



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ROBERTA MENEZES SANTOS**

**Estudo da pirólise para a produção de bio-óleo a partir do  
resíduo agrícola de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*)**

***Pyrolysis Study for the production of bio-oil from agricultural  
residue of Bean-Caupi (*Vigna unguiculata*)***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ROBERTA MENEZES SANTOS**

**Estudo da pirólise para a produção de bio-óleo a partir do  
resíduo agrícola de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*)**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Doutor(a) em Química.

**Orientador: Prof. Dra. Lisiane dos Santos Freitas**

**Coorientador: Prof. Dr. André Luís Dantas Ramos**

***Pyrolysis Study for the production of bio-oil from agricultural  
residue of Bean-Caupi (*Vigna unguiculata*)***

*Doctorate Thesis presented to the  
Graduate Program in Chemistry of the  
Federal University of Sergipe to obtain  
Ph.D. in Chemistry.*

**SÃO CRISTÓVÃO - SE**

**Maio, 2021**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Santos, Roberta Menezes

S237e Estudo da pirólise para a produção de bio-óleo a partir do resíduo agrícola de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) / Roberta Menezes Santos ; orientadora Lisiane dos Santos Freitas - São Cristóvão, 2021.

114 f.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Química. 2. Pirólise. 3. Catálise. 4. Feijão-caupi. 5. Biomassa.  
I. Santos, Lisiane dos Santos Freitas orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-Graduação em Química  
PPGQ



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese de Doutorado de Roberta Menezes Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 31/05/2021.

---

Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos  
Departamento de Engenharia Ambiental- UFS

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flaviana Cardoso Damasceno  
Departamento de Química- UFS

---

Prof. Dr Sandro Navickiene  
Departamento de Química – UFS

---

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Instituto de Química – Universidade de Brasília

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Samia Tássia Andrade Maciel  
Instituto Federal de Sergipe

## RESUMO

A valorização de resíduos agrícolas para a produção de bio-óleo é uma alternativa promissora, pois contribui para minimizar o impacto ambiental. Neste estudo, a vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) foi caracterizada e utilizada como biomassa na produção de bio-óleo. As pirólises convencionais foram realizadas nas temperaturas de 550, 600, 700 °C, fluxo de N<sub>2</sub> 2, 5 e 7 mL min<sup>-1</sup>. Cinco diferentes catalisadores foram escolhidos para aplicação *in situ* (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KCl) e as pirólises foram realizadas na melhor condição estabelecida a partir da pirólise convencional (600 °C, fluxo de N<sub>2</sub> 5 mL min<sup>-1</sup>), relação catalisador e biomassa 20% (m/m). Os bio-óleos das pirólises convencionais foram analisados por análise elementar, termogravimetria, infravermelho e por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS). Os bio-óleos das pirólises catalíticas *in situ* foram caracterizados por meio das técnicas analíticas GC/MS e GC×GC/TOF-MS. A caracterização físico-química mostrou que a vagem de feijão apresentou conteúdo de umidade abaixo de 10%, alto teor de carbono (42,01%) e oxigênio (46,36%), baixo conteúdo de nitrogênio (1,36%) e cinzas (4,36%) e poder calorífico superior 17,55 MJ kg<sup>-1</sup>. A análise termogravimétrica demonstrou que pode haver uma relação entre os componentes da biomassa principal (celulose, hemicelulose e lignina) e os compostos presentes no bio-óleo. A aplicação de GC×GC/TOF-MS foi importante para resolver picos coeluídos da análise de GC/MS, resultando em uma distribuição diferente dos compostos por classes químicas. Os dados mostraram que o K<sup>+</sup> e os ânions afetaram as reações primárias e secundárias, modificando a formação de várias espécies químicas, como ácidos carboxílicos, alcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis e outros. Este trabalho contribui com informações relevantes no que diz respeito ao potencial da vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) para obtenção de produtos químicos finos com valor comercial, como fenóis e derivados.

**Palavras chaves:** pirólise, catálise, sais de potássio, vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*), bio-óleo.

## ABSTRACT

The valorization of agricultural residues for the production of bio-oil is a promising alternative, as it contributes to minimize the environmental impact. In this study, the Caupi bean pod (*Vigna unguiculata*) was characterized and used as biomass in the production of bio-oil. Conventional pyrolysis was conducted at 550, 600, and 700 °C and N<sub>2</sub> gas flow of 2, 5, and 7 mL min<sup>-1</sup>. Five different catalysts were chosen for application *in situ* (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KCl) and the pyrolysis was conducted in the best condition chosen from conventional pyrolysis (600 °C, 5 mL min<sup>-1</sup> nitrogen gas flow), catalyst ratio and biomass 20% wt. The bio-oils obtained conventional pyrolysis were analyzed by element analysis, thermogravimetry, infrared and by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The bio-oils of catalytic pyrolysis *in situ* obtained were characterized by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry GC×GC/TOF-MS. The physicochemical characterization showed that the bean pod presented moisture content below 10%, high carbon (42.01%) and oxygen (46.36%) contents, low nitrogen (1.36%) and ash (4.36%) contents and superior calorific power (17.55 MJ kg<sup>-1</sup>). The thermogravimetric analyses demonstrate that there can be a relationship between the components of the principal biomass (cellulose, hemicellulose, and lignin) and the compounds present in the bio-oil. The application of GC×GC/TOF-MS was important to resolve coeluted peaks from the GC/MS analysis, resulting in a different distribution of compounds by chemical classes. The data showed that K<sup>+</sup> and anions affected primary and secondary reactions, modifying the formation of several chemical species, as carboxylic acids, alcohols, aldehydes, ketones, ethers, esters, phenols and others. This work contributes with relevant information regarding the potential of Caupi bean pod (*Vigna unguiculata*) for obtaining fine chemicals with commercial value, such phenols and derivatives.

