

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E MORFOLÓGICO DOS RESÍDUOS DA COLHEITA DE SOJA PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA LIMPA

Jefferson Rodrigues Ferreira, jefferson.rodrigues@discente.ufma.br¹

Ayrton Pablo Raiol Monroe, ayrton.pablo@discente.ufma.br¹

Mariana da Silva Mello, melo.mariana@discente.ufma.br²

Julie Brenda Santos da Silva, julie_brenda@hotmail.com³

Glauber Cruz, cruz.glauber@ufma.br^{1,3}

¹Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Processos e Sistemas Térmicos (LPSisTer), Avenida dos Portugueses 1966, 65080-505, São Luís (MA).

²Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Química, Avenida dos Portugueses 1966, 65080-505, São Luís (MA).

³Instituto Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Mecânica e Materiais, Avenida Getúlio Vargas 04, 65030-005, São Luís (MA).

Resumo: O termo bioenergia ganhou considerável notoriedade em todo o mundo. Tal termo consiste na oferta de uma forma de energia limpa e sustentável por meio de várias práticas elaboradas por pesquisadores de diferentes países, corroborando com a pressão imposta por ambientalistas e a sociedade moderna, os quais estão preocupados com a situação energética do planeta. A utilização de resíduos agrícolas e/ou biomassas como fonte de matéria-prima orgânica para a geração de energia térmica, torna-se possível por meio de processos termoquímicos, provando-se eficiente quando comparado com as energias produzidas a partir de materiais fossilizados, além de ser renovável e ecologicamente amigável. Nesse contexto, apresenta-se uma destinação adequada para os resíduos da colheita da soja, cuja produção é o maior expoente do Estado do Maranhão, quando se trata do cenário local e nacional do fornecimento de grãos. Este trabalho objetiva a utilização desses agroresíduos, analisando o comportamento físico-químico e morfológico dos mesmos, a fim de uma possível geração de um biocombustível. Para caracterização das amostras adotou-se algumas técnicas analíticas: análise elementar (AE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EED) e difração de Raios-X (DRX). Os resultados para AE dos resíduos de soja mostraram altos níveis de carbono (41,54%) e oxigênio (51,76%), além de teores de hidrogênio (5,46%) e nitrogênio (1,24%), confirmados pelo EED. Os espectros de FTIR exibiram a presença de ligações dupla de carbono, além de compostos nitrogenados e grupos alcóxi, sendo estes os principais responsáveis pela presença de ácidos graxos e alcoóis nessas amostras. O DRX apresentou alguns picos de cristalinidade ($IC=43,69\%$), porém a predominância foi de uma estrutura altamente amorfa, ou seja, majoritariamente hemicelulose e lignina, que são altamente propensos a decomposição térmica, auxiliando e preservando a chama nos sistemas de combustão direta. As imagens de MEV exibiram uma superfície de formato esférico, arredondado, de aspecto irregular, achatado e pouco espessa. Por fim, esses dados comprovaram a eficácia dos resíduos de soja como participante na matriz energética brasileira, tornando-os primordial para serem empregados como um biocombustível sólido de alta energia devido ao elevado PCS ($17,73 \text{ MJ kg}^{-1}$) em processos térmicos reais (combustão e/ou pirólise).

Palavras-chave: Bioenergia, Biocombustível, Biomassa, Combustão, Decomposição Térmica.

1. INTRODUÇÃO

A situação da matriz energética mundial, fortemente dependente do consumo de combustíveis fósseis leva os líderes mundiais a preocuparem-se com a economia e o bem-estar dos cidadãos, devido à relação desse combustível com a produção dos gases de efeito estufa, aumento da temperatura do planeta, poluição atmosférica e deterioração da camada de ozônio (REI; GONÇALVES; SOUSA, 2017; SOUZA; CORAZZA, 2017). Cerca de 80% do consumo energético mundial são derivados de combustíveis fossilizados tais como: carvão, petróleo e gás natural (SCHUTZ; MASSUQUETTI; ALVES, 2013; SILVA; TORQUATO; CRUZ, 2019). Pensando nessa dependência dos combustíveis

fósseis e nas consequências destes, como o aumento da temperatura do planeta em 2 °C, o derretimento das calotas polares, entre outros motivos, vários países se reuniram visando a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, substituindo-os por energias limpas e renováveis. Estes países estabeleceram esse acordo no Protocolo de Kyoto em 1997, porém só entrou em vigência em 2005 e foi reforçado pelo Acordo Climático de Paris em 2015 (REI; GONÇALVES; SOUSA, 2017; SOUZA; CORAZZA, 2017).

Nesse aspecto, as energias renováveis são alternativas de fontes energéticas que podem substituir mesmo que parcialmente os combustíveis fósseis, pois, são ecologicamente amigáveis por não gerarem poluentes atmosféricos e gases de efeitos estufa (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008; SOUSA; CORAZZA, 2017). O emprego das energias renováveis é viável e mostra-se bastante benéfico e principalmente, lucrativo ao longo prazo. Entre as fontes renováveis se destaca a bioenergia, que é proveniente do uso das biomassas que são, comumente, resíduos agrícolas, como substitutos parciais de combustíveis fósseis (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Dentro desse cenário, o Brasil segue a tendência mundial apresentando uma matriz energética predominante fóssil (51.6%), porém, nos últimos anos os investimentos brasileiros em energia renovável vêm crescendo e em 2020, esta representou 48,4% de toda a matriz energética nacional (BEN, 2021). Esse resultado se deve ao crescente uso da biomassa de cana-de-açúcar e o biodiesel como combustíveis substitutos nos processos de combustão e pirólise de toda a cadeia de consumo (BEN, 2021). Apesar de boa parte do crescente uso como bioenergia brasileira, ser de biomassas provenientes da cana-de-açúcar (bagaço), pesquisas recentes mostraram que outras biomassas lignocelulósicas são consideradas muito úteis no processo de pirólise e combustão, sendo estas novas e promissoras alternativas frente aos derivados de petróleo (BEN, 2021; GILS; SIMON; SORIA, 2017).

