

PRODUÇÃO DE CARVÃO E SUBPRODUTOS DA PIRÓLISE DA CASCA E DO BAGAÇO DA LARANJA (*Citrus sinensis*)¹

*Production of Coal and Coal By-Products from Orange (*Citrus sinensis*) Peel and Bagasse by Pyrolysis*

Leonardo Tienne², Marcello da Costa Deschamps³ e Azarias Machado de Andrade⁴

Resumo: O objetivo da presente pesquisa foi analisar a viabilidade da produção de carvão e de subprodutos da pirólise da casca e da casca com o bagaço de laranja (*Citrus sinensis*). A lenha de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) e os referidos resíduos da laranja foram destilados sob a temperatura máxima de 450 °C. Os rendimentos médios obtidos em carvão da casca e da casca com o bagaço de laranja foram cerca de 6,6% inferiores àquele apresentado pela lenha de eucalipto (27,24, 27,00 e 33,76%, respectivamente). Os rendimentos médios em condensados pirolenhosos não diferiram entre si, enquanto os rendimentos médios em gases não-condensáveis dos resíduos da laranja superaram o valor médio apresentado pela lenha de eucalipto em cerca de 7,0%. Os resultados da análise química dos carvões demonstraram que os resíduos da laranja geram carvões com teores de voláteis menores que o da lenha de eucalipto, teores de cinza nove vezes maiores e teores de carbono cerca de 5,0% menores. Os rendimentos médios em carbono fixo observados a partir da pirólise dos resíduos da laranja foram cerca de 6,4% menores que o valor médio apresentado pela lenha de eucalipto. Tendo por base os rendimentos em carvão e em carbono, pode-se afirmar que é viável a transformação dos resíduos da laranja em carvão e nos subprodutos da pirólise. O carvão derivado dos resíduos da laranja deve encontrar aplicações no mercado consumidor, sobretudo se for previamente submetido ao processo de densificação (briquetagem).

Palavras-chave: Resíduos da laranja, lenha de eucalipto, rendimentos em carvão e carbono.

Abstract: The purpose of this work was to analyze the viability of producing coal and coal by-products from orange (*Citrus sinensis*) peel and orange peel + bagasse by pyrolysis. Eucalyptus (*Eucalyptus grandis*) firewood and orange residues were distilled under maximum temperature of 450 °C. The mean coal yields obtained from orange peel and orange peel + bagasse was 6.6% lower than that presented by eucalyptus firewood (27.24%, 27.00% and 33.76%, respectively). The mean yields in firewood condensed gases did not differ from each other, while the mean yields in non-condensed gases from orange residues were 7.0% higher than the mean value of eucalyptus firewood. The charcoal chemical analysis results showed that orange residues generate coal with volatile contents lower ash content nine times higher and carbon content about 5.0% lower than eucalyptus firewood. The fixed carbon mean yields observed from orange residue pyrolysis were about 6.4% lower than the mean value presented by eucalyptus firewood. Based on the coal and carbon yields, it can be concluded that it is viable to use orange residues to produce coal and coal by-products through pyrolysis. Orange residue-derived coal should find applications in the consuming market, especially if it is first submitted to briquetage.

Key words: Orange residues, carbon content, coal and carbon yields.

¹ Trabalho convidado.

² Estudante do Curso de Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ, Rodovia BR 465, km 7, 23890-000 Seropédica-RJ, <leonardotienne@bol.com.br>; ³ Discente do Curso de Engenharia Florestal da UFRRJ. <cellodcc@yahoo.com.br>; ⁴ Professor Adjunto IV do Departamento de Produtos Florestais, no Instituto de Florestas da UFRRJ, <azarias@ufrrj.br>.

1 INTRODUÇÃO

Muito se tem discutido acerca dos problemas ocasionados pelas intermitentes crises do petróleo, provocando no mundo uma conscientização da sua própria vulnerabilidade em relação às suas fontes energéticas, baseadas nos recursos fósseis e não-renováveis (petróleo, carvão mineral e gases naturais). Buscam-se, agora, novas fontes de energia, de preferência renováveis, dentre as quais se destaca o carvão vegetal, um dos combustíveis mais importantes e mais utilizados no Brasil, principalmente pelo setor siderúrgico (Andrade, 1989, 1993). No Brasil existem 111 altos-fornos a carvão vegetal, que em 1999 produziram 7.399×10^3 t de ferro-gusa. Para esta produção foram necessários $20,15 \times 10^6$ metros cúbicos de carvão (Abracave, 2000). Além do seu uso como termorreductor, o carvão vegetal possui outras atribuições, como combustível para geração de energia calorífica, adsorvente e absorvente, desodorizante, descolorante, abrasivo, agente higroscópico, particulado filtrante, dentre outros usos (Andrade & Carvalho, 1998).

