UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

SUSANA CLAUDETE COSTA

BRIQUETES A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA AGRÍCOLA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS
UNISUL/PPGCA

Palhoça, 2019

SUSANA CLAUDETE COSTA

BRIQUETES A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA AGRÍCOLA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, como requesito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais

Orientador: Dr. Rachel Faverzani Magnago

Palhoça 2019

C87 Costa, Susana Claudete, 1991-
Briquetes a partir de resíduos de biomassa agrícola / Susana Claudete Costa. – 2019.
63 f. : il. color.; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Sul de Santa Catarina, Pós-graduação em Ciências Ambientais.
Orientação: Prof. Dr. Rachel Faverzani Magnago

1. Briquetes. 2. Biomassa. 3. Resíduos agrícolas. 4. Biocombustível. 5. Recursos energéticos. I. Magnago, Rachel Faverzani. II. Universidade do Sul de Santa Catarina. III. Título.

CDD (21. ed.) 333.9539

Ficha catalográfica elaborada por Carolini da Rocha CRB 14/1215

UNISUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS UNISUL/PPGCA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS – MESTRADO

ATA N°05/2019 DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO

Aos dez dias do mês de julho de dois mil de dezenove às dez horas, na sala 116 – Bloco D, na Unidade Universitária Pedra Branca da Universidade do Sul de Santa Catarina, foi realizada a sessão pública de apresentação e defesa de Dissertação de Mestrado de **Susana Claudete Costa,** como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, de acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais - PPGCA. A comissão avaliadora foi composta pelos seguintes professores: - Dra. Rachel Faverzani Magnago, orientadora e presidente da banca; - Dra. Lisiane Ilha Librelotto, avaliadora externa da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); - Dra. Marina de Medeiros Machado, avaliadora interna da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL). A dissertação tem como título: **"BRIQUETES A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSA AGRÍCOLA"**. Área de concentração: Tecnologia, Ambiente e Sociedade e linha de pesquisa: Tecnologia & Sociedade. Após a apresentação, a mestranda foi arguida pelos professores da banca. Feitos os questionamentos e ouvidas as explicações, a banca avaliadora emitiu o seguinte parecer:

(X) Aprovado
( ) Aprovado condicionado
( ) Reprovado

Obs: atendendo as considerações feitas pela banca

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos e, após lida, foi a presente ata assinada pela Mestranda e pelos membros da Comissão Avaliadora.

Dra. Rachel Faverzani Magnago: Rachel Magnago,

Dra. Lisiane Ilha Librelotto: Lisiane Ilha Librelotto,

Dra. Marina de Medeiros Machado: Marina Medeiros Machado,

Discente Susana Claudete Costa: Susana Costa.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer ao apoio PRECIOSO e dedicação da minha Orientadora, Professora Doutora Rachel Faverzani Magnago, da minha colega Maria Julia de Assunção Ezirio, da ajuda de Vitoria Sacilloto e de Guilherme Domingos Garcia. Assim como, de todos os colegas do Laboratório de Química da UNISUL.

Agradeço o Professor Doutor Gabriel Oscar Cremona Parma pelos ensinamentos e sugestões para meu trabalho e a todos Professores da Pós-Graduação pelos conselhos para minha formação assim como a formação de meus colegas de mestrado.

Agradeço também à Capes pela oportunidade da bolsa de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Meio Ambiente da UNISUL.

RESUMO

Biomassas como cascas de arroz, cascas de frutas cítricas e borra de café estão entre as fontes mais abundantes para a conversão de culturas em briquetes biocombustíveis. É importante destacar que a bioenergia sustentável deve ter alta eficiência; portanto, foram avaliados o poder calorifico inferior e superior dos briquetes produzidos a partir de cascas de arroz, laranja, tangerina, limão, borra de café (passado e expresso) utilizando amido de milho ou casca de batata inglesa como aglutinantes. Para um grupo de espécimes foram incluídos glicerol, ácido cítrico e ácido acético na preparação dos biocombustíveis sólidos. Além do poder calorifico inferior e superior dos espécimes, foi determinado o teor total de umidade, cinzas e sílica. Também foi determinada a resistência à compressão, pela qual todas as amostras apresentaram uma resistência máxima apropriada para briquetes de uso doméstico, sendo que algumas composições atingiram a resistência de briquetes para uso industrial. Para os briquetes biocombustíveis com borra de café, os melhores resultados de resistência mecânica, poder calorifico inferior e superior foram encontrados para os espécimes com borra do café passado. Para os briquetes com cascas de frutas cítricas e casca de arroz, destaca-se que maior resistência mecânica foi obtida com adição de ácido cítrico, ácido acético e glicerol. A substituição das cascas de arroz por cascas de tangerina resultou na redução da massa de sílica. Além disso, para um grupo de briquetes foram quantificadas os nutrientes (N, P, K, Ca e Mg) e metais pesados (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr e Al) encontrados nas cinzas de espécimes com casca de tangerina; estes podem ser considerados para adição ao solo uma vez que a quantidade de nutrientes aumenta proporcionalmente à quantidade de cascas de tangerina no biocombustível. Briquetes biocombustíveis com maior quantidade de casca de tangerina apresentaram valores elevados para o poder calorifico superior e inferior, que foram 19,18 MJ/kg e 17,92 MJ/kg, respectivamente. Todos os espécimes desenvolvidos mostraram-se capazes de substituir fontes tradicionais de calor, como a lenha (7,12-10,47 MJ/kg), com melhor desempenho energético.

Palavras-chave: Biomassa, resíduo agrícola, citrus, casca de arroz, briquetes.

ABSTRACT

Biomass such as rice husk, citrus peel and coffee grounds are among the most abundant sources for converting crops into biofuel briquettes. It is important to note that sustainable bioenergy must be highly efficient; therefore, the lower and upper calorific power of the briquettes produced from rice, orange, mandarin, lemon, coffee grounds (espresso or past) using corn starch or potato peel as binders were evaluated. For a group of specimens, glycerol, citric acid and acetic acid were included in the preparation of solid biofuels. In addition to the lower and upper calorific power of the specimens, the total moisture, ash and silica content was determined. It was also determined the compressive strength, in which all the samples had a suitable maximum resistance for briquettes of domestic use, and some compositions reached the resistance of briquettes for industrial use. For biofuel briquettes with coffee grounds the best results of mechanical strength, lower and upper calorific power were found for the specimens with past coffee. For the briquettes with citrus peels and rice husks, it is emphasized that greater mechanical resistance was obtained with the addition of citric acid, acetic acid and glycerol. Replacing the rice husks with tangerine peels resulted in a reduction in silica mass. In addition, the nutrients (N, P, K, Ca and Mg) and heavy metals (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr and Al) were quantified in the ash of specimens with bark of mandarin; these can be considered for addition to the soil as the amount of nutrients increases proportionally to the amount of mandarin peels in the biofuel. Biofuel briquettes with higher amount of mandarin peels presented higher values for upper and lower heating values (UHV and LHV), lower calorific power, which were 19.18 MJ / kg and 17.92 MJ / kg. All the specimens developed were able to replace traditional sources of heat, such as firewood (7.12 to 10.47 MJ / kg), with better energy performance.

Keywords: Biomass, agricultural waste, citrus, rice husk.

Sumário

RESUMO 5

ABSTRACT 6

INTRODUÇÃO 8

REFERÊNCIAS 9

CAPITULO 1 - COMBUSTÍVEL SÓLIDO A PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL DE BORRA DE CAFÉ, CASCA DE ARROZ E CASCA DE BATATA 10

CAPITULO 2 - MANDARIN PEEL AND RICE HUSK AS BIOMASS FOR SOLID BIOFUEL 22

CAPITULO 3 - CASCA DE CITROS E CASCA DE ARROZ COMO BIOMASSA PARA BIOCOMBUSTÍVEL SÓLIDO 40

CONCLUSÃO 62

INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos de agroindústrias para diferentes fins alinha-se ao conceito atual de desenvolvimento sustentável, que visa alcançar segurança alimentar, proteção ambiental e eficiência energética (MATHARU; MELO; HOUGHTON, 2017; ONG, at al., 2017; DUNG at al., 2016; UNGA, 2015). Tais conceitos foram estabelecidos para proteger o planeta, acabar com a pobreza e garantir prosperidade para todos (UNGA, 2015). Observa-se que em países em desenvolvimento e de baixa renda, os resíduos maciços de alimentos são gerados principalmente durante estágios iniciais e intermediários da cadeia de suprimentos. O material orgânico não é reaproveitável. Comumente é feito um processamento convencional de resíduos como incineração, compostagem ou mesmo seu destino são lixões e aterros irregulares, apesar da legislação vigente.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), os resíduos agrícolas são constituidos de palhas, folhas e todo material resultante da colheita. O fato dessas substâncias serem consideradas sem utilidade, ou ainda, como material indesejável no processo de produção lhes caracteriza como "resíduos". Sendo assim, os resíduos são descartados porque não é levada em conta a potencialidade da sua reutilização dentro da cadeia alimentar entre outras aplicações. Uma das formas de reaproveitamento do resíduo descartado é a compactação ou densificação, obtendo-se a redução de volume para aproveitamento energético. Quanto mais compacto, maior o acúmulo de energia por área (NONES, 2016). Por esta razão, o termo "subprodutos alimentares" está sendo adotado entre os cientistas a fim de notificar que os "resíduos alimentares" são substratos para captura de compostos funcionais e o desenvolvimento de novos produtos com valor de mercado (MATHARU et al., 2016).

O conceito bioeconomia também vem trazendo em toda Europa a prioridade a um uso integrado de recursos de origem biológica e uma reavaliação de agricultura, alimentação e subprodutos de resíduos. Sendo que quantidades surpreendentes de desperdício de alimentos e residuos agrícolas podem gerar energia devido às moléculas funcionalizadas armazenadas neles (ESCOBAR, 2015). A descentralização para necessidades de energia de pequena escala é uma das opções que podem ser usadas para produzir energia de forma confiável, econômica e ambientalmente sustentável. Com isso começa uma diversificação econômica e produtiva podendo envolver famílias rurais.

O volume de perdas pós-colheita é bastante considerável, o que evidencia claramente a importância e a necessidade da ampliação e busca de novos conhecimentos relativos ao aproveitamento de resíduos agrícolas, como cascas de frutas e casca de arroz, entre outros, onde a

conseqüente minimização das perdas, pelo emprego de técnicas adequadas, trará benefícios a todos os segmentos da cadeia produtiva (CHITARRA, 2005).

Deste modo, o objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de briquetes de biocombustíveis sólidos a partir de casca de diferentes tipos de biomassa agrícola para conversão termoquímica.

REFERÊNCIAS

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. Pós-colheita de Frutos e Hortaliças: Fisiologia e Manuseio. Lavras: UFLA, 785 p. 2005.

DUNG T. N. B., LIN C. Y., KUMAR G., Waste-to-wealth for valorization of food waste to hydrogen and methane towards creating a sustainable ideal source of bioenergy, **Journal of Cleaner Production** (2016), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.034.

ESCOBAR, J. F. A produção sustentável de biomassa florestal para energia no Brasil: O caso dos pellets de madeira. 2016. 122 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo - PPGE.

MATHARU, A. S., MELO, E. M., HOUGHTON, J. A., Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes, **Bioresource Technology** (2016), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech. 2016.03.039.

NONES D. L. 2014. Cadeia produtiva de pellets e briquetes de biomassa residual para geração de energia em Santa Catarina. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Lages: UDESC. 124p

Ong, K. L., Kaur, G., Pensupa, N., Uisan, K., Lin, C. S. K., Trends in Food waste valorization for the production of chemicals, materials and fuels: Case Study South and Southeast Asia, **Bioresource Technology** (2017), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.076.

UNGA, 2015. Draft Resolution A/69/L.85: Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development. doi:10.1093/oxfordhb/9780199560103.003.0005.

CAPITULO 1

COMBUSTÍVEL SÓLIDO A PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL DE BORRA DE CAFÉ, CASCA DE ARROZ E CASCA DE BATATA

SOLID FUEL FROM RESIDUAL BIOMASS OF COFFEE GROUNDS, RICE HULLS AND YELLOW POTATO PEEL

PALAVRAS CHAVE
Biocombustível sólido; Biomassa residual; Borra de café; Batata inglesa.

KEY WORDS
Solid biofuel; Residual biomass; Coffee grounds; Yellow potato.

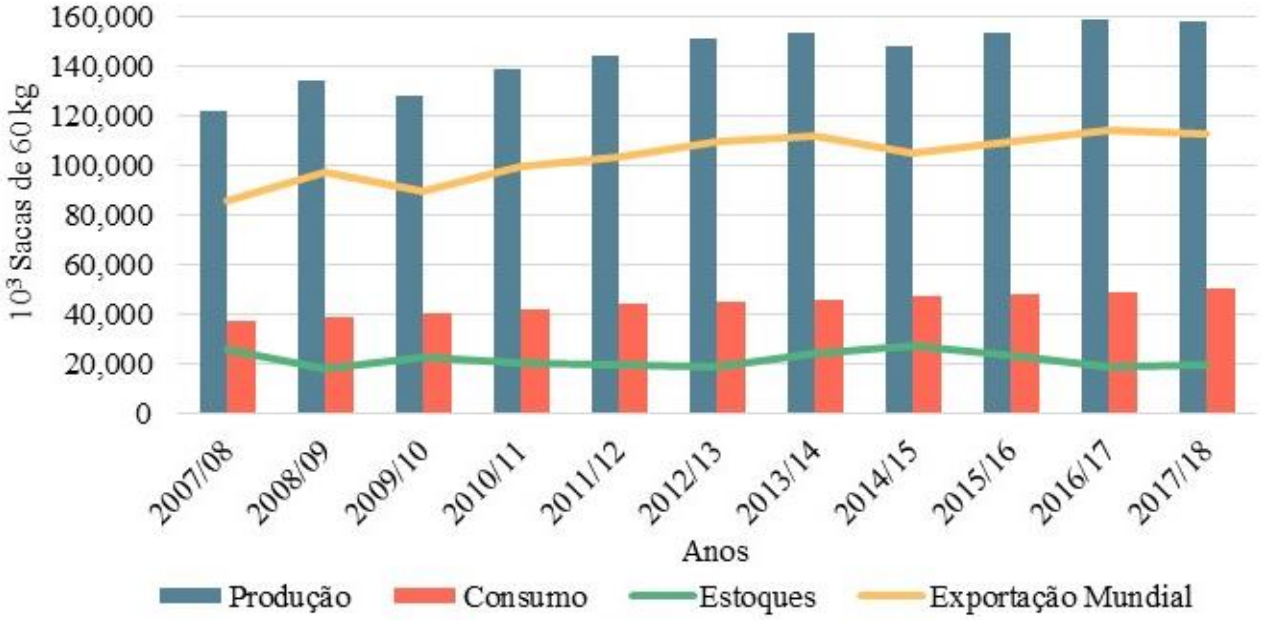
RESUMO
A borra de café é um resíduo de biomassa que possui o seu valor energético desprezado, mas é acessível para ser convertido em combustível. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades de cinco espécimes produzidas com borra de café (passado e/ou expresso), com e sem casca de arroz, e com casca de batata inglesa. A casca de batata foi moída com 70 mL de água, misturada com outros resíduos de biomassas e aquecidos por 15 min, após moldagem permaneceram em estufa por 48 h a 50° C para todos os espécimes. Foram determinados teor de umidade, teor de cinza, poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), resistência mecânica e realizou-se o monitoramento da cor da fumaça. Os valores de PCS e PCI foram entre 15,45-17,02 MJ/Kg e 13,99-15,67 MJ/Kg, respectivamente. A fumaça liberada durante a queima foi branca (Ringilmann 2-3) e apresentaram resistência mecânica adequada para manipulação, transporte e armazenamento. Os combustíveis sólidos apresentados mostram-se capazes de desempenhar satisfatoriamente a substituição das fontes caloríficas tradicionais, comparando-se inclusive aos tradicionais briquetes de carvão e lenha.

ABSTRACT
Coffee grounds are a biomass residue that has generally been neglected its energy value, but accessible for conversion info fuel. The objective of this work was to evaluate the properties of five specimens produced with coffee grounds (past and/or espresso), with and without rice husk, and with yellow potato peel. The potato peel was ground with 70 mL of water, mixed with other biomass residues and heated for 15 m, after molding they remained in the oven for 48 h at 50° C. For all specimens were determined moisture content, ash content, upper and lower heating values (UHV and LHV), mechanical resistance and monitored the color of the smoke. The UHV and LHV values were between 15,35-17,02 MJ/Kg and 13,99-15,67 MJ/Kg, respectively. The smoke released during burning was White (Ringilmann 2-3) and showed adequate mechanical strength for handling transport and storage. The solid fuels shown are able to perform satisfactorily the substitution of the traditional heat sources, comparing even to the traditional coal and wood briquettes.

1. INTRODUÇÃO

O café é globalmente a segunda maior commodities mundial, perdendo apenas para o petróleo e derivados (JANISSEN; HUYNK, 2018; KOVALCIK et al., 2018; TUCKER, 2011). Segundo a Organização Internacional do Café, no ano-safra 2017/18 a produção mundial foi de 158,6 milhões de sacas de 60 kg e os cinco maiores países produtores de café nesse período foram: Brasil, em primeiro, com 51,0 milhões de sacas, seguido de Vietnã (29,500 milhões), Colômbia (14 milhões), Indonésia (10,902 milhões) e Honduras (8,349 milhões) (ICO, 2018). Na década de setenta a produção anual foi de aproximadamente de 80 milhões de sacas, a produção dobrou e arbitra para o fim da safra de 2018 um volume mundial de 162,12 milhões de sacas. Na América do Sul o maior consumo estimado para 2018 foi de 26,97 milhões de sacas, 3% superior que em 2017, sendo o Brasil maior responsável por elevar a taxa de consumo (ICO, 2018; ALMEIDA; ZYLBERSZTAJN, 2017). Para o crescimento das exportações brasileiras na safra de 2018 foi previsto mais de 24%, qualificando o país também como o principal exportador do produto. A Figura 1, ilustra a última década do café com base na produção, consumo, estoques e exportações em nível mundial.

Figura 1: Produção, consumo, estoques e exportação mundial do café para os anos de 2008 a 2018



Fonte: Adaptado de ICO,2018

Segundo o relatório da ICO (2018), na Figura 1, mostra uma queda na produção nos anos de 2010, 2015 e 2017, mas exibindo de modo geral crescimentos nos últimos 10 anos. Em 2017 a safra fechou com 158,560 milhões de sacas, com crescimento de 3,235 em relação a 2014, ao comparar a safra de 2017/2018 com a 2016/2017 houve queda de 0,31%. No entanto, o consumo mundial tem crescido 2% ao ano (Figura 1), aumentando de 90,28 milhões de sacas em 1991 para uma estimativa de 162,12 milhões de sacas em 2017/18. Os maiores ganhos ocorrem, na América do Sul, com o consumo estimado de 26,97 milhões de sacas, 3,3% superior ao de 2016/17, com grande parte do crescimento atribuído ao Brasil (ICO,2018). Ainda na Figura 1, os estoques mundiais mostram um declínio de 28,66% ao relacionar as safras passadas; 2017/18 com 19,357 milhões de sacas. Com relação às exportações mundiais, do ano base de 2013/14

foram exportadas 111,978 milhões de sacas de 60 kg de café, declinando em 2014/15 e 2015/16 para 105,492 e 109,902 milhões de sacas, correspondendo a quedas de 5,79% e 1,85% respectivamente no biênio. Para a safra de 2016/17 houve aumento das sacas de café exportada de 2,34% somando 114,596 milhões de sacas em relação a 2013/14. No ano de 2017/18 as exportações voltam a ter queda, finalizando o ano com 112,949 milhões de sacas, correspondente uma queda de 1,44% em relação ao ano anterior.

Deste modo tem-se um panorama da importância econômica do movimento global do café, mas que pode ter impacto ambiental negativo, pois o cultivo do café produz resíduos desde a colheita até o consumo final. O processo pós-colheita inclui as etapas úmida, semiúmida e seca. Cada uma delas gera resíduos como casca, polpa, pergaminho e águas de lavagem, sendo a gestão destes subprodutos um desafio para todos os países produtores (THENEPALLI et al., 2017). As águas residuais provenientes das indústrias de café também representam alto risco de contaminação de águas do entorno se descartada sem tratamento, por conter alta concentração de poluentes orgânicos. Mais de 50% do fruto do café pós-colheita não é aproveitado comercialmente, podendo causar problemas ambientais se todo o volume de resíduo da produção não for tratado de forma adequada (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Segundo Fernandes (2014), a palha do café, resíduo sólido dos processos pós-colheita, pode voltar para a lavoura em forma de composto para adubação. Meneghelli e colaboradores (2016) mostram que o resíduo do processo de secagem dos grãos pode substituir uma parte do substrato tradicional para produção de mudas de café, se aplicado na concentração adequada. Quanto a água de fermentação e lavagem, que é rica em matéria orgânica, está sendo utilizada em propriedades do centro do Brasil para irrigação da plantação, reduzindo o potencial risco contaminante das águas de superfície e o consumo de água tratada na produção (SOARES et al., 2009; SOARES et al., 2007). Deste modo, diferentes trabalhos enfocam os resíduos proveniente da plantação e indústria de café (MENEGHELLI et al., 2016; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012; SOARES et al., 2009; SOARES et al. 2007).