**Keywords:** *pyrolysis, catalysis, potassium salts, Caupi bean pod (Vigna unguiculata), bio-oil.*

## Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	v
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Biomassa.....	2
1.1.1 <i>Resíduos de biomassa</i> .....	4
1.1.2 <i>Resíduo agrícola de Feijão-Caupi (Vigna unguiculata)</i> .....	6
1.2 Caracterização da Biomassa.....	9
1.3 Processos de conversão da Biomassa.....	10
1.3.1 <i>Pirólise</i> .....	11
1.4 Produtos da Pirólise .....	12
1.4.1 <i>Biocarvão</i> .....	12
1.4.2 <i>Biogás</i> .....	14
1.4.3 <i>Bio-óleo</i> .....	15
1.5 Caracterização do Bio-óleo.....	18
1.6 Melhoramento ( <i>upgrading</i> ).....	20
1.6.1 <i>Pirólise catalítica</i> .....	22
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
2.1 Objetivo Geral.....	26
2.2 Objetivos Específicos .....	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
3.1 Reagentes e soluções .....	27
3.2 Seleção e Preparação da Biomassa .....	27
3.3 Caracterização da Biomassa.....	28
3.3.1 <i>Umidade</i> .....	28
3.3.2 <i>Cinzas</i> .....	28
3.3.3 <i>Material volátil</i> .....	28
3.3.4 <i>Percentual de óleo</i> .....	29
3.3.5 <i>Composição lignocelulósica</i> .....	29

3.3.6	<i>Composição elementar (CHN) e Poder calorífico superior (HHV)</i>	30
3.3.7	<i>Proteínas</i>	31
3.3.8	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	31
3.3.9	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	32
3.3.10	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	32
3.4	<i>Pirólise da Vagem de Feijão</i>	32
3.4.1	<i>Unidade de Pirólise</i>	32
3.4.2	<i>Pirólise convencional</i>	33
3.4.3	<i>Pirólise catalítica</i>	34
3.4.4	<i>Obtenção da Fração Líquida</i>	36
3.4.5	<i>Extração Líquido-Líquido do bio-óleo</i>	36
3.5	<i>Caracterização química do bio-óleo</i>	37
3.5.1	<i>Derivatização do bio-óleo</i>	37
3.5.2	<i>Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)</i>	37
3.5.3	<i>Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS)</i>	37
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	40
4.1	<i>Parte 1: Caracterização da Biomassa</i>	40
4.1.1	<i>Análise imediata</i>	40
4.1.2	<i>Óleo</i>	41
4.1.3	<i>Composição elementar e Poder calorífico superior (HHV)</i>	41
4.1.4	<i>Composição Lignocelulósica</i>	42
4.1.5	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	43
4.1.6	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	45
4.1.7	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	46
4.2	<i>Parte 2: Rendimentos da Pirólise</i>	47
4.2.1	<i>Pirólise convencional</i>	47
4.2.2	<i>Pirólise catalítica</i>	50
4.3	<i>Parte 3: Caracterização do bio-óleo oriundo da pirólise convencional</i>	54
4.3.1	<i>Composição elementar e Poder calorífico superior (HHV)</i>	54
4.3.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	55
4.3.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	57
4.3.4	<i>Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)</i>	59
4.4	<i>Parte 4: Caracterização do bio-óleo oriundo da pirólise catalítica</i>	63

4.4.1	<i>Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)</i> .....	63
4.4.2	<i>Cromatografia Gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS)</i> .....	69
4.4.3	<i>Comparação GC/MS versus GCxGC/TOF-MS</i> .....	73
5	CONCLUSÕES.....	75
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	77
7	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	77
8	REFERÊNCIAS.....	83
9	APÊNDICES.....	92

**À minha querida Mãe, Maria Zenilde  
Menezes (*in memoriam*), mulher  
guerreira, que nunca mediu esforços  
para lutar pela minha educação. Com  
Amor e Gratidão.**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, Gratidão, pela força, perseverança, paciência e sabedoria para alcançar a realização de um sonho.

A minha Mãe, Maria Zenilde Menezes (*in memoriam*), serei eternamente grata! Mulher guerreira, sempre lutando, investindo, incentivando e acreditando nos meus estudos. No final dessa etapa a senhora me deixou, mas lhe agradeço por todos os ensinamentos e por estar sempre ao meu lado. Amor Eterno, MÃE!

Ao meu filho Richard Gustavo por compreender a minha ausência, os estresses, mas sempre ficando ao meu lado nas noites de estudos. Amo você, Filho! Ao meu esposo Ricardo Brito, por sempre estar ao meu lado, incentivando, não permitindo a desistência da luta. Te amo! A minha sogra, Luzinete Pereira (*in memoriam*), jamais esquecerei das palavras de incentivo, sou grata!

Aos meus irmãos, Tatyane Menezes, Patrícia Menezes e Tonisson Menezes, a minha sobrinha Anne Caroline, ao meu pai Anilson Silva obrigada pelo amor e por fazerem parte da minha vida, contribuindo e vibrando o meu sucesso. A minha madrinha Marcia Barbosa, que sempre torce por mim. Enfim, agradeço a todos da Família Menezes.

À orientadora, Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas, obrigada pela confiança, por todos os ensinamentos, me fazendo enxergar as várias direções que poderei seguir e que o não, eu já tenho, ou seja, de modo diferente me dizia: Não tenha medo! Continuo aprendendo com você!

Ao coorientador, Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos, agradeço o tempo que dedicou para contribuir com o trabalho, fazendo com que melhorasse o meu desempenho.

A banca examinadora, Profa. Flaviana Damasceno, Prof. Sandro Navickiene, Prof. Paulo Anselmo Suarez, Profa. Samia Tassia Maciel pelo aceite em colaborar com o aprimoramento do trabalho.

Aos Professores do PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química), da Universidade Federal de Sergipe: Prof. Alberto Wisniewski, Prof. Marcelo Rosa,

Profa. Anne Michelle Garrido, Prof. Victor Hugo Sarmiento que de alguma forma contribuíram para a concretização dessa etapa.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia, em nome da Profa. Dra. Eliane Midori Sussuchi, pelas análises de Espectroscopia de Infravermelho e pelo apoio sempre demonstrado ao longo dessa jornada.

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte as análises.

A EMBRAPA - Tabuleiros Costeiros pelas análises de caracterização da biomassa.

Aos colegas que fazem parte do LAC (Laboratório de Análises Cromatográficas): Joao Harley, Claudia Zubiolo, Thiago Loeser, Antônia Regina, Diego Fonseca, Honnara Granja, Carlos Fernando de Souza, Pamela Ribeiro, Solange Cerqueira agradeço a amizade construída, o companheirismo, a paciência e o apoio para o fortalecimento das minhas habilidades de trabalho em grupo.

