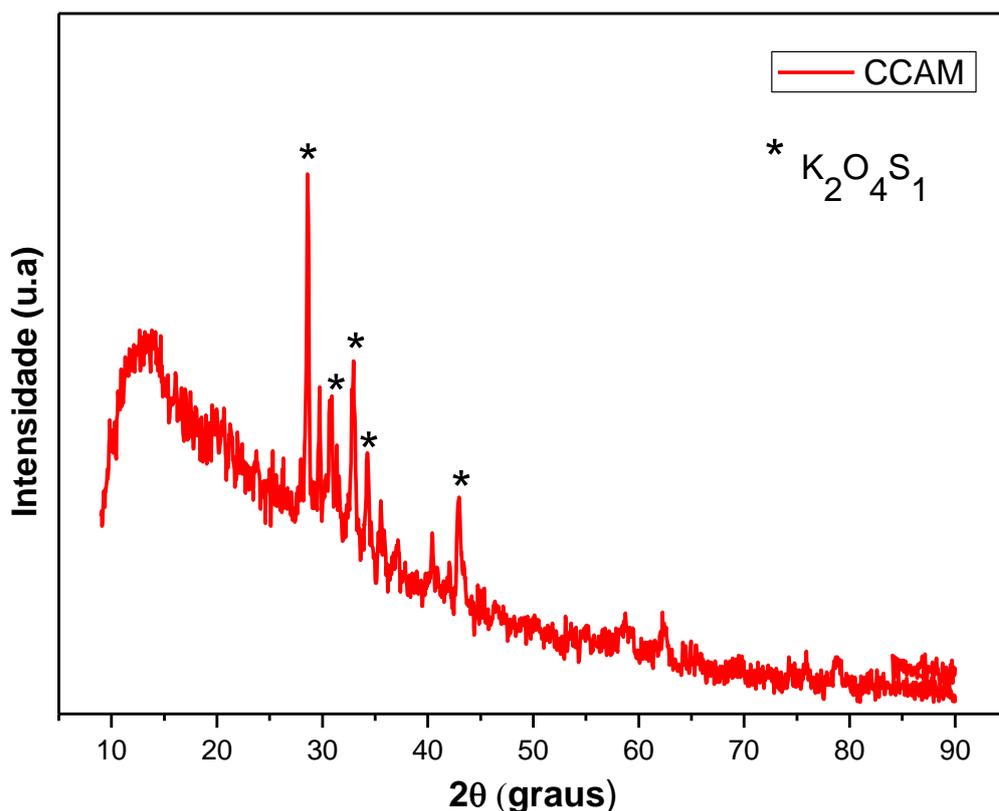


Figura 29: Difratoograma da Cinza da Casca de Amendoim (CCAM).

4.3 TGA/DTG

A análise de termogravimetria (TGA) mostrará a variação de massa da amostra em função da temperatura (de 0 a 1000°C), ou seja, essa análise fornecerá a perda e/ou ganho de massa das amostras em função da temperatura. Já a Termogravimetria derivada (DTG) fornecerá a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura, que será um complemento da análise de TGA.

4.3.1 Casca de café

As figuras 30 e 31 correspondem à análise de termogravimetria da casca de café moída in natura.

A figura 30 mostra as curvas da análise termogravimétrica da casca de café, na qual verifica-se a existência de 4 regiões que podem ser atribuídas à: (a) desidratação e liberação de material orgânico volátil ($T < 200^\circ\text{C}$); (b) decomposição térmica da hemicelulose e celulose, que é a etapa em que ocorre a maior perda de massa ($200^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$); (c) decomposição da lignina ($400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$) e (d)

decomposição térmica muito baixa, pois há apenas pequenas alterações de massa ($T > 500^{\circ}\text{C}$) [127,128].

Na curva de DTG da Figura 31, pode-se melhor identificar essas 4 regiões. Em 100°C tem-se um pico referente à perda de umidade da amostra. A região entre 200°C e 350°C é referente à degradação da hemicelulose e celulose, que é a etapa em que ocorre maior perda de massa da amostra. Já entre 400°C e 500°C é a etapa que pode ser atribuída a degradação da lignina [127,128]

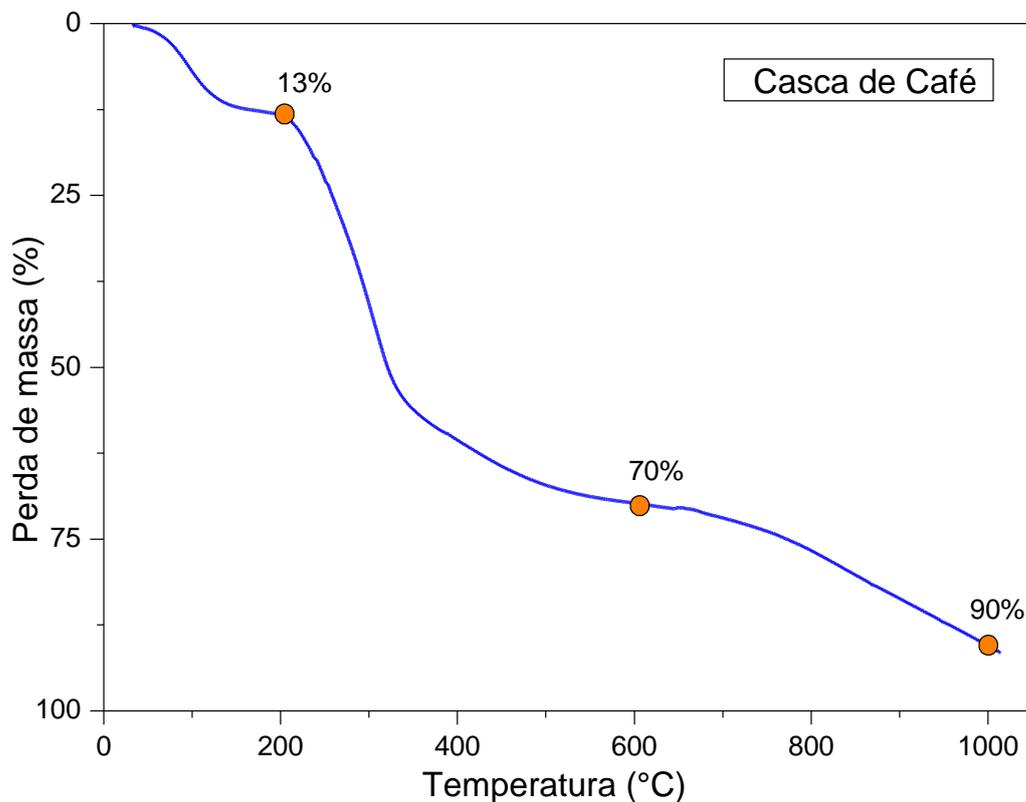


Figura 30: TGA da Casca da Café (CC).

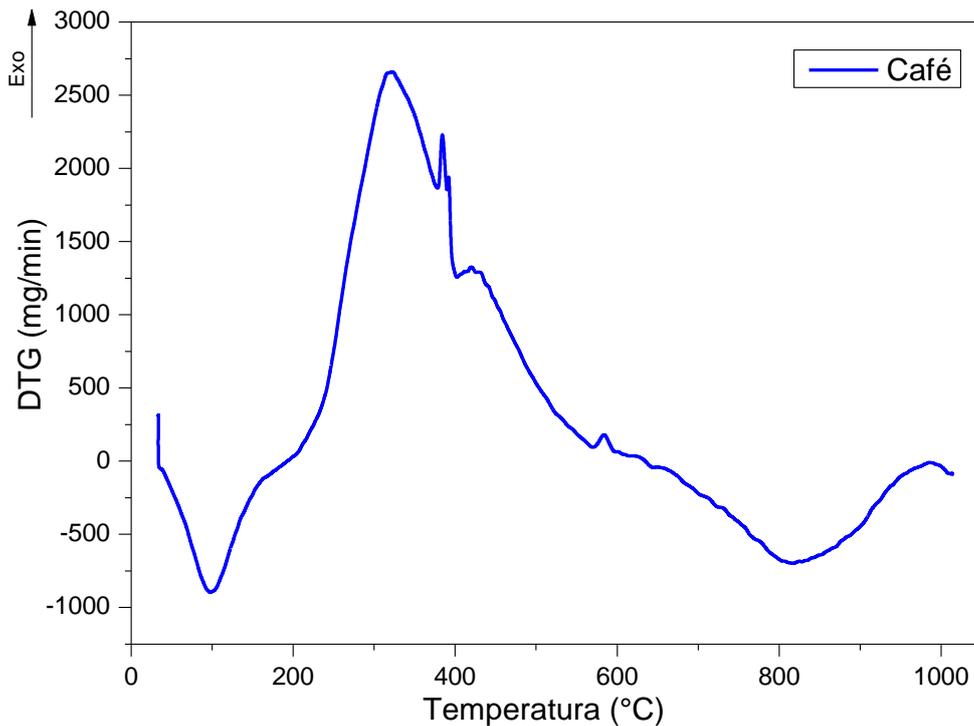


Figura 31: DTG da Casca de Café (CC).