Entre as principais plantações agrícolas cultivadas no país, a sojicultura exerce um papel de destaque, pois o Brasil é o terceiro maior produtor de soja e o segundo maior exportador dessa leguminosa no mundo, e o Estado do Maranhão corresponde ao nono maior Estado produtor desse grão no País. Coelho (2021) estimou que em 2021, o Estado do Maranhão exportou 2,4 milhões de toneladas de soja, representando 2,3% da produção nacional (CASTILLO; BOTELHO; BUSCA, 2021; COELHO, 2021). De acordo com Turnnemann (2018), na etapa de pré-limpeza, os resíduos de soja, estes geram em média 2,0% do peso total das unidades armazenadoras, porém, utilizando como referência 1,5%, ou seja, cerca de 1,5 milhões de toneladas de resíduos de soja são gerados apenas nas etapas de pré-limpeza e limpeza final nas unidades de armazenamento da produção local. Os resíduos da soja (vagem, bagaço, casca e goma) são considerados parte improdutiva e sem valor comercial para o mercado doméstico e internacional, mesmo que de acordo com Silva *et al.* (2019), o resíduo da soja é um composto rico de proteínas e fibras utilizado principalmente para a fabricação de ração animal.

Neste panorama, este trabalho tem como objetivo mostrar a finalidade energética dos resíduos da colheita de soja, como matéria-prima para geração de um possível biocombustível sólido ou bio-óleo para os processos de combustão e pirólise, respectivamente, por meio do comportamento físico-químico e morfológico dos mesmos, empregando diferentes técnicas analíticas: análise elementar (AE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EED) e difração de Raios-X (DRX).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Coleta de dados e preparação das amostras

Os resíduos de soja utilizados nessa pesquisa foram fornecidos por uma fazenda de cultivo de soja, localizada na cidade de Balsas, Estado do Maranhão - coordenadas geográficas (latitude: -7,53292; longitude: -46,035). Na preparação das amostras foram realizadas as seguintes etapas: (I) lavagem em água corrente para retirada de impurezas, (II) secagem em estufa (marca *Tecnal*, modelo *TE-393/80L*) - *secagem e esterilização* em temperatura média de 60 °C por um período de 48 horas, para a eliminação da umidade excedente, (III) moagem em moinho de facas (marca *Tecnal*, modelo *TE-648*) para a redução em faixa granulométrica das partículas e (IV) peneiramento para separação em tamanhos médios das partículas (0,328 mm e 0,300 mm).

2.2. Análise Elementar (AE)

Os teores percentuais de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S) e hidrogênio (H) dos resíduos de soja foram quantificados pela análise elementar. Este experimento foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), utilizando o analisador elementar da marca *Perkin Elmer*, modelo *2400 CHNS-O*, localizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos (SP). Para a quantificação da proporção do teor de oxigênio (O) foi utilizado a diferença em 100%. Essa estimativa foi também utilizada por Reza *et al.* (2022) e é mostrada na Eq. (1).

$$\%O = 100\% - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (1)$$

2.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva é uma técnica experimental qualitativa para identificação dos componentes químicos orgânicos e inorgânicos (SILVA; TORQUATO; CRUZ, 2019). Essa técnica foi usada para mensurar a presença desses elementos nas amostras *in natura* dos resíduos de soja. Esse experimento foi realizado na Central de Análises de Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de São Carlos (IQSC/USP) em São Paulo. (SILVA; TORQUATO; CRUZ, 2019).

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (imagens MEV)

Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível visualizar o formato da estrutura morfológica e o tamanho médio dos grãos e cristais que compõem a microestrutura das amostras de resíduos da soja. Essas imagens foram obtidas por meio de um *Scanning Eletronic Microscopic*, marca *LEO440*, realizado na Central de Análises de Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de São Carlos (IQSC/USP) em São Paulo. As imagens obtidas nesta análise tiveram ampliações de 200, 500 e 1000 vezes.

2.5. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para esta análise, o procedimento adotado foi misturar o Brometo de Potássio (KBr) com as amostras de soja, as quais depois foram prensadas para a formação de pastilhas. Os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} no espectrofotômetro de marca *Shimadsu Fourier Transform* e modelo *IR-Prestige-21*, programado em modo de transmitância. As análises foram feitas para as granulometrias de 0,328 e 0,300 mm, no laboratório da Central Analítica de Química (CAQ) do Programa de Pós- Graduação em Química (PPGQuim) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

2.6. Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise da macro e microestrutura dos resíduos de soja, fez-se o ensaio de Difração de Raios-X. Segundo Xu *et al.* (2013), essa técnica tem a capacidade de fornecimento de dados sobre toda a montagem molecular tridimensional (3D) da biomassa lignocelulósica, por exemplo, o grau de cristalinidade, orientação e distorção da rede cristalina, além do tamanho específico do cristalito.