À Profa. Dra. Ana Paula Gebelein Gervásio, apesar da distância, sou muito grata e nunca esquecerei a nossa amizade, incentivo e os seus primeiros ensinamentos que me motivaram a trilhar esse caminho.

As minhas amigas e companheiras de hoje e sempre: Rosângela Lima, Jeisivânia Teles, Elitânia Souza, Erica Camila, Juciara Nascimento, Lidiane Correia, Charlene Matos e Danielle Barros. Obrigada por todo apoio! Amo vocês, amigas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe – FAPITEC/SE pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Comparação entre a matriz energética brasileira e a mundial.....	1
<b>Figura 2.</b> Estrutura celular de biomassas lignocelulósicas.....	3
<b>Figura 3.</b> Plantação de Feijão-Caupi ( <i>Vigna unguiculata</i> ), produto e subproduto da colheita.....	8
<b>Figura 4.</b> Processos de conversão da biomassa.....	10
<b>Figura 5.</b> Diagrama esquemático do Sistema de Pirólise.....	33
<b>Figura 6.</b> Curvas TGA/DTG da vagem de feijão.....	44
<b>Figura 7.</b> Curva DSC da vagem de feijão.....	45
<b>Figura 8.</b> Espectro de infravermelho da vagem de feijão.....	46
<b>Figura 9.</b> Curvas TGA/DTG dos bio-óleos da vagem de feijão.....	56
<b>Figura 10.</b> Espectros de infravermelho dos bio-óleos da vagem de feijão.....	58
<b>Figura 11.</b> Distribuição dos compostos nos bio-óleos da vagem de feijão em diferentes condições experimentais.....	60
<b>Figura 12.</b> Compostos fenólicos detectados nos bio-óleos da vagem de feijão.....	62
<b>Figura 13.</b> Distribuição dos compostos nos bio-óleos obtidos através da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.....	64
<b>Figura 14.</b> Compostos fenólicos detectados nos bio-óleos obtidos através da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.....	66
<b>Figura 15.</b> Compostos ácidos identificados nos bio-óleos da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.....	68
<b>Figura 16.</b> Distribuição dos grupos detectados nos bio-óleos com base no percentual de área relativa (%)......	70

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Biomassas disponíveis como fonte de energia renovável.....	5
<b>Tabela 2.</b> Variáveis e condições de pirólise da vagem de feijão.....	34
<b>Tabela 3.</b> Características dos sais de potássio.....	35
<b>Tabela 4.</b> Variáveis e condições de pirólise catalítica <i>in situ</i> da vagem de feijão.....	36
<b>Tabela 5.</b> Condições cromatográficas do GCxGC/TOFMS.....	39
<b>Tabela 6.</b> Rendimentos da pirólise convencional da vagem de feijão.....	48
<b>Tabela 7.</b> Rendimentos da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.....	51
<b>Tabela 8.</b> Análise elementar (CHN) e HHV dos bio-óleos.....	55
<b>Tabela 9.</b> Grupos funcionais encontrados nos bio-óleos da vagem de feijão...	59
<b>Tabela 10.</b> Área relativa dos picos pertencentes aos grupos químicos com menor percentual nos bio-óleos.....	92
<b>Tabela 11.</b> Comparação entre GC/MS e GCxGC/TOF-MS.....	93

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas

**AOAC** - *Association of Official Agricultural Chemists*

**ASTM** - *American Society of Testing and Materials*

**BSTFA** - N, O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (do inglês - *N, O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide*)

**TMCS** - trimetilclorosilano (do inglês *Chlorotrimethylsilane*)

**DTA** - Análise Térmica Diferencial (do inglês *Differential Thermal Analysis*)

**EI** - Ionização por elétrons (do inglês *Electron ionization*)

**ELL** - Extração Líquido-Líquido

**EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**FT-IR** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês *Spectroscopy Fourier Transform Infrared*)

**GC/MS** - Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (do inglês *Gas Chromatography/Mass Spectrometry*)

**GCxGC/TOF-MS** - Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (do Inglês *Two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry*).

**HHV** – Poder calorífico superior (do inglês *Higher Heating Value*)

**LCP** - Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes

**NNP** - Nitrogênio Não Protéico

**TGA** - Termogravimetria (do inglês *Thermogravimetry Analysis*)

**DSC** - Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimeter*)

**IEA** - *International Energy Agency*

**EPE** - Empresa de Pesquisa Energética

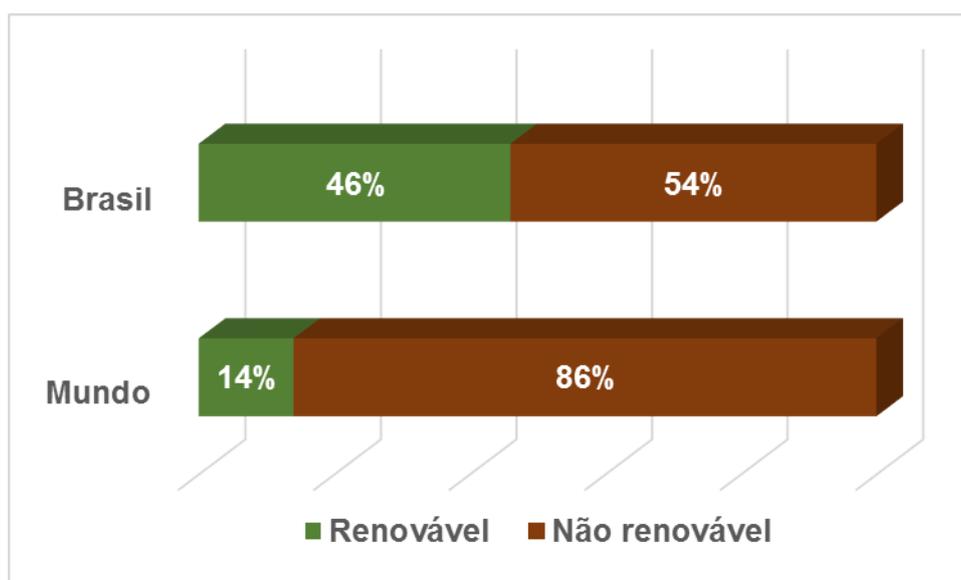
**ABRELPE** – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública

## 1 INTRODUÇÃO

O setor energético contribui para o crescimento socioeconômico do país, melhorando a qualidade de vida da população. Por outro lado, o consumo exacerbado de energia provoca uma série de problemas ambientais. Atualmente, a maior parte da energia usada é proveniente de recursos não renováveis, como petróleo, gás natural e carvão, os quais são os maiores causadores de problemas atmosféricos devido à emissão de gases do efeito estufa, além da preocupação que existe com relação ao desaparecimento dessas reservas energéticas [1].