Devido ao crescimento do comércio de café em todo mundo, principalmente por se tratar de uma bebida de consumo frequente, também gera resíduo sólido nesta etapa. O impacto ambiental negativo do consumo desta bebida tem sido estudado por meio de pesquisas que visam processos sustentáveis para a destinação destes resíduos (JENKINS, 2014; PAGE et al., 2017; MATA et al., 2018). Cerca de 90% de todo o café consumido acaba em forma de resíduo sólido, sendo que a borra é parte deste, e é gerada após a extração dos compostos solúveis do café torrado durante a preparação da bebida, seja para café expresso ou café passado (KOURMENTZA, 2018; PESHEV, 2108). Murthy (2012) estima que para cada tonelada de grão de café, 650 kg permanecem no ambiente como borra após o consumo. De acordo com esta estimativa, teriam no ambiente cerca de 6,2 mil toneladas de borra em 2016/17, se considerado o consumo mundial de 9,5 mil toneladas neste período (ICO, 2018). Este resíduo é usualmente descartado e encaminhado aos aterros sem nenhum tratamento ou valorização e podem ter efeitos negativos sobre o meio ambiente (RODRIGUES et al., 2017; PANUSA et al., 2013).

A borra do café é caracterizada pelo alto conteúdo orgânico (polissacarídeos, proteínas, carboidratos, cafeína, aminoácidos, polifenóis) e minerais, o que desperta o interesse na sua valorização (VEGA-CAMPOS, 2015). Esses resíduos não apresentam valor comercial para ração, devido à presença de substâncias como taninos e cafeína considerados antinutricionais para alimentação animal e, quando em concentração acima de 2,5% são tóxicos para plantas e microrganismos do solo (JANISSEN; HUYNH, 2018; FULLER, 2004), mas Zhang e Sun (2017) mostraram que o uso da borra do café, associado ao esterco de vaca, reduziu o tempo de compostagem de outros resíduos orgânicos. Diversos trabalhos relatam seu uso como fonte de energia (KARMEE, 2018; ZHANG; SUN, 2017; CAETANO, 2014; CAETANO, 2012), compostagem (ZHANG; SUN, 2017; KOUTINAS, 2013), componentes farmacêuticos (PESHEV, 2018; RIBEIRO et al., 2018; GARCÍA-GUTIÉRREZ et. al., 2017), ingredientes potenciais na indústria

alimentícia (GIROTTO, 2018; VÁZQUEZ-SÁNCHEZ, 2018; MATINEZ-SAEZ, 2017).

O potencial de queima do café pós-consumo para produção de energia é descrito por Kang e colaboradores (2017) como sendo mais baixo que as biomassas de serragem, cinza de madeira e casca de trigo, devido ao teor de umidade presente na borra. Entretanto, quando desidratada, a borra tem um aumento no potencial de queima, ficando equivalente ao da semente de girassol e, segundo Pilusa e outros (2013), as emissões tóxicas são mais baixas quando comparadas às dos combustíveis fósseis. Apesar destes achados, não foram encontrados na literatura estudos com objetivo a densificação da borra do café com biomassa residual de casca de batata inglesa com e sem casca de arroz para avaliar o poder calorifico superior e inferior dos briquetes obtidos.

O setor alimentício, incluindo agricultores, atacadistas e varejistas, produz e gerencia grande quantidade de valores e recursos em escala global. Alcançar a sustentabilidade na produção, distribuição e consumo desses recursos é um fator significativo, tendo em vista que envolve o desenvolvimento social, o bem-estar, a competitividade dos atores da cadeia de abastecimento alimentar, condições ambientais, entre outros aspectos (HOOGE et al., 2018; CHABADA et al. 2013).

A Organização das Nações Unidas (ONU) incluiu nos “Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas (ODS)” (2015) uma meta específica para a redução de desperdícios de alimentos (ONU, 2015). O Objetivo 12, "Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis”, estabelece como meta para os países signatários reduzir até 2030 “pela metade o desperdício de alimentos per capita mundial, nos níveis de varejo e do consumidor, e reduzir as perdas de alimentos ao longo das cadeias de produção e abastecimento, incluindo as perdas pós-colheita” (ONU, 2015). Também, inclui reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso até 2030 (ONU, 2015). Tem ocorrido um crescente interesse em estabelecer programas de prevenção e recuperação de resíduos alimentares em todo o mundo. Essa preocupação ocorre visando a conservação de recursos, e a diminuição dos custos ambientais e econômicos provenientes do desperdício de alimentos. Devido a estes fatores, há uma tendência na indústria de gerenciamento de resíduos para a utilização de práticas mais sustentáveis (THYBERG; TONJES, 2016). Cultivar e distribuir alimentos que tornando-se resíduos gera uma grande perda, tanto em aspectos econômicos, quanto ambientais e/ou sociais (CHABADA et al., 2013; AKKERMAN et al., 2010). Considerando que a agricultura consome mais de 25% da água doce para irrigação; a agroindústria corresponde a geração de aproximadamente um terço de todas as emissões de gases que ocasionam o efeito estufa, exigindo uso extensivo de terra, água e energia (HOOGE et al., 2018; SCHERHAUFER et al., 2018; GARNETT, 2011). Devido a quantidade de resíduos alimentares gerada em todo o mundo, seu descarte se torna um desafio. Estes são resíduos biodegradáveis caracterizando um importante grupo de resíduos que ameaçam o meio ambiente quando destinados por exemplo para aterros, pois são conhecidos por gerar dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e outros substâncias gasosas. Especificamente o metano é o mais abundante gás de efeito estufa gerado a partir de aterros sanitários (GIROTTO; ALIBARDI; COSSU, 2015).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades de diferentes composições contendo borra de café (passado e/ou expresso), com e sem casca de arroz e casca de batata inglesa quanto ao teor de umidade, teor de cinzas, poder calorífico superior e inferior, resistência mecânica e cor da fumaça emitida.

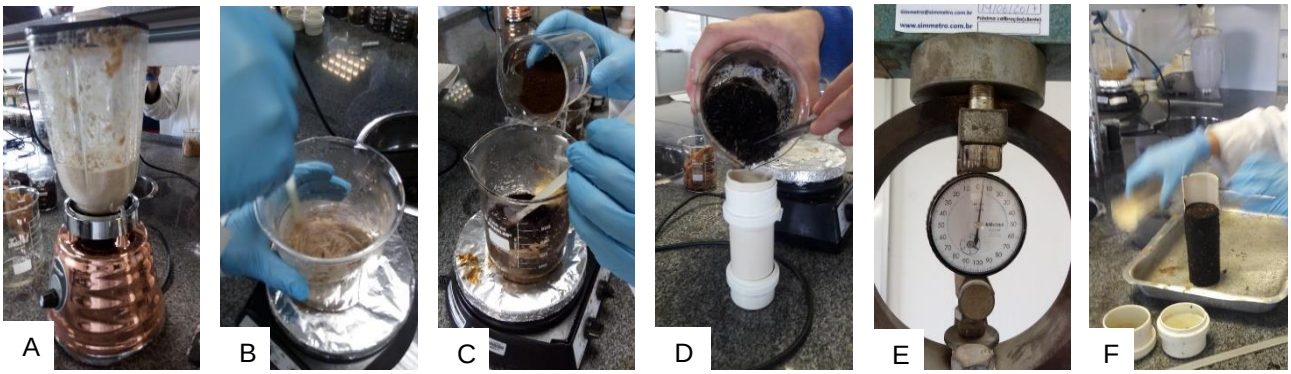
2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de combustíveis sólidos foi utilizada como matéria-prima a biomassa da casca de arroz, borra de café passado e expresso, e casca de batata inglesa *in natura*. A borra de café passado foi doada pelo restaurante Vô João e a borra de café expresso pelo restaurante Pedra Branca, localizados na praça de alimentação no campus Pedra Branca da Universidade do Sul de Santa Catariana.

2.1. Preparação dos corpos de prova

Para a preparação dos corpos de prova, foram liquidificados 100 g de casca de batata com 70 ml de água (Figura 2A), a mistura foi vertida para um béquer e aquecida em chapa de aquecimento Fisaton® por cerca de 10 min na temperatura de 100 ºC (Figura 2B). Quando a mistura apresentou aspecto de gel, foi acrescentada casca de arroz e/ou borra de café e agitou-se até uniformizar (Figura 2C). As massas utilizadas estão na Tabela 1, com resultados correspondentes. A mistura foi vertida em moldes PCV com 10 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro (Figura 2D), comprimidas por cerca de 1 min com 5 kg (Figura 2E). As amostras foram retiradas do molde que estavam cortados ao meio no sentido da altura (Figura 2F) e secas em estufa por 48 horas a 50 ± 2 ºC. Os corpos de provas foram confeccionados em quintuplicada.

Figura 2: Preparação dos corpos de resíduos de biomassas borra de café, casca de arroz, casca de batata inglesa, sendo (A) moagem casca de batata com água, (B) aquecimento, (C) adição dos demais componentes, (D) molde, (E) prensagem e (F) desmolde.



Fonte: Autores..

2.2. Resistência mecânica à compressão

Os corpos de prova cilíndricos (10 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro) foram usados para realizar testes de compressão. Os espécimes foram submetidos a incrementos de carga até deformação plástica do material à temperatura ambiente.

2.3. Teor de umidade

Todos os corpos de prova foram pesados com a balança de precisão Shimadizu® previamente tarada, e levados à estufa a uma temperatura de 105 ± 2 ºC. Estes foram retirados da estufa e resfriados em dessecador com cloreto de cálcio anidro e pesados. A operação de aquecimento e resfriamento foi repetida até peso constante (DIAS at al., 2012; ABNT NBR 8112, 1986).

2.4. Teor de cinzas

As amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana para queima. Cada amostra foi transferida para um cadinho isento de umidade, pesada e levado à mufla (700 +/-10 ºC) por 3 h. Após este processo, o material foi resfriado em dessecador com cloreto de cálcio anidro até massa constante (DIAS at al., 2012; ABNT, 1986).

2.5. Volume e densidade aparente

O diâmetro da amostra e a altura em centímetros foram medidos com um paquímetro e o volume calculado de acordo com fórmula do volume do cilindro. A densidade aparente foi calculada através da massa do corpo de prova e o seu volume (DIAS at al., 2012).

2.6. Poder calorífico superior e inferior

Foi utilizado o método descrito por Dias e colaboradores (2012), cuja referência foi a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, onde o Poder Calorífico Superior (PCS) em MJ/kg foi calculado utilizando o teor de cinzas (A) e o teor de umidade (M) do combustível usando a seguinte Equação 1:

$$PCS = 20,0 \times (1 - A - M) \quad (1)$$

Para o cálculo do Poder Calorífico Inferior (PCI) em MJ/kg, foi utilizado o teor de cinzas (A) e o teor

de umidade (M) do combustível foi calculado segundo a Equação 2:

$$PCI = 18,7 \times (1 - A) - 21,2 \times M \quad (2)$$

2.7. Cor da fumaça

O ensaio foi realizado em capela de exaustão, onde os espécimes foram queimados com bico de Bunsen dentro de uma capsula de porcelana. O registro das imagens foi com o software VirtualRingelmann® (http://virtualringelmann.com/) de forma estacionário e a 1 m de distância da fumaça. A escala de Ringelmann foi utilizada para este teste, sendo este adotado como sistema de medição mundial da emissão de fumaça preta de motores a diesel e chaminés industriais por meio digital (MF-0520.R-4).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os combustíveis sólidos foram obtidos a partir de biomassas da casca de arroz, borra de café passado e/ou expresso e casca de batata inglesa. A Figura 3 mostra os espécimes 2, sendo que os demais espécimes (1, 3, 4 e 5) tiveram características visuais semelhantes.

Figura 3: Combustíveis sólidos confeccionados com biomassas de 100 g de casca de batata inglesa e 70 g borra de café expresso.

Fonte: Autores.

Na Figura 3 podem ser visualizados pedaços de casca de batata que não foram completamente triturados e estão presentes em todas as composições (Tabela 1).

Na Tabela 1 constam os valores determinados para umidade total, teor de cinzas, poder calorífico inferior e superior para as cinco composições preparadas.

Os resultados das médias do teor de umidade total dos espécimes preparados (Tabela 1) foram entre 9,40% a 15,11%, mostrando-se inferiores à umidade da lenha (25% - 30%). Portanto, este quesito foi atendido para que os espécimes sejam viáveis para o uso como fonte de calor (GONÇALVES et al., 2006).

O teor de cinzas para cada composição também pode ser observado na Tabela 1, e foram entre 4,95-8,06% para os cinco espécimes preparados, sendo que o menor teor de cinzas foi para o espécime 3 (DIAS et al., 2012; FOLETTO; HOFFMANN, 2005; GONDIM et al., 2005). Todas as amostras apresentam teor de cinzas inferiores aos teores de 42,16% encontrados por Morais e colaboradores (2006) em briquetes de carvão de cascas de arroz e aos encontrados por Costa e outros (2017) para briquetes com biomassa de casca de arroz. Os resultados também estão de acordo com Dias e outros (2012), que afirma que a maioria dos resíduos de biomassa têm baixo teor de cinzas, exceto a casca de arroz, que pode conter até cerca de 25% de cinzas. Por isto, almeja-se que após a queima de um combustível sólido haja a menor quantidade de resíduos sólidos possíveis, para que o material seja utilizado na geração de calor. Deste modo evita-se problemas gerados pelas cinzas como a corrosão de equipamentos.

Toda cinza formada também deve ter um destino correto. O uso de biomassa como fonte de energia para ajudar a mitigar a mudança climática e aumentar a segurança energética deve ter um ciclo fechado de carbono. Os resíduos carbonosos da produção de bioenergia com potencial para a contenção de carbono e manejo de resíduos foram amplamente empregados como condicionadores de solo, uma vez que continham uma quantidade significativa de nutrientes vegetais (macro e micronutrientes) (Singh et al., 2015). Vários estudos mostraram os efeitos de diferentes biocombustíveis sólidos de diversas fontes que têm nas propriedades do solo (Mohan et al., 2018; Hussain et al., 2017; Jeffery et al., 2017). No entanto, deve-se atentar para o manuseio das cinzas devido à presença de elementos que

desencadeiam a preocupação ambiental, mas são comumente encontrados na biomassa. Além disso, o aproveitamento integral do resíduo e sua contribuição para a melhoria das propriedades químicas do solo dependem principalmente dos teores de nutrientes encontrados nas cinzas da biomassa. Como continuação do estudo de cinzas recomenda-se determinação de sílica, macro e micronutrientes dos biocombustíveis sólidos preparados.

O PCS é aquele em que a combustão se efetua a volume constante, no qual a água formada durante a queima condensa e o calor é recuperado. O PCS dos espécimes (Tabela 1) foram na faixa de 15,35-17,02 MJ/kg (Tabela 1). Para os cinco espécimes o melhor resultado foi encontrado para o espécime 4, cuja a composição foi 10 g de casca de arroz e 60 g de borra de café expresso. Segundo Dias e outros (2012), os briquetes com resíduos de casca de arroz apresentam geralmente PCS de 15,90 MJ/Kg, os materiais desenvolvidos apresentaram valores próximos ou superiores. Os resultados de PCS dos espécimes ficaram próximos ou abaixo dos valores de referência da Food and Agriculture Organization (FAO) que são de 17-18 MJ/kg (ERIKSSON et al., 1990), mas foram superiores aos valores de 13,47-11,61 MJ/kg, encontrados em trabalho anterior com biomassa de casca de arroz (COSTA et al., 2017).

Tabela 1: Teor de umidade, teor de cinzas, Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) para cinco espécimes de combustível sólido.

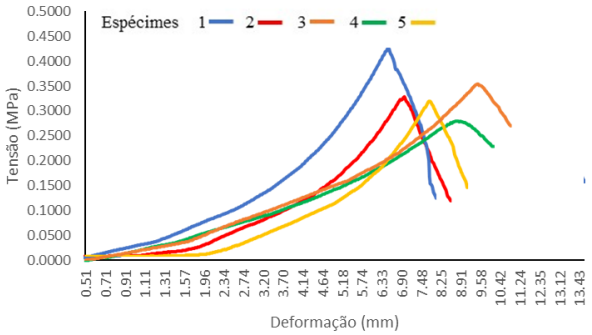
Espécimes	**100 g de casca de batata e 70 ml de água**			**Teor de umidade [%]**	**Cinzas [%]**	**PCS [MJ/Kg]**	**PCI [MJ/Kg]**
	Casca arroz [g]	**Borra café passado [g]**	**Borra café expresso [g]**				
1	-	70	-	9,79±0,69	7,86±2,14	16,44±0,78	15,12±0,45
2	-	-	70	15,11±2,46	8,06±2,85	15,35±0,30	13,99±0,29
3	10	60	-	10,00±0,73	4,95±0,63	17,01±0,27	15,65±0,27
4	10	-	60	9,40±0,52	5,52±1,25	17,02±0,35	15,67±0,34
5	-	35	35	14,96±4,55	5,00±0,92	16,01±0,89	14,59±0,99

Fonte: Autores

O PCI é a energia livre por unidade de massa de um combustível, depois de reduzidas as perdas com a evaporação da água (JARA, 1997). Por isso, é fundamental avaliar o PCI de um combustível, pois é a forma de quantificar a energia efetiva do material. O PCI dos espécimes também está descrito na Tabela 1, sendo que os valores foram na faixa de 13,99-15,67 MJ/Kg. Os valores encontrados foram superiores ao da lenha (7,12-10,47 MJ/kg), acima dos avaliados por Vieira (2014) e aos encontrados para os briquetes de casca de arroz desenvolvidos anteriormente em nosso grupo de pesquisa (10,27-12,07 MJ/Kg) (COSTA et al., 2017), mas inferiores aos indicados pela FAO, que prediz a faixa de 15,4-16,5 MJ/kg (ERIKSSON et al., 1990).

A Figura 4 mostra a resistência à compressão máxima para os espécimes preparados, sendo importante, pois estes devem suportar carga suficiente para serem manuseados, transportados e armazenados sem sofrer desgaste, perda de massa ou quebras.

Figura 4: Tensão de compressão versus deformação para espécimes 1, 2, 3, 4 e 5.



Fonte: Autores

Na Figura 4, o espécime que apresentou maior resistência mecânica a compressão foi o 1, com 70 g de borra de café passado. Também pode ser observado que a presença de casca de arroz, espécimes 3 e 4, prejudicou a resistência mecânica dos combustíveis sólidos. A resistência mecânica das diferentes composições (Tabela 1) foram devido a aglutinação da celulose e hemicelulose das biomassas, além de intertravamento por meio de fibras vegetais, deste modo produziu-se espécimes com resistência mecânica apropriada para aproveitamento energético (COSTA et al., 2017; VIEIRA, 2014; PILUSA et al., 2013; CHOU et al., 2009; PAULA et al., 2011; LUZ et al., 2006; QUIRINO et al., 2005).

Para o monitoramento da cor da fumaça durante a combustão foi utilizado o software VirtualRingelmann®. A Figura 5 mostra as imagens captadas da fumaça emitida pelos espécimes 2 (Tabela 1) durante a queima, as quais foram conferidos na escala de Ringelmann.

Figura 5: Queima de combustíveis sólido confeccionados com biomassa de 100 g de casca de batata inglesa e 70 g borra de café expresso

Fonte: Autores

Como pode ser visto nas imagens da Figura 5, a fumaça emitida durante a queima foi branca para todos os registros, encontrando-se na escala 2-3 de Ringelmann. Todos os espécimes mantiveram-se nesta faixa da escala de Ringelmann que equivale a densidade entre 40-50% da fumaça, sendo que demonstra característica predominante de combustão completa formando dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

O uso de borra de café e casca de batata inglesa para geração de energia é capaz de reduz o descarte inadequado destes e aproveitamento de biomassa residual para geração de energia.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os espécimes preparados com biomassas de borra de café, com e sem casca de arroz e casca de batata inglesa mostram-se aptos para serem utilizados como combustível sólido quanto ao Poder Calorifico Superior e Inferior. O melhor resultado de PCS e PCI foi para a composição de 10 g de casca de arroz, 100 g de casca de batata inglesa e 60 g de borra de café expresso, sendo de 17,02 MJ/Kg e 15,67 MJ/Kg, respectivamente. No entanto este combustível sólido foi o segundo em resistência mecânica a compressão, que foi de 25 MPa, mas sendo suficiente para manuseio, armazenamento e transporte destes.