A atual geração de grandes quantidades de resíduos agrofloreatais, em alguns casos, pode se tornar um problema, que vem tomando uma considerável importância (FPL, 1999). Dentre estes resíduos, os mais abundantes no Brasil são bagaço da cana-de-açúcar; palhas de cereais; cascas de café, arroz e girassol; restos do coco-da-baía; cascas de frutas etc. Entretanto, o referido problema não se restringe ao âmbito rural, uma vez que chega a afetar até mesmo os centros urbanos. Na cidade do Rio de Janeiro, centro turístico conhecido mundialmente, a grande geração de resíduos pelas indústrias e pelo comércio pode acarretar uma série de inconvenientes, como deturpação paisagística, proliferação de pragas e vetores de doenças, entupimento de bueiros, dentre outros. Portanto, nesses locais, é de suma importância a coleta e o aproveitamento destes resíduos, muitas vezes possuidores de um grande potencial energético.

De acordo com Nogueira et al. (2000), na maioria das agroindústrias são produzidos resíduos com valor energético, que podem contribuir para reduzir a dependência de energia comprada para geração de calor, de vapor ou de eletricidade. Os autores ressaltam que a agroindústria da laranja está entre os setores que geram resíduos em larga escala e com possibilidade de aproveitamento.

A exemplo de todas as plantas cítricas, a laranjeira é nativa da Ásia, proveniente das regiões que incluem a Índia, a China, o Butão, a Birmânia e a Malásia. Foi introduzida no norte da África e daí foi para o sul da Europa, onde teria chegado na Idade Média. Na época dos descobrimentos, por volta de 1500, foi trazida para as Américas (ABECITRUS, 2003a).

O Brasil é o maior produtor mundial de laranja, tendo, na safra 1998/1999, produzido 29,66% de toda laranja consumida no Planeta. Atualmente, em torno de 70% do suco consumido mundialmente é proveniente de plantações ou da industrialização da laranja no Brasil (Secco & Patury, 2003). Na safra 2001/2002, somente no Estado de São Paulo foram produzidas 328 milhões de caixas de laranja, com 40,8 kg cada uma (Abecitrus, 2003b).

Após a extração do suco, os resíduos sólidos da indústria da laranja, representados pelas cascas, sementes e polpas, equivalentes a cerca de 50% do peso de cada fruto a, aproximadamente, 82% de umidade, são transformados em um farelo peletizado. Este farelo é usado principalmente como complemento alimentar de rebanhos bovinos de leite e de corte (Carvalho, 2004; Corol, 2004; Grupocolt, 2004). Além desta aplicação, das três partes utilizáveis da laranja (exocarpo, mesocarpo e endocarpo) podem ser obtidos produtos como óleos essenciais, excelentes doces, celulose, carboidratos solúveis, pectina, pectina, flavonóides, aminoácidos e diversas vitaminas, essências aromáticas e a vitamina C (CECAE, 2004). Segundo a ABECITRUS (2003c), alguns derivados dos resíduos da

laranja entram na composição de vários produtos, como solventes industriais, iscas granuladas para insetos, componentes aromáticos, tintas, adesivos, medicamentos, gomas de mascar etc.

Apesar desta ampla utilização, na literatura vigente poucos trabalhos referem-se ao uso dos resíduos da agroindústria da laranja para fins energéticos, quer na forma como são gerados ou após a sua transformação. Antes de serem usados na geração de energia térmica, os resíduos sólidos da laranja poderiam ser convertidos a carvão vegetal e aos subprodutos da carbonização, o que ampliaria os seus usos e, ao mesmo tempo, facilitaria o seu transporte, armazenamento e manuseio.