4.3.2 Casca de Banana (CB2)

A figura 32 mostra a curva da análise termogravimétrica da casca de banana moída in natura. Pode-se observar o comportamento da curva entre 50°C e 150°C, no qual houve uma perda de massa relacionada à eliminação de água do polissacarídeo. Entre 160°C e 375°C aparece uma segunda faixa de perda de massa, onde ocorre a maior perda, que corresponde à decomposição da celulose e da lignina. E a terceira perda é referente à decomposição da lignina residual entre 375°C e 600°C [129].

Na curva de DTG da figura 33, próximo de 100°C tem-se um pico referente à perda de umidade da amostra. A região entre 180°C e 800°C é referente à decomposição celulose e da lignina, que é a etapa em que ocorre maior perda de massa da amostra [130].

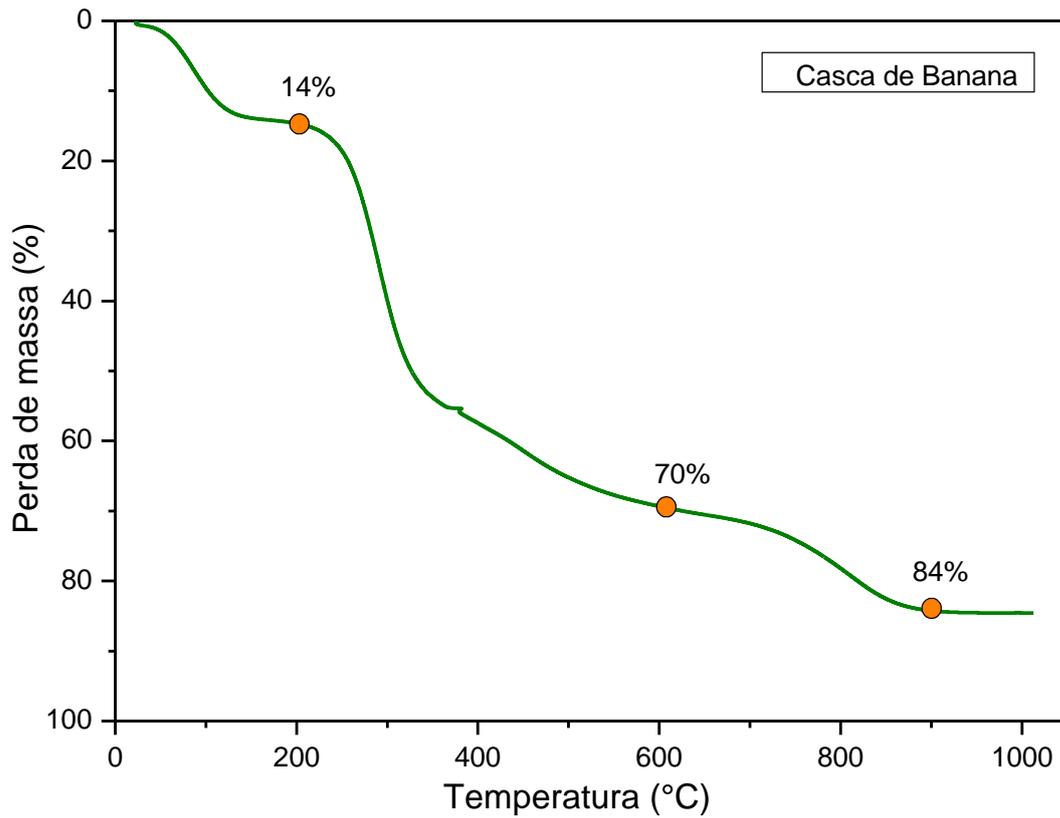


Figura 32: TGA da Casca de Banana (CB2).

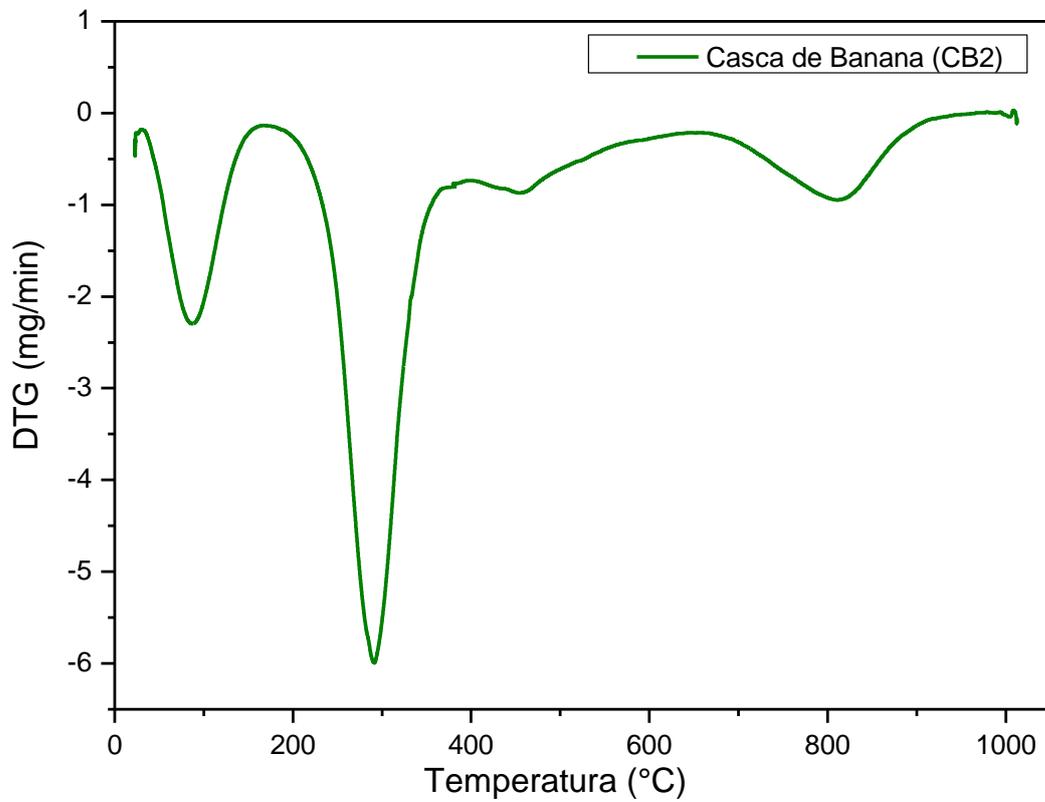


Figura 33: DTG da Casca de Banana (CB2).

4.3.3 Casca de Amendoim (CAM)

As figuras 34 e 35 correspondem à análise de termogravimetria da casca de amendoim moída in natura.