Os dados estatísticos globais fornecidos pela IEA (Agência Internacional de Energia) (Figura 1) indicam que a matriz energética mundial é composta, principalmente por fontes não renováveis (86%), como carvão mineral, petróleo e derivados e gás natural, e as fontes renováveis (energia solar, eólica, hidráulica e biomassa) correspondem aproximadamente a 14%. No Brasil, a matriz energética é representada por 54% de fontes não renováveis, enquanto que, 46% são de fontes renováveis, sendo 18,0% proveniente da biomassa de cana-de-açúcar, 12,4% de energia hidráulica, 8,7% de madeira e carvão vegetal e 7,0% de outras fontes renováveis [2].

**Figura 1.** Comparação entre a matriz energética brasileira e a mundial. **Fonte:** Adaptado de EPE, 2020 [3].



Esses dados revelam que no Brasil o consumo de energia oriundo de fontes não renováveis é maior do que o de fontes renováveis, no entanto, pode-se observar que a matriz energética brasileira é mais renovável do que a mundial. Isso significa que o Brasil vem contribuindo menos com a emissão de gases do efeito estufa, devido a expansão do setor sucroalcooleiro e outras fontes renováveis, como as fontes eólica, hidroelétrica e biodiesel [2].

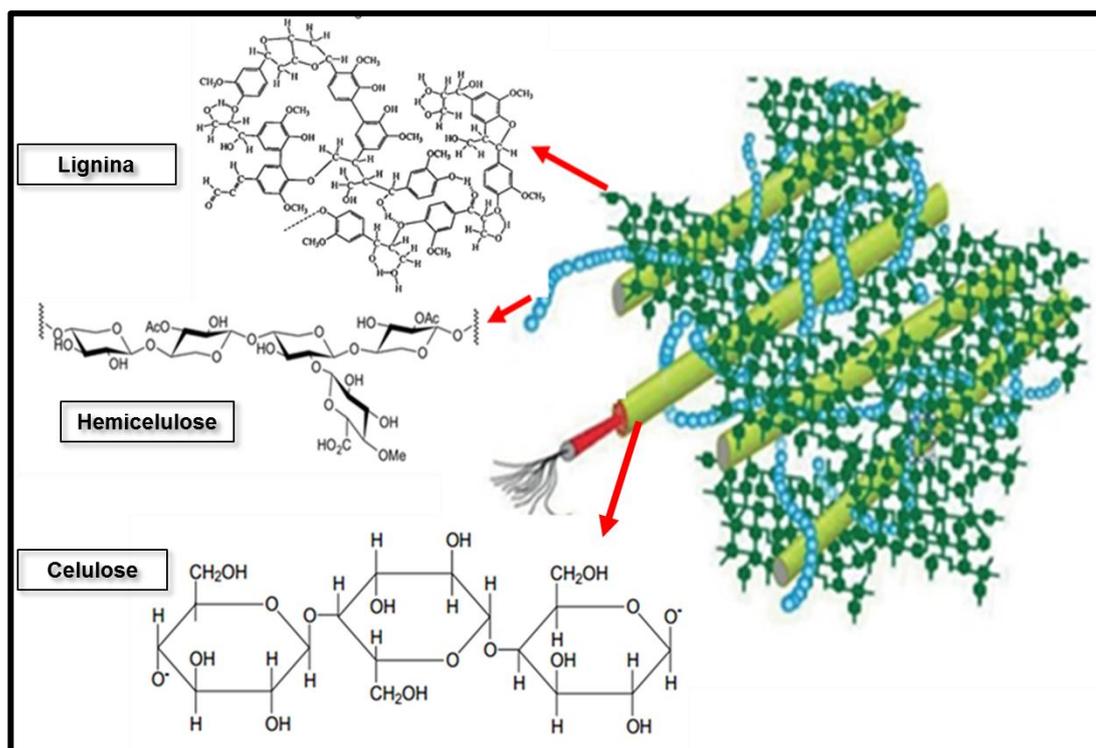
Nesse cenário energético, a utilização de fontes de energia alternativa, como a biomassa tem sido uma importante ferramenta por sua elevada disponibilidade, baixo custo e potencial para gerar energia, combustíveis ou produtos químicos [4-6]. Espera-se que o aproveitamento da biomassa venha a aumentar até 2030, tornando-se suficiente para equilibrar as demandas totais de energia primária e ainda serem utilizadas para as demandas energéticas domésticas [7].

## **1.1 Biomassa**

A biomassa pode ser definida como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica animal, vegetal de existência natural ou gerada pelo homem. É amplamente aceito que a liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na atmosfera através da queima desses tipos de materiais não excede a fixada na fotossíntese, logo o balanço de emissões é neutro, tornando-a uma fonte de bioenergia importante quando se refere à poluição ambiental causada pelos gases do efeito estufa [8].

A biomassa do tipo lignocelulósica é um material à base de carbono, renovável, amplamente disponível na natureza, e pode ser aplicado na produção de calor, biocombustível, produtos químicos e materiais (biopolímeros, nanocelulose) devido a sua composição [9]. Os três principais componentes são a celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de extrativos e minerais, conforme mostra a Figura 2. Esses compostos encontram-se distribuídos de forma desigual na parede celular unindo o material e apresentam percentuais diferentes, os quais dependem do tipo de biomassa, das condições de maturação e crescimento [10].

**Figura 2.** Estrutura celular de biomassas lignocelulósicas. **Fonte:** Adaptado de Wang *et al.* (2017) [10].



O agrupamento das macromoléculas de celulose forma as microfibras resistentes, constituindo o esqueleto da parede celular e os espaços entre as moléculas são preenchidos com hemicelulose e lignina. As ligações entre as moléculas de celulose e hemicelulose ou lignina ocorrem através de ligações de hidrogênio, enquanto que a hemicelulose e lignina se ligam por meio de ligações de hidrogênio e covalentes [10].