Neste trabalho, foi utilizado um difratômetro de modelo *D8 Advance* e marca *Bruker*, empregando a radiação de $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda (λ) de 1,541 Å ($\lambda = 1,541 \times 10^{-7}$ µm), com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. Os ângulos de reflexão (2θ) das amostras variaram entre 5° a 90°, com velocidade angular de 0,05° s^{-1} . Esse experimento foi realizado no Laboratório de Plasma Tecnológicos (LPT), Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Campus Sorocaba (SP). O método de Segal (XU; SHI; WANG, 2013) foi usado para a estimativa do índice de cristalinidade (IC) da amostra, conforme a Eq. (2):

$$IC = \frac{(I_{0,02} - I_{am})}{I_{0,02}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: (IC) é o índice de cristalinidade da estrutura lignocelulósica, $I_{0,02}$ é a intensidade máxima da difração da malha (0,02) - valor S de 2,51 nm^{-1} ou 22,5°, quando utilizada na radiação de $\text{CuK}\alpha$, enquanto que I_{am} é a intensidade da dispersão amorfa a um valor S de 2,03 nm^{-1} ou ângulo de reflexão (2θ) de 22,5° para a mesma radiação (XU; SHI; WANG, 2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Elementar (AE)

Os valores dos percentuais de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) quantificados pela análise elementar (AE) para as amostras de resíduos de soja, são mostrados na Fig. 1.

Os percentuais de carbono e oxigênio para as amostras de resíduos de soja se mostraram promissores (C = 41,54% e O = 51,76%). Segundo Garcia *et al.* (2012), os valores de referência para os percentuais de carbono e oxigênio ficaram entre 47,00% e 54,00%, ou seja, superiores em 5,46% e 2,24% dos valores obtidos por este estudo, respectivamente. Este resultado mostrou que os resíduos de soja apresentaram uma alta densidade energética (Garcia *et al.*, 2012). Além disso, os elementos carbono e oxigênio durante o processo de combustão reagem entre si, formando dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O)_v, contribuindo para um elevado poder calorífico superior (PCS). Segundo Santana Junior (2013), a casca de soja possui um PCS de $17,73 \pm 0,10$ MJ kg^{-1} , mostrando que a soja possui alta fonte de energia proporcionando um alto rendimento térmico, característica essencial para um biocombustível (LORA *et al.*, 2012).

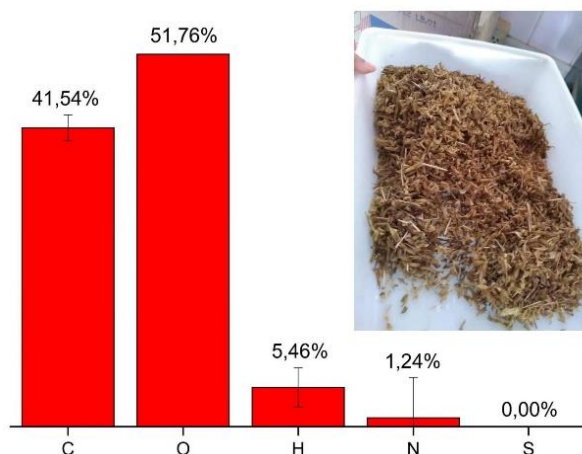


Figura 1. Análise Elementar para os resíduos da colheita de soja.

O teor de carbono para os resíduos de soja (41,54%) foi superior ao valor encontrado por Silva, Torquato e Cruz (2019) para as escamas de peixes (20,32%), o valor foi mais que o dobro quando comparado com a amostra deste estudo. Contudo, quando comparados aos valores encontrados por Silva *et al.* (2021) para as amostras de podas urbanas, esse valor foi levemente inferior (46,94%).

O valor de oxigênio da amostra foi de 51,76%, quando comparado com os dados obtidos por Silva *et al.* (2021) para podas urbanas (45,78%), esse valor foi superior. Porém, quando essa amostra foi comparada ao estudo elaborado por Silva, Torquato e Cruz (2019) para as escamas de peixes (69,09%), esse valor ficou abaixo.

Os resíduos de soja não apresentaram na composição elementar a presença de enxofre (S) e os níveis de hidrogênio e nitrogênio ficaram em torno de 5,46% e 1,24%, respectivamente. Segundo Qian *et al.* (2011), concentrações com baixos teores de nitrogênio e enxofre reduzem significativamente a capacidade de conversão de óxidos (NO_x e SO_x), que são gases altamente voláteis e poluentes, contribuindo para a formação de chuvas ácidas (FERNANDEZ *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2015).

3.2. Espectrometria de Energia Dispersiva (EED)

Na Figura 2 é possível observar a composição dos elementos majoritários dos resíduos da colheita de soja. Como na análise elementar os elementos com maiores valores percentuais de destaque são o carbono (54,86%) e o oxigênio (41,86%). Vale ressaltar que diferentemente da AE os percentuais de carbono superaram os de oxigênio, confirmando assim a alta densidade energética dos resíduos de soja, um dos elementos fundamentais para um biocombustível de alto poder calorífico (PCS) (GARCIA *et al.*, 2012; LORA *et al.*, 2012).