Analisando as curvas de TGA da figura 34, nota-se que a casca de amendoim apresentou a primeira perda de massa em até 120°C, provavelmente, devido à evaporação da água. Entre 150°C e 500°C houve uma perda significativa, que pode ser referente à degradação da hemicelulose (que se decompõe numa faixa estreita de temperatura: 250-300°C), celulose (que se decompõe em temperatura superior a 300°C até cerca de 360°C) e parte da lignina (cuja decomposição inicia perto da temperatura de decomposição da hemicelulose) [131]. E a partir de 600°C não houve uma perda de massa significativa, o que indica estabilidade térmica [132,133].

Esse comportamento térmico mostrado na TGA, figura 34, pode ser comprovado observando-se as curvas da sua derivada (DTG), na figura 35. O pico antes de 200°C é correspondente à evaporação da água, e um grande pico em aproximadamente 365°C é referente à perda de materiais voláteis resultantes da decomposição da hemicelulose e da celulose. No entanto, acima de 600°C não se observa mudança significativa, o que indica a estabilidade térmica [132,133].

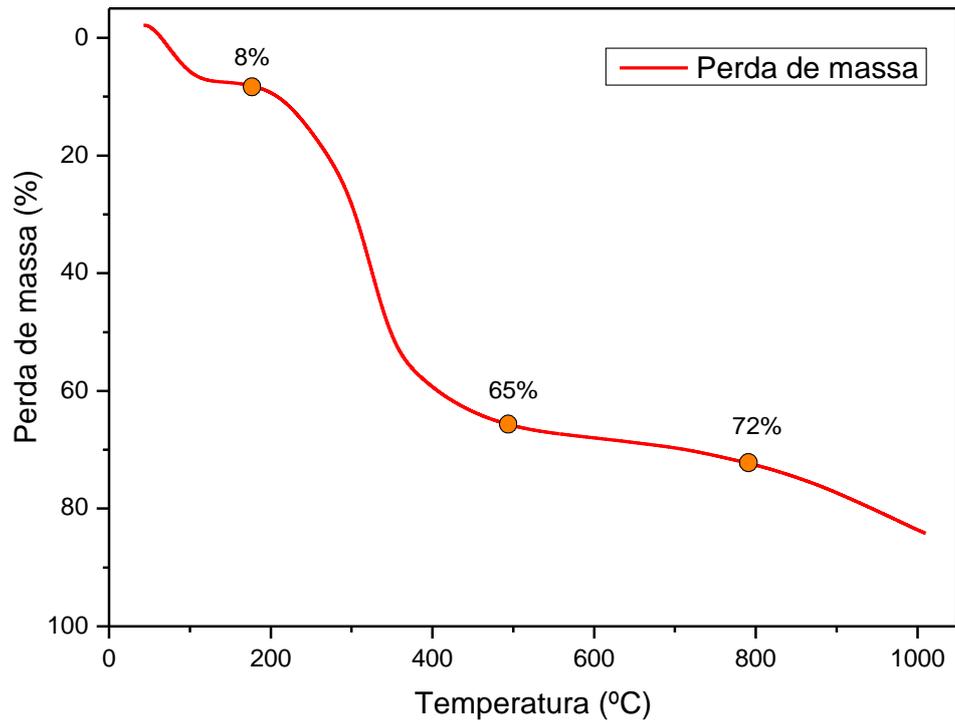


Figura 34: TGA da casca de amendoim.

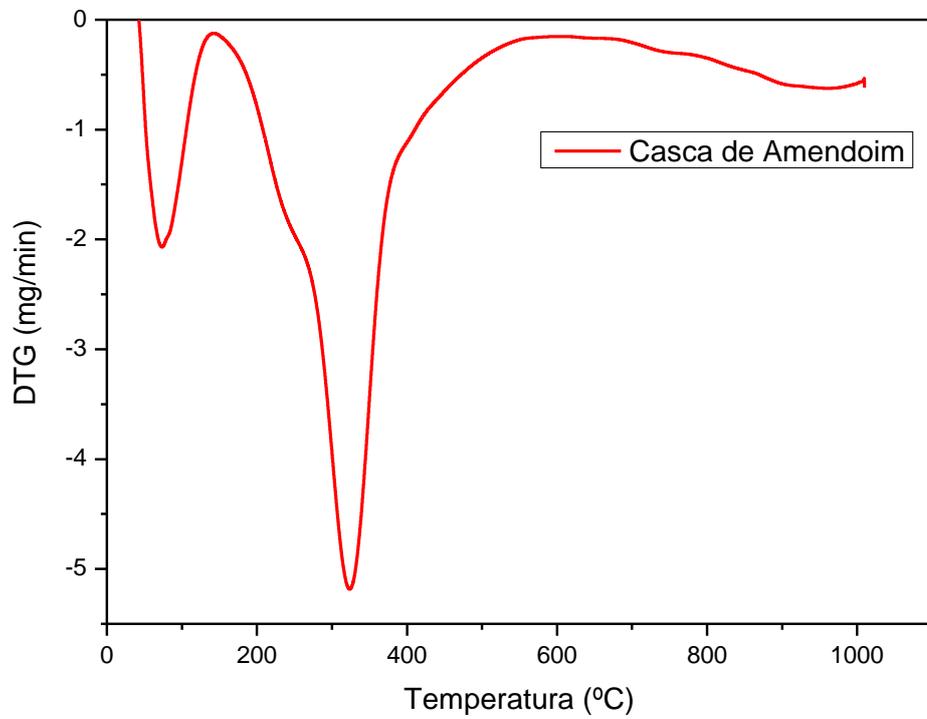


Figura 35: DTG da casca de amendoim.

4.3.4 Coentro

A figura 36 mostra as curvas da análise termogravimétrica referente ao coentro moído in natura. Pode-se observar que entre 50°C e 150°C houve uma perda de massa relacionada à eliminação de água. Entre 160°C e 350°C ocorre uma segunda faixa de perda de massa, que corresponde à decomposição da hemicelulose e celulose [129].

Na curva de DTG, Figura 37, pode-se confirmar as perdas observadas na Figura 36. Em 100°C tem-se um pico referente à perda de umidade da amostra. A região entre 220°C e 450°C é referente à degradação da hemicelulose e celulose e da lignina, que é a etapa na qual ocorre maior perda de massa da amostra. Já entre 400°C e 500°C é a etapa que pode ser atribuída à degradação da lignina [129].

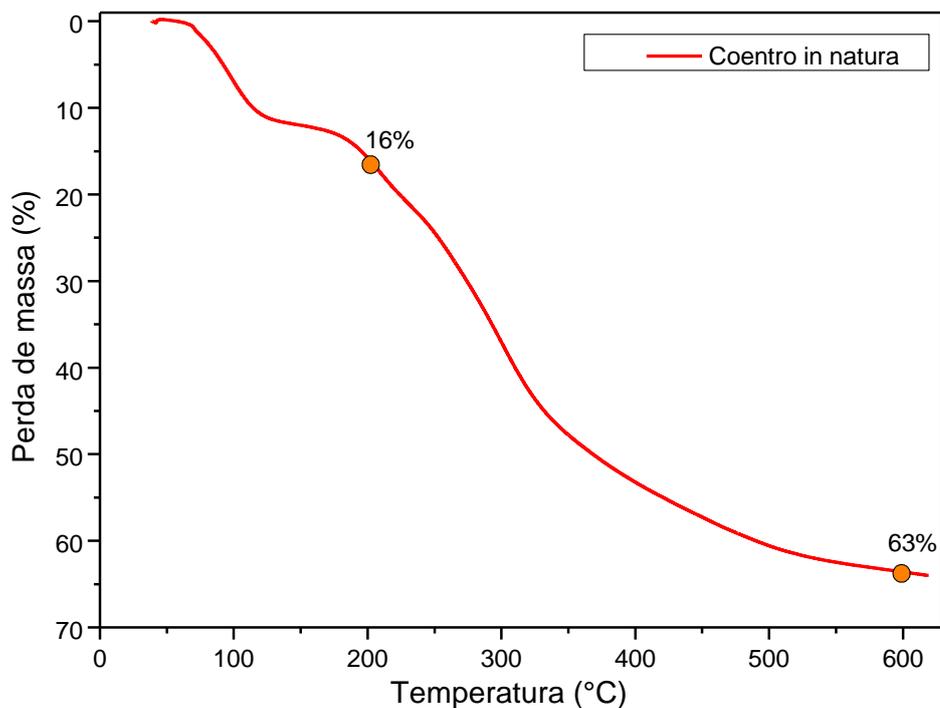


Figura 36: TGA do Coentro in natura.