A celulose é um homopolissacarídeo não ramificado abundante na parede celular das plantas, representando em torno de 35 a 50% em massa e tem como fórmula química  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o grau de polimerização. Sua estrutura molecular pode ter entre 10.000-15.000 monômeros de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β-1,4 [11]. Essas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares fazem com que microfibrilas sejam formadas conferindo um grau de organização, resistência mecânica e estabilidade química, caracterizando a celulose como uma molécula amorfa que apresenta fases cristalinas (altamente ordenadas) [12].

A hemicelulose consiste em uma macromolécula de cadeia curta, ramificada e amorfa, representando cerca de 15 a 30% em massa da composição do vegetal.

É formada por unidades polissacarídicas de cinco e seis carbonos, como xilose, arabinose, glicose, manose, galactose, ácidos urônicos e grupo acetila, apresentando grau de polimerização muito menor quando comparada com a celulose e lignina [13]. Esses açúcares estão ligados entre si principalmente por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, formando uma estrutura principal composta por um tipo específico de resíduo a partir do qual surgem ramificações laterais de cadeias curtas de outros compostos e pectinas. Essa matriz é altamente ordenada e dinâmica, podendo tornar-se mais rígida ou mais fraca conforme as necessidades da planta [14].

A lignina é um polímero aromático altamente ramificado e recalcitrante, constituída por unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi, conhecidas como unidades de siringil (S), guaiacil (G), e *p*-hidroxifenil (H). As ligações existentes entre os anéis aromáticos e grupos alifáticos são do tipo C-O (carbono-oxigênio) ou C-C (carbono-carbono). Seu percentual em biomassas lignocelulósicas varia entre 10 e 25%, trata-se de uma molécula insolúvel em água, estável quimicamente e atua como ligante das moléculas de hemicelulose e celulose desempenhando ação protetora das fibras [15].

Os extrativos e minerais são os componentes não estruturais existentes em pequenas quantidades nas biomassas. Podem ser divididos em compostos alifáticos (gorduras e ceras), terpenos e terpenóides e compostos fenólicos, cujas quantidades dependem do tipo de biomassa e do local de desenvolvimento do vegetal. Quando a biomassa é rica em elemento inorgânico, como potássio, cálcio, magnésio, ferro entre outros, observa-se que exercem uma influência na pirólise do bio-óleo, pois eles atuam como catalisadores no processo [10].

Nesse contexto, a alta heterogeneidade da biomassa a consolida como uma importante matéria-prima para biorrefinaria, que visa o processamento de cada componente de forma sustentável, agregando valor às fontes renováveis e locais, como por exemplo os resíduos de biomassa.

### 1.1.1 Resíduos de biomassa

As biomassas disponíveis para fins energéticos pertencem aos seguintes setores: agrícola, florestal e industrial [16]. A Tabela 1 lista alguns tipos de biomassa.

**Tabela 1.** Biomassas disponíveis como fonte de energia renovável. **Fonte:** Adaptado de Cai *et al.* (2017) [16]; Garcia *et al.* (2017) [17].

<b>Setor</b>	<b>Tipo</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Agricultura</b>	Culturas e resíduos	Culturas herbáceas, cana-de-açúcar, milho, palha de milho, palha de trigo, talo de milho, talo de algodão
<b>Florestal</b>	Silvicultura e subprodutos florestais	Plantações de rotação curta, como álamo, eucalipto, salgueiro, lascas de madeira
<b>Indústria</b>	Resíduos agroindustriais e resíduos da indústria da madeira	Casca de arroz, bagaço da cana-de-açúcar, espiga de milho, serragem de serrarias
<b>Outros</b>	Resíduos lignocelulósicos	Resíduos de parques e jardins, como podas, relva. Resíduos humanos, animais, urbanos, aquáticos, biomassa microbiana, fungos

Os resíduos são materiais de baixo custo com diversidade em termos de composição química e tem sido amplamente convertido em energia, biocombustíveis, polímeros ou produtos químicos, atendendo às preocupações ambientais, reduzindo a dependência aos recursos fósseis e aumentando a eficiência econômica [9].

Antigamente, os resíduos orgânicos eram queimados ou naturalmente convertidos em fertilizantes orgânicos. A queima dos resíduos libera na atmosfera

compostos como monóxido de carbono, óxido nitroso, dióxido de nitrogênio e partículas capazes de formar o ozônio e ácido nítrico contribuindo para a deposição de ácido, causando risco para a saúde humana e ecológica. Além disso, o despejo inadequado desses resíduos em aterros sanitários tem contribuído para a emissão de gases do efeito estufa (metano e dióxido de carbono) acelerando o aquecimento global e os fenômenos de mudanças climáticas [9].

A quantidade de resíduos gerado pelas indústrias alimentícia e agrícola aumenta de forma simultânea com o crescimento da população e expansão da industrialização [18]. Segundo os estudos divulgados pelo Banco Mundial em 2018, 2 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos são gerados anualmente no mundo. Destes, os resíduos orgânicos representam 44% do total de resíduos gerados globalmente [19]. Estima-se que até 2050 a quantidade gerada seja de 3,4 bilhões de toneladas de resíduos orgânicos [20].

No Brasil, a geração total de resíduos sólidos urbanos subiu de 67 milhões de toneladas em 2010, para 79,6 milhões de toneladas, em 2019. Até 2050, a produção de resíduos poderá alcançar 120 milhões de toneladas por ano [21]. Isso significa que o brasileiro ainda continua produzindo muito lixo, causando sérios problemas de saúde ou ambientais devido ao seu descarte de forma incorreta.

### 1.1.2 Resíduo agrícola de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*)

Entre os vários tipos de resíduos lignocelulósicos, os de origem florestal e agrícola são os mais promissores por sua abundância, pelo custo relativamente baixo e por não competirem diretamente com a produção de alimentos [16]. Os resíduos agrícolas constituem todo material derivado das culturas agrícolas formados por folhas e caules de plantas (palha ou vagem), os quais geralmente são utilizados pela queima direta em caldeiras ou fornos [22].

Como o Brasil é um país de clima tropical e subtropical, essas boas condições climáticas favorecem o desenvolvimento de inúmeros produtos agrícolas, dentre estes se destaca o cultivo de grãos, como o feijão. O Brasil é considerado o terceiro maior produtor mundial de feijão-comum (*Phaseolus vulgaris* L.) com produção

média anual de 3,5 milhões de toneladas e é um dos principais alimentos consumidos pela população [23].