Figura 2. Composição dos elementos majoritários identificados por análise de EED para os resíduos da colheita de soja

De acordo com Lora *et al.* (2012), vários fatores contribuem para o aumento da densidade energética de uma biomassa, por exemplo, as características necessárias para uma pirólise rápida é o teor de umidade em uma faixa de 25%, o poder calorífico superior (PCS) ser maior ou igual a $18,0 \text{ MJ kg}^{-1}$, e os teores de carbono da ordem de 54,0%,

oxigênio de 37,0% e hidrogênio de 0,6%, mostrando que a densidade energética está fortemente relacionada ao teor de carbono.

Os valores percentuais de potássio (K) e cálcio (Ca) representaram juntos 2,05% de todo os resíduos de soja, colocando-os em terceiro lugar de destaque na representação gráfica exposta da Fig. 2, sendo que os valores de potássio foram 0,91% e cálcio de 1,14%. A análise por EED detectou outros elementos, que juntos representaram apenas 1,71% (Fig. 2), sendo estes compostos em boa parte por metais, alguns halogênios e semimetais, cujos percentuais foram: sódio (Na=0,06%), magnésio (Mg=0,42%), alumínio (Al = 0,23%), silício (Si = 0,45%), fósforo (P = 0,13%), enxofre (S = 0,13%) e ferro (Fe = 0,29%).

Nunes, Matias e Catalão (2016) afirmaram que esses elementos metálicos, são formadores de cinzas e escórias, especialmente o Na, P e K, devido à natureza de ligação com o oxigênio formando óxidos, hidróxidos ou peróxidos, então, foi possível afirmar que os resíduos de soja apresentaram baixos teores de cinzas, que corroboram para uma menor deposição destas no fundo dos fornos industriais. Convém destacar, que altos teores de cinzas são prejudiciais para os processos de combustão e pirólise de biomassas, pois diminuem o ponto de fusão, além de elevar o potencial de corrosão, erosão e abrasão nos referidos processos em fornos e caldeiras (FERNANDEZ *et al.*, 2012; NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016).

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (imagens MEV)

Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível analisar a morfologia, estrutura e textura de diferentes materiais lignocelulósicos. Os micrográficos do MEV das amostras de resíduos de soja são mostrados nas Figs. 3-5. Na Figura 3, observa-se a presença da parede celular (PC) e de corpos proteicos (CP), além de celulose microfibrilada (PERES, 2013; ROVARIS, 2011). A estrutura PC apresentou celulose cristalina com pequenos formatos esféricos, achatados, irregulares e de pequena espessura, possivelmente devido à presença de celulose microfibrilada e nanocristais (PERES, 2013).

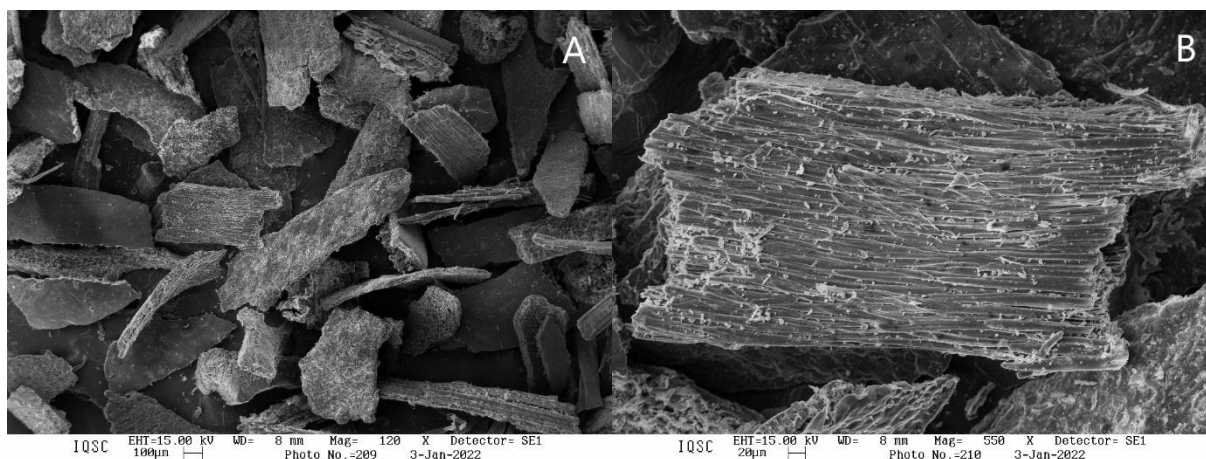


Figura 3. Imagens MEV dos resíduos da colheita de soja: a) representação da presença de corpos proteicos (CP) e da parede celular (PC) e b) possíveis presença de celulose microfibriladas.

Como uma biomassa lignocelulósica, os resíduos de soja que são casca, bagaço, gomas e vagem da soja (SILVA *et al.*, 2019), possuem uma estrutura polissacarídica resistente e flexível denominada de parede celular (PC), onde diversos constituintes a compõe, sendo as principais lignina, hemicelulose, pectina, holocelulose e celulose, além de proteínas estruturais e compostos fenólicos e os corpos proteicos são macromoléculas que tem como função armazenamento de aminoácidos, que constituem as proteínas (LIU; LI, 2017; ROVARIS, 2011). No estudo realizado por Rovaris (2011), este apresentou as mesmas morfologias estruturais da parede celular e de corpos proteicos, quando caracterizou os resíduos sólidos e líquidos obtidos a partir da extração do óleo de soja, sendo estas muito comuns em organismos vegetais, procariontes e em alguns fungos (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; FLAUSINO NETO, 2013).