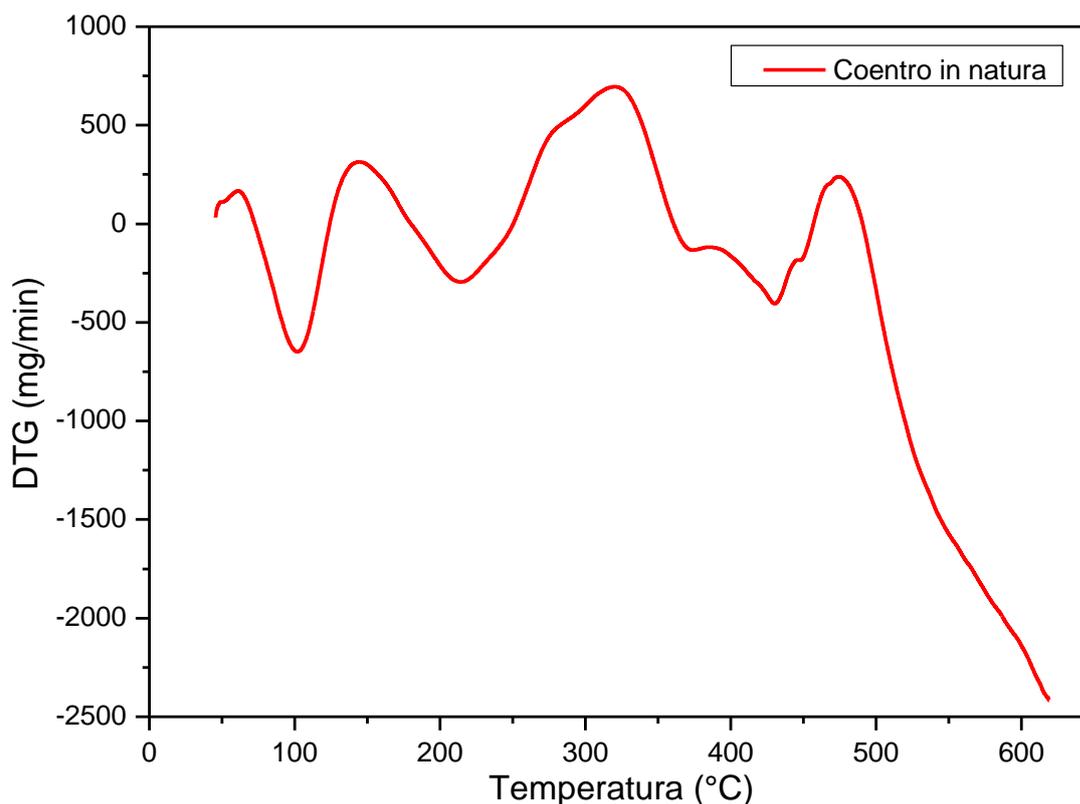


Figura 37: DTG do Coentro in natura.

4.4 FTIR

A técnica de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) foi utilizada neste trabalho para identificar os grupos funcionais presentes nos resíduos analisados. Serão usadas como base, as bandas reportadas na literatura, para comparação com os resultados apresentados a seguir.

4.4.1 Casca de Banana (CB2)

Observa-se que o espectro de infravermelho, apresentado na figura 38, revelou a presença de bandas na região de aproximadamente 3283 cm^{-1} atribuídas a estiramentos vibracionais axiais dos grupos O-H característicos da celulose, na região de 3005 , 2917 e 2850 cm^{-1} que podem ser atribuídas, -CH e -CH₂ de grupos alifáticos característicos da estrutura da celulose. A banda em 1625 cm^{-1} pode ser associada a vibração de estiramento do ânion -COO ou do grupo -C-O de ésteres. A banda em 1008 e 1186 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento ligado a grupos -S-OH ou -P=O. A banda em 876 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação de aminas [134,135].

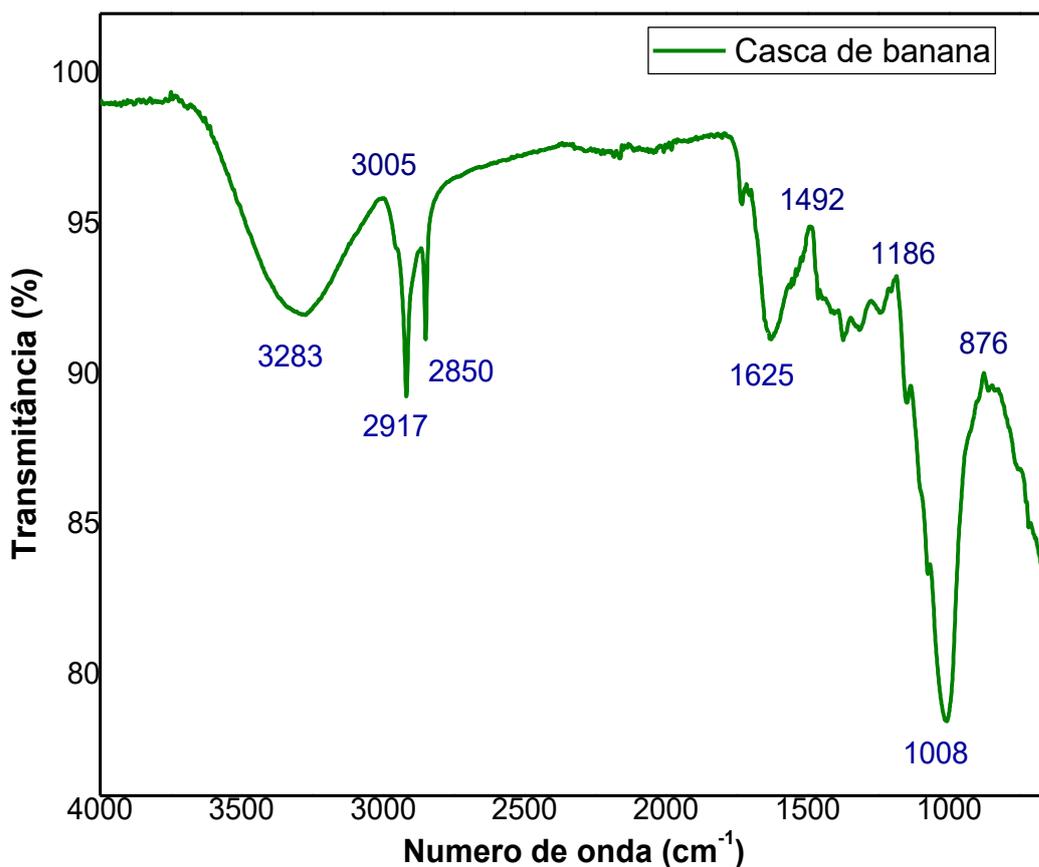


Figura 38: Espectro de FTIR da amostra de CB2.

4.4.2 Casca de Café

O espectro do FTIR da casca de café, apresentado na figura 39, mostra uma banda larga em torno de 3297 cm^{-1} , que corresponde à deformação axial da ligação O-H. A banda, em torno de 2919 cm^{-1} é referente aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, pertencente ao grupamento H-C-OH e CH₂-OH de vibração em celulose e hemicelulose. O pico, em aproximadamente, 1786 cm^{-1} é referente a vibrações de grupos acetil e éster urônico de hemicelulose ou ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina [136,137,138]. Já a banda em torno de 1607 cm^{-1} aparece com maior intensidade e está relacionada à ligação de C=C de grupos aromáticos, já que apresenta grande teor de lignina. As bandas entre 1500 e 1180 cm^{-1} não são bem definidas. Isso ocorre porque esta é uma região de impressão digital e sobreposições de bandas de diferentes grupos podem estar ocorrendo. As bandas observadas abaixo de 1000

cm^{-1} são, geralmente, associadas à absorção de grupos hidroxílicos da celulose [139,140].