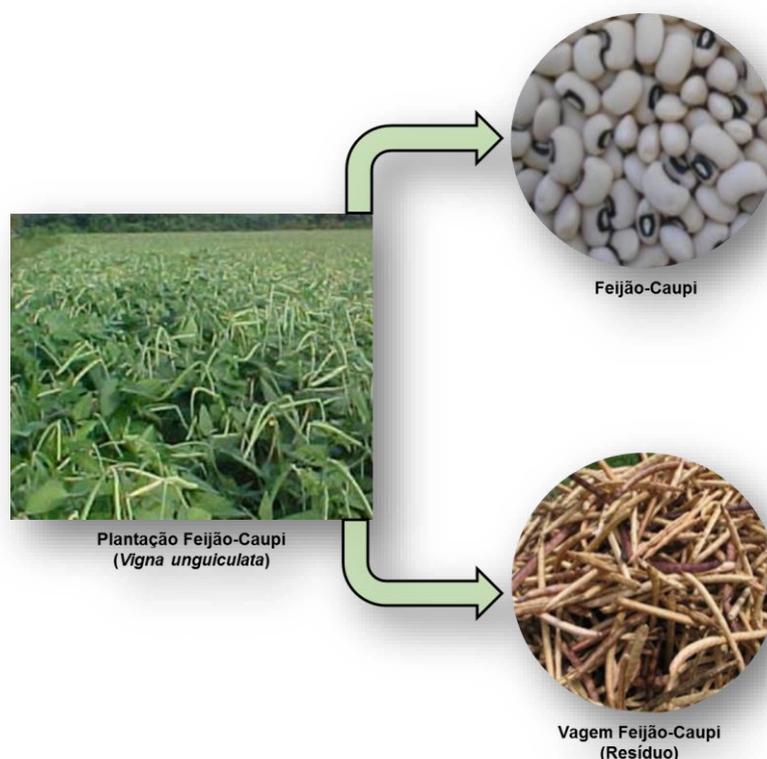
O cultivo do feijão implica na geração de grandes quantidades de resíduos provenientes do beneficiamento/processamento do grão. A literatura reporta poucos trabalhos com o resíduo de feijão para diversas finalidades, por exemplo Magalhães *et al.* [24] avaliaram o efeito da substituição do farelo de soja pelo resíduo de feijão-comum (*Phaseolus vulgaris* L.) em rações para vacas em lactação sobre as seguintes variáveis: consumo e digestibilidades totais aparentes dos nutrientes, produção e composição do leite e eficiência alimentar e observaram que a inclusão do resíduo de feijão à dieta ocasionou redução no desempenho dos animais.

Existem diversas espécies e tipos de feijão cultivados e sua ocorrência é bastante regional e cultural, como por exemplo o feijão-caupi é uma das principais culturas alimentares do Nordeste brasileiro e possui propriedades desejáveis como altos teores de energia, proteínas, fibras, minerais, baixo conteúdo lipídico e alta proporção de ácidos graxos insaturados [25].

O feijão-caupi era classificado nos gêneros *Phaseolus* e *Dolichos*, mas, em 1894, Savi passou a classificá-lo no gênero *Vigna*. Sendo assim, a classificação cientificamente aceita nos dias de hoje é que o feijão-caupi é um vegetal pertencente à Dicotyledonea, da ordem Fabales, família Fabaceae, gênero *Vigna*, espécie *Vigna unguiculata* (L.) Walp. Conhecido por vários nomes, dependendo da região, por exemplo, feijão-macassa e feijão-de-corda, no Nordeste, feijão-de-praia, feijão-da-colônia e feijão-de-estrada, no Norte e feijão-miúdo na região Sul [26].

O feijão-caupi, tradicionalmente uma cultura da agricultura familiar no Nordeste semiárido, apresenta um alto valor nutritivo e baixo custo de produção (Figura 3). Em Sergipe, é amplamente cultivado por pequenos produtores locais principalmente nas regiões do alto sertão, agreste central e sul sergipano com destaque para o município de Poço Verde, o qual é considerado como maior produtor estadual deste grão, cuja produção média foi de 3,376 toneladas no período de 2011 a 2017 destinado a abastecer outros estados além de garantir o consumo local [23, 27].

**Figura 3.** Plantação de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*), produto e subproduto da colheita. **Fonte:** Próprio autor.



Assim, a valorização de resíduos lignocelulósicos derivados da cultura do feijão contribui de forma significativa para produção de biocombustíveis e produtos da química fina, uma vez que os subprodutos oriundos desse tipo de atividade, somente são empregados como ração para animais ou descartados de forma inadequada no meio ambiente. Segundo Schneider *et al.* [28], os principais resíduos de feijão são compostos por palha e vagem, totalizando um fator residual de 53% sobre o total produzido. Estudos mostram que aproximadamente 10% de todos os resíduos agrícolas são reutilizados em processos agrícolas, porém prevê-se que até 2050 40% desses resíduos sejam aproveitados para produção de novos produtos como biocombustíveis, energia, insumos químicos, biomateriais, biopolímeros [7].

Diante disso, uma forma de melhor aproveitar as biomassas é realizar o estudo de caracterização do material, aprofundando o conhecimento sobre as propriedades físicas, químicas, estruturais e seu comportamento térmico, já que se trata de um material em que a organização e a composição variam de uma espécie para outra [29].

## 1.2 Caracterização da Biomassa

As propriedades das biomassas lignocelulósicas influenciam nos processos térmicos bem como nos produtos finais de conversões. As características físicas podem ser determinadas através da análise aproximada, a qual permite avaliar o teor de umidade, cinza, material volátil, carbono fixo, sólido total e poder calorífico. Por outro lado, a análise química é realizada pela análise final com a determinação da composição elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre) [8].

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) também empregada na análise composicional e estrutural das biomassas lignocelulósicas por meio da detecção de grupos funcionais [30]. Outra técnica aplicada na caracterização das biomassas para obtenção de energia ou combustíveis é a termogravimetria (TG). Esse tipo de análise tem como finalidade avaliar os mecanismos de decomposição térmica de cada componente da biomassa. Além disso, uma metodologia baseada na deconvolução da curva DTG pode ser obtida para determinação do cálculo da quantidade de hemicelulose, celulose e lignina, uma vez que os picos característicos de cada componente são bem definidos e separados [31].