O carvão vegetal dos resíduos da agroindústria da laranja, briquetado ou não, poderia ser usado para queima direta em fornalhas de caldeiras, em cerâmicas, olarias, padarias, pizzarias, termoelétricas, fogões e churrasqueiras etc. Os subprodutos da carbonização, possivelmente, encontrariam uma larga aplicação nos cultivos orgânicos, na preservação de madeira, na fabricação de adesivos, na indústria alimentícia etc. Tendo por base as considerações anteriores, o presente trabalho objetivou a produção, a quantificação e a análise química imediata do carvão vegetal da casca de laranja, com e sem bagaço.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima vegetal

As cascas de laranja-da-baía (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), com ou sem bagaço, foram obtidas em quiosques distribuídos ao longo da antiga estrada Rio-São Paulo e no comércio varejista da cidade de Seropédica, no Estado do Rio de Janeiro. A lenha de eucalipto (*Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden) foi coletada em um povoamento puro, com 7 anos de idade, na cidade de Seropédica-RJ.

2.2 Pirólise

As pirólises dos resíduos da laranja e da lenha de eucalipto foram conduzidas sob a temperatura máxima de 450 °C, utilizando-se amostras de aproximadamente 100 g de material vegetal a.s. (absolutamente seco), acondicionadas em um cadinho metálico (Figura 1) adaptado para liberar os gases e os vapores gerados durante o processo. O cadinho metálico, por sua vez, foi colocado no interior de uma mufla elétrica, para a efetivação da destilação seca.

2.3 Análise química imediata dos carvões

No decorrer da análise química imediata dos carvões foram determinados os rendimentos gravimétrico em carvão e em carbono, além dos rendimentos em gases condensáveis e não-condensáveis, relacionando-se a massa do respectivo produto com a massa original de material vegetal a.s. (absolutamente seco). O rendimento em gases não-condensáveis foi obtido ao subtrair de 100% o somatório dos rendimentos gravimétricos em carvão e em gases condensáveis.

A análise química imediata dos carvões foi efetuada com base na norma ASTM D-1762 – 64, adaptada para carvão vegetal por Oliveira et al. (1982), determinando-se os teores de matérias voláteis, de cinza e de carbono fixado.



Figura 1 – Cadinho metálico, utilizado para a pirólise dos resíduos da laranja (*C. sinensis*) e da lenha de eucalipto (*E. grandis*).

Figure 1 – Metallic recipient used for pyrolysis of orange (*C. sinensis*) residues and eucalyptus (*E. grandis*) firewood.

2.4 Análise dos dados

Para análise dos dados, testou-se, preliminarmente, a sua homogeneidade através do teste de Bartlett. Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado, com três tratamentos, uma temperatura máxima de destilação e quatro repetições por tratamento, dentro do esquema fatorial 3 X 1 X 4. Para detecção de diferenças estatísticas entre as médias utilizou-se o teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 1 estão os tratamentos que foram analisados na presente pesquisa.

No Quadro 2 estão os valores médios relacionados aos produtos das pirólises da casca da laranja (*C. sinensis*), da casca da laranja com o bagaço e da lenha de eucalipto (*E. grandis*).

Os rendimentos gravimétricos médios em carvão da casca e da casca com o bagaço da laranja foram cerca de 6,6% menor que o apresentado pela lenha de eucalipto. Entretanto, o aproveitamento energético dos resíduos da laranja (casca e bagaço) é interessante, uma vez que de cada 100 kg dos referidos resíduos podem ser obtidos em torno de 27 kg de carvão. Segundo dados do Bichoonline (2004), estima-se que durante 1998 foram geradas, no Brasil, cerca de 1,3 milhão de toneladas de resíduos da laranja. Se todo esse material fosse submetido ao processo de pirólise, seria possível a produção de 351.000 toneladas de carvão vegetal, 546.000 toneladas de condensados pirolenhosos (ácido pirolenhoso e alcatrão insolúvel) e 403.000 toneladas de gases não-condensáveis, alguns deles inflamáveis, como H₂, CH₄, C₂H₆, CO, C_nH_{2n+2} etc.