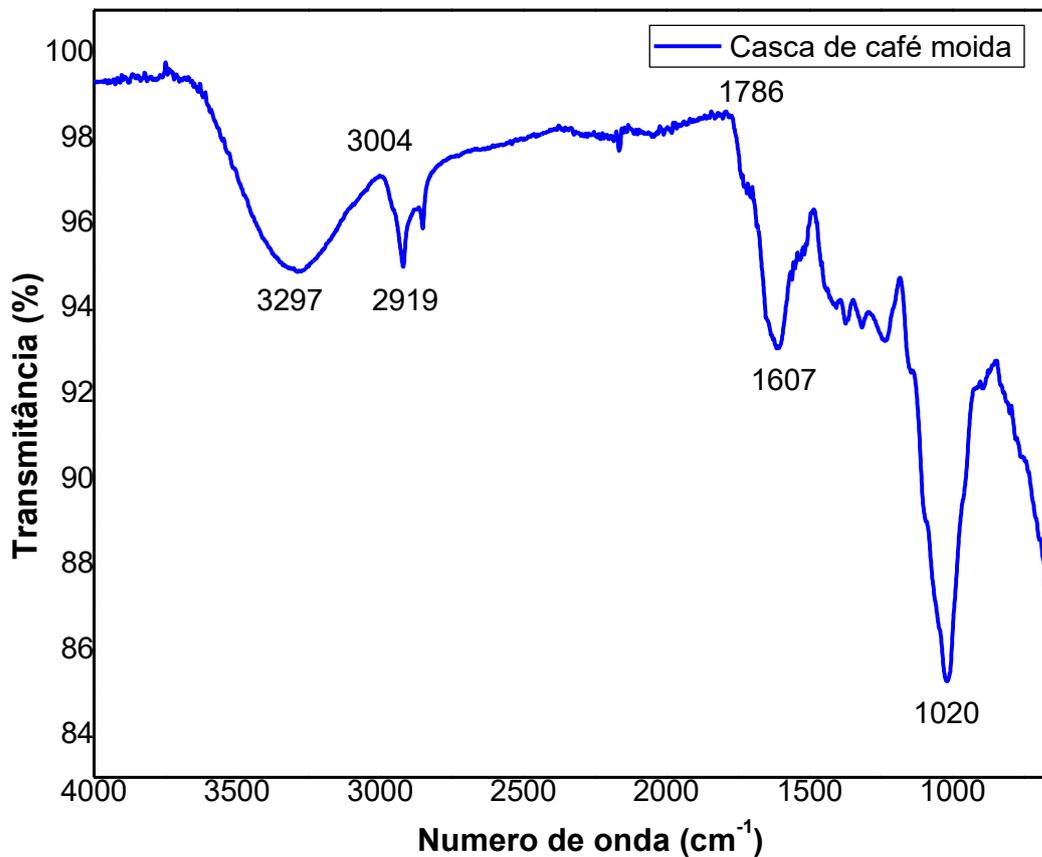


Figura 39: Espectro de FTIR da amostra de CC.

4.5 FRX

A tabela 5 apresenta os resultados da composição química da casca de café (depois da perda ao fogo). A perda ao fogo considerada para este resultado foi de 96,16%. Esta análise foi realizada somente para o resíduo CC devido à disponibilidade do equipamento.

A partir da tabela 5 pode-se constatar que a composição química após a perda ao fogo da CC, apresenta um alto teor de modificadores de rede, como K_2O , CaO , conforme esperado.

Tabela 5: Composição química da CCC (Casca de Café depois da calcinação).

Componentes	Casca de Café (% peso)
K₂O	44,42
CaO	29,23
SiO₂	12,26
P₂O₅	3,01
TiO₂	0,28
SO₃	2,31
MnO	0,17
Al₂O₃	4,47
Fe₂O₃	1,92
MgO	1,50
Outros	0,35

5 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o beneficiamento de resíduos agroindustriais como a casca de café, casca de banana, casca de amendoim e coentro que, devido suas composições semelhantes às matérias-primas comerciais, podem ser incorporados como modificadores de rede na produção de vidro sodo-cálcico a partir de resíduos agroindustriais.

Os resíduos de CC, CAM, CB2 e coentro foram caracterizados pela perda ao fogo, cujos valores obtidos foram de 96,16%; 96,72%; 89,53% e 82,65% respectivamente, evidenciando um alto teor de matéria orgânica volatilizada. Porém, o coentro apresentou característica higroscópica, sendo assim, não se mostrou um resíduo promissor para continuidade do trabalho.

A caracterização de DRX mostrou que as matérias-primas utilizadas (CC, CAM, CB1, CB2) apresentam predominância de estrutura amorfa, conforme esperado. Após a calcinação os resíduos apresentaram picos cristalinos, de fases relacionadas a presença de K_2O .

A partir das análises termogravimétricas pode-se observar que durante o processo de aquecimento de todos os resíduos houve primeiramente, a eliminação de água e, posteriormente, a degradação da hemicelulose, da celulose e da lignina presentes na casca das matérias-primas, o que foi confirmado em seus gráficos de DTG. Em geral, todos os resíduos apresentaram sua maior porcentagem de perda de massa entre 150°C e 600°C.

Já a análise de FTIR mostrou através do gráfico os grupos funcionais presentes nos resíduos analisados, comparando as bandas encontradas com as bandas repostadas na literatura para identificá-las, que pôde confirmar a presença da matéria orgânica, como hemicelulose, celulose e lignina presentes nos resíduos.

A análise de FRX mostrou a concentração de componentes inorgânicos presentes na casca de café depois da calcinação, confirmando a presença de elementos considerados modificadores de rede e que podem substituir as matérias-primas fundentes utilizadas na indústria.

A partir dos resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que a casca de banana, a casca de amendoim e, principalmente, a casca de café tratam-se de resíduos que podem ser usados como fonte alternativa e promissora de um modificador da rede vítrea. Porém, será necessário incorporá-los, substituindo as

matérias-primas que apresentam sódio e cálcio, e até mesmo sílica, utilizadas comercialmente na fabricação do vidro sodo-cálcico.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Análise por FRX dos demais resíduos;
- Análise de adsorção e dessorção de umidade dos resíduos;
- Fabricação das amostras vítreas com a incorporação dos resíduos propostos.
- Caracterização das amostras produzidas.

7 REFERÊNCIAS

1. NASCIMENTO, M. F. D. **CPH: Chapas de Partículas Homogêneas - Madeiras do Nordeste do Brasil - Tese de Doutorado**. Campus de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 153. 2003.
2. GATANII, M. P. et al. iabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim. **Scielo**, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762013000200004&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 20 fevereiro 2020.
3. MAGELLA, M. A. **Desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos a partir de escórias da produção de aços inoxidáveis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC., p. 65. jun, 1999.
4. ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais – II SIGERA**, Foz do Iguaçu - PR, 2011.
5. ARAUJO, M. S.; GENOVA, L. A.; PRADO, U. S. D. **Estudo e caracterização de resíduos sólidos industriais utilizados como matéria-prima para a obtenção vidros silicatos Soda-cal**. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Aracajú, SE: [s.n.]. 2015. p. 12.
6. VIEIRA, F. P. **CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA A FABRCAÇÃO DE VIDROS SODO-CÁLCICOS**. FACULDADE DE TECNOLOGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. SÃO PAULO, p. 82. 2019.
7. RUSSO, M. A. T. **Tratamento de resíduos sólidos**. Tese de Doutorado - Universidade de Coimbra, Departamento de Engenharia Civil. Coimbra. 2003.
8. PANNHORST, W. Glass ceramic: state of the art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
9. STRNAD, Z. Glass ceramic materials: Glass science and technology. **Elsevier Science Publishing Company**, New York, v. 8, p. 268, 1986. ISSN ISSN 268.
10. MENEZES, R. R.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.
11. PABLO, A. A.; PEREZ, E. B.; ELLA, A. B. **Development of particleboard on a pilot-plant and semi-commercial scale using plantation and secondary wood species and agricultural fibrous waste materials**. Forest Products Research and Industries, Development Commission, University of the Philippines. Philippines. 1975.
12. CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L.; COIADO CHAMMA, P. V. Avaliação de painéis produzidos a partir de resíduos sólidos para aplicação na arquitetura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 47-53, 2009.
13. GATANI, M. E. A. Propriedades físico-mecanicas de painéis de partículas a base de casaca de mani em matriz polimerica. **In: SIMPÓSIO SOBRE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO. 2.**, Valencia, 2010. 1-7.
14. LANE, A. C. The definition of solid and fluid. *Science*, v. 25, p. 190–191, 1907.

15. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the american chemical society**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
16. GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 195, n. 1, p. 158–164, 1996.
17. GONÇALVES, J. et al. Production of Transparent Soda-Lime Glass from Rice Husk Containing Iron and Manganese Impurities. **Ceramics**, Pampa, 25 nov 2020. 13.
18. SHARMA, G.; SINGH., K. Recycling and utilization of agro-food waste ashes: syntheses of the glasses for wide-band gap semiconductor applications. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Punjab, Índia, 01 fev 2019. 9.
19. E. D. ZANOTTO, J. C. M. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **J. of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
20. RUENGSR, S. et al. Development of barium borosilicate glasses for radiation shielding materials using rice husk ash as a silica source. **Elsevier**, Tailândia, 16 mar 2015. 6.
21. BÜCHNER, C. E. A.. The Atomic Structure of Two-Dimensional Silica. **NanoScience and Technology, Springer International Publishing**, 2015.
22. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. D. F.; MAZALI, I. O. Vidros. In: _____ **Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola**. n. edição especial. ed. [S.l.]: [s.n.], fevereiro 2001.
23. DAS, S. P. Statistical Physics of Liquids at Freezing and beyond. **Cambridge University Press**, Cambridge, UK, 2011.
24. LEE, C. S. et al. Fabrication and characterization of glass and glass-ceramic from rice husk ash as a potent material for opto-electronic applications. **J Mater Sci: Mater Electron**, Malásia, 21 ago 2017.
25. ALVES, O. L. . G. I. F. . M. I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. **Química Nova na Escola**, n. edição especial, fevereiro 2001.
26. NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 2. ed. Madrid: CSIC, 1991.
27. E. D. ZANOTTO, J. C. M. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **J. of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
28. MAZURIN, O. V. Glass properties: compilation, evaluation, and prediction. **J. NonCryst. Solids**, v. 351, n. 12, p. 1103–1112, 2005.
29. T.D. BENNETT, Y. Y. P. L. A. Q. H. T. G. N. G. T. R. G. I. L. S. A. R. F. B. O. K. F. Melt-quenched glasses of metal–organic frameworks. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 10, p. 3484–3492, 2016.
30. P. JENNISKENS, D. F. B. Structural transitions in amorphous water ice and astrophysical implications. **Science**, n. 265, p. 753–756, 1994.
31. VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of Inorganic Glasses. **Society of Glass Technology**, Sheffield, UK, n. 2, p. 17, 2012.
32. A.K. VARSHNEYA, J. C. M. Comment on misconceived ASTM definition of ‘glass’. **Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A**, v. 51, n. 1, p. 28–30, 2010.
33. DONT, E.-J. The Glass Transition: Relaxation, Dynamics in Liquids and Disordered Materials. **Springer**, 2001.
34. SCHERER, G. W. Relaxation in Glass and Composites. **Krieger**, 1992.
35. LANE, A. C. The definition of solid and fluid. **Science**, v. 25, n. 631, p. 190–191, 1907.

36. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
37. GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 195, n. 1, p. 158–164, 1996.
38. BÜCHNER, C. et al. The Atomic Structure of Two-Dimensional Silica. **NanoScience and Technology, Springer International Publishing**, 2015.
39. SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
40. E. D. ZANOTTO, J. C. M. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **J. of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
41. C., S. J. G. **Incorporação de Resíduos Sólidos Agroindustriais Na Fabricação de Vidros Sodo-Cálcicos**. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. São Paulo, p. 88. 2016.
42. AKERMAN, M. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro. [S.l.]. 2000.
43. BIBLIOTECA do IPEN. **TRANSIÇÃO VÍTREA: UMA IMPORTANTE PROPRIEDADE PARA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS**, 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/766.pdf>>. Acesso em: 20 dezembro 2020.
44. UFRGS. **Dilatação térmica**. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/cref/leila/dilata.htm>>. Acesso em: 20 dezembro 2020.
45. ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
46. AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v. 32, p. 1717–1732, 2011.
47. CHAMBI, P. . M. M. Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos. **Tese Doutorado (USP), Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica e de Materiais**, 2014. 101.
48. NOTAS de aula. **Tecnologia do vidro FATEC-SP**, 2016.
49. PANNHORST, W. Glass ceramic: state-of-the-art.. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
50. CRISIGIOVANNI, C. L. M. **UMA ABORDAGEM SÓCIO-AMBIENTAL E TECNOLÓGICA DA RECICLAGEM DOS RESÍDUOS DE VIDRO..** Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC). Curitiba, p. 88. 2010.
51. CORNEJO, I. A. E. A. Hidden treasures: Turning food waste into glass. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 93, n. 6, 2014.
52. SOUZA, O.; SANTOS, E. D. Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes. **Embrapa**. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/index>>. Acesso em: 10 SETEMBRO 2019.
53. BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Lei 12.305. Brasília - DF: Congresso Nacional: [s.n.]. 2010.
54. ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1340-1346, 2005.

55. PANDEY, A. E. A. Biotchenological potential of caffee pulp and caffee husk for bioprocesses.. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 153-162, 2000.
56. STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials, Thessaloniki**, v. 82, p. 79-85, 2005.
57. LEUCENA, M. V.; CHERNICHARO, C. A. L. **Avaliação experimental da compostagem de RSU submetidos a etapa prévia de tratamento anaeróbio**. 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. Campo Grande - MS. 2005.
58. COELHO, M. A. Z. et al. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Produção de enzimas a partir da casca de coco verde**. Curitiba. 2001.
59. DIAS, J. M. C. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, arindustriais e florestais**. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF. 2012.
60. MATOS, A. T. **Curso Sobre Tratamento de Resíduos Agroindustriais**. FEAM/UFV. Viçosa. 2005.
61. MATOS, A. T. **Tratamento e Aproveitamento Agrícola de Resíduos Sólidos**. Ed. UFV. Viçosa, Minas Gerais. 2014.
62. WORRELL, W. A.; VESILIND, P. A. **Solid Waste Engineering**. 2. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
63. VENTURIM, J. B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. (Doutorado em Engenharia de Produção) -Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 101. 2002.
64. PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. Avaliação da Viabilidade do Uso de Resíduos na Agricultura. **Circular Técnica 19**, Jaguariúna - SP, novembro 2008. 11.
65. GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C. A utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. In: _____ **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 10, 2005. p. 128-136.
66. LEVANTAMENTO sistemático da produção agrícola. **SIDRA - IBGE**, 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/lspa/tabelas>>. Acesso em: 16 setembro 2019.
67. MATIELO, J. B. O café do cultivo ao consumo. **Globo**, São Paulo, p. 320, 1991.
68. BORTHOLO, G. F. E. A. Cuidados na colheita, no preparo e no armazenamento do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 14, n. 162, p. 33-44, 1989.
69. J.E., B.; BRESSANI, R. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. **INCAP**, Panamá, n. ELIAS, L.G. Pulpa de café: composición, tecnología y utilización., p. 19-29.
70. NEVES, J. V. G. G. **Cascas residuais de café orgânico: composição química, potencial antioxidante, fatores antinutricionais e aplicação tecnológica**.. Dissertação de Mestrado, UESB. [S.l.], p. 82. 2016.
71. JC., V. Green coffee processing. **Elsevier Applied Science Publishers Ltd**, New York, p. 1-33, 1987.
72. SOBRE o fox bean e outras lendas. **The coffee traveler**, 2015. Disponível em: <<http://www.thecoffeetraveler.net/new-blog-3/2015/9/4/sobre-o-fox-bean-e-outras-lendas>>. Acesso em: 10 setembro 2019.
73. NATELLA, F.; SCACCINI, C. Role of coffee in modulation of diabetes risk. **Nutrition Reviews**, v. 70, p. 207-217, 2012.