A caracterização físico-química de diversos resíduos agroindustriais como óleo de palma, casca de palmeira, casca de arroz, palha de arroz, entre outros foi realizada para avaliar a qualidade das matérias-primas e de que forma essas características influenciariam na eficiência de conversão e no potencial do biocombustível. As análises basearam-se na determinação da composição elementar (CHNS/O), poder calorífico e conteúdo lignocelulósico. Além disso, técnicas analíticas, como infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF) foram usadas para identificar os grupos funcionais, degradação térmica, cristalinidade e componentes metálicos destes resíduos, respectivamente [32].

Portanto, a compreensão de todas as propriedades é fator preponderante, visto que a composição da biomassa e as características dos produtos que se deseja obter definem a escolha do processo de conversão energética.

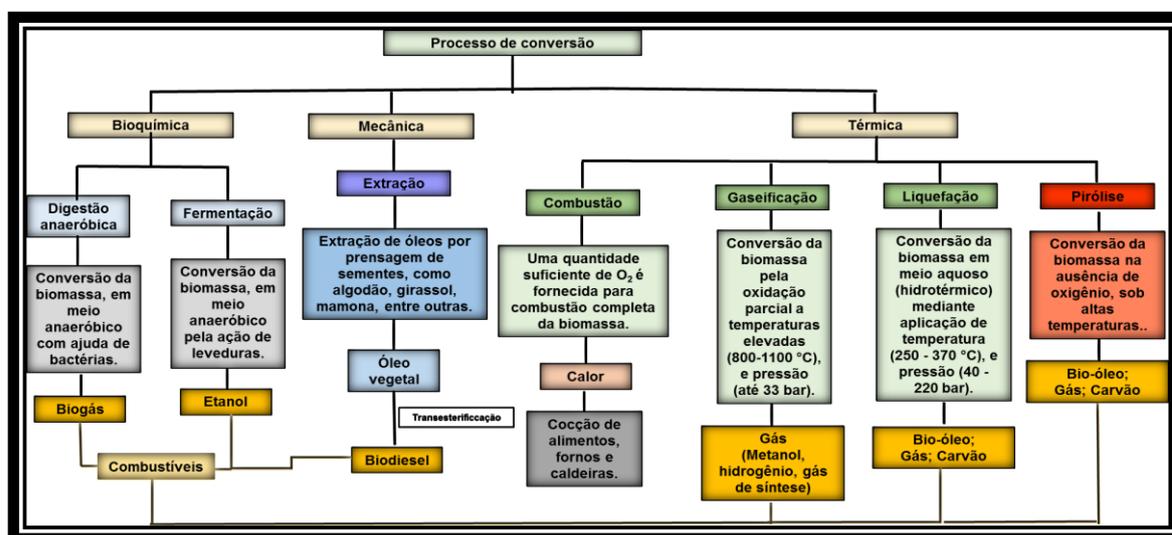
### 1.3 Processos de conversão da biomassa

A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada na obtenção de energia pela combustão direta para produzir calor e por rotas bioquímicas ou termoquímicas para produção de biocombustíveis [33].

Os biocombustíveis podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, predominantemente obtido da biomassa e podem ser classificados como primários, os quais são obtidos diretamente a partir da lenha, plantas, florestas, resíduos animais e de culturas e em biocombustíveis secundários ou de segunda geração, que são aqueles geralmente obtidos por processos bioquímicos e/ou termoquímicos [34].

A Figura 4 esquematiza os principais processos de conversão da biomassa, suas respectivas características, seus produtos e possíveis aplicações. A depender do processo podem ser gerados combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos [34, 35].

**Figura 4.** Processos de conversão da biomassa. **Fonte:** Adaptado de Bridgwater, 2012 [35].



Entre os processos apresentados (Figura 4), a conversão térmica é um dos mais eficientes para converter biomassa em biocombustíveis de segunda geração e produtos químicos. Tal eficiência deve-se sua rapidez, operação simples e flexibilidade no tipo de biomassa. Nesse processo, a degradação da matéria orgânica ocorre em temperaturas e pressões muito elevadas formando produtos líquido (bio-

óleo), gasoso (biogás) e sólido (biocarvão). Dentre estes métodos de conversão, destaca-se a pirólise [36].

### 1.3.1 Pirólise

O termo pirólise é de origem grega, no qual o prefixo *pyr* ou *pyrós* significa fogo, e *lýsis*, quebra, ou seja, refere-se à quebra na presença de calor [37].

A pirólise consiste na conversão da biomassa sob determinadas temperaturas em ausência de oxigênio gerando três produtos de diferentes aspectos: sólido (biocarvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (biogás). Existem vários tipos de pirólise, que incluem a carbonização, a pirólise convencional ou lenta, a rápida, a *flash*-líquido, a *flash*-gás, a hidropirólise, a metano-pirólise, a ultra-pirólise e a pirólise sob vácuo, sendo que a escolha de qualquer um desses processos vai depender da característica química da matéria-prima e das condições operacionais, como taxa de aquecimento, tempo de residência do vapor e parâmetros do reator e do destino final dos produtos [38].

Geralmente, a pirólise rápida é mais promissora pelo fato de maximizar o rendimento do bio-óleo (50-70% em massa), pois envolve altas taxas de aquecimento ( $> 10-200$  °C/s) e tempos de residência de vapor curtos ( $< 2$  s), enquanto que a pirólise lenta favorece a formação de biocarvão, devido ao longo tempo de permanência da biomassa no reator, temperaturas variando de 300 a 700 °C, baixa taxa de aquecimento favorecendo as reações de repolimerização. A ultra-pirólise se caracteriza por taxas de aquecimento muito altas e tempos de residência menores que 0,5 s, resultando em rendimentos de bio-óleo muito altos (75-80% em massa) [39,40].

Com o desenvolvimento de pesquisas visando o aprimoramento do processo de pirólise, a distribuição, a composição química e as propriedades dos produtos de pirólise, técnicas mais recentes, como a pirólise por micro-ondas e a pirólise catalítica vêm sendo estudadas. A pirólise por micro-ondas é a mais eficiente em termos energéticos devido à sua menor entrada de energia e menos geração de cinzas, enquanto que a pirólise catalítica é um processo que combina a pirólise da biomassa

e os processos de reforma ou craqueamento na presença de um catalisador para converter a biomassa em bio-óleo de alta qualidade [41].