A Figura 4 confirma a presença de PC e CP (Fig. 3a e b), além da presença de pequenos cristais, que são possivelmente esferossomos (organela responsável por armazenamento de lipídeos) ou nanocristais (ROVARIS, 2011; PERES, 2013). Acordando com Peres (2013), os nanocristais são monocristais ou cristalitos de celulose formados pela porção cristalina da celulose, de dimensões nanométricas e objetos de estudos de diversos pesquisadores, devido à alta resistência mecânica, com módulo de elasticidade de 150 GPa e baixa densidade da ordem de $1,567 \text{ g cm}^{-3}$, além de apresentar caráter não tóxico e biodegradabilidade (PERES, 2013).

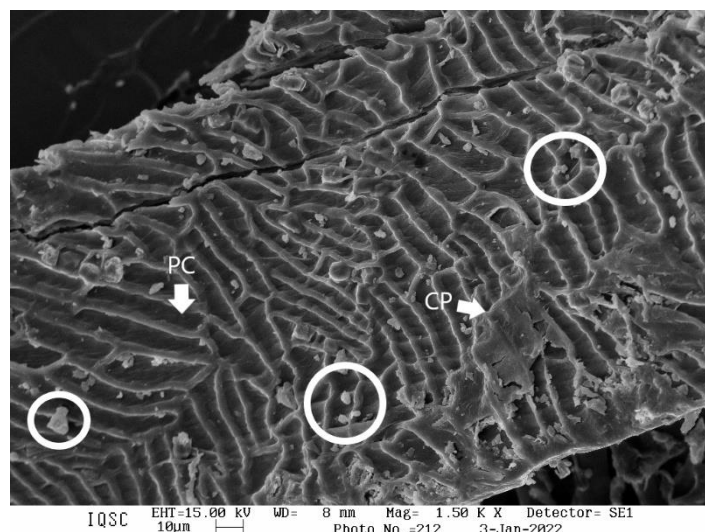


Figura 4. Micrográficos MEV dos resíduos de soja apresentando as possíveis presenças de esferossomos e nanocristais.

3.4. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier para as duas granulometrias dos resíduos de soja utilizadas nessa pesquisa são mostradas na Fig. 5. A partir desses resultados foi possível identificar os principais grupos funcionais e as determinadas intensidades das respectivas bandas, dobramentos e estiramentos dos compostos orgânicos. As absorções se mostraram muito equivalentes, apesar dos diferentes tamanhos das partículas, porém com intensidades diferentes.

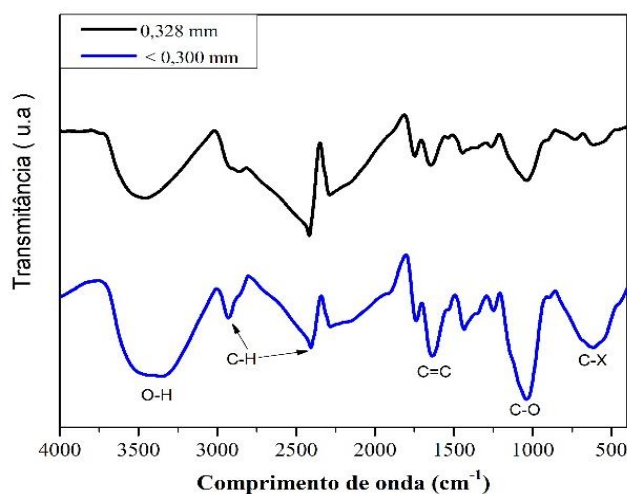


Figura 5. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os resíduos da colheita de soja em duas granulometrias (0,328 mm e < 0,300 mm).

As bandas largas de absorção compreendidas na faixa de 3400 a 3300 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, pela presença do grupo hidroxila (OH^-) e pelos estiramentos vibracionais dos grupos alcino (C-H) e das bandas de absorção médias dos grupos amina (N-H), que estão presentes na faixa de 3600 a 3200 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2015; SILVERSTEIN *et al.*, 2019). Com o surgimento do grupo hidroxila, Pavia *et al.* (2015) declararam uma possível presença do grupo alcóxi (C-O) nas faixas de 1000 a 1300 cm^{-1} , e esta é possível ser observada devido à natureza da depressão e banda larga mostrada nos espectros. Esse grupo é o responsável pela presença de álcoois, fenóis e ácidos graxos nas amostras, normalmente, muito encontrado em células vegetais devido à forte presença de hemicelulose e lignina na parede celular desses (FLAUSINO NETO, 2012; SILVERSTEIN *et al.*, 2019; PAVIA *et al.*, 2015).

As ligações duplas de carbono (C=C) dão origem as bandas fracas próximas de 1650 cm^{-1} e este grupo funcional está localizado na faixa de 1620 a 1680 cm^{-1} , indicando uma possível existência de anéis aromáticos de intensidade média a forte, as quais estão compreendidas na faixa de 1450 a 1630 cm^{-1} e de possíveis grupos funcionais como

alcenos (C_2H_4), bem como o aparecimento de lignina nas amostras (PAVIA *et al.*, 2015; SILVERSTEIN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2015). Conforme o surgimento da ligação dupla de carbono ($C=C$), assim como dos anéis aromáticos há um possível comparecimento de hidrocarbonetos, como alcenos (C_2H_4), ou seja, C-H aromáticos, vinílicos e alifáticos, ou possíveis surgimentos de amidas primárias ou aminas compreendidas na faixa à esquerda ou à direita de 3000 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2019). Dentro da faixa de 1450 a 1630 cm^{-1} existe um possível surgimento do grupo nitrogenado (NO_2), o qual apresenta duas fortes bandas, que estão localizadas em faixas distintas: 1) entre 1600 a 1530 cm^{-1} e 2) 1390 a 1300 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2015).