A incorporação de biomassa alavanca a produção de novos produtos a partir de descartes da agricultura ou de alimentos. Os combustíveis sólidos preparados tratam-se de geração descentralizada de energia, e de produção nacional, podendo ser usado, por exemplo, na secagem do café ou ainda em caldeiras para diversas finalidades. O uso de biomassas pode ser ambientalmente interessante considerando-se que o gás CO_2 gerado é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera. Vantagens como estas fazem com que a biomassa seja uma opção estratégica para o país. De maneira geral, a biomassa assim empregada enquadra-se perfeitamente no conceito do desenvolvimento sustentável, pois permite a criação de empregos na região, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à distribuição e transmissão da energia gerada e, quando utilizada de forma sustentável, não agride o meio ambiente.

Os combustíveis sólidos preparados apresentaram resistência mecânica suficiente para serem transportados e armazenados. Para trabalhos futuros sugere-se estudar a constituição das cinzas, tal como determinação de quantidade de sílica, macro e micronutrientes dos biocombustíveis sólidos preparados e também estudos dos gases gerados no processo de combustão.

REFERÊNCIAS

AKKERMAN, Renzo; FARAHANI, Poorya; GRUNOW, Martin. Quality, safety and sustainability in food distribution: a review of quantitative operations management approaches and challenges**. OR Spectrum**, v. 32, p. 863-904, 2010.

ALMEIDA, *Luciana Florêncio de*; ZYLBERSZTAJN, Decio. Key success factors in the brazilian coffee agrichain: Present and future challenges. **International Journal on Food System Dynamics**, v. 8, n. 1, p. 217–222, 2017.

CAETANO, Nídia Sá; SILVA, Vania; MATA, Tereza. Valorization of coffee grounds for biodiesel production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 26, p. 267-272, 2012.

CAETANO, Nidia Sá; SILVA, Vania; MATA, MELO, Ana Carolina; MATA, Tereza Maria. Potential of spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 1063-1068, 2014.

CAMPOS-VEGA, Racio; LOARCA-PINA, Guadalupe; VERGARA-CASTAÑEDA, Haydé; OOMAH, Dave. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 24-36, 2015.

CHABADA, Lukas; DREYER, Heidi Carin; ROMSDAL, Anita; POWELL, Daryl John. Sustainable Food Supply Chains: Towards a Framework for Waste Identification. **International Federation for Information Processing,** v. 397, p. 208-215, 2013.

DIAS, Jose Manuel Cabral de Sousa; SOUZA, Daniela Tatiane de; BRAGA, Melissa; ESQUIAGOLA, Marcia Mitiko Onoyama; MIRANDA, Cesar Heraclides Behling; BARBOSA, Patricia Flavio Dias; ROCHA, Jose Dilcio. Produção de briquetes e péletes de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Brasília, Distrito Federal, Brasil, 2012.

ESQUIVEL, Patrícia; JIMÉNEZ, Victor. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488-495, 2012.

FAO. Food and Agriculture Organization. Save Food: Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction, 2013. Disponível em http://www.fao.org/save-food/pt/. Acesso em: 28 out. 2018.

FULLER, Malcolm. **The Encyclopedia of Farm Animal Nutrition**. CABI Publishing, Oxon UK, p. 111. 2004.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, Nataly; MALDONADO-CELIS, Maria Elena; ROJAS-LÓPEZ, Mauricio; LOARCA-PIÑA, Guadalupe Flavia; CAMPOS-VEGA, Racio. The fermented non-digestible fraction of spent coffee grounds induces apoptosis in human colon cancer cells (SW480). **Journal of Functional Foods**, v. 30, p. 237-246, 2017.

GARNETT, Tara. Where are the best opportunities for reducing greenhouse gas emissions in 747 the food system (including the food chain)? **Food Policy**, v. 36, p. 23-32, 2011.

GIROTTO, Francesca; ALIBARDI, Luca; COSSU, Raffaello. Food waste generation and industrial uses: A review. **Waste Management**, v. 45, p. 32-41, 2015.

GIROTTO, Francesca; PIVATO, Alberto; COSSU, Raffaello; NKENG, George Elambo; LAVAGNOLO, Maria Cristina. The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 1, p. 695-701, 2018.

HOOGE, Ilona; DULM, Everton; TRIJP, Hans. Cosmetic Specifications in the Food Waste Issue: Supply Chain Considerations and Practices Concerning Suboptimal Food Products. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 698-709, 2018.

HUSSAIN, Mubshar; FAROOQ, Muhammad; NAWAZ, Ahmad. Biochar for crop production: potential benefits and risks. **J. Soil. Sediments,** v. 17, p. 685-716, 2017.

ICO. International Coffee Organization, 2018. Disponível em: http://www.ico.org/ Acesso em: 30 out. 2018.

JANISSEN, Brendan; HUYNH, Tien. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review**. Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 110-117, 2018.

JENKINS, Rhodri; STAGEMAN, Natasha; FORTUNE, Christopher; CHUCK, Christopher. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1166-1174, 2014.

JEFFERY, Simon; ABALOS, Diego; PRODANA, Marija; BASTOS, Ana Catarina; van GROENIGEN, Jan Willem; HUNGATE, Bruce; VERHEIJEN, Frank. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. **Environ. Res. Lett.**, v. 12, 053001, 2017.

KANG, Sae Byul; OH, Hong Yuong; KIM, Jong Jin; CHOI, Kyu Sung. Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). **Renewable Energy**, v. 113, p. 1208-1214, 2017.

KARMEE, Sanjib Kumar. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240-254, 2017.

KOURMENTZA, Constantina; ECONOMOU, Christina; TSAFRAKIDOU, Panagiota; KORNAROS, Michael. Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 980-992, 2018.

KOVALCIK, Adriana; OBRUCA, Stanislav; MAROVA, Ivana. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing,** v. 110, p. 104–119. 2018.

LIN, Carol Sze Ki; PFALTZGRAFF, Lucie; HERRERO-DAVILA, Lorenzo; MUBOFU, Egid; ABDERRAHIM, Solhy; CLARK, James; KOUTINAS, Nikolaos Kopsahelis; STAMATELATOU, Katerina; DICKSON, Fiona; THANKAPPAN, Samarthia; MOHAMED, Zahouily; BROCKLESBY, Robert; LUQUE, Rafael. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 426-464, 2013.

MATA, Tereza; MARTINS, Anetekhai; CAETANO, Nídia. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1077-1084, 2018.

MARTINEZ-SAEZ, Nuria; GARCÍA, Alba Tamargo; PÉREZ, Inés Domínguez; REBOLLO-HERNANZ, Miguel; MESÍAS, Marta; MORALES, Francisco; MARTÍN-CABREJAS, Maria; CASTILLO, Maria Dolores del. Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products. **Food Chemistry**, v. 216, p. 114-122, 2017.

MENEGHELLI, Caroline Merlo; MONACO, Paola Alfonsa Vieira Lo; HADDADE, Ismail Ramalho; MENEGHELLI, Lorena Aparecida Merlo; KRAUSE, Marcelo Rodrigo. Resíduo da secagem dos grãos de café como substrato alternativo em mudas de café Conilon. **Coffee Science**, v. 11, n. 3, p. 330-335, 2016.

MOHAN, Dinesh; ABHISHEK, Kumar; SARSWAT, Ankur; PATEL, Manvendra; SINGH, Prachi; PITTMAN, Charles. Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration–a sustainable solution to crop-residue burning in India. **RSC. Adv.**, v. 8, p. 508-520, 2018.

MURTHY, Pushpa; NAIDU, Mandhava. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, 66, 45-58, 2012.

ONU. Organização das Nações Unidas, 2015. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU. Disponível em: https://nacoesunidas.org/conheca-os-novos-17-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-da-onu). Acesso em: 30 out. 2018.

PAGE, Julio; ARRUDA, Neusa; FREITAS, Suely Pereira. Crude ethanolic extract from spent coffee grounds: Volatile and functional properties. **Waste Management**, v. 69, p. 463-469, 2017.

PANUSA, Alessia; ZUORRO, Antonio; LAVECCHIA, Roberto; MARROSU, Giancarlo; PETRUCCI, Rita. Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 17, p. 4162-4168, 2013.

PESHEV, Dimitar; MITEV, Dimitar; PEEVA, Ludmila; PEEV, Georgi. Valorization of spent coffee grounds–A new approach. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 271-277, 2018.

PILUSA, Tsietsi; HUBERTS, Robert; MUZENDA, Edison. Emissions analysis from combustion of eco-fuel briquettes for domestic applications. **Journal of Energy in Southern Africa**, v. 24, n. 4, p. 30-36, 2013.

RIBEIRO, Helena; ALLEGRO, Margherita; MARTO, Joana; PEDRAS, Bruno; OLIVEIRA, Nuno; PAIVA, Alexandre; BARREIROS, Susana; GONÇALVES, Lidia; SIMÕES, Pedro Miguel Calado. Converting Spent Coffee Grounds into Bioactive Extracts with Potential Skin Antiaging and Lightening Effects. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6289–6295, 2018.

RODRIGUES, Francisca; NUNES, Maria Antónia da Mota; OLIVEIRA, Maria Beatriz Prior Pinto. **Applications of recovered bioactive compounds in cosmetics and other products. In Handbook of Coffee Processing By-Products: Sustainable Applications**, 2017.

SANTINATO, Felipe; TICLE, Rodrigo; SANTINATO, Roberto; FERNANDES, André Luis Teixeira. Redução da adubação mineral do cafeeiro Arábica com a utilização de palhas de café. **Coffee Science**, v. 8, n. 3, p.324-336, 2014.

SCHERHAUFER, Susan; MOATES, Guilherme; HARTIKAINEN, Hans; WALDRON, Keyla; OBERSTEINER, Geron. Environmental impacts of food waste in Europe. **Waste Management**, v. 77; p. 98–113, 2018.

SOARES, Guilherme; SOARES, Victor; SOARES, Sammy Fernandes; DONZELES, Sérgio Maurício Lopes; MORELI, Aldemar Polonini; ROCHA, Aledir; PREZOTTI, Luiz. Efeito da água residuária do café em plantas de milho. **Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. Águas de Lindóia**, São Paulo, 2007.

SOARES, Sammy Fernandes; DONZELES, Sérgio Maurício Lopes; DONZELES, Guilherme Fernandes Soares; MORELI, Aldemar Polonini. Utilização da água residuária do processamento dos frutos do cafeeiro em alface. **VI Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Vitória, Espírito Santo, 2009.

THENEPALLI, Thriveni; RAMAKRISHNA, Ramakrishna; AHN, Ji-Whan. Environmental Effect of the Coffee Waste and Anti-Microbial Property of Oyster Shell Waste Treatment. **에너지공학**, v. 26, n. 2, p. 39-49, 2017.

THYBERG, Krista; TONJES, David. Drivers of food waste and their implications for sustainable policy development. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 106. p. 110-123, 2016.

TUCKER, Catherine. **Coffee Culture**: Local Experiences, Global Connections. Taylor & Francis, 2011.

SINGH, Rishikesh; BABU, Nagendra; KUMAR, Rabindra; SRIVASTAVA, Pratap; SINGH, Pardeep; RAGHUBANSHI, Akhilesh Singh. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. **Ecol. Eng.**, v. 77, p. 324-347, 2015.

VÁZQUEZ-SÁNCHEZ, Kenia; MARTINEZ-SAEZ, Nuria; REBOLLO-HERNANZ, Miguel; DEL CASTILLO, Maria Dolores, GAYTÁN-MARTÍNEZ, Marcela; CAMPOS-VEGA, Rocio. In vitro health promoting properties

of antioxidant dietary fiber extracted from spent coffee (Coffee arabica L.) grounds. **Food chemistry,** v. 261, p. 253-259, 2018.

ZHANG, Lu; SUN, Xiangyang. Using cow dung and spent coffee grounds to enhance the two-stage co-composting of green waste. **Bioresource technology**, v. 245, p. 152-161, 2017.

AGRADECIMENTOS

Aos restaurantes Vô João e Universitário Pedra branca, localizados na praça de alimentação no campus Pedra Branca da Universidade do Sul de Santa Catariana. Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina – Fapesc pela concessão da bolsa de mestrado para o Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais (UNISUL). Também aos mestrandos Adriano Andrade Rambo, Fernando Da Silva Osório, José Ricardo Tavares e Márcio Zapicán Camargo Abella do PPGCA/UNISUL 2018 e a graduanda em Engenharia Química Karina Suldovski Pilarski.

CAPITULO 2

Mandarin peel and rice husk as biomass for solid biofuel

Abstract

Biomasses such as mandarin peels and rice husks are among the most abundant and accessible sources for the conversion of crops into solid biofuel. Nevertheless, attention must be paid to the presence of metals of environmental concern, as these vary in biomass. It is important to highlight that sustainable bioenergy must have high efficiency; therefore, higher and lower heating values of the specimens produced from rice husks, mandarin peels, corn starch, glycerol, citric acid, and acetic acid were evaluated. The total moisture content, ash content, and higher and lower heating values of the sixteen collected specimens were determined. The compressive strength, by which all samples presented a maximum resistance appropriate for the storage and handling of the developed solid biofuel, was also determined. The replacement of rice husks with mandarin peels resulted in a reduction of silica mass. In addition, the amounts of nutrients (N, P, K, Ca and Mg) and heavy metals (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr and Al) found in the ashes were measured; these can be considered an addition to the soil once the amount of nutrients increased proportional to the quantity of mandarin peels in the solid biofuel. The solid biofuel with a higher quantity of mandarin peels showed greater higher and lower heating values, which were 19.18 MJ/kg and 17.92 MJ/kg, respectively. All developed specimens were shown to be capable of replacing traditional heat sources, such as firewood (7.12-10.47 MJ/kg), with better energy performance.

Keywords: Rice husks; Mandarin peels; Solid biofuel; UHV and LHV; Nutrients and heavy metals.

1. Introduction

The use of agro-industrial residues for different ends is in line with the concept of sustainable development, which seeks food safety, environmental protection and energy efficiency. The chain of food production and consumption is an important target to reach that goal, and it can be supported by agro-ecology.[1-7]

For this reason, the appropriate management of residues from local seasonal harvests, such as rice husks, mandarin peel, or sugarcane straw, is essential for the implementation of new sustainable uses and the promotion of the sustainable development of agriculture. In the international market, according to data from the United States Department of Agriculture (USDA), world production of rice will be 483.66 million tons in the 2017/18 crop.[8] Countries in the Mercosul should produce a total of 15.4 million tons of husked rice, and Brazil will be responsible for 76.14% of the production of the bloc[8]. According to the USDA, Brazil is the lead producer of citrus fruits, with special attention to the orange production of 17,300 (1,000 Metric Tons) in 2017/2018, with a prediction of an estimated 207 thousand tons for the final stockpile in 2017/2018.[8]

It can be observed that in developing countries with low GDP, massive losses take place mainly during the initial and intermediate stages of the food supply chain.[9] This organic material usually goes through conventional processes of residue handling, such as composting and burning, or is destined for irregular landfills, as is sometimes the case in Brazil, despite legislation that established the National Policy for Solid Residues.[10] These leftovers are wrongly treated as residues; they are, in fact, substrates with a diversity of functional chemical compounds that can be used for the development of new products with market value. [3,4,9,11]

One of the ways in which food wastes can be explored is to reduce the volume for higher energy efficiency; the more compact the material is, the greater the amount of energy is stored by the area.[14-18]

Pine pellets,[19] olive stone,[20] avocado stone,[21] almond shell,[22] mango stone,[21] and herbaceous biomass blended with woody biomass[2] are all biomasses that are used to prepare solid biofuels.[13]

However, of the existing studies, none have examined the use of specimens with mandarin peel and rice husk to improve their use as solid biofuels.

When this fuel is produced in the property, it can be used to generate energy to small equipment, such as boilers, wood ovens, stoves and fireplaces. It can also be used by households as alternative kitchen fuel or in heating systems, which reduces the rate of deforestation for common charcoal or firewood.[23]

Decentralization for small-scale energy needs is one of many options that could be adopted to produce energy in a reliable, economical, and environmentally sustainable way. Food by-

products and agricultural residues represent an extraordinary source of materials that are considered to be crucial for some industries as an alternative energy that will reduce losses and contribute to the development of the agro-industry in the country.[24] Egea et al.[25] explain that a bio-economical model must satisfy the social-economical demand and expectations of the region, taking regional differences into consideration.[26]

The sustainable paths of bioenergy must be selected on a high-efficiency basis; in this context, the objectives of this study are, first, to assess mandarin peel properties with rice husk (compressive strength, fourier transform infrared, moisture content, ash content, higher heating value and lower heating value) as a solid biofuel, and, second, to determine the silica mass, the amount of nutrients (N, P, K, Ca and Mg) and the heavy metals (Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr and Al) that are found in the ashes, which are considered an addition to the soil, to describe the aptness of this biomass residue as an energy source in residential and industrial heating facilities.

2. Materials and methods

The biomass of rice husk (Oryza sativa), mandarin peel (Ponkan - Citrus reticulata), corn starch, glycerol, acetic acid, citric acid and distilled water were used for the production of solid biofuel. These chosen varieties are present in all of the Brazilian states.

Corn starch powder was obtained from Fungini® (São Paulo, Brazil), citric acid (97%), glycerol (98% purity), and acetic acid (glacial) from Vetec® (São Paulo, Brazil). The commercial reagents were used as received and in accordance with the safety recommendations of the manufacturers.

Rice husks and dry mandarin peel were ground manually with a mortar and pestle, then sieved using a 2 mm sieve (Solotest); only particle sizes less than 2 mm were used.

2.1. Preparation of specimens

For the preparation of the specimens, the corn starch was manually mixed in 100 ml of distilled water. The mixture was then heated on a hot plate for approximately 10 min at a temperature of 90 °C. After this process, the mixture showed a gel-like aspect, and ground rice husk and mandarin peel ware added. Specimen composites containing glycerol and acetic acid were

mixed with corn starch gel, homogenized, and then incorporated into the husks. The mixture was placed into PCV moulds 10 cm high and 5 cm in diameter and compressed by a pressure of 100 N for approximately 1 min. The samples were oven dried (DeLEO®) for 48 h at 105 °C. After this period, the samples were manually demoulded. The specimens were made in triplicate.

2.2. Moisture content and ash content

Determination of the moisture content and the ash content were performed according to the International Organization for Standardization.[12,44]

2.3. Upper and lower heating values

To calculate the higher and lower heating values, which were compared with those of the Food and Agriculture Organization, the higher heating value (HHV) was measured in MJ/kg, using the ash content (A) and the moisture content (M) of the biofuel according to the equation 1: HHV = 20.0 x (1 - A - M). To calculate the lower heating value (LHV) in MJ/kg, the ash content (A) and the moisture content (M) were considered, according to equation 2: LHV = 18.7 x (1 - A) - 21.2 x M.[39]

2.4 Nutrients and heavy metals

The determination of the N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Cr and Al contents in the samples was done by nitroperchloric digestion (AOAC, 2005), and subsequent quantification was performed by absorption spectrometry atomic flame atomization (FAAS) in GBC 932 AA equipment.

2.5. Mechanical resistance to compressive strength

The mechanical tests were carried out by compressing a 30 kN load cell in universal testing equipment (EMIC DL-30000). In these tests, three cylindrical-shaped specimens (10 cm high, 4.5 cm in diameter) were subjected to pressure incrementation until plastic deformation occurred at room temperature.[48]

2.6. Infrared analysis

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were collected in the 4000 to 650 cm^{-1} range using a Perkin-Elmer machine (model 781).

2.7. Silica analysis

The silica of the specimens was determined from 1 g of ashes dissolved into 50 ml of distilled water added to 1 ml of HCl and stirred for 1 h at 90 °C. After cooling, the mixture was vacuum filtered. Then, 50 ml of NaOH 1.5 $molL^{-1}$ solution was added to the mixture while continuously stirring for 1 h at 90 °C. Once again, the mixture was vacuum filtered. Once the resulting filtered mixture with Na_2SiO_3 was still basic, a solution of HCl 0.1 $molL^{-1}$ was slowly added until the mixture was neutral. To remove the sodium chloride, the gel was repeatedly washed with distilled water and the resulting gel was dried in a drying oven at 50 °C and then weighed.[53,61]

2.8 Smoke monitoring

The specimens were placed inside a porcelain container where they were burned. Assessment of the smoke was performed by using the Ringelmann scale. The experiment was conducted for about 5 min in an exhaust hood; smoke images were captured and compared to the scale, using the VirtualRingelmann® (http://virtualringelmann.com/) software.