74. INSTITUTO CEPA. Perspectivas para a Agricultura Familiar.. **Secretaria de Estado do desenvolvimento Rural e da Agricultura.**, Belo Horizonte , maio 2004.
75. EMBRAPA , 2018. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/mundo/banana/w1_banana.pdf>. Acesso em: 7 setembro 2019.
76. BONIOLO, M. R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana.** (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. São Paulo -SP. 2008.
77. SILVA, C. E. A. Avaliação econômica das perdas de banana no mercado varejista: um estudo de vaso. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 2, p. 229-234, 2003.
78. CORNEJO, I. A. E. A. Hidden treasures: Turning food waste into glass. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 93, n. 6, 2014.
79. BAKRY, F. et al. Les bananiers.. **Amélioration des plantes tropicales, CIRAD-ORSTOM**, , p. 109-139, 1997.
80. ZHANG, P. . W. R. L. . B. J. N. . & H. B. R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 443-458, 2005.
81. EMBRAPA , 2018. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_48_41020068055.html>. Acesso em: 7 SETEMBRO 2019.
82. KDFRUTAS. **BANANA**, 2010. Disponível em: <<http://kdfrutas.com.br/saibamais/banana#sazonalidade>>. Acesso em: 7 SETEMBRO 2019.
83. LOURENZANI, W. L.; LOURENZANI, A. E. B. S. **Potencialidades do agronegócio brasileiro. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA E SOCIOLOGIA RURAL.** Unesp. Fortaleza - CE, p. 44. 2006.
84. FAGUNDES, M. H. Semente de Amendoim. **Conab**, 2002. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 20 fevereiro 2020.
85. LEVANTAMENTO sistemático de produção agrícola. **IBGE**, 2020. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>>. Acesso em: 19 fevereiro 2020.
86. CONAB COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: Grão. 1 - Primeiro levantamento.** ed. Brasília: [s.n.], v. 5 - Safra 2017/2018, 2017.
87. AZZINI, A.; (2), I. J. G.; GERIN, E. M. A. N. Dimensões das fibras da casca do amendoim (1). **Revista Cinética do Instituto Agrônomo**, Campinas - SP, v. 42, 1983.
88. GONÇALEZ, E. et al. Avaliação da micoflora e ocorrência de micotoxinas em cascas de amendoim em diferentes estágios de maturação da vagem. **SciELO**, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-70542008000500004&script=sci_arttext>. Acesso em: 20 fevereiro 2020.
89. AMENDOIM. **Britannica Escola**, 2020. Disponível em: <<https://escola.britannica.com.br/artigo/amendoim/482176>>. Acesso em: 20 fevereiro 2020.

90. SILVEIRA, P. S. Teor de proteína e óleo de amendoim em diferentes épocas de semeadura e densidades de plantas. **Revista da FZVA**, Uruguaiana, v. 18, n. 1, p. 34-45, 2011.
91. TUDO sobre plantas. **Amandoim**, 2013. Disponível em:<. Acesso em: 21 novembro 2019.
92. PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas herbáceas**. São Paulo: Nobel. 1992. p. 171 p.
93. PRETTI, T. **TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DE EXTRATO AQUOSO DE AMENDOIM E ELABORAÇÃO DE PRODUTO FERMENTADO**. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”. Araraquara - SP, p. 72. 2010.
94. GUEYE, M. et al. High efficiency activated carbons from African biomass residues for removal of chromium (VI) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 273 - 281, 2014.
95. SANTOS, A. H. D. **Avaliação da remoção de bisfenol-A em matriz aquática através de adsorção em casca de *Arachis hypogaea* L.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, p. 69. 2018.
96. SEBRAE. **Catálogo Brasileiro de Hortaliças - Saiba como plantar e aproveitar 50 das espécies mais comercializadas no país**. SEBRAE - EMBRAPA. Brasília - DF. 2010.
97. MAKISHIMA, N. O cultivo de Hortaliças. In: _____ **Plantar - hortaliças**. Brasília - DF: EMBRAPA, 1993. p. 105.
98. ZANUSSO-JUNIOR, G. et al. Avaliações da atividade antiinflamatória do coentro (*Coriandrum sativum* L.) em roedores. **Rev. Bras. PI Botucatu** , v. 13, n. 1, p. 17-23, 2011.
99. FILGUEIRA, F. A. R. E. A. **Novo manual de olericultura**. UFV. Viçosa, p. 289-290. 2003.
100. VAZ, A. P. A.; JORGE, M. H. A. Coentro. **Série Plantas Mediciniais, condimentares e aromáticas - EMBRAPA**, 2007. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/786568/1/FOL107.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2020.
101. LÓPEZ, P. A. **Phenotypic, biochemical, and molecular diversity in coriander (*Coriandrum sativum* L) germplasm**. Iowa State University. Iowa, p. 238. 2006.
102. GRANGEIRO, L. C. et al. Crescimento e acúmulo de nutrientes em coentro e rúcula. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Pernambuco - Brasil, v. 6, n. 1, p. 11-16, 2011. ISSN: 1981-1160.
103. BERTINI, C. H. M. et al. Desempenho agrônomo e divergência de genótipos de coentro. **Revista Ciência Agrômica**, v. 41, p. 409-416, 2010.
104. CARDOSO, M. O. et al. **Índices Agroeconômicos do Coentro Cultivado em Substrato de Fibra de Coco com Fertirrigação**. 1. ed. Manaus, AM: EMBRAPA, abril, 2019.
105. BANDHARI, M. M.; GUPTA, A. E. **Variation and association analysis in coriander, *Euphitica***. [S.l.], p. 1-4. 1991.
106. RAVI, R.; PRAKASH, M. B. K. K. Aroma characterization of coriander (*Coriandrum sativum* L.) oil samples. **Eur. Food Res. Technol**, v. 225, p. 367-374, 2007.
107. WANGENSTEEN, H.; SAMUELSEN, A. B.; MALTERUD, K. E. Antioxidant activity in extracts from coriander. **Food Chem.**, v. 88, p. 293-297, 2004.