Na faixa à esquerda de 3000 cm^{-1} foi possível observar a presença de alguns grupos funcionais ou estiramentos de hidrocarbonetos (C-H), bem como as ligações duplas entre carbono e oxigênio, originando a formação de bandas fracas de aldeídos ou anídricos e possíveis ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN *et al.*, 2019). De acordo com Pavia *et al.* (2015), a formação do C-H aldeído surge na faixa de 2900 a 2800 cm^{-1} e que a presença de O-H ácidos carboxílicos se formam na faixa de 3400 a 2400 cm^{-1} , devido à sobreposição ao estiramento C-H, possivelmente a formação do grupo funcional alceno, que está localizado entre 3000 - 2840 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2015). Em 621 cm^{-1} é possível observar a presença de halogênicos (C-X) como: possivelmente iodeto, brometo ou cloreto, que ambos estão localizados dentro da faixa de 785 a 540 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2015; SILVERSTEIN *et al.*, 2019).

3.5. Difração de Raios- X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X para os dois tamanhos de partículas dos resíduos de soja são mostrados na Fig. 6. As curvas mostraram a predominância da estrutura amorfa, logo a presença de hemicelulose e lignina, característica essencial para a preservação e manutenção da chama no processo de combustão devido à alta reatividade (MARTINEZ *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2017). Os picos com maiores intensidades são encontrados nos ângulos de difração (2θ) em $22,14^\circ$; $15,88^\circ$; $34,66^\circ$ e $73,41^\circ$, indicando uma possível presença de celulose do tipo I. Peres (2019) e Flausino Neto (2012) encontraram as mesmas estruturas correspondentes à celulose nas regiões de 15° a 34° nos respectivos difratogramas para as cascas de soja.

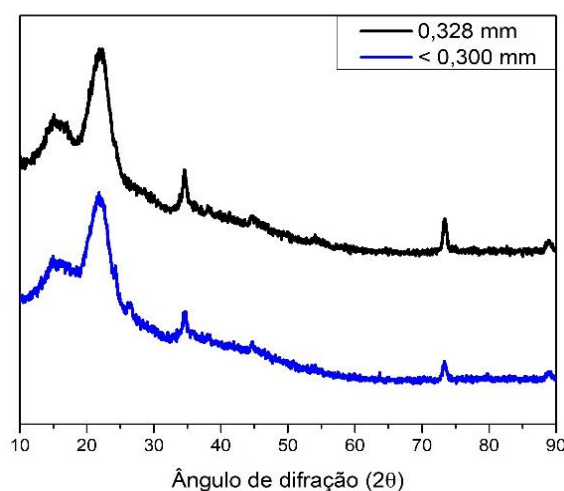


Figura 6. Espectro por Difração de Raios-X das amostras de resíduos de soja

Em relação aos índices de cristalinidade (IC), as amostras apresentaram algumas interessantes diferenças. Apesar de serem de mesmo material, a influência da granulometria relacionou diretamente ao percentual de cristalinidade na amostra, ou seja, para a granulometria de $0,328\text{ mm}$ o IC foi de $43,7\%$, enquanto, que para a menor granulometria de $0,300\text{ mm}$ o índice de cristalinidade teve uma diferença da ordem de 6% , quantificando apenas $37,5\%$. Segundo Holder e Schaak (2019), alguns resultados para a análise de DRX podem apresentar algumas diferenças morfológicas, apesar de serem do mesmo material. Esses autores afirmaram que isso pode ser devido à natureza da largura do pico (sinais) cristalográfico com o tamanho da partícula (granulometria), normalmente esféricas, à medida que o tamanho da partícula diminui os picos se tornam mais largos e curtos, consequentemente, este efeito pode ter ocorrido nas amostras dos resíduos da colheita de soja, que de acordo com os dados obtidos pelo MEV, estas apresentaram uma estrutura esférica. Os resultados do IC para os resíduos de soja se mostraram superiores aos valores encontrados por Peres (2019), quando este analisou as cascas de soja ($24,6\%$) e por Flausino Neto (2013), que foi de $26,3\%$ para a mesma amostra.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados mostrados pela análise elementar (AE) e confirmados pela espectroscopia de energia dispersiva (EED), os resíduos da colheita de soja apresentaram elevados teores de carbono e oxigênio, elementos fundamentais para um elevado poder calorífico superior (PCS). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou uma predominância da parede celular e de compostos proteicos na amostra, assim como de organelas e possíveis nanocristais e celulose microfibrilada. A análise de difração de Raios-X (DRX) exibiu uma predominância da região amorfa na estrutura, porém com um percentual alto de cristalinidade. Com a análise da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi possível identificar os principais grupos funcionais para essa amostra, como a presença de grupos hidroxilas, ligações duplas de carbono e possíveis aparecimentos de grupos alcóxi e nitrogenados. Por meio desses dados foi possível inferir que os resíduos de soja apresentaram boas qualidades e características morfológicas necessárias para a formação de um biocombustível sólido, principalmente, em processos de combustão, pois as características amorfas e presenças de ligações fracas (baixa energia de ligação) conferem ao material uma elevada reatividade, a qual é uma característica essencial para manter a queima durante a combustão direta. Contudo, os resultados apresentados não são suficientes para garantir uma performance desta biomassa em outros processos térmicos, tais como, pirólise e gaseificação. Para confirmar essas características para esta biomassa ainda seria necessário realizar outros ensaios, por exemplo, análises térmicas (curvas TG/DTG/DTA/DSC) e imediata (teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas), além de considerar também os aspectos socioambientais e econômicos na escolha dos resíduos de soja como um biocombustível sólido.