3. Results and discussion

The solid biofnuels were obtained mainly from rice husk (Oryza sativa), mandarin peel (Ponkan - Citrus reticulata) and corn starch. The different solid biofuels presented cellulose and hemicellulose agglutination and produced specimens with an appropriate compressive strength for energy efficiency.[18, 27, 28] In Fig. 1, the solid biofuel made from rice husk biomass (30 g), mandarin peel (30 g), corn starch (15 g), glycerol (10 ml) and acetic acid (5 ml) is shown.

Fig. 1. Solid biofuel made from rice husk biomass (30 g), mandarin peel (30 g), corn starch (15 g), glycerol (10 ml) and acetic acid (5 ml).

Table 1 shows the values that were determined for the moisture content, ash content, lower and higher heating value and compressive strength in the 16 prepared compositions. Specimens were prepared with rice husk biomass and citric acid, with the combination of rice husk and mandarin peel, plus a variation of glycerol and acetic acid (Table 1).

Table 1. Moisture content, ash content, higher and lower heating values, and compressive strength in sixteen solid biofuels samples.

Specimens	Corn starch (15 g) in 100 ml of distilled water					Moisture contente [%]	Ash contente [%]	HHV [MJ/kg]	LHV [MJ/kg]	Compressive strength [MPa]
	Rice husk [g]	Mandarin peel [g]	Glycerol [ml]	Acetic acid [ml]	Citric acid [ml]					
1	50	-	-	-	10	7.73±0.05	7.06±1.07	17.04±0.22	15.74±0.21	3.90±0.01
2	50	-	-	05	10	8.40±1.40	8.19±0.30	16.68±0.23	15.39±0.25	5.20±0.02
3	50	-	10	-	10	8.58±0.57	7.62±0.22	16.72±0.10	15.46±0.10	2.12±0.02
4	50	-	10	05	10	13.10±0.93	9.21±0.24	15.47±0.15	14.12±0.17	3.80±0.01
5	50	10	-	-	-	7.65±0.11	9.6±0.22	16.55±0.04	15.28±0.04	0.73±0.02
6	50	10	-	05	-	7.90±0.89	9.04±0.05	16.61±0.01	15.33±0.01	0.5±0.03
7	50	10	10	-	-	9.29±0.19	7.18±0.06	16.70±0.01	15.39±0.01	0.43±0.05
8	50	10	10	05	-	9.88±0.97	7.21±0.08	16.58±0.02	15.26±0.02	0.62±0.03
9	30	30	-	-	-	7.65±0.09	6.27±0.25	17.22±0.05	15.90±0.05	0.20±0.02
10	30	30	-	05	-	7.90±0.87	6.12±0.29	17.20±0.06	15.88±0.06	0.36±0.02
11	30	30	10	-	-	9.29± 0.07	5.82±0.14	16.98±0.03	15.64±0.03	0.33±0.01
12	30	30	10	05	-	9.88±0.18	5.10±0.03	17.00±0.01	15.65±0.01	0.60±0.01
13	10	50	-	-	-	1.57 ± 0.06	4.19±0.25	18.71±0.05	17.44±0.05	0.31±0.01
14	10	50	-	05	-	4.31 ± 0.92	4.00±0.11	18.34±0.02	17.04±0.02	0.62±0.02
15	10	50	10	-	-	1.74 ± 0.75	3.34±0.11	19.18±0.01	17.92±0.01	0.75±0.04
16	10	50	10	05	-	2.26 ± 0.76	3.41±0.05	19.00±0.01	17.73±0.01	1.52 ± 0.03

± standard deviation

Specimen 13 had the lowest moisture content; its composition was 10 g of rice husk, 50 g of mandarin peel and 15 g of corn starch. Generally, the specimens with no glycerol and acetic acid addition showed the lowest moisture content values. Acetic acid (CH_3CO_2H), the respective anion acetate ($CH_3CO_2^-$), and glycerol (triol) may be solvated by the water through hydrogen bonds, which retains a greater quantity of water in the sample. Gonçalves et al.[29] suggest a moisture level of 15-20% for burning, considering that higher water values reduce the combustion heat, the temperature of the combustion chamber and the temperature of the exhaust gases. That is, all of the prepared solid biofuels were below these values, and specimens 13, 14, 15 and 16 with 50 g of mandarin peel yielded the best results. The mean of the moisture content of the samples in this study was lower than the moisture in firewood (25-30%); therefore, the requirements were met for the samples to be feasible heat sources.[29]

Complete combustion was found in 3.34-9.60% of the mass turned into ash, with the lowest ash content found for specimen 15, which contained 10 g of rice husk, 50 g of mandarin peel, 10 ml of glycerol and 15 g of corn starch.[30-31] Cornstarch [$(C_6H_{10}O_5)_n$], glycerol ($C_3H_8O_3$) and acetic acid ($C_2H_4O_2$) should not be responsible for ash contents, since their components are all oxygenated hydrocarbons that generate CO_2 and H_2O during the process of complete combustion.[32, 45] Thus, the amount of ash increases as the rice husk increases in the specimens. All samples displayed a lower ash content than that of 42.16% found by Morais et al.[64] in rice husk coal briquettes and those found in previous studies using rice husk biomass.[27] Thus, the ash content found in the samples can be justified, especially by the inorganic content of the inputs of rice husks and Mandarin peels. The results are also in accordance with Dias,[31] who asserts that most biomass residues have a low ash content, with the exception of rice husks, which may contain up to 25% ash. For this reason, so that a material can be used as solid biofuel to generate heat, it is expected to yield the smallest possible amount of solid residues. This way, the problems created by ash (such as equipment corrosion) can be avoided. Moreover, all resulting ash must be given an appropriate destination.[32]

A HHV is that in which combustion happens in constant volume, where the water that formed during burning condenses and heat is recovered. The HHV of the specimens (Table 1) ranged from 19.18 MJ/kg to 15.47 MJ/kg. In specimens 15 and 16 (Table 1), an increase in HHV could be observed when glycerol was added to the formula, with an HHV of 19.18 MJ/kg and 19.00 MJ/kg, respectively. Glycerol is a component of the alcohol group (triol), with a flash point at 176 °C;[38] that is, glycerol combustion generates enough heat to set the other components on fire, thus contributing to the HHV. In specimens with no glycerol, the values found were lower.

The best result was found for the specimen 15, which was 19.18 MJ/kg. According to Dias,[31] the briquettes with rice husk residues usually present HHV at 15.90 MJ/kg, but the developed materials showed higher HHV numbers. The HHV results that were found in the samples were also higher than those for the 17-18 MJ/kg reference values from the Food and Agriculture Organization (FAO) and were above the values of 11.6-13.5 MJ/kg found by a previous study on rice husk biomass.[27,35] The values that were obtained were similar to those described for pine,[19] olive stone,[20] avocado stone,[21] almond shell[22] and mango stone[33] solid biofuels, which had HHVs of 19.82 MJ/kg, 17.88 MJ/kg, 19.15 MJ/kg, 18.20 MJ/kg and 18.05 MJ/kg, respectively.

The LHV is the free energy by unit of mass of a fuel, after the losses to water evaporation are subtracted.[34] For this reason, it is fundamental to analyse the LHV of a fuel as it allows for the actual quantification of energy in the material. The LHV of the specimens are shown in Table 1, and the values ranged from 14.1-17.9 MJ/kg. These values were higher than those of firewood (7.1-10.5 MJ/kg), those found by Vieira.[28] and the ones identified in the previously developed rice husk briquettes (10.3-12.1 MJ/kg).[27] The LHV of the samples were also superior to those shown by the FAO, which predicts a spectrum from 15.4-16.5 MJ/kg.[35] The best result was that found fir specimen 15, which was 17.92 MJ/kg. Generally, the values obtained were similar or greater to those that were described for pine,[19] olive stone,[20] avocado stone,[21] almond shell,[22] and mango stone,[21] solid biofuels, which had LHVs of 18.50 MJ/kg, 16.50 MJ/kg, 17.89 MJ/kg, 17.92 MJ/kg and 17.27 MJ/kg, respectively.

In Fig. 2, the trendline of moisture content, ash content and HHV for solid biofuels can be observed.

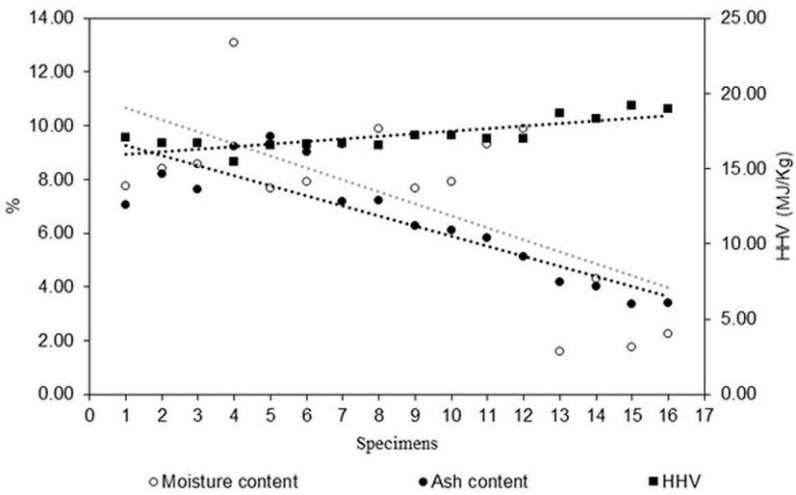


Fig. 2. Trendline of moisture content, ash content and HHV for solid biofuels.

In Fig. 2, it can be observed that with the reduction of the rice husk, there is a tendency for a reduction in moisture and ash content and a slight increase in HHV of the solid biofuels. Of the specimens containing mandarin peels (5-16, Fig. 2), those with a larger amount of peels presented better results for HHV and LHV.

In general, the citrus biomass is rich in limonene,[36,37] which is a non-aromatic cyclic hydrocarbon with a flash point 48 °C.[38] Unlike the occasions when this biomass is used for biogas and bioethanol - where limonene is usually the main obstacle.[40-42] in solid biofuels, limonene seems to contribute to the increase in calorific value. Thus, the mandarin peel briquettes may be considered to be an alternative to traditional fuels, such as firewood and common charcoal, and may also help prevent the negative effects of petroleum products. The mandarin peels can be used as an adequate substrate for combustion processes, thereby preventing energy loss.[41]

The compressive strength experienced by industrial fuel briquettes (0,375 MPa) could be far more severe than those experienced by domestic fuel briquettes (0,006 MPa).[43,44] In Table 1, for the 16 prepared specimens, four (9, 10, 11 and 13) did not reach the mechanical resistance that was considered for industrial fuel briquettes, but when the value for briquettes of domestic fuels were considered, all of the specimens reached the value of 0,006 MPa of the reference. Specimen 2 (Table 1) presented greater compressive strength (5.20 MPa), similar to that observed by Costa et al. (2017). Glycerol and citric acid were added to facilitate the bonding of cellulose with hemicellulose, and acetic acid was added to catalyse these reactions, which favour agglutination of the components.[27,45] The carboxylic acid groups of the citric acid ($CO_2HCH_2C(CO_2H)(OH)CH_2CO_2H$) could have formed esters with the OH groups in the cellulose, the hemicellulose, and the glycerol to promote the formation of copolymers, which results in a higher compressive strength for some specimens. It is also suggested that hydrogen bonds can occur among molecules of the inputs. Overall, citric acid brought improvements concerning the compressive strength of the samples.[45]

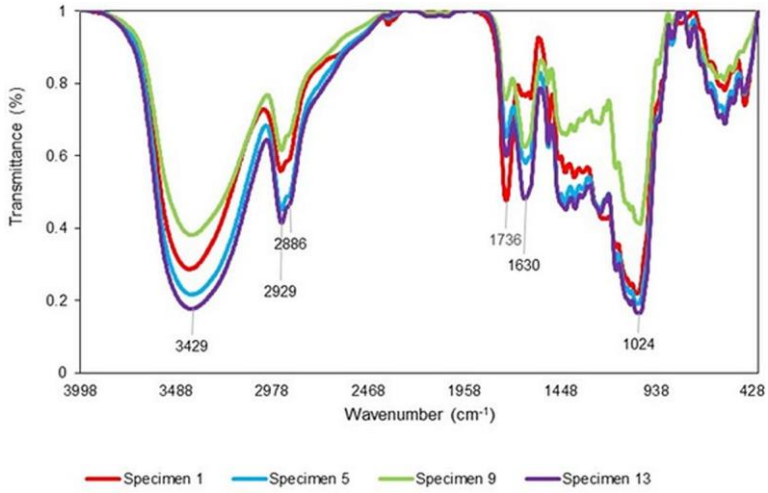


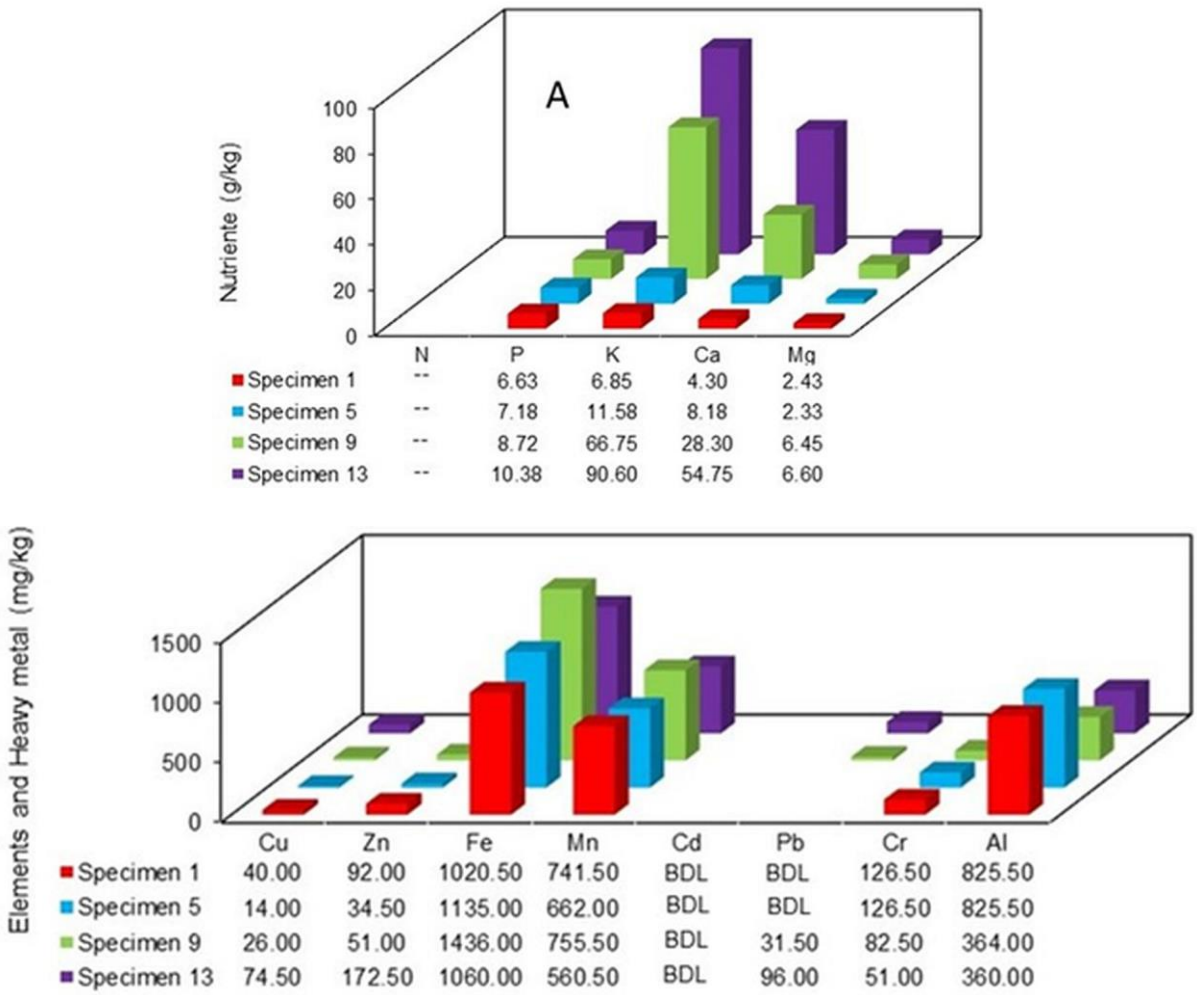
Fig. 3. FTIR spectra of the solid biofuels 1, 5, 9 and 13.

In every IR spectrum (Fig. 3), a broad band in the axial stretching region occurs at approximately 3429 cm^{-1}. This band indicates the presence of the hydroxyl groups existing in cellulose, hemicellulose, and citric acid and hydrogen bonds (polymer association) for these components. Ranges between approximately 2929 cm-1 and 2886 cm^{-1} are attributed to aliphatic C–H and the carbonyl stretching band in 1736 cm^{-1} (C=O), which were also observed in all spectra. The values at the wavelengths 1630 and 1480 cm^{-1} correspond to aromatic vibrations, and the band at 1024 cm^{-1} was attributed to the tension vibration C–O. Thus, for specimens 1, 5, 9 and 13 without the addition of acetic and/or glycerol, the compressive strength was attributed to intermolecular forces between the inputs.[46]

The use of biomass as an energy source to help mitigate climate change and to increase energy security must have a closed carbon cycle. The carbonaceous residues of bioenergy production with a potential for soil carbon arrest and residue management were broadly employed as soil conditioner once they held a significant amount of vegetable nutrients (macro and micronutrients).[19,47] Biomasses usually consist of cellulose, hemicellulose, and lignin in different proportions.[50] They also contain a considerable amount of minerals, such as silica (especially in rice husks) and other macro nutrients, that are found in varying quantities in vegetables.[51,52] It was observed that these carbon residues displayed a potential to improve the basic physiology of the soil, as well as its chemical and biological properties.[47,54,55] Different studies have shown the effects that varieties of biocoal from different sources have on soil properties.[54,56,57]. However, attention must be paid to handling the ashes due to the presence of elements that topically trigger environmental concern but are commonly found in biomass. In

addition, the full use of the residue and its contribution to improving the chemical properties of the soil depend mainly on the levels of nutrients that are found in the ashes of the biomass.

In the solid biofuel, 1.01 g (σ = 0.04), 1.22 g (σ = 0.16), 0.93 g (σ = 0.02) and 0.24 g (σ = 0.47) of silica was encountered in specimens 1, 5, 9 and 13, respectively.[32] Fig. 4 shows the level of nutrients (A), microelements and heavy metals (B) found in the specimens 1, 5, 9 and 13.



BDL – Below Detection Limit

Fig. 4. (A) Level of nutrients: nitrogen (N), phosphorus (P), potassium (K), calcium (Ca) and magnesium (Mg) and (B) elements and heavy metals: copper (Cu), Zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn), cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr) and aluminium (Al), for the specimens 1, 5, 9 and 13.

Fig. 4A shows the obtained values of the nutrients of phosphorus (P), potassium (K), calcium (Ca) and magnesium (Mg) in the form of oxides, making specimens 1, 5, 9 and 13 alkaline

(Vassilev et al., 2017). Even though these nutrients are present in all specimens, it was observed that as the amount of mandarin peels in the solid biofuels increased, the quantity of nutrients also increased.

Moreover, attention must be given to the levels of heavy metals, given that high concentrations are usually associated with environmental pollution and toxicity in vegetation.[32,58,59] As seen in Fig. 4B, the values of cadmium (Cd), chromium (Cr) and lead (Pb) were lower in the specimens - with the exception of the levels of chromium in specimens 1 and 5 – when the established phytotoxicity values of cadmium (2-10 $mgkg^{-1}$), chromium (10-100 $mgkg^{-1}$), and lead (35-400 $mgkg^{-1}$) were taken into consideration.[60] The levels of lead (Pb), copper (Cu) and zinc (Zn) found in the samples were inferior to those that indicate soil and groundwater pollution.[62] On the other hand, the levels of aluminium (Al), manganese (Mn) and iron (Fe) were higher than those recommended by CONAMA[62]. However, the addition of compatible doses of ashes to the soil for specific agricultural activities has a significant effect that makes this alternative feasible for small properties, provided that a few important issues are controlled: the amount and availability of vegetable ashes, the quality of the material, the distance between the source of the material, the property and transport and distribution expenses, and whether or not chemical fertilizers and pesticides are being used.[32,63] To add ashes to the soil, the soil must be analysed and monitored so that it will not reach toxic levels; that is, soil protection must be conducted in a preventive fashion. This ensures that the level of ashes added to the soil will comply with local legislation. It is also possible to employ the ashes in alternative production cycles, such as for cement and other construction materials, as it has been the case with the ashes of the rice husks.