O carvão vegetal dos resíduos da laranja, se for submetido ao processo de briquetagem (densificação), possivelmente poderá ser

Quadro 1 – Tratamentos analisados na presente pesquisa

Table 1 – Treatments analyzed in this research

Tratamento	Especificação
01	Pirólise da casca de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)
02	Pirólise da casca de laranja com bagaço (<i>Citrus sinensis</i>)
03	Pirólise da lenha de eucalipto (<i>Eucalyptus grandis</i>)

Quadro 2 – Valores médios dos rendimentos gravimétricos em carvão (RGR), em gases condensáveis (RGC) e em gases não-condensáveis (RGI) dos resíduos de laranja (*C. sinensis*) e da lenha de eucalipto (*E. grandis*)*

Table 2 – Gravimetric yield mean values in coal (RGR), condensed gases (RGC) and non-condensed gases (RGI) of orange (**C. sinensis**) residues and eucalyptus (**E. grandis**) firewood

Matéria-Prima	RGR (%)	RGC (%)	RGI** (%)
Casca de laranja (<i>C. sinensis</i>)	27,24 b	40,61 a	32,15 a
Casca e bagaço de laranja	27,00 b	42,56 a	30,44 a
Lenha de eucalipto (<i>E. grandis</i>)	33,76 a	42,22 a	24,01 b

* Médias seguidas de letras iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 95% de probabilidade e **valores normalizados através de conversão angular arcsen.

destinado a uma série de usos, dentre os quais podem ser citados: cocção de alimentos, queima direta em fornalhas de secadores de grãos, queima em forjas, secagem de artesanatos e de produtos em cerâmica etc.

A pirólise dos resíduos da laranja resultou em rendimentos em gases condensáveis que se equipararam àqueles apresentados pela madeira de eucalipto (*E. grandis*), todos em patamares acima de 40,00%. Em virtude do rendimento gravimétrico em carvão estatisticamente superior apresentado pela lenha de eucalipto, o seu rendimento médio em gases não-condensáveis apresentou-se estatisticamente abaixo daqueles obtidos pelos resíduos da laranja.

No Quadro 3 estão os valores médios relacionados à análise química imediata dos carvões derivados dos resíduos da laranja (*C. sinensis*) e da lenha de eucalipto (*E. grandis*).

Os resultados da análise química dos carvões demonstraram que os resíduos da laranja (*C. sinensis*), destilados à temperatura máxima de 450 °C, geraram carvões com teores de voláteis menores que o do carvão da lenha de eucalipto (*E. grandis*), o que pode ter ocorrido em virtude da maior facilidade para a saída dos compostos voláteis no decorrer da pirólise dos resíduos da laranja. Essa

facilidade foi mais evidente no caso da pirólise do bagaço, uma vez que quando este resíduo estava presente os teores de matérias voláteis no carvão foram estatisticamente menores. Os teores médios de cinza nos carvões dos resíduos da laranja foram estatisticamente superiores àquele apresentado pelo carvão da lenha de eucalipto. Em termos absolutos, os teores médios de cinza nos carvões dos resíduos da laranja foram cerca de nove vezes maiores que o apresentado pelo carvão da lenha de eucalipto. Segundo a Abecitrus (2003c), os resíduos da indústria da laranja são ricos em ferro, zinco, cobre, potássio, cálcio, fósforo, sódio e magnésio. Portanto, daí resultam os altos teores de cinza observados nos carvões derivados da referida matéria-prima.

Em decorrência dos altos teores de cinza dos carvões derivados dos resíduos da laranja, os mesmos apresentaram teores médios de carbono estatisticamente inferiores ao obtido pelo carvão da lenha de eucalipto. Os rendimentos em carbono fixo médios, observados a partir da pirólise dos resíduos da laranja, foram cerca de 6,40% menores do que o valor médio apresentado pela lenha de eucalipto. Tendo por base os rendimentos gravimétricos em carvão e em carbono, pode-se afirmar que é viável a transformação dos resíduos da laranja em carvão e nos subprodutos da pirólise.