5. REFERÊNCIAS

- Balanço Energético Nacional (BEN) 2021: Ano base 2020 / Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: Epe, 2021. 292 p. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2022.
- CASTILLO, Ricardo; BOTELHO, Adielson Correia; BUSCA, Matheus Dezidério. Agronegócio globalizado no MATOPIBA maranhense: análise da especialização regional produtiva da soja. **Espaço e Economia**, v. 21, n. 21, p. 1-19, 2021..
- COELHO, Jackson Dantas. **Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste - Soja**. 187. Ed. Banco do Nordeste, 2021. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1116/1/2021_CDS_187.pdf. Acesso em: 18 mar. 2022.
- FERNÁNDEZ, Roberto García; GARCÍA, Consuelo Pizarro; LAVÍN, Antonio Gutiérrez; HERAS, Julio L. Bueno de Las. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 16-26, 2012.
- GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.
- GARCÍA, Roberto; PIZARRO, Consuelo; ÁLVAREZ, Ana; LAVÍN, Antonio G.; BUENO, Julio L. Study of biomass combustion wastes. **Fuel**, v. 148, p. 152-159, 2015.
- GILS, Hans; SIMON, Sonja; SORIA, Rafael. 100% Renewable Energy Supply for Brazil—The Role of Sector Coupling and Regional Development. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1859, 2017.
- GOLDEMBERG, José; NIGRO, Francisco E. B.; COELHO, Suani T. Bioenergia do Estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. 152 p.
- GUARIEIRO, Lilian L. N.; VASCONCELLOS, Pérola C.; SOLCI, Maria Cristina. Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: a brief review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.
- HOLDER, Cameron F.; SCHAAK, Raymond E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **Acs Nano**, [S.L.], v. 13, n. 7, p. 7359-7365, 2019.
- LIU, Hua-Min; LI, Hao-Yang. Application and Conversion of Soybean Hulls. **Soybean - The Basis of Yield, Biomass And Productivity**, p. 111-125, 2017. InTech.
- LORA, Electo Eduardo Silva; ANDRADE, Rubenildo Vieira; ÁNGEL, Juan Daniel Martínez; LEITE, Marco Antonio Haikal; ROCHA, Mateus Henrique; SALES, Cristina Ap^a. Vilas Boas de; MENDOZA, Mónica Andrea Gualdrón; CORAL, Doris del Socorro Obando. Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. **Biocombustíveis**. Rio Grande do Sul: Interciência, 2012. Cap. 6. p. 412-498.
- MARTINEZ, Clara Lisseth Mendoza; ALVES ROCHA, Elém Patrícia; OLIVEIRA CARNEIRO, 48 Angélica de Cassia; BORGES GOMES, Fernando José; RIBAS BATALHA, Larisse Aparecida; VAKKILAINEN, Esa; CARDOSO, Marcelo. Characterization of residual biomasses from the coffee production chain and assessment the potential for energy purposes. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, , p. 68-76, 2019
- NUNES, L.J.R.; MATIAS, J.C.O.; CATALÃO, J.P.s.. Biomass combustion systems: a review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235-242, 2016.
- PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução À Espectroscopia: Tradução da 5a. edição norte-americana**. 2. ed. Cengage Learning, 2015.
- PERES, Nayara Reggiani. **Obtenção e caracterização de celulose microfibrilada de casca de soja e seus nanocompósitos com polipropileno**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e