The Ringelmann scale was used to examine the color of smoke released during the combustion process. The smoke emanated during burning was not black (scale 1-2). Determining solid biofuel burning characteristics is critical, given that fuels taken to complete combustion should form carbon dioxide (CO_2) and water (H_2O).

4. Conclusions

In this study, solid biofuel specimens composed of rice husk, mandarin peel and corn starch were prepared with and without the addition of citric acid, glycerol, and acetic acid. The experimental results show that the interaction between vegetal fibres can be improved by chemical treatments (citric acid, glycerol, and/or acetic acid). Therefore, chemical treatment

increased the compressive strength of the solid biofuel; the best results were obtained with the addition of citric acid.

All specimen solid biofuels had an overall moisture content and ash content that was less than that of wood. This study showed that mandarin peel accounted for the lower ash content in the specimens. As the amount of mandarin peels increased in the composition of the solid biofuel, decreasing values of silica and increasing values of nutrients (P, K, Ca, and Mg) were found in the ashes. It is recommended that the soil must be monitored as ashes are added so that it will not reach toxic levels of micro or macronutrients; that is, soil protection must be conducted in a preventive way.

The higher heating value that was obtained (19.2 MJ/kg) is greater than that of other biomass sources that were evaluated by previous studies and is in line with those of other sources of biomass that were used at present for home and industrial heating applications.

The environmental benefit of this study was to provide a sustainable raw material to replace non-renewable fossil fuels. The specimens have been shown to be suitable for replacing conventional heat sources, even when compared with traditional firewood and charcoal briquettes.

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to Capes for the master's scholarship at the Graduate Program in Environmental Sciences at UNISUL and to the government of the state of Santa Catarina, Brazil, for the scientific initiation scholarship according to Article 170 of the State Constitution.

References

[1] K.L. Ong, G. Kaur, N. Pensupa, K. Uisan, C.S.K. Lin, 2018. Trends in food waste valorization for the production of chemicals, materials and fuels: case study south and southeast Asia. Bioresource. Technol. 248, 100-112. http://dx.doi.org/100-112.10.1016/j.biortech.2017.06.076.

[2] B.O. Fernandez, B.F. Gonçalves, A.C.C. Pereira, A.L.S. Hansted, F.A. Pádua, A.L. Róz, F.M. Yamaji, 2017. Mechanical and Energetic Characteristics of Briquettes Produced from Different Types of Biomass. Ver. Virtual. Quim. 9, 29-38. http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170005.

[3] M. Yates, M.R. Gomez, M.A. Martin-Luengo, V.Z. Ibañez, A.M.M. Serrano, 2017. Multivalorization of apple pomace towards materials and chemicals. Waste to wealth. J. Clean. Produc. 143, 847-853. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.036.

[4] A.S. Matharu, E.M. Melo, J.A. Houghton, 2016. Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes. Bioresource. Technol. 215, 123-130. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.039.

[5] N.B.D. Thi, C-Y. Lin, G. Kumar, 2016. Waste-to-wealth for valorization of food waste to hydrogen and methane towards creating a sustainable ideal source of bioenergy. J. Clean. Produc. 122, 29-41. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.034.

[6] United Nations Organization (ONU). https://nacoesunidas.org/pos2015/. (accessed 15 January 2019).

[7] United Nations General Assembly (UNGA). Transforming Our World: the 2030 Agenda for Sustainable Development. https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld. (accessed 22 January 2019).

[8] United States Department of Agriculture (USDA), 2017. https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/grain-rice.pdf. (accessed February 2018).

[9] C.S.K. Lin, L.A. Pfaltzgraff, L.H. Davila, E.B. Mubofu, S. Abderrahim, J.H. Clark, A.A. Koutinas, N. Kopsahelis, K. Stamatelatou, F. Dickson, S. Thankappan, Z. Mohamed, R. Brocklesby, R. Luque, 2013. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. Energ. Environ. Sci. 6, 426-445. https://doi.org/10.1039/C2EE23440H.

[10] Brasil. Lei nº 12305 Política Nacional de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, Brazil.

[13] G. Picchi, C. Lombardini, L. Pari, R. Spinelli, 2017. Physical and chemical characteristics of renewable fuel obtained from pruning Residues. J. Clean. Produc. 171, 457-463. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.025.

[11] T. Garrido, A. Etxabide, I. Leceta, S. Cabezudo, K. Caba, P. Guerrero, 2014. Valorization of soya by-products for sustainable packaging. J. Clean. Produc. 64, 228-233. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.027.

[12] International Organization for Standardization (ISO), 2015. Solid biofuels — Determination of ash content. ISO 18122.

[14] A. Zabaniotou, 2018. Redesigning a bioenergy sector in EU in the transition to circular waste-based Bioeconomy. A multidisciplinary review. J. Clean. Produc. 177, 197-206. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.17.

[15] J.L. Stephen, B. Periyasamy, 2018. Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: A review. Fuel. 214, 623-633. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.042.

[16] D.L. Nones, M.A. Brand, C.G.M. Ampessan, G. Friederichs, 2017. Quantification of agricultural and forestry waste biomass to production of compacts for power generation. Rev. Cien. Agrov. 16, 155-164. https://doi.org/10.5965/223811711622017155.

[17] N. Sellin, B.G. Oliveira, C. Marangonia, O. Souza, A.P.N. Oliveira, T.M.N. Oliveira, 2013. Use of Banana Culture Waste to Produce Briquettes. Chem. Engineer. Trans. 32, 349-354. https://doi.org/10.3303/CET1332059.

[18] L.E.R. Paula, P.F. Trugilho, A. Napoli, M.L. Bianchi, 2011. Characterization of residues from plant biomass for 237 use in energy generation. Cerne. 17, 237-246. http://dx.doi.org/10.1590/S0104-77602011000200012.

[19] E. Monedero, H. Portero, M. Lapuerta, 2015. Pellet blends of poplar and pine sawdust: effects of material composition, additive, moisture content and compression die on pellet quality. Fuel Process. Technol. 132, 15-23. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.013.

[20] R. García, C. Pizarro, A.G. Lavín, J.L. Bueno, 2014. Spanish biofuels heating value estimation. part I: ultimate analysis data. Fuel. 117, 1130-1138. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.048.

[21] A.J. Perea-Moreno, A. Juaidi, F. Manzano-Agugliaro, 2016. Solar greenhouse dryer system for wood chips improvement as biofuel. J. Clean. Prod. 135, 1233-1241. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.036.

[22] N. Gómez, J.G. Rosas, J. Cara, O. Martínez, J.A. Alburquerque, M.E. Sanchez, 2016. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the mediterranean basin. part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. J. Clean. Prod. 120, 181-190. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.082

[23] M. Lubwama, V.A. Yiga, 2018. Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. Renew. Energ. 118, 43-55. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.003.

[24] J. Singh, 2017. Management of the agricultural biomass on decentralized basis for producing sustainable power in India. J. Clean. Produc. 142, 3985-4000. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.056.

[25] F.J. Egea, R.G. Torrente, A. Aguilar, 2018. An efficient agro-industrial complex in Almería (Spain): Towards an integrated and sustainable bioeconomy model. New Biotechnol. 40, 103-112. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.06.009.

[26] N. Szarka, M. Eichhorn, R. Kittler, A. Bezama, D. Thran, 2017. Interpreting long-term energy scenarios and the role of bioenergy in Germany. Renew. Sust. Energ. Rev. 68, 1222-1233. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.016.

[27] S.C. Costa, R.L. Barcelos, R.F Magnago, 2017. Solid biofuel from glycerol and agricultural waste as a source of energy. Cell. Chem. Technol. 51, 765-774. http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8(2017)/p.765-774.pdf. (accessed 18 Agost 2018).

[28] N.A.D. Vieira, 2014. Produção de briquetes de casca de arroz e avaliação do seu potencial energético. Tese (Engenharia Ambiental). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário Univates. Lajeado Grande, Brazil.

[29] J.E. Gonçalves, M.M.P. Sartori, A.L. Leão, 2009. Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de Eucalyptus grandis. Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb. 13, 657-661. http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v13n5/v13n05a21.pdf. (accessed 12 Agost 2018).

[30] E.L. Foletto, R. Hoffmann, R.S. Hoffmann, U.L.Jr. Portugal, S.L. Jahn, 2005. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. Quim Nova. 28, 1055-1060. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000600021.

[31] J.M.C.S. Dias, 2012. Production of briquettes and pellets from agricultural, agro-industrial, and forestry residues. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Brasília, Brazil.

[32] S.V. Vassilev, C.G. Vassileva, Y.-C. Song, W.-Y. Li, Feng, J., 2017. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. Fuel. 208, 377-409. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.036.

[33] A.-J. Perea-Moreno, M.-A. Perea-Moreno, M.P. Dorado, F Manzano-Agugliaro. 2018. Mango stone properties as biofuel and its potential for reducing CO2 emissions. J. Clean. Produc. 190, 53-62. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.147.

[34] E.R.P. Jara, 1997. The calorific value of some Brazilian wood species. Technological Research Institute.

[35] S. Eriksson, M. Prior, 1990. The briquetting of agricultural wastes for fuel. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.

[36] M. Viuda-Martos, Y. Ruiz-Navajas, J. Fernández-López, J.A. Pérez-Álvarez, 2009. Chemical Composition of Mandarin (C. reticulata L.), Grapefruit (C. paradisi L.), Lemon (C. limon L.) and Orange (C. sinensis L.) Essential Oils. J. Essent. Oil. Bear. Pl. 12, 236-243. https://doi.org/10.1080/0972060X.2009.10643716.

[37] S. Choi-Hyang, 2004. Volatile constituents of satsuma mandarins growing in Korea. Flavour. Fragr. J. 19, 406-412. https://doi.org/10.1002/ffj.1283.

[38] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2015. https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0624.html.

[39] American Society for Testing and Materials, 2013. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM D5865-13.

[40] A. Taghizadeh-Alisaraeia, S.H. Hosseinia, B. Ghobadianb, A. Motevali, 2017. Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran. Renew Sust. Energ. Rev. 69, 1100-1112. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.102.

[41] V. Negro, G. Mancini, B. Ruggeri, D. Fino, 2016. Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: review on limonene case study and energy valorization. Bioresour Technol. 214, 806-815. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.006

[42] M. Pourbafrani, G. Forgács, I.S. Horváth, C. Niklasson,. Taherzadeh, M.J., 2010. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. Bioresource Technol. 101, 4246-4250. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077.

[43] S. R. Richards, (1990). Physical testing of fuel briquettes. Fuel Process. Technol. 25(2), 89-100. doi:10.1016/0378-3820(90)90098-d

[44] International Organization for Standardization (ISO), 2017. Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method — Part 2: Total moisture — Simplified method. ISO 18134-2.

[45] M. Soleimani, X.L. Tabil, R. Grewal, L.G. Tabil, 2017. Carbohydrates as binders in biomass densification for biochemical and thermochemical processes. Fuel. 193, 134-141. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.053

[46] I.M.J. Blesa, J.L. Miranda, , M.T. Izquier, R. Moliner, 2003. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses. Fuel. 82, 943-947. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00416-7

[47] A. Enders, K. Hanley, T. Whitman, S. Joseph, J. Lehmann, 2012. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. Bioresour. Technol. 114, 644-653. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022.

[48] International Organization for Standardization (ISO), 2015. Solid biofuels — Determination of mechanical durability of pellets and briquettes — Part 2: Briquettes. ISO 17831-2:2015(en).

[49] R. Singh, J.N. Babu, R. Kumar, P. Srivastava, P. Singh, A.S. Raghubanshi, 2015. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. Ecol. Eng. 77, 324-347. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.011.

[50] S. Muhammad, A. Bakar, J.O. Titiloye, 2013. Catalytic pyrolysis of rice husk for biooil production. J. Anal. Appl. Pyrol. 103, 362-368. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.005.

[51] S. Koyama, T. Katagiri, K. Minamikawa, M. Kato, H. Hayashi, 2016. Effects of Rice Husk Charcoal Application on Rice Yield, Methane Emission, and Soil Carbon Sequestration in Andosol Paddy Soil. Jpn. Agr. Res. Q. 50, 319-327. https://doi.org/10.6090/jarq.50.319.

[52] F.D. Romelle, P.A. Rani, R.S. Manohar, 2016. Chemical Composition of Some Selected Fruit Peels. Eur. J. Food Sci. Technology. 4, 12-21. http://www.eajournals.org/wp-content/uploads/Chemical-Composition-of-Some-Selected-Fruit-Peels.pdf. (accessed 11 December 2018).

[53] Y. Shen, 2017. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. Renew. Sust. Energ. Rev. 80, 453-466. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.115.

[54] S. Jeffery, D. Abalos, M. Prodana, A.C. Bastos, J.W. van Groenigen, B. Hungate, F. Verheijen, 2017. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. Environ. Res. Lett. 12, 053001. https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa67bd.

[55] J. Lehmann, M.C. Rillig, J. Thies, C.A. Masiello, W.C. Hockaday, D. Crowley, 2011. Biochar effects on soil biota – a review. Soil. Biol. Biochem. 43, 1812-1836. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022.

[56] D. Mohan, K. Abhishek, A. Sarswat, M. Patel, P. Singh, C.U. Pittman, 2018. Biochar production and applications in soil fertility and carbon sequestration–a sustainable solution to crop-residue burning in India. RSC. Adv. 8, 508-520. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

[57] M. Hussain, M. Farooq, A. Nawaz, A.M. Al-Sadi, Z.M. Solaiman, S.S. Alghamdi, U. Ammara, Y.S. Ok, K.H.M. Siddique, 2017. Biochar for crop production: potential benefits and risks. J. Soil. Sediments. 17, 685-716. https://doi.org/10.1007/s11368-016-1360-2.

[58] B.A. Olsson, S. Åkerblom, K. Bishop, K. Eklöf, E. Ring, 2017. Does the harvest of logging residues and wood ash application affect the mobilization and bioavailability of trace metals? For Ecol. Manage. 383, 61-72. http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2016.09.017.

[59] M. Hansen, S. Kepfer-Rojas, P.E.R. Bjerager, P.E. Holmb, S. Skova, M. Ingerslev, 2018. Forest Ecology and Management Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. Forest. Ecol. Manag. 424, 494-504. https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005.

[60] F. Camilotti, M.O. Marques, I. Andrioli, A.R. Silva, Jr. Tasso, L.C., F.O. Nobile, 2007. Heavy metals accumulation in sugarcane after application in sewage sludge and vinasse. Eng. Agríc. 27, 284-293. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162007000100023.

[61] M.J. Fernandez, I. Mediavilla, R. Barro, E. Borjabad, R. Ramos, J.E. Carrasco, 2019. Sintering reduction of herbaceous biomass when blended with woody biomass: predictive and combustion tests. Fuel. 239, 1115-1124. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.115.

[62] Concelho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 460. 30/12/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf (accessed 06 June 2018).

[63] T.N. Ferreira, R.A. Schwarz, E.V. Streck, 2000. Solos: manejo integrado e ecológico - elementos básicos. Porto Alegre: EMATER/RS.

[64] M.R. Morais, O. Seye, K.T. Freitas, M. Rodrigues, E.S.S. Santos, 2006. Obtensão de briquetes de carvão vegetal de cascas e arroz utilizando baixa pressaõ de compactação. Encontro de Energia do Meio Rural. http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/089.pdf (accessed 02 February 2018).

CAPITULO 3

Casca de citros e casca de arroz como biomassa para biocombustível sólido

Rachel Faverzani Magnago[1]*, Susana Claudete Costa[1], Maria Julia de Assunção Ezirio[1], Vitoria Sacilloto[1], Gabriel Oscar Cremona Parma[1], Emerson Silveira Gasparotto[3], Affonso Celso Gonçalves Jr.[3], Ricardo Luis Barcelos[1,2].

1 Postgraduate Program in Environmental Sciences and Environmental and Sanitary Engineering, University of Southern Santa Catarina, Palhoça - SC, Brazil.

2 Faculty of Technology Senac, Tubarão - SC, Brazil.

3 State University of Western Paraná, Campus de Marechal Candido Rondon - PR, Brazil.

*rachelfaverzanimagnago@gmail.com

Resumo

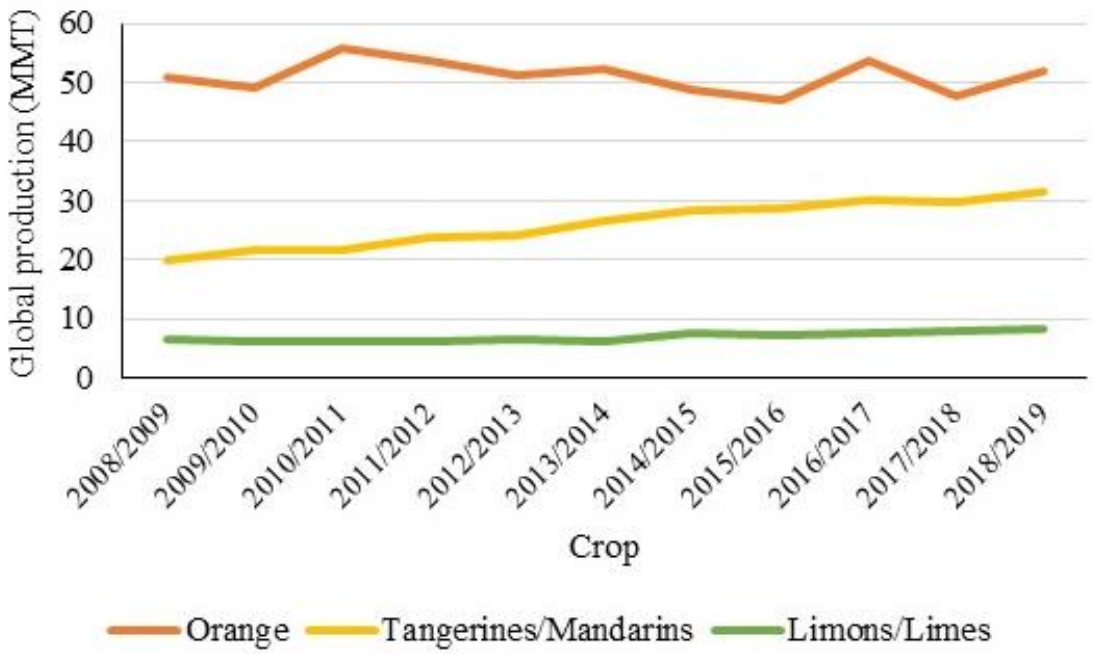
Este artigo apresenta desenvolvimento de briquetes a partir de biomassa de citrus como uma opção viável para combustível sólido substituto para lenha. As características físico-mecânicas e térmicas dos briquetes a partir da biomassa de citrus, arroz e batata inglesa foram investigados. Ou seja, foram determinados os parâmetros de resistência mecânica, umidade, o poder calorifico inferior e superior, teor de cinzas, sílica e a densidade de fumaça. Os valores ótimos foram encontrados para os briquetes com composição de casca de laranja (50g), casca de arroz (10g) e casca de batata inglesa (75g), resultando no poder calorifico inferior de 15,84 MJ/kg e de poder calorifico superior de 17,22 MJ/kg. Os briquetes apresentaram variação do teor de cinza entre 3,61 a 4,94%, teor de umidade entre 9,82 a 18,99%, resistência à compressão máxima de 0,22 a 0,32 Mpa e presença de sílica em cinzas entre 22% a 73%. A cor da fumaça, pela escala de Ringelmann, foi definida no nível 2 e 3, correspondendo a 40% a 60% de densidade respectivamente. Em conclusão, os briquetes a partir de biomassa se tornam uma opção viável para combustível sólido de uso doméstico, pois a resistência atende a norma vigente.

Palavras-chave: Cascas de arroz; Cascas cítricas; Biocombustível sólido; PCS e PCI; Sílica.