Quadro 3 – Valores médios dos teores de matérias voláteis (TMV), de cinza (TCZ), de carbono fixo (TCF) e do rendimento em carbono fixo (RCF) dos carvões*

Table 3 – Mean values of volatile matter (TMV), ash (TCZ), fixed carbon (TCF) and fixed carbon yield (RCF) contents of charcoal

Matéria-Prima	TMV (%)	TCZ** (%)	TCF (%)	RCF (%)
Casca de laranja (<i>C. sinensis</i>)	21,75 b	9,50 a	68,75 b	18,74 b
Casca e bagaço de laranja	19,50 c	10,25 a	70,25 b	18,97 b
Lenha de eucalipto (<i>E. grandis</i>)	24,56 a	1,12 b	74,44 a	25,13 a

* Médias seguidas de letras iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 95% de probabilidade, e **valores normalizados através de conversão angular arcsen.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir que:

1º) Os carvões da casca de laranja e da casca com o bagaço de laranja (*C. sinensis*), sob os pontos de vista quantitativo e qualitativo, não têm diferença entre si.

2º) Os carvões da casca de laranja e da casca com o bagaço de laranja (*C. sinensis*) são inferiores ao carvão de eucalipto (*E. grandis*), tanto do ponto de vista quantitativo como qualitativo.

3º) É viável a pirólise da casca de laranja, com ou sem o bagaço, tendo por base os rendimentos gravimétricos médios em carvão e em carbono obtidos.

4º) Ainda com base nos rendimentos em carvão e em carbono, podem ser sugeridos alguns usos para os carvões da casca e da casca com o bagaço de laranja (*C. sinensis*), como queima direta em fornalhas de secadores de grãos, queima para cocção de alimentos, combustão em forjas, composição de substratos para produção de mudas etc.

5º) Além dos benefícios energéticos, a pirólise da casca e do bagaço de laranja também permite a redução das massas e dos volumes desse resíduo agroindustrial.

6º) A produção de carvão vegetal e o aproveitamento dos subprodutos da pirólise da casca e do bagaço de laranja permitem a agregação de valor a esse resíduo agroindustrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS – ABECITRUS. **A história da laranja**. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/historia.html>>. Acesso em: 5 maio 2003a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS – ABECITRUS. **Produção de laranja- Série Histórica**. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/safrano.html>>. Acesso em: 5 maio 2003b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS – ABECITRUS. **Subprodutos da Laranja**. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/subprobr.html>>. Acesso em: 5 maio 2003c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO VEGETAL – ABRACAVE. **Anuário Estatístico/1999**. Belo Horizonte: 2000. 12 p.

ANDRADE, A. M. **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto**. 1993. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

ANDRADE, A. M. **Influência da casca de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden no rendimento e qualidade de carvão vegetal**. 1989. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do Estado do Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, v. 5, n. 1, p. 24-42, 1998.

BICHOONLINE. **Polpa cítrica: opção econômica e segura para substituir o milho**. Disponível em: <<http://www.bichoonline.com.br/artigos/bb0026.htm>>. Acesso em: 29 maio 2004.

CARVALHO, M. P. **Polpa cítrica: opção econômica e segura para substituir o milho**. Disponível em: <<http://www.bichoonline.com.br/artigos/bb0026.htm>>. Acesso em: 29 maio 2004.

COORDENADORIA EXECUTIVA DE COOPERAÇÃO UNIVERSITÁRIA E DE ATIVIDADES ESPECIAIS – CECAE. **Produção de ração animal com o bagaço da laranja**. Disponível em: <<http://www.cecae.usp.br/Aprote/respostas/respostas/RESP45.html>>. Acesso em: 29 maio 2004.

COROL. **Utilização da laranja para a fabricação de sucos, refrigerantes, pó para refrescos, essências das folhas e flores, casca para ração animal etc**. Disponível em: <<http://www.corol.com.br/curi3.html>>. Acesso em: 29 maio 2004.

FOREST PRODUCTS LABORATORY – FPL. **Wood handbook - wood as an engineering material**. Madison: US Department of Agriculture, Forest Service, FPL-GTR-113, 1999. 463 p.

GRUPOCOLT. **Subprodutos da laranja: limoneno, ração peletizada, essências etc.** Disponível em: <<http://www.grupocolt.com.br/laranja1.html>>. Acesso em: 29 maio 2004.

NOGUEIRA, L. A. H. et al. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações.** Brasília: 2000. 144 p.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. **Carvão vegetal - destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade.** Belo Horizonte: CETEC – Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982. 173 p. (SPT, 6)

SECCO, A.; FELIPE, P. O campeão mundial do suco de laranja. São Paulo: Abril, **Revista Veja**, v. 36, n. 19, p. 39-45, 2003.