- Ciência dos Materiais- Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.
- QIAN, F.P.; CHYANG, C.s.; HUANG, K.s.; TSO, Jim. Combustion and NO emission of high nitrogen content biomass in a pilot-scale vortexing fluidized bed combustor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1892-1898, 2011.
- RAVEN, Peter H.; EVERT, Ray F.; EICHHORN, Susan E. **Biologia Vegetal**. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014.
- REI, Fernando Cardozo Fernandes; GONÇALVES, Alcindo Fernandes; SOUZA, Luciano Pereira de. ACORDO DE PARIS: reflexões e desafios para o regime internacional de mudanças climáticas. **Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável**, v. 14, n. 29, p. 81-99, 10 out. 2017. Editora Dom Helder.
- REZA, Md Sumon; AZAD, Abul K.; BAKAR, Muhammad S. Abu; KARIM, Md Rezaul; SHARIFPUR, Mohsen; TAWEEKUN, Juntakan. Evaluation of Thermochemical Characteristics and Pyrolysis of Fish Processing Waste for Renewable Energy Feedstock. **Sustainability**, v. 14, n. 3, p. 1203, 2022.
- ROVARIS, Ângela Angeloni. **Caracterização dos resíduos sólidos e líquidos obtidos a partir da extração do óleo de soja (*Glycine max*) sem solvente**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Ciências dos Alimentos, Departamento de Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- SANTANA JUNIOR, José Alair. **Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂**. 2013. 199 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia- Minas Gerais, 2013.
- SCHUTZ, Fernanda; MASSUQUETTI, Angélica; ALVES, Tiago Wickstrom. Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 16, n. 16, p. 3167-3186, 2013.
- SILVA, Arthur Vinicius Souza; TORQUATO, Lilian D. Moura; CRUZ, Glauber. Potential application of fish scales as feedstock in thermochemical process for the clean energy generation. **Waste Management**, v.100, p.91-100, dez. 2019.
- SILVA, Fabrício Machado; PEDROZA, Marcelo Mendes; OLIVEIRA, Luciana Rezende Alves de; COLEN, Aymara Gracielly N.; AMARAL, Pedro Henrique Borges do. Rota tecnológicas empregadas no aproveitamento de resíduos da indústria da soja. **Revista Brasileira de Energia Renováveis**, v. 8, n. 1, p. 326-363, 2019b.
- SILVA, Julie Brenda Santos da; TORQUATO, Lilian D. Moura; CRNKOVIC, Paula Manoel; CRUZ, Glauber. Investigation of the urban pruning wastes as biofuels and possible utilization in thermal systems. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 24730-24750, 2021.
- SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.; BRYCE, David L. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 8. ed. LTC, 2019. 468 p.
- SOUZA, Maria Cristina Oliveira; CORAZZA, Rosana Icassatti. Do Protocolo Kyoto ao Acordo de Paris: uma análise das mudanças no regime climático global a partir do estudo da evolução de perfis de emissões de gases de efeito estufa. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 42, p. 52-80, 24 dez. 2017. Universidade Federal do Paraná.
- TUNNERMANN, Herbert. **Metodologia para dimensionamento de um equipamento para a secagem da vagem verde de soja e seus resíduos**. 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado Profissional) - Curso de Projeto e Processos de Fabricação, Programa de Pós- Graduação em Projeto e Processo de Fabricação, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.
- WANG, Fei-Yun; LI, Hao-Yang; LIU, Hua-Min; LIU, Yu-Lan. Fractional Isolation and Structural Characterization of Hemicelluloses from Soybean Hull. **Bioresources**. v. , p. 5256-5266, 2015..
- WANG, Shurong; DAI, Gongxin; YANG, Haiping; LUO, Zhongyang. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. **Progress In Energy And Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, 2017.
- XU, Feng; SHI, Yong-Cheng; WANG, Donghai. X-ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 904-917, 2013.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

PHYSICOCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL STUDY OF SOYBEAN HARVEST RESIDUES FOR CLEAN ENERGY PRODUCTION

Jefferson Rodrigues Ferreira, jefferson.rodrigues@discente.ufma.br¹

Ayrton Pablo Raiol Monroe, ayrton.pablo@discente.ufma.br¹

Mariana da Silva Mello, melo.mariana@discente.ufma.br²

Julie Brenda Santos da Silva, julie_brenda@hotmail.com³

Glauber Cruz, cruz.glauber@ufma.br^{1,3}

¹Federal University of Maranhão, Department of Mechanical Engineering, Processes and Thermal Systems Laboratory (LPSisTer), Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís (MA).

²Federal University of Maranhão, Department of Chemical Engineering, Avenida dos Portugueses, 1966, Bacanga, São Luís (MA).

³Federal Institute of Maranhão, Post-Graduate Program in Mechanical Engineering, Department of Mechanics and Materials, Avenida Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, São Luís (MA).

Abstract: The term bioenergy has gained considerable notoriety worldwide, which consists of offering a clean and sustainable form of energy through various practices developed by researchers from different countries, corroborating with the pressure imposed by environmentalists and modern society, that are concerned on the planet's energy situation. The using agricultural residues and/or biomass as a organic feedstock source for the thermal energy generation, becomes possible through thermochemical processes, proving to be efficient when compared to the energies produced from fossilized materials, besides being renewable and ecofriendly. In this context, an adequate destination for soybean harvest residues is presented, whose production is greatest exponent of Maranhão State, when it comes to the local and national scenario of grain supply. This study aims to use these residues, analyzing their physicochemical properties and morphological behavior, for possibly generating a biofuel. For characterizing the samples some analytical techniques were adopted: ultimate analysis (UA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results for AE of the soybean harvest residues showed high levels of carbon (41.55%) and oxygen (51.76%), as well as hydrogen (5.47%) and nitrogen (1.24%) contents, confirmed by EDS. The FTIR spectra showed the presence of carbon double bonds, in addition to nitrogen compounds and alkoxy groups, which are mainly, responsible by presence of fatty acids and alcohols in these samples. The XRD showed some crystallinity peaks (CI=43.69%), but the predominance was of a highly amorphous structure, i.e., mostly hemicellulose and lignin, which are highly prone to thermal decomposition, aiding and preserving the flame in direct combustion systems. SEM images exhibited a spherical, rounded, irregularly shaped, flattened, and not very thick surface. Finally, these information proved the effectiveness of soybean residues as a participant in the Brazilian energy matrix, making them prime to be employed as a high energy solid biofuel due to their high PCS (17.73 MJ kg⁻¹) in real thermal processes (combustion and/or pyrolysis).

Keywords: Bioenergy, Biofuel, Biomass, Combustion, Thermal Decomposition.