1. Introdução

Os citrinos são frutos tropicais e subtropicais mais amplamente cultivados no mundo, sendo a laranja a fruta mais consumida (VIUDA-MARTOS et al., 2009; USDA, 2019). As frutas cítricas são culturas perenes, existem muitas cultivares de citrus, variedades desenvolvidas para cada região, estas são principalmente resistentes a pragas e de alto rendimento. Os citrus possuem quatro principais commodities que são laranjas (70 por cento da produção total), tangerinas / mandarinas, limões / limas e toranjas. Para os países em desenvolvimento que buscam diversificar as exportações, as frutas cítricas representam 21 por cento de 60% do commodities de vegetais, sendo que 40% da produção de laranjas é processada (FAO, 2003, 2019). Na Fig. 1 tem-se a produção, abastecimento e distribuição de laranjas, tangerinas / mandarinas, limões / limas para as safras 2008/2009 a 2018/2019 em Milhões de Toneladas (MMT).

Figura 1. Laranjas, tangerinas / mandarinas, limões / limas (MMT) frescas: Produção, Abastecimento e Distribuição nos Países Selecionados 2008/2009 a 2018/2019.



Fonte: Adaptado do USDA Citrus: World Markets and Trade, 2019

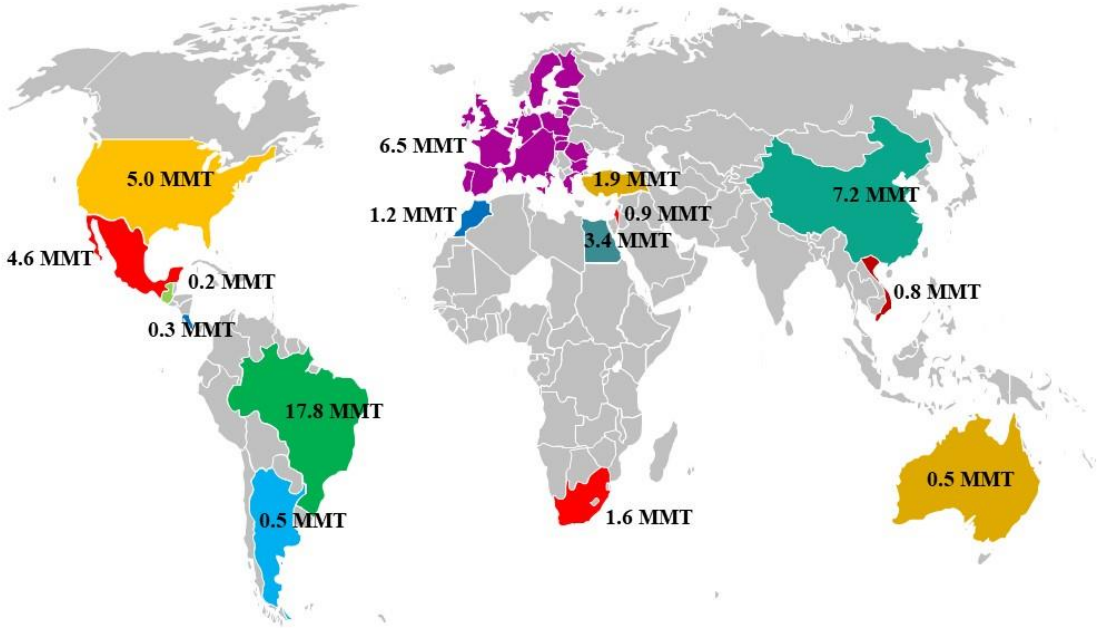
Na Fig. 1 atribui-se as variações de produção, abastecimento e distribuição global de laranja principalmente devida oscilação na produção causada pelo clima. Por exemplo, quedas de produção ocorrem em condições de alta umidade e geada, pois são ambientes apropriado

para a disseminação de doenças em plantações de laranja, enquanto os ventos quentes fazem com que a planta perca suas flores e frutos jovens (E. ETEBU AND A. B. NWAUZOMA, 2014).

Para tangerines/mandarins e lemons/limes observa-se na Fig. 1 uma produção, abastecimento e distribuição global crescendo no decorrer dos anos.

O Brasil, nos últimos 10 anos, permaneceu no topo de produção, abastecimento e distribuição global de laranja (LIN et al., 2013; USDA, 2019). Na Fig. 2 apresenta-se a distribuição geográfica de maior produção, abastecimento e distribuição global de laranja e quantidades para safra de 2018/2019.

Figura 2. Distribuição geográfica da produção, abastecimento e distribuição global de laranja (MMT) dos dez maiores produtores da safra de 2018/2019.



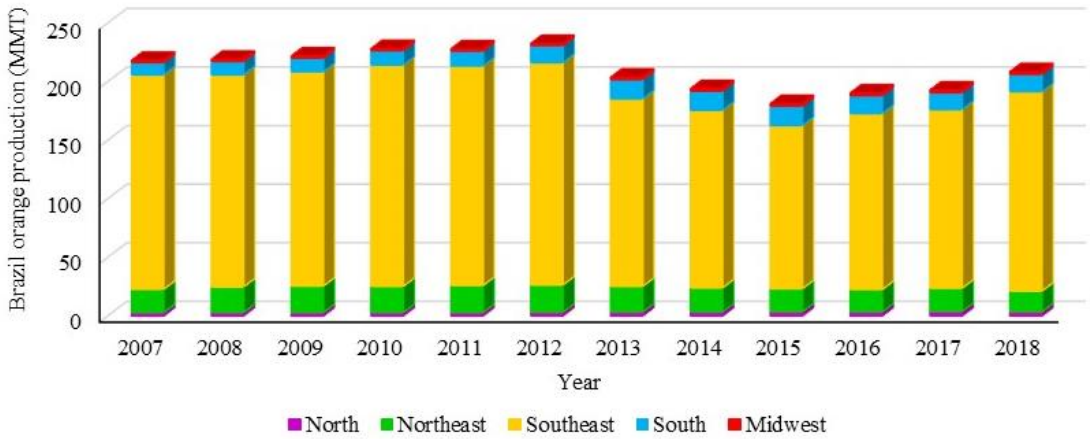
Fonte: Adaptado def USDA Citrus: World Markets and Trade, 2019.

As 15 regiões globais produtoras foram Brasil, China, União Europeia, Estados Unidos, México, Egito, Turquia, África do Sul, Marrocos, Vietnam, Argentina, Austrália, Costa Rica, Guatemala e Israel. A produção, abastecimento e distribuição global de laranja para safra 2018/2019 foi de 51,8 MMT (Fig. 2, e outros produtores menores), superando em 4,2 milhões

de toneladas em relação ao ano anterior (2017) uma vez que o clima favorável levou a culturas maiores no Brasil e nos Estados Unidos. O Brasil (17,8 MMT), China (7,2 MMT), Estados Unidos (5,0 MMT) e União Europeia (6,5 MMT) representam pouco mais de 70% da produção, abastecimento e distribuição global da safra, sendo que o Brasil foi responsável por aproximadamente 34,4% da produção, abastecimento e distribuição mundial (USDA, 2019).

Ainda para safra 2018/2019, teve-se a produção, abastecimento e distribuição global de tangerines/mandarins foi de 31,4 milhões, com maiores safras na China (22,000 MMT) e na União Européia (3,416 MMT) e a produção, abastecimento e distribuição global da limons/limes foi de 8,2 milhões sendo os principais produtores México (2,600 MMT), União Europeia (1,616 MMT) e Argentina (1,600 MMT) (USDA, 2019).

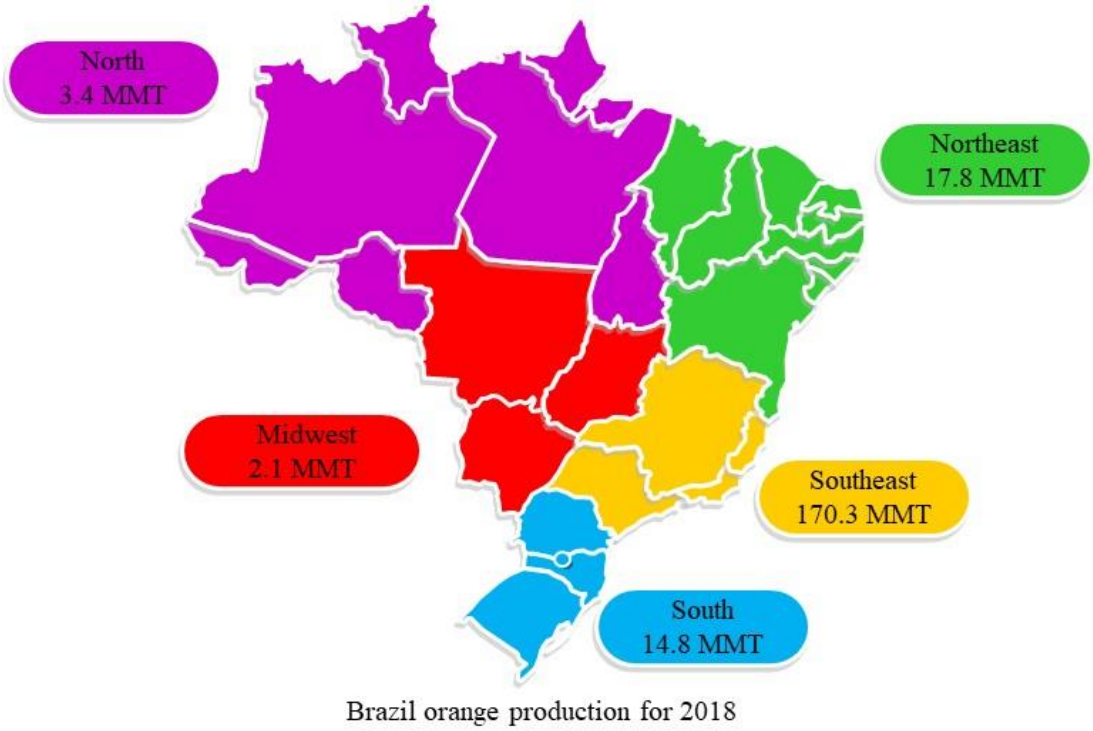
Segundo levantamento sistemático da produção agrícola realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019), a produção de laranja ocorre em todas as regiões do país. Na Fig. 3 pode-se observar a produção de laranja por regiões brasileiras.



Fonte: Adaptado de IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, 2019.

Na Fig. 3 tem-se região sudeste sendo o principal produtor dos últimos 11 anos (2007-2018) no Brasil, superando a soma das demais regiões do país. Na Fig. 4 apresentam-se as quantidades produzidas de laranja pelas regiões brasileiras – Norte, Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-oeste – para o ano de 2018.

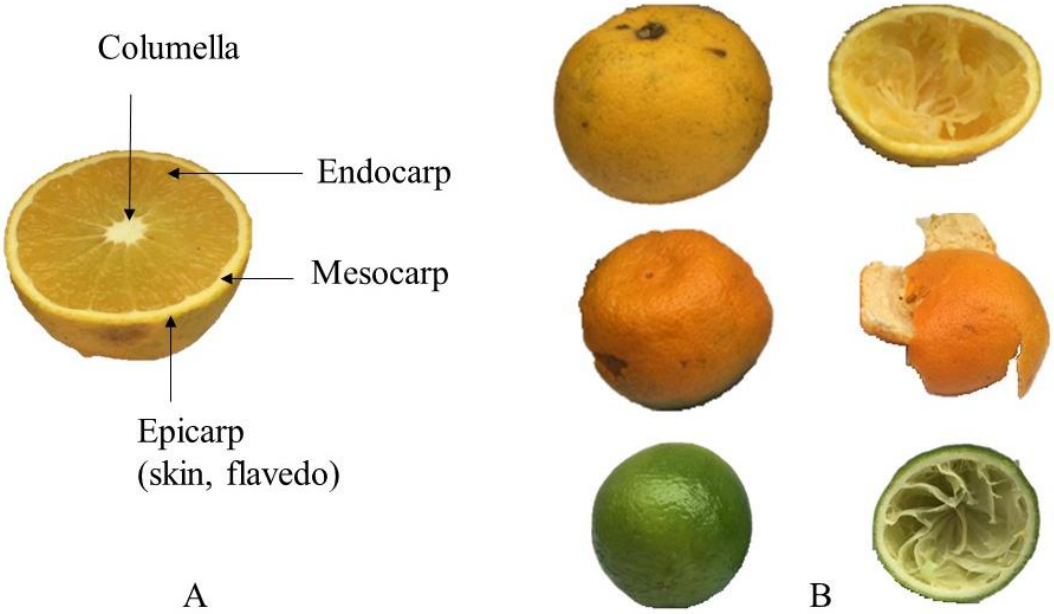
Figura 4. Produção de laranja (MMT) das regiões brasileiras de 2018/2019.



FONTE: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação Agropecuária, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, 2019.

No ano de 2018 teve-se uma produção total no Brasil de 208.4 MMT, onde 170,3 MMT foi produzido na região sudeste, seguida pelas regiões Nordeste, Sul, Norte e Centro Oeste. Deve ser considerado que a maior parte da produção se destina para consumo do fruto em natura e para extrair o sumo. Na Fig. 5 tem-se as frutas inteiras e após ser retirado suco, bem como a estrutura da laranja.

Figura 5: Anatomia da laranja (A), frutos (laranja, bergamota e limão) e biomassa residual (B).



Fonte: adaptado de *The Orange Book, Tetra Pak 2004, p.7; RAFIQ et al., 2016.*

Geralmente por método mecânico rompe-se as vesículas oleíferas no endocarpo de frutos cítricos, deste modo gerando o sumo e coprodutos, incluindo casca, polpas/membranas (Fig. 5) e sementes. Apesar de avanços nas pesquisas para aumentar a produtividade por hectare plantado, ainda se tem um volume elevado de resíduos sólidos dos frutos cítricos, sendo, de modo geral, entre 40% a 50% do fruto (IBGE, 2019; LIN et al., 2013). A biomassa residual resultante da extração de suco são uma fonte importante de celulose, fibra antioxidante, óleos essenciais, limoneno, etanol, e pectina (J.M. FERNÁNDEZ-GINÉS et al., 2004; LIN et al., 2013; VIUDA-MARTOS et al., 2009).

A casca de cítricos é uma fonte potencial de óleo essencial e produz de 0,5 a 3,0 kg de óleo/tonelada de fruta. As cascas e polpas de resíduos de frutas e vegetais têm sido utilizadas na produção de bioetanol, biometano, plástico biodegradável e edulcorantes (FAO, 2019; LIN et al., 2013; WADHWA; BAKSHI, 2013).

Considerando os volumes de produção, abastecimento e distribuição de citros da safra 2018/2019, que foram superior de 91,4 milhões de toneladas globalmente segundo USDA (2019), estima-se que 36,6 milhões de toneladas de frutas cítricas foram processadas neste período no mundo (40% da produção), produzindo 18,3 milhões de toneladas de resíduos anualmente (50% em peso, base úmida de resíduos) (USDA, 2019; Lin et al., 2013).

Os resíduos da cadeia de suprimentos emergiram como um recurso com um potencial significativo a ser empregado como matéria-prima, dados os abundantes volumes gerados globalmente, sua diversidade de componentes químicos e a oportunidade de serem utilizados como combustível, por exemplo, no processamento da fruta. Observando que processos convencionais de resíduos alimentares (incineração para recuperação de energia, rações ou compostagem), merecem destacaque quanto as questões ligadas ao uso de resíduos alimentares e da agroindústria como matéria-prima sustentável para uma economia circular agrícola, rumo à otimização de sistemas sustentáveis de alimentos, energia e água (DE ANDRADE GUERRA et al., 2015; KARAN et al., 2017; SERRA et al., 2017). Os sistemas de bioenergia desempenharão um papel fundamental em muitos países, atingindo suas metas de contribuição para as mudanças climáticas, redução de emissões e energia renovável (PEDROLI et al., 2012; PERRIN et al., 2017). Pode-se destacar que 41% da eletricidade mundial vem na queima de carvão vegetal (AIE, 2018), sendo assim, a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais mostra-se como uma maneira de diminuir o impacto ambiental causado pelas atividades, ampliando as possibilidades de insumos para as empresas de briquetagem e fontes de energia para países (ABDULRAHMAN; HUISINGH, 2018; FELFLI et al., 2011; HOU et al., 2017; PEREA-MORENO et al., 2017; SINGH, 2017).

As matérias-primas utilizadas para a produção de biocombustíveis sólidos atualmente são principalmente resíduos de madeira, como aparas e serragem. No entanto, resíduos agrícolas, gramíneas, resíduos da indústria alimentar tornar-se cada vez mais importante para esta finalidade. Esse tipo de biomassa, pode ser convertido em energia, onde dependerá do tipo e quantidade de material disponível e das condições econômicas (BONASSA et al., 2018; DUARTE et al., 2016; GUO; SONG; BUHAIN, 2015). Os processos de conversão de resíduos podem ser realizados atraves da densificação, compactação e aglomeração (FERREIRA et al.)

O desenvolvimento de biocombustíveis sólidos substitui o uso de lenha e em usinas tradicionais (RÍOS-BADRÁN et al., 2019), fornece uma série de vantagens quando comparado à queima direta, especialmente em relação ao armazenamento, manuseio, aumento da densidade e valor calórico.

Os caminhos sustentáveis da bioenergia devem ser selecionados com base em alta eficiência. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de briquetes de biocombustíveis sólidos a partir de casca de citrus (laranjas, tangerinas e limões) para conversão termoquímica.

2. Materiais e métodos

A biomassa de casca de arroz (*Oryza sativa)*, casca de laranja Pêra (*Citrus sinensis*), casca de tangerina Ponkan (*Citrus reticulata*), casca de limão Tahiti (*Citrus latifolia*) (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2018c, 2018b, 2018a) e casca de batata Inglesa (*Solanum Tuberosum L.*) (AGENCY CANADIAN FOOD INSPECTION, 2018), foram moídas e utilizadas para a produção de biocombustível sólido. As variedades escolhidas estão presentes nas principais regiões produtoras do Brasil, tanto tradicionais quanto orgânicas.

2.1. Preparação de briquete de biocombustível e densidade aparente

Para a preparação dos espécimes, a casca de batata foi misturada manualmente em 100 ml de água destilada. A mistura foi então aquecida numa chapa de aquecimento durante aproximadamente 10 min a uma temperatura de 90 °C. Após este processo, a mistura mostrou um aspecto semelhante a gel, e adicionou-se casca de arroz moída e casca de citrinos. A mistura foi colocada em moldes PVC de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro e comprimida por uma pressão de 100 N durante aproximadamente 1 min. As amostras foram secas em estufa (DeLEO®) durante 48 h a 105 °C. Após esse período, as amostras foram desmoldadas manualmente. Seis amostras foram preparadas para cada teste com diferentes composições de acordo com a Tabela 1, foram usadas cascas de frutas cítricas (laranjas, tangerinas e limões) de cultivo tradicional (Tabela 1, espécimes 1-6) e cultivo orgânico (Tabela 1, espécimes 1’-6’).

Tabela 1

Quantidades de biomassas residuais de citrus de cultivo tradicional (espécimes 1-6) e orgânico (espécimes 1’-6’) usadas para produção briquetes de biocombustível.

Briquetes Biocombustíveis	100 ml de água destilada				
	Casca de batata (g)	Casca de laranja (g)	Casca de tangerina (g)	Casca de limão (g)	Casca de arroz (g)
1	100	50	-	-	10
2	75	50	-	-	10
3	100	-	50	-	10
4	75	-	50	-	10

5	100	-	-	50	10
6	75	-	-	50	10

A densidade aparente foi estimada como a massa por unidade de volume dos espécimes. Os desvios padrão individuais foram usados para calcular o intervalo de confiança de 95% e gerar o gráfico de probabilidade de densidade (ISO 17828: 2015).

2.2. Teor de umidade e teor de cinzas

A determinação do teor de umidade e o teor de cinzas foram realizados de acordo com a International Organization for Standardization (ISO 18134-2, ISO 18122).

2.3. Valores de Poder Calorífico Superior e Inferior

Para calcular os valores de aquecimento mais altos e mais baixos, que foram comparados com os da Food and Agriculture Organization, o Poder Calorífico Superior (PCS) foi medido em MJ / kg, usando o teor de cinzas (A) e umidade (M) do biocombustível de acordo com a equação 1: PCS = 20,0 x (1 - A - M). Para calcular o Poder Calorífico Inferior (PCI) em MJ / kg, considerou-se o teor de cinzas (A) e o teor de umidade (M), conforme a equação 2: PCI = 18,7 x (1 - A) - 21,2 x M (ASTM D5865-13).

2.4. Resistência mecânica à compressão

Os testes mecânicos foram realizados com método de compressão com célula de carga de 30 kN em equipamento de teste universal (EMIC DL-30000). Nestes testes, seis corpos de prova cilíndricos (10 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro) foram submetidos a incrementos de pressão até que a deformação plástica ocorresse à temperatura ambiente (ISO 17831-2: 2015).