108. LÓPEZ, M. D.; JORDÁN, M. J.; PASCUAL-VILLALOBOS, M. J. Toxic compounds in essential oils of coriander, caraway and basil active against stored rice pests. **J. Stor. Prod. Res.**, v. 44, p. 273-278.
109. RAMADAN, M. F.; KROH, L. W.; MORSEL, J.-T. Radical scavenging activity of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass) crude seed oils and oil fraction. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 6961-6969, 2003.
110. DIEDERICHSEN, A. Coriander, *Coriandrum Sativum* L. **IPGRI**, Gatersleben., 1996.
111. HEALTH Benefits times. **CORIANDER - CORIANDRUM SATIVUM**, 2020. Disponível em: <<https://www.healthbenefitstimes.com/coriander/>>. Acesso em: 20 SET 2020.
112. SATHYAVATHI, R. et al. Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using *Coriandrum Sativum* Leaf Extract and Their Application in Nonlinear Optics. **American Scientific Publishers**, v. 3, p. 1-6, 2010.
113. WIKIPÉDIA. **Coentro**. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Coentro#:~:text=Coentro%20\(Coriandrum%20sativum%2C%20do%20grego,ou%20condimento%2C%20exala%20odor%20caracter%20ADstico.](https://pt.wikipedia.org/wiki/Coentro#:~:text=Coentro%20(Coriandrum%20sativum%2C%20do%20grego,ou%20condimento%2C%20exala%20odor%20caracter%20ADstico.)>. Acesso em: 20 set 2020.
114. CCDM. CCDM Ufscar. **Análises Físicas e Caracterização de Materias-Primas - Perda ao Fogo**, São Carlos, 2019. Disponível em: <<http://www.ccdm.ufscar.br/ensaios-tecnologicos-em-materiais/ceramicas-ensaio-tecnologico/materia-prima-ceramica/perda-ao-fogo/>>. Acesso em: 16 setembro 2019.
115. BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction.. **In: Modern Powder. Mineralogical Society of America** , Washington, D.C., p. 73-97, 1989.
116. CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. **Addison-Wesley Publishing Company**, n. 2, p. 555, 1978.
117. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, n. 2, p. 996, 1974.
118. DIFRAÇÃO de Raios X. **Ministerio de educação - Instituto federal de educação, ciencia e tecnologia de Santa Catarina**. Disponível em: <<http://docente.ifsc.edu.br/michael.nunes/MaterialDidatico/Processos%20Qu%C3%ADmicos/Qu%C3%ADmica%20Inorg%C3%A2nica/drx.pdf>>. Acesso em: 7 setembro 2019.
119. GABRIELA BUENO DENARI, É. T. G. C. Instituto de química de São Carlos. **Princípios e aplicações de análise térmica**, São Carlos, 2012. Disponível em: <file:///C:/Users/juhma/Downloads/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf>. Acesso em: 16 setembro 2019.
120. DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica**. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos. São Carlos. 2012.
121. MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncroton**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp. Campinas - SP. 2007.

122. ASFORA, V. K. **Fluorescência de raios x por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Universidade federal de Pernambuco. Recife - PE, p. 105. 2010.
123. STAFF, A. A. S. Thermo Fischer Scientific. **What is XRF (X-ray Fluorescence) and How Does it Work?**, 2020. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/?fbclid=IwAR0BCAQB82BWxCg9JbfSEx5MoXoe2HCbjxMTOX-VP5AtVfHvmy_q7oJ1W_Q>. Acesso em: 20 maio 2020.
124. SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
125. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2002.
126. FERNÁNDEZ, R. G. et al. Study of main Combustion Characteristics for Biomass Fuels used in Boilers. **Fuel Processing Technology**, v. 103, n. 1, p. 16-26, 2012.
127. SILVA, J. P. D. **Caracterização da Casca de Café (coffea arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 119. 2012.
128. C. SETTER, F. T. M. S. M. R. A. C. H. A. P. F. T. T. J. P. O. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. **Elsevier**, Lavras, MG, outubro 2019. 11.
129. HAIPING, Y. & Y. R. & C. H. & L. D. & Z. C. **Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis**. **FUEL** **86**. Wuhan, p. 1781-1788. 2007.
130. WATASHI, C. Y. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DA BANANA prata particulada para aplicação como reforço em compósito de matriz PEAD**. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, p. 60. 2011.
131. BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components by TG/FTIR Technique. In: _____ **Industrial & Engineering Chemistry Research**. [S.l.]: [s.n.], v. 45, 2006. p. 4486-4493.
132. KUPRIANOV, V. I.; ARROMDEE, P. Combustion of peanut and tamarind shells in a conical fluidized-bed combustor: A comparative study. In: _____ **Bioresource Technology**. [S.l.]: [s.n.], v. 140, 2013. p. 199-210.
133. ZHU, G. et al. Kinetics of peanut shell pyrolysis and hydrolysis in subcritical water. **Springer Japan** **2013**, China, 24 out 2013. 11.
134. CRUZ, M. A. R. F. D. **Utilização da casca de banana como bissorvente**. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Londrina. Londrina - PR. 2009.
135. MARTINS, W. A. et al. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável**, Pombal - PB, v. 10, n. 1, p. 96, jan-mar 2015.
136. CHERIAN, B. M. E. A. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 56, n. 14, p. 5617-5627, jun 2008.
137. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6ª. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC Editora, 2000. p. 77-88.
138. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2006.

139. CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íonmetálicos**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo.. São Paulo - SP, p. 57. 2003.
140. COUTO, G. M. E. A. Use of sawdust eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciências e Tecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan/fev 2012.
141. BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. (Pós-Graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras. Lavras (MG). 2007.
142. IBGE. Tabela de Area plantada, area colhida e produção, por ano da safra e produto nas lavouras. **SIDRA - IBGE**, 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>>. Acesso em: 16 setembro 2019.
143. HOUSTON, D. F. Rice: Chemistry and Technology. **American Association of Cereal Chemists**, Minnesota (USA), p. 517, 1942.
144. POUHEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. (Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2006.
145. JULIANO, B. O.; BECHTEL, D. B. The rice grain and its gross composition. In: JULIANO, B.O. (Ed.). Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**, Minnesota, USA, p. 17-57, 1985.
146. "GRÃO". Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradaerroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em: 16 setembro 2019.
147. PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and sílica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, n. 22, p. 2459-2464, 1987.
148. REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of Silica from Rice Husks. **Journal American Ceramic Society**, v. 79, p. 2012-2016, 1996.
149. BORON, L. **Citrato de cálcio da casca do ovo: biodisponibilidade e uso como suplemento alimentar**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2004.
150. SIMONS, P. Consumo de ovos deve aumentar. **Redação Avicultura Industrial. Avicultura Industrial**, 2007. Disponível em: <http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?tipo_tabela=especiais&id=29570>. Acesso em: 13 setembro 2019.
151. IBGE. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticasnovoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria/9216-pesquisa-trimestral-da-producao-deovos-de-galinha.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 13 SETEMBRO 2019.
152. NEVES, M. A. **Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina. FLORIANÓPOLIS - SC. 1998.
153. SALAS, J. E. A. "Lightweight insulating concretes with rice husk.". **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete.**, v. 8, n. 3, p. 171-180, 1986.

154. **A boa e velha albumina.** Disponível em: <<https://anabolismo.wordpress.com/2010/05/31/a-boas-e-velhas-albuminas/>>. Acesso em: 13 setembro 2019.
155. RIVERA, E. M. E. A. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. **Mater. Lett**, v. 41, p. 128-134, 1999.
156. STADELMAN, W. J. **Encyclopedia of Food Science and Technology**. 2. ed. NeW York:, New York : John Wiley and Sons, n. 2, 2000.
157. ELIZONDO-VILLAREAL, N. E. A. Biomaterials from Agricultural Waste: Eggshell-based Hydroxyapatite. **Water Air Soil Pollut**, p. 3643-3646, 2012.
158. J.C. MAURO, E. D. Z. Two centuries of glass research: historical trends current status, and grand challenges for the future. **Int. J. Appl. Glas. Sci.**, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.
159. CHAMBI, P. . M. M. Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos. **Tese Doutorado (USP), Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica e de Materiais**, 2014. 101.
160. AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v. 32, p. 1717–1732, 2011.
161. INDUSTRIAL and environmental applications of nuclear analytical techniques. **Internacional atomic energy agency**, Vienna: IAEA, 1999.
162. KUMAR, A. et al. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. In: _____ **Biomass and Bioenergy**. [S.l.]: [s.n.], v. 32, 2008. p. 460-467.
163. FUGITA, L. **Utilização de selênio como colorante/ descolorante em vidros sodo-cálcicos**. EPUSP. São Paulo, p. 66. 2004.
164. SOUZA, J. P. D. **Estudo da Sinterização de Vidros Aluminossilicatos por Calorimetria Exploratória Diferencial**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo, p. 74. 2015.
165. GIACOMINI, E. **Material: O vidro**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. [S.l.], p. 27.
166. FERNÁNDEZ, R. G. . G. C. P. . L. A. G. . A. H. J. L. B. Study of main Combustion Characteristics for Biomass Fuels used in Boilers. **Fuel Processing Technology**, v. 103, n. 1, p. 16-26, 2012.