2.5. Análise da sílica

A silica dos espécimes foi determinada a partir de 1 g de cinzas dissolvidas em 50 mL de água destilada adicionada a 1 mL de HCl e agitada durante 1 h a 90°C. Após arrefecimento, a mistura foi filtrada a vácuo. Em seguida, adicionaram-se 50 ml de solução de NaOH 1,5 $molL^{-1}$ à mistura enquanto se agitava continuamente durante 1 h a 90 ° C. Mais uma vez, a

mistura foi filtrada a vácuo. Uma vez que a mistura filtrada resultante com Na_2SiO_3 ainda estava básica, foi adicionado lentamente uma solução de HCl 0,1 $molL^{-1}$ até a mistura estar neutra. Para remover o cloreto de sódio, o gel foi repetidamente lavado com água destilada e o gel resultante foi seco numa estufa de secagem a 50 °C e depois pesado (Shen, 2017, Fernandes et al., 2014).

2.6 Monitoramento de fumaça

Os espécimes foram colocados dentro de um recipiente de porcelana onde foram queimados. A avaliação da fumaça foi realizada usando a escala de Ringelmann. O experimento foi conduzido por cerca de 5 min em um exaustor; As imagens de fumaça foram capturadas e comparadas à escala, usando o software VirtualRingelmann® (http://virtualringelmann.com/).

3. Resultados e discussão

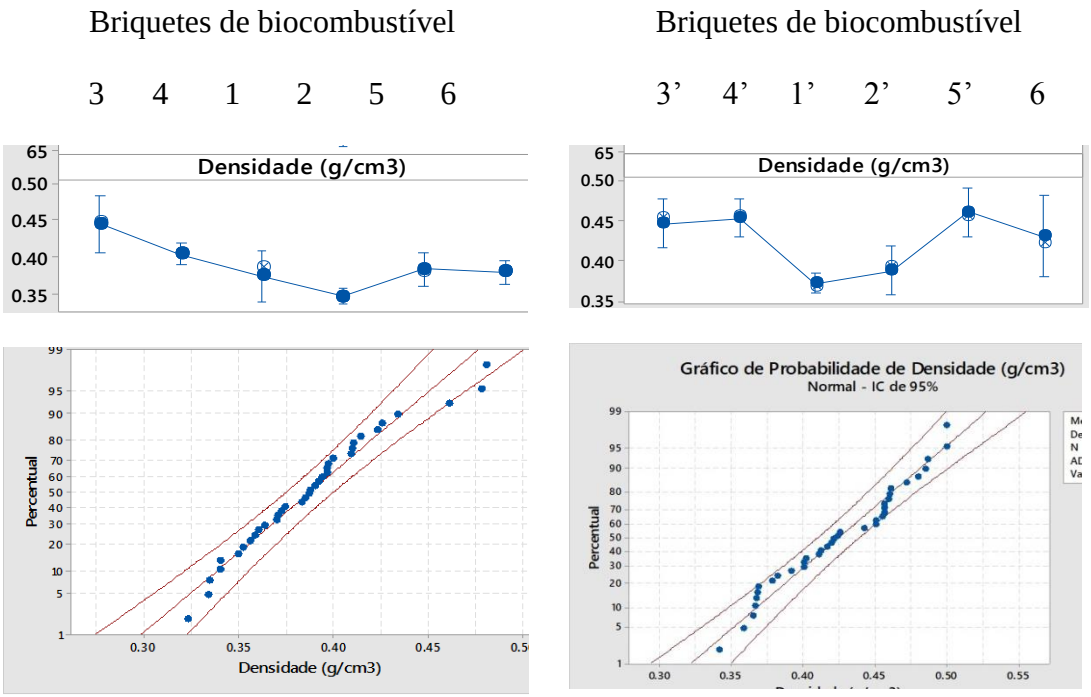
Na Figura 6 visualiza-se briquetes de biocombustível obtido de biomassa orgânica de casca de arroz, casca de limão e casca de batata.

Figura 6. Briquetes de biocombustivel composição biomassa orgânica de 10 g casca de arroz, 50 g casca de limão orgânica e 100 g de casca de batata.

Os briquetes biocombustíveis foram preparados com a aparência semelhante ao da Figura 6, sendo estes a partir de casca de arroz (*Oryza sativa)*, casca de laranja Pera (*Citrus sinensis*), casca de tangerina Ponkan (*Citrus reticulata*), casca de limão Tahiti (*Citrus latifolia*) e casca de batata Ingesa (*Solanum Tuberosum L.*).

Na Figura 7 tem-se a média da densidade com desvio padrão para um intervalo de confiança de 95%, sendo (a) plantio convencional e (b) plantio orgânico. Também na Figura 7 tem-se os gráficos de probabilidade de densidade a partir da densidade dos espécimes.

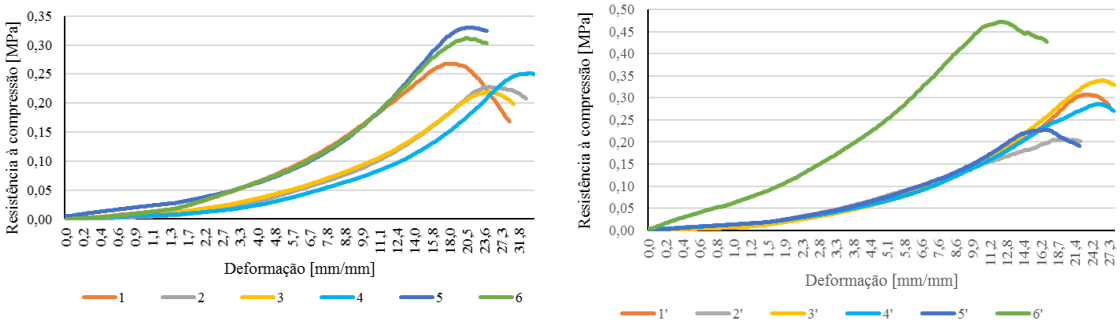
Figura 7. Média da densidade com desvio padrão para um intervalo de confiança de 95%, e probabilidade de densidade, de briquetes biocombustíveis da biomassa de (a) plantio convencional (1, 2, 3, 4, 5, 6) e de (b) plantio orgânico (1’, 2’, 3’, 4’, 5’, 6’).



A densidade aparente demonstra a quantidade de energia da biomassa seca por unidade de volume. Na Figura 7, a densidade aparente dos briquetes de biocombustível apresentaram dispersão de dados para espécimes, isto foi atribuído principalmente ao processo manual de produção. Para as biomassas de cultivo tradicional foram encontrados os valores de 0,37±0,03 (espécime 1), 0,35±0,01 (espécime 2), 0,44±0,03 (espécime 3), 0,40±0,01 (espécime 4), 0,38±0,1 (espécime 5) e 0,38±0,1 (espécime 6). Para as biomassas de cultivo orgânica foram 0,37±0,01 (espécime 1’), 0,39±0,03 (espécime 2’), 0,45±0,03 (espécime 3’), 0,45±0,02 (espécime 4’), 0,46±0,03 (espécime 5’), 0,43±0,04 (espécime 6’).

Na Figura 8 pode ser observada a resistência mecânica a compressão para os 12 espécimes preparados (1, 1’, 2, 2’, 3, 3’, 4, 4’, 5, 5’, 6, 6’) a partir de resíduos de biomassa de cítricos, casca de batata e casca de arroz.

Figura 8. Resistência mecânica a compressão de briquetes de biocombustíveis da biomassa de (a) plantio convencional (1, 2, 3, 4, 5, 6) e de (b) plantio orgânico (1’, 2’, 3’, 4’, 5’, 6’).



Briquetes para uso como combustível industriais (0,375 MPa) devem apresentar maior resistência mecânica que briquetes para uso doméstico (0,006 MPa) (Richards, 1990; ISO 17831-2). Na Figura 8, nenhum dos combustíveis sólidos preparados atingiram a resistência mecânica considerada para os briquetes industriais, mas quando se considerou o valor para os briquetes domésticos, todos os espécimes ultrapassaram o valor de 0,006 MPa da referência. Os valores de resistência mecânica dos briquetes biocombustíveis preparados variaram de 0,22 a 0,32 Mpa, de modo geral os espécimes com maior quantidade de cascas de batata (100 g) apresentaram maior resistência mecânica que os espécimes com quantidade menor (75 g) de cascas de batata em sua composição, isto devido ao amido contido na casca de batata.

A propriedade mecânica de compressão dos briquetes de biocombustíveis foi atribuída principalmente ao intercruzamento das fibras das biomassas residuais utilizadas, mas também reticulação da pictina e amido (COLODEL et al., 2018; RAFIQ et al., 2016, MENEGUIN et al., 2017). Os três grupos ácido carboxílico do ácido cítrico ($CO_2HCH_2C(CO_2H)(OH)CH_2CO_2H$) podem ter contribuído formado ligações do tipo ésteres com os grupos OH do amido, ou ainda com celulose e hemicelulose, atuando como um agente reticulante. Esta atuação que resulta em maior resistência à compressão para alguns espécimes que sabidamente apresentam maior quantidade de ácido cítrico que outra (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; MENEGUIN et al., 2017; RAFIQ et al., 2016; TEACĂ; BODÎRLĂU; SPIRIDON, 2013) . Bem como a possibilidade de ligações entre hemicelulose com a celulose, e ainda com pectina e amido, em pH ácido, divido a presença dos ácidos dos citrinos apresentam aglutinação (COLODEL; VRIESMANN; DE OLIVEIRA PETKOWICZ, 2018; COSTA et al., 2017; PAULA et al.,2011; FRREIRA; ROCHA, 2009).

Deste modo produziu-se espécimes a partir de cascas de citrus e de batata com resistência à compressão adequada para serem utilizados como briquetes biocombustível.

Na Tabela 2, podem ser observadas valores médios de Teor de Umidade, Teor de Cinzas, Poder Calorífico Superior, Poder Calorifico Inferior e Sílica para os 12 espécimes preparados (1, 1’, 2, 2’, 3, 3’, 4, 4’, 5, 5’, 6, 6’) a partir de resíduos de biomassa renovável de cítricos, casca de batata e casca de arroz.

Tabela 2. Valores médios de Teor de Umidade, Teor de Cinzas, Poder Calorífico Superior, Poder Calorifico Inferior e Sílica para os 12 espécimes preparados (1, 1’, 2, 2’, 3, 3’, 4, 4’, 5, 5’, 6, 6’) a partir de resíduos de biomassa renovável de cítricos, casca de batata e casca de arroz.

Amostra	TU (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	TC (%)	Sílica (%)
1	10,5988	17,0098	15,6392	4,3520	65,9918
2	10,2773	17,2223	15,8459	3,6113	36,3809
3	18,9926	15,3751	13,9009	4,1316	54,2060
4	13,9311	16,4013	14,9869	4,0626	73,2058
5	9,8175	17,1619	15,8009	4,3730	48,7421
6	10,9113	16,8693	15,5000	4,7419	36,5589
1’	13,0154	16,5440	15,1432	4,2645	30,3541
2’	12,5785	16,7122	15,3114	3,8605	64,8122
3’	14,9319	16,1993	14,7730	4,0800	24,9936
4’	14,3710	16,2408	14,8258	4,4250	28,6709
5’	12,0205	16,7771	15,3926	4,3566	22,0200
6’	11,7578	16,6081	15,2281	4,9389	25,6626

Nota: TU: Teor de umidade; PCS: Poder calorífico superior; PCI: Poder calorífico inferior; TC: Teor de cinzas; Sílica: porcentagem de sílica em cinzas.

A umidade do biocombustível influência diretamente na quantidade de energia disponível após a combustão. Assim, quanto maior a umidade, menor o calor de combustão e maior a parte da energia que será utilizada para a sua vaporização (SPANHOL et. al., 2015; MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). A média do teor de umidade das amostras neste estudo foi menor que a umidade na lenha (25-30%); Portanto, os requisitos foram atendidos para que as amostras fossem fontes de calor viáveis (LUZ; GONÇALVES JR; DEL´ARCO, 2006).

É importante destacar que o Teor de Umidade pode ser ajustada no processo de secagem das matérias primas, buscando sempre os teores de umidade mais baixos para melhor eficiência na combustão. É possível também obter valores mais elevados de energia liberada quando a biomassa é seca (RÍOS-BADRÁN et al., 2019), não somente para maior liberação de energia, mas o controle da umidade é importante também para o armazenamento e estocagem do briquete. Uma vez que é comum em regiões úmidas a proliferação de fungos (GARCIA et al., 2018)

Após combustão completa foi encontrada em **3,6113 - 4,9389**% da massa transformada em cinza, com o menor teor de cinzas encontrado para os espécimes 2 e 2', ou seja, espécimes com casca de laranja. Os maiores valores estão nos espécimes 6 e 6', amostras feitas com casca de limão. Todas as amostras apresentaram um teor de cinzas menor que o de 42,16% encontrado em briquetes de casca de arroz (Morais et al. 2006). O teor de cinzas é fundamental para a qualidade energética pois contribuem para a redução do poder calorífico, uma vez que os elementos minerais, que compõem as cinzas, o conteúdo inorgânico dos insumos das cascas de arroz e cascas de frutas cítricas (FOLETTO et al. 2005; DIAS, 2012; PROTÁSIO et al., 2012), não participam do processo de combustão. Por esta razão, para que um material possa ser usado como biocombustível sólido para gerar calor, espera-se que produza a menor quantidade possível de resíduos sólidos. Além disso, todas as cinzas resultantes devem receber um destino adequado (VASSILEV et al., 2017). A biomassa sempre representará teores de cinza variáveis contribuindo para a redução do poder calorífico, algumas razões das matérias primas da mesma espécie apresentarem diferentes minerais e assim diferença em seu poder calorífico é o tipo de solo, local de plantio e diferente maneiras de absorção de nutrientes, sendo que o grupo herbáceo e grupo de biomassa agrícola é normalmente abundante em cinza, K, Na, P e Si (VASSILEV et al., 2017). Este estudo não levou em consideração o solo que as matérias primas foram cultivadas, apenas considera frutas de um cultivo tradicional e um cultivo orgânico. A porcentagem de cinzas presentes na biomassa mostrou-se constante, variando menos de 2,0% entre as 12 amostras. Para alguns tipos de combustíveis sólidos como os pellets não-lenhosos, a norma europeia ISO 17225-6, determina limites de até 6,0% de cinzas e poder calorífico inferior $\geq$ 14,1 MJ kg^{-1}. Além de a mistura de biomassas podem trazer uma diminuição do teor de cinzas, que é o principal problema e passivo ambiental das cascas de arroz, propõe então, uma biomassa mista (LIU et al., 2013; RÍOS-BADRÁN et al., 2019). Também podendo ser utilizada para algum fim comercial, fechando o ciclo da industrialização da biomassa, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da

agroindústria. Outra forma de aproveitar as cinzas é a obtenção de biosílica, onde a maioria dos resíduos de biomassa apresentam baixo teor de cinzas, com exceção da casca de arroz, que pode conter até 25% de cinza (Dias, 2012). Desse modo, os valores encontrados nesse estudo estão favoráveis ao uso como briquetes biocombustíveis (JACINTO, 2016; VASSILEV et al., 2017).

A queima da casca de arroz para liberação de energia resulta em sílica preta não amorfa, enquanto que a sílica obtida dos briquetes foi branca de 22,02%-65,99%, dependendo da espécie (JENKINS et al., 1998; BUDEMBERG, 2013). A obtenção da biosílica tem sido utilizada com sucesso como suplemento de cimento para misturas de concreto, produção de materiais de baterias, assim como, sua aplicado para preparar biocatalisadores ativos e estáveis por meio da imobilização de lipases (FOLETTO et al., 2005; MACHADO et al., 2019). Na tabela 2 a porcentagem de sílica nas cinzas teve grande variação, porém para 5 das 6 composições, as cinzas provenientes matéria-prima com utilização de agro-químicos, apresentou-se maior em comparação as biomassas produzidas a partir de orgânicos sem a utilização de agro-químicos.

O Poder Calorífico é a quantidade de calor desprendido pela combustão completa. Se for considerada aa fase líquida com os produtos de combustão a temperatura ambiente, o calor desprendido é denominado poder calorífico superior (PCS). Se esta quantidade de calor é medida com os produtos de combustão saindo completamente na fase gasosa, este é denominado poder calorífico inferior (PCI). A diferença entre os dois valores é exatamente a entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio constituinte da água presente no combustível na forma de umidade (SÁNCHEZ, 2010). Foi determinado que o PCI é cerca de 10 a 20% menor que o PCS.

O PCS média dos espécimes (Tabela 2) variou de **15,3751 - 17,2223** MJ/kg. Um aumento no PCS pôde ser observado quando a laranja foi adicionada à fórmula, em comparação com os valores obtidos pela Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) e estão acima dos valores de 11,6-13,5 MJ/kg encontrados para briquetes de casca de arroz (Costa et al., 2017, Eriksson et al., 1990). Os valores obtidos para briquetes biocombustíveis ficaram abaixo dos descritos para o pinheiro (Muehler et al., 2006), caroço de oliva (Garcia et al., 2014), caroço de abacate (Perea-Moreno et al., 2016), casca de amêndoa (Gomez et al. al., 2016) e caroço de manga (Perea-Moreno et al., 2018), que apresentaram PCS de 19,82 MJ/kg, 17,88 MJ/kg, 19,15 MJ/kg, 18,20 MJ/kg e 18,05 MJ/kg, respectivamente.

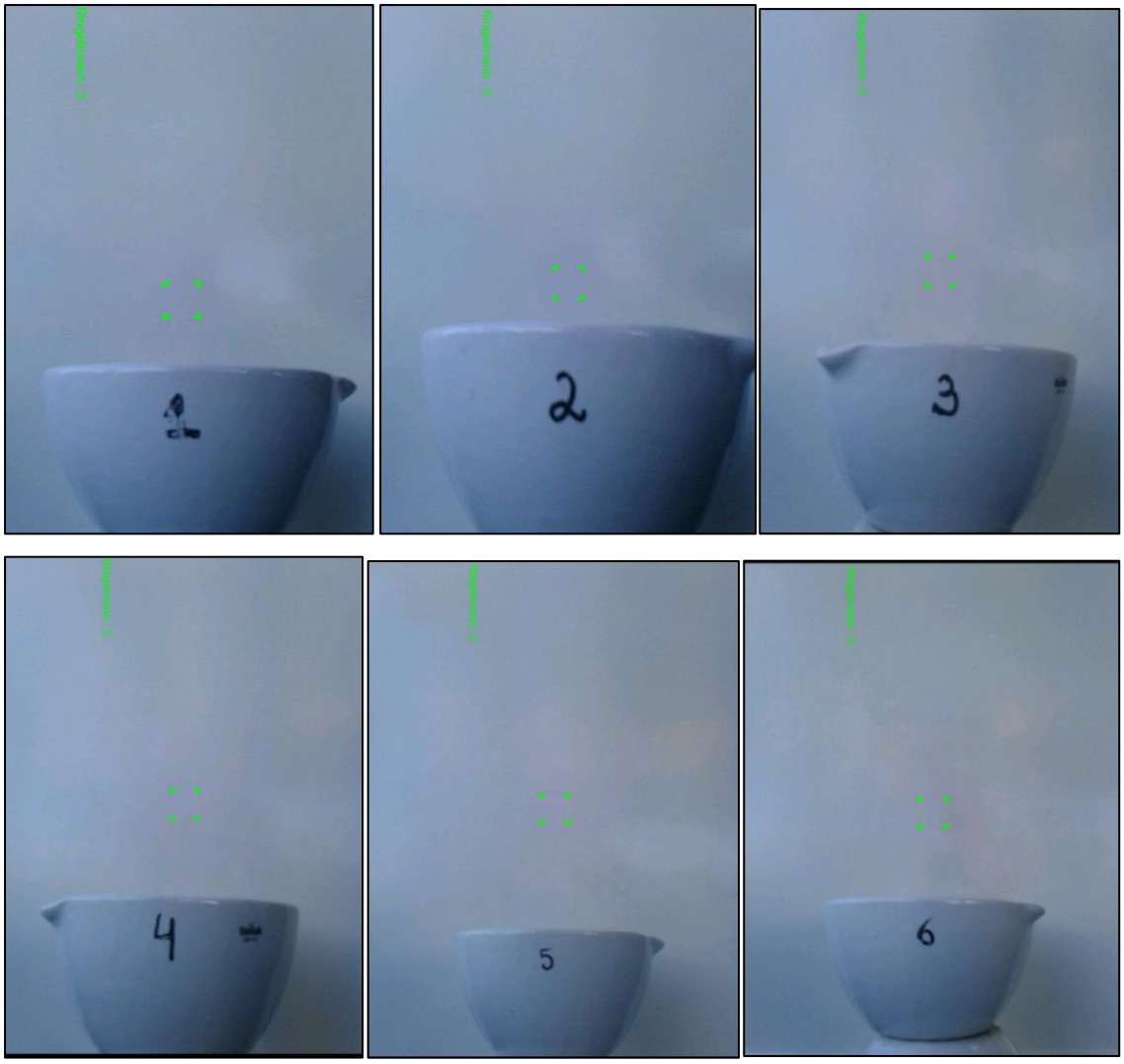
O PCI dos espécimes é mostrado na Tabela 2, e os valores variaram de **13,9009 - 15,8459** MJ/kg. Estes valores foram superiores aos da lenha (7,1-10,5 MJ / kg) e aos de briquetes de casca de arroz (10,3-12,1 MJ/kg) (Costa et al., 2017). Destacando que para combustíveis sólidos não-lenhosos a norma ISO 17225-6 de poder calorífico igual e inferior (≥) 14,1 MJ kg^{-1}, para os biocombustíveis classe A, este valor é próximo dos obtidos nesse estudo.

Apesar dos valores encontrados de PCS e PCI serem superiores a alguns relatados e que os briquetes apresentaram densidade aparente inferior a 0,47 gcm^{-3}. Portanto, uma densidade aparente maior é desejável, uma vez que existe uma relação diretamente proporcional entre o aumento da densidade aparente e a densidade energética do briquete. Deste modo, pode-se aumentar a densidade aparente das amostras diminuindo as partículas das biomassas, tendo uma maior interação entre as partículas (SOUZA; VALE, 2017).

Assim, os briquetes de casca de frutas cítricas podem ser considerados uma alternativa aos combustíveis tradicionais, como a lenha e o carvão comum, usadas como um substrato adequado para processos de combustão, evitando assim a perda de energia (Negro et al., 2016). Assim, ajuda a prevenir os efeitos negativos dos produtos petrolíferos.

Foi empregado a escala Ringelmann para avaliar o grau da cor da fumaça, que aponta com cores pré-definidas que representa a escala de avaliação, constituída de cinco níveis de classes: nível 1- densidade 20%; nível 2- densidade 40%; nível 3- densidade 60%; nível 4- densidade 80% e nível 5- densidade 100%. As Figuras 9 e 10, mostram a cor da fumaça, classificada através de Escala Ringelmann após a queima dos espécimes preparados (1, 1’, 2, 2’, 3, 3’, 4, 4’, 5, 5’, 6, 6’). Na Figura 9 tem-se o registro da fumaça dos espécimes 1, 2, 3, 4, 5 e 6 a partir de biomassa de cascas de citrus e de cascas de arroz do cultivo tradicional.

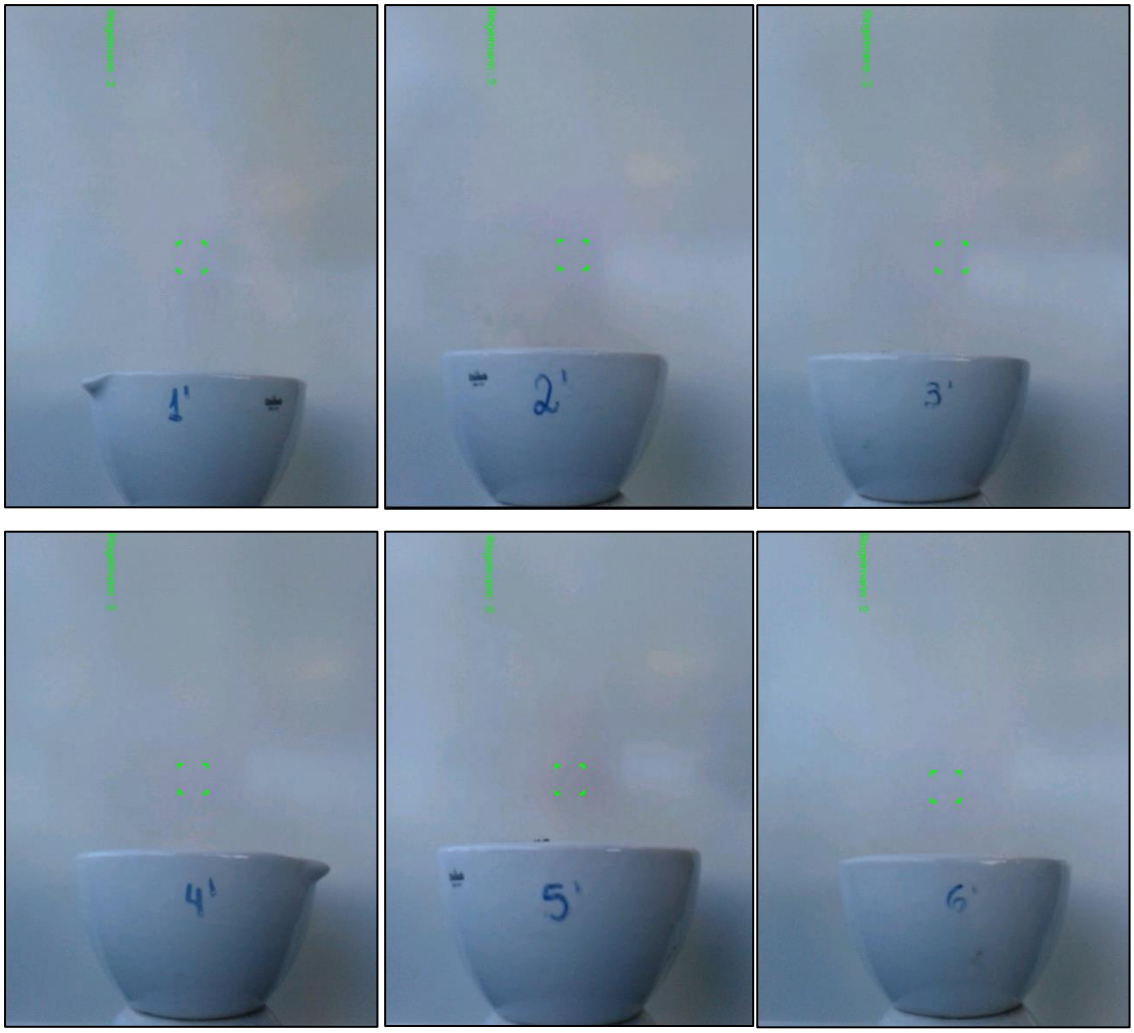
Figura 9: Imagens da fumaça dos espécimes 1, 2, 3, 4, 5 e 6 a partir de biomassa de cascas de citrus e de cascas de arroz do cultivo tradicional.



Na Figura 9, os espécimes 1, 2, 3 e 6 apresentaram nível 3 na Escala Ringelmann e para os espécimes 4 e 5 apresentaram nível 2 na Escala Ringelmann.

Na Figura 10 tem-se o registro da fumaça dos espécimes 1’, 2’, 3’, 4’, 5’ e 6’ a partir de biomassa de cascas de citrus e de cascas de arroz do cultivo orgânico.

Figura 10: Imagens da fumaça dos espécimes 1’, 2’, 3’, 4’, 5’ e 6’ a partir de biomassa de cascas de citrus e de cascas de arroz do cultivo orgânico.



Na Figura 10, os espécimes 1’, 2’, 3’ e 6’ apresentaram nível 2 na Escala Ringelmann e para os espécimes 4 e 5 apresentaram nível 3 na Escala Ringelmann.

Os briquetes de cultivo tradicional apresentaram quatro espécimes com classificação nível 3, correspondendo a densidade de 60% da fumaça e dois briquetes com classificação nível 2, correspondente a densidade de 40%.

Os briquetes de cultivo orgânico apresentam quatro espécimes com classificação 2, correspondente a densidade de 40% e dois briquetes com classificação 60%.

4. Conclusões

Neste estudo nenhum dos combustíveis sólidos atingiram a resistência mecânica considerada para os briquetes industriais, mas todos atingiram resistência mecânica para combustíveis sólidos domésticos. Os espécimes com maior quantidade de cascas de batata (100 g) apresentaram maior resistência mecânica.

Os maiores valores de Teor de Cinzas foram encontrados nos espécimes feitos com casca de limão. Entretanto, todas as amostras apresentaram um teor de cinzas menor do que encontrado em briquetes de casca de arroz. A razão de teor de cinzas menor é a mistura de biomassas que melhoram a qualidade e as características de combustão dos combustíveis sólidos, conforme indicado na literatura. Todas as amostras apresentaram um teor de cinzas menor que o de 42,16% encontrado em briquetes de casca de arroz (Morais et al. 2006).

O Poder Calorífico dos espécimes é maior, comparados com os briquetes de casca de arroz e os valores obtidos nesse estudo ficam próximos a Norma ISO 17225-6, para combustíveis sólidos não-lenhosos a para os biocombustíveis classe A, industriais.

Neste cenário, é que as biomassas de fontes renováveis aparecem como alternativas economicamente atrativas para fixação de CO_2, produção de biocombustíveis e insumos básicos para suprir necessidades residenciais e comercias.

Os briquetes de cultivo tradicional e orgânico apresentaram densidade de 40% e 60% da fumaça.

Os combustíveis sólidos apresentaram resistência mecânica suficiente para serem transportados e armazenados, foram classificados para uso como briquete doméstico. Os espécimes mostraram-se adequados para substituir fontes de calor convencionais, mesmo quando comparados com os tradicionais briquetes de lenha e carvão.

REFERÊNCIAS

ABDULRAHMAN, A. O.; HUISINGH, D. The role of biomass as a cleaner energy source in Egypt's energy mix. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3918–3930, 2018.

AGENCY CANADIAN FOOD INSPECTION. **The Biology of Solanum tuberosum (L.) (Potatoes)**. Disponível em: <http://www.inspection.gc.ca/plants/plants-with-novel-traits/applicants/directive-94-08/biology-documents/solanum-tuberosum-l-/eng/1330982063974/1330982145930>. Acesso em: 18 abr. 2019.

ALANA SPANHOL; DANIELA LETÍCIA NONES; FABRICIO JUNKI BLANCO KUMABE; MARTHA BRAND. Qualidade dos Pelletsde biomassa florestal produzidos em Santa Catarina para geração de energia. **Floresta**, v. 45, n. 4, p. 833–844, 2015.

BONASSA, G. et al. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August, p. 2365–2378, 2018.

BUDEMBERG, E. R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. [s.l.] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP ESCOLA, 2013.

COLODEL, C.; VRIESMANN, L. C.; DE OLIVEIRA PETKOWICZ, C. L. Cell wall polysaccharides from Ponkan mandarin (Citrus reticulata Blanco cv. Ponkan) peel.

Carbohydrate Polymers, v. 195, n. April, p. 120–127, 2018.

COSTA, S. C. et al. SOLID BIOFUEL FROM GLYCEROL AND AGRICULTURAL WASTE AS A SOURCE OF ENERGY. v. 51, p. 765–774, 2017.

DE ANDRADE GUERRA, J. B. S. O. et al. Future scenarios and trends in energy generation in Brazil: Supply and demand and mitigation forecasts. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 197–210, 2015.

DUARTE, Á. T. et al. Determination of lead in biomass and products of the pyrolysis process by direct solid or liquid sample analysis using HR-CS GF AAS. **Talanta**, v. 146, p. 166–174, 2016.

E. ETEBU AND A. B. NWAUZOMA. A REVIEW ON SWEET ORANGE (CITRUS SINENSIS L Osbeck): HEALTH, DISEASES AND MANAGEMENT. **American Journal of Research Communication**, v. 2, n. 2, p. 33–70, 2014.

FAO. **Agricultural Commodities: Profiles And Relevant Wto Negotiating Issues: Horticultural products: Citrus.** Disponível em: <http://www.fao.org/3/Y4343E/y4343e06.htm#bm06.1>. Acesso em: 2 fev. 2019.

FAO. **Important commodities in agricultural trade: fruits and vegetables.** Disponível em: <www.fao.org/tempref/docrep/fao/005/y4852e/y4852e12.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2019.

FELFLI, F. F. et al. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 236–242, 2011.

FOLETTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quimica Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GARCIA, D. P. et al. Qualidade dos pellets de biomassas brasileiras para aquecimento residencial: padrões da norma ISO 17225. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 9, n. 1, p. 45–53, 2018.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 2011.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712–725, 2015.

HOU, B. D. et al. Cooking fuel choice in rural China: results from microdata. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 538–547, 2017.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em: 18 mar. 2019.

J.M. FERNÁNDEZ-GINÉS, J. FERNÁNDEZ-LÓPEZ, E. SAYAS-BARBERÁ, E. SENDRA, J. A. P.-Á. Lemon albedo as a new source of dietary fiber : Application to bologna sausages. **Meat Science**, v. 67, p. 7–13, 2004.

JENKINS, B. . et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1–3, p. 17–46, 1998.

KARAN, E. et al. Towards the optimization of sustainable food-energy-water systems: a stochastic approach. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

LIN, C. S. K. et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 426, 2013.

LIU, Z. et al. The properties of pellets from mixing bamboo and rice straw. **Renewable Energy**, v. 55, p. 1–5, 2013.

LUANA ELIS DE RAMOS E PAULA[1], PAULO FERNANDO TRUGILHO[2], ALFREDO NAPOLI[3], M. L. B. CHARACTERIZATION OF RESIDUES FROM PLANT BIOMASS FOR USE IN ENERGY GENERATION. **Cerne, Lavras,** v. 17, n. 2, p. 237–246, 2011.

LUZ, S. M. DA; GONÇALVES JR, A. R.; DEL´ARCO, A. P. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Celulose de Bagaço e Palha de Cana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 2, p. 101–110, 2006.

MACHADO, N. B. et al. Preparation, functionalization and characterization of rice husk silica for lipase immobilization via adsorption. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 128, p. 9–21, 2019.

MENEGUIN, A. B. et al. Resistant starch/pectin free-standing films reinforced with nanocellulose intended for colonic methotrexate release. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1013–1023, 2017.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Liceroquimica: Novos produtos e processus a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

PEDROLI, B. et al. Is energy cropping in Europe compatible with biodiversity ? e Opportunities and threats to biodiversity from land-based production of biomass for bioenergy purposes. v. 204, p. 66–68, 2012.

PEREA-MORENO, A. J. et al. Towards forest sustainability in Mediterranean countries using biomass as fuel for heating. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 624–634, 2017.

PERRIN, A. et al. Integrated design and sustainable assessment of innovative biomass supply chains : A case-study on miscanthus in France. v. 204, p. 66–68, 2017.

RAFIQ, S. et al. Citrus peel as a source of functional ingredient : A review. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 4, p. 351–358, 2016.

RÍOS-BADRÁN, I. M. et al. Production and characterization of fuel pellets from rice husk and wheat straw. **Renewable Energy**, v. 145, p. 500–507, 2019.

SERRA, P. et al. SC. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

SINGH, J. Management of the agricultural biomass on decentralized basis for producing sustainable power in India. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3985–4000, 2017.

SOUZA, F. DE; VALE, A. T. DO. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 88, p. 405, 2017.

TEACĂ, C. A.; BODÎRLĂU, R.; SPIRIDON, I. Effect of cellulose reinforcement on the properties of organic acid modified starch microparticles/plasticized starch bio-composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 307–315, 2013.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, R. **Citrus Variety Collection**. Disponível em:

<https://citrusvariety.ucr.edu/citrus/pera.html>. Acesso em: 30 abr. 2019a.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, R. **Citrus Variety Collection**. Disponível em: <https://citrusvariety.ucr.edu/citrus/ponkan.html>. Acesso em: 30 abr. 2019b.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, R. **Citrus Variety Collection**. Disponível em: <https://citrusvariety.ucr.edu/citrus/tahiti.html>. Acesso em: 30 abr. 2019c.

USDA. **Citrus: World Markets and Trade**. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/citrus-world-markets-and-trade>. Acesso em: 28 fev. 2019.

VASSILEV, S. V. et al. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. **Fuel**, v. 208, p. 377–409, 2017.

VIUDA-MARTOS, M. et al. Chemical composition of mandarin (c. reticulata l.), grapefruit (c. paradisi l.), lemon (c. limon l.) and orange (c. sinensis l.) essential oils. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 12, n. 2, p. 236–243, 2009.

WADHWA, M.; BAKSHI, M. P. S. **Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products**. [s.l.] FAO, 2013.

_____.ISO 16968: 2016 - Solid biofuels - Determination of minor elements. Brussels, 2014.

_____.ISO 16994: 2016 - Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine. Brussels, 2014.

_____.ISO 17225-1: 2014 - Solid biofuels – Fuel specifications and classes - Part 1: General requirements. Brussels, 2014.

_____.ISO 17225-2: 2014 - Solid biofuels - Fuels especicationand classes - Part 2 - Graded pellets. Brussels, 2014.

_____.ISO 17225-6: 2014 - Solid biofuels - Fuels especication and classes - Part 6 - Graded non-woody pellets. Brussels,

2014.

_____.ISO 17828: 2015 - Solid biofuels - Determination of bulk density. Brussels, 2015.

_____.ISO 17829: 2015 - Solid biofuels - Determination of length and diameter of pellets. Brussels, 2015.

_____.ISO 17831: 2015 - Solid biofuels - Determination of mechanical durability of pellets – part 1. Brussels, 2015.

_____.ISO 18122: 2015 - Solid biofuels - Determination of ash content. Brussels, 2015.

_____.ISO 18125: 2015 - Solid biofuels - Determination of calorific value. Brussels, 2015.

_____.ISO 18134: 2015 - Solid biofuels - Determination of moisture content – part 1. Brussels, 2015.

CONCLUSÃO

Neste estudo, amostras de biocombustível sólido foram preparadas a partir de cascas de arroz, laranja, tangerina, limão, e borra de café utilizando amido de milho ou casca de batata inglesa como aglutinantes. Foram utilizados também, conforme o Capítulo 2, tratamentos químicos (ácido cítrico, glicerol e / ou ácido acético).

Os resultados experimentais mostram que a interação entre fibras vegetais pode ser melhorada por tratamentos químicos (ácido cítrico, glicerol e/ou ácido acético). Portanto, o tratamento químico aumentou a resistência à compressão dos briquetes biocombustível; os melhores resultados foram obtidos com a adição de ácido cítrico. Também foi observado que cascas de limão contribuíram para maior resistência mecânica do espécime. Assim, foi considerada o nível de briquetes industriais, mas todos os outros briquetes fabricados neste estudo atingiram resistência mecânica para combustíveis sólidos domésticos.

Todos os briquetes biocombustíveis tiveram um teor de umidade e teor de cinzas menor que o da madeira. No Capítulo 1, os valores encontrados variaram de 9,40% a 15,11%, no Capítulo 2 a porcentagem ficou entre 1,74% a 13,10%, e no Capítulo, 3 variou entre 9,81% e 18,99%.

Este estudo mostrou que as cascas de citrus foram responsáveis pelo menor teor de cinzas nos espécimes. Conforme o Capítulo 3, os Teores de Cinzas variaram em 3,61% a 4,93%; enquanto no capítulo 1 foi verificado os valores de 4,95-8,06%; e no capítulo 2 os valores de 3,34% a 9,21%. Ainda sobre as cinzas, destaca-se o Capítulo 3, a quantidade de cascas de tangerina aumentou na composição do briquete e foram verificados valores decrescentes de sílica e valores crescentes de nutrientes (P, K, Ca e Mg) nas cinzas, assim como os valores crescentes de metais pesados. Por isso, recomenda-se que o solo seja monitorado à medida que as cinzas sejam adicionadas para que não atinjam níveis tóxicos de micro ou macronutrientes; isto é, a proteção do solo deve ser conduzida de forma preventiva.

No Capítulo 1 os maiores valores de aquecimento ficaram entre 17,02 MJ / kg e 15,67 MJ / kg, no Capítulo 3, ficaram entre 17,22 MJ / kg e 15,8459 MJ / kg. O maior valor de aquecimento foi obtido a partir da casca de arroz e tangerina avaliado do Capítulo 2 - 19,18 MJ / kg, sendo também maior do que o de outras fontes de biomassa que foram avaliadas por estudos anteriores e está alinhada com as de outras fontes de biomassa usadas atualmente para aplicações de aquecimento doméstico e industrial.

Por último, a fumaça emitida durante a queima foi branca para todos os registros, encontrando-se na escala 2-3 de Ringelmann

O benefício ambiental deste estudo foi fornecer uma matéria-prima sustentável para substituir os combustíveis fósseis não renováveis. Os espécimes mostraram-se adequados para substituir fontes de calor convencionais, mesmo quando comparados com os tradicionais briquetes de lenha e carvão.