Carrier *et al.* [42] realizaram pirólise de diferentes resíduos agrícolas em reator de leito fluidizado borbulhante para produção de bio-óleo e biocarvão. As condições de pirólise foram 500 °C sob fluxo de nitrogênio 2,4 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Nesse estudo foi alcançada alta produção de bio-óleo da palha e sabugo de milho, variando entre 51,1 e 66,9% em massa, respectivamente. No entanto, os altos rendimentos de biocarvão para as mesmas matérias-primas, variando de 9,3 para 22,3% foram atribuídos à presença da hemicelulose, que poderia ter atuado impedindo a desvolatilização de inorgânicos e, também ao óxido de silício que nesses materiais foram determinados em altas quantidades, sendo catalisadores nas reações de repolimerização em benefício da formação de carvão e gás.

Fu *et al.* [43] realizaram a pirólise rápida da palha de milho em reator de cilindro rotativo concêntrico duplo para avaliar os rendimentos e as características dos produtos em função da temperatura. As pirólises foram realizadas variando-se as temperaturas de 400 a 700 °C. O maior rendimento de bio-óleo (48,3%), biocarvão (26,8%) e biogás (24,9%) foram alcançados a 500 °C. O bio-óleo apresentou redução de 22,3% para 18,9% no teor de fenóis com o aumento da temperatura de 450 para 600 °C, sendo os guaiacóis e alquilfenóis os compostos majoritários, as cetonas mostraram aumento contínuo de 15,8% para 23,0%, destacando a hidroxiacetona. A determinação de ácido acético teve teor máximo de 9,4% a 500 °C.

A conversão de biomassa pelo processo de pirólise é influenciada pelos constituintes majoritários (celulose, hemicelulose e lignina), bem como pelos minerais existentes na biomassa, os quais contribuem para a complexidade dos produtos finais. Esses polímeros apresentam proporções diferentes e a degradação ocorre via mecanismos de reações primárias (carbonização, despolimerização e fragmentação) e reações secundárias, as quais dependem da temperatura do reator, da taxa de aquecimento ou até mesmo das interações entre os componentes, inibindo ou favorecendo a formação de certos compostos [44].

## 1.4 Produtos da Pirólise

### 1.4.1 Biocarvão

O biocarvão definido como produto sólido da pirólise consiste em um material amorfo obtido de materiais orgânicos. É altamente estável e rico em carbono, seja na forma de aromáticos simples ou condensados [45]. Suas propriedades físicas incluem densidade de partícula, área de superfície e distribuição de tamanhos de poro, enquanto que as propriedades químicas incluem pH, carbono, nitrogênio e fósforo total, condutividade e capacidade de troca catiônica [46]. Essas características podem variar a depender do tipo de biomassa e das condições de pirólise [47].

O biocarvão apresenta quantidades de carbono em torno de 65 a 95%, dependendo da composição inicial da biomassa e das condições de operação da pirólise, enquanto que, os teores de hidrogênio e oxigênio diminuem progressivamente com o aumento da temperatura de pirólise [48].

O biocarvão possui várias aplicações: reter nutrientes, melhorar a qualidade e a fertilidade dos solos, atuando como sequestradores potenciais de carbono devido a sua estrutura ser mais recalcitrante com a presença de carbono mais estável, o que facilita a retenção de água e nutrientes do solo por períodos mais longos do que se utilizasse o carbono orgânico original [49].

Também pode ser utilizado como adsorvente, pois apresenta estruturas de carbono com área superficial do tipo macro, micro ou mesoporoso, grupos funcionais ativos, pH alcalino, além de ser um excelente precursor na produção de carvão ativado [50]. Girgis *et al.* [51] investigaram os resíduos lignocelulósicos oriundos de sementes oleaginosas e cascas de feijão. Os materiais foram submetidos a três processos de tratamento térmico: pirólise a 500 °C; ativação de vapor a 850 °C e ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 500 °C. O objetivo do trabalho foi preparar um material adsorvente à base de carbono para aplicar na absorção do corante azul de metileno em solução aquosa.

Outros trabalhos foram encontrados na literatura empregando biocarvão à base de cascas de feijão para a remoção do fármaco não esteroide e anti-

inflamatório Ibufeno e cloridrato de ranitidina de águas contaminadas [52-53]. Esses estudos corroboram o objetivo do presente trabalho na exploração dos resíduos da cultura agrícola do feijão para serem usados na produção de biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado.

Como catalisador, o biocarvão também tem potencial para ser utilizado em pirólises catalíticas, gaseificação, esterificação de bio-óleo, reforma de alcatrão, tratamentos hidrotérmicos e melhoramento (*upgrading*) de bio-óleo. Porém, é importante frisar que para esta finalidade, o biocarvão precisa passar por um processo de ativação para aumentar a área superficial e preenchê-la com grupos funcionais altamente reativos [45].

He *et al.* [54] realizaram a pirólise de diferentes resíduos de culturas agrícolas para avaliar o efeito da temperatura nas propriedades físico-químicas do biocarvão e biogás. Os experimentos de pirólise foram realizados com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  nas temperaturas de 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600  $^{\circ}\text{C}$  e tempo de pirólise 30 minutos. Os rendimentos de biocarvão dos resíduos diminuíram acentuadamente com o aumento da temperatura de 300 para 400  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto que o rendimento de biogás aumentou quando a temperatura passou de 300 para 600  $^{\circ}\text{C}$ . Os resultados mostraram que o biocarvão de resíduos de colheita (palha de trigo, palha de arroz, palha de milho e caule de algodão) produzidos a 450  $^{\circ}\text{C}$  possui grande potencial para ser utilizado como combustível e fertilizante.

#### 1.4.2 Biogás

O biogás é o gás não condensável do processo de pirólise, o qual pode ser empregado como fonte de calor no próprio processo, ser usado como combustível para fins de combustão industrial ou em turbinas a gás para produção de eletricidade. A sua composição inclui hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), hidrocarbonetos de baixa massa molecular como metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e o percentual de cada um desses constituintes está relacionado com a composição química da biomassa e com as variáveis do processo de pirólise [1].

O CO<sub>2</sub> produzido durante a pirólise tem sua origem na decomposição da hemicelulose, o CO na degradação da celulose, enquanto que H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são oriundos da lignina devido a presença de quantidades elevadas de grupos metoxilas e anéis aromáticos. A composição desses gases é influenciada por diversos fatores, como matéria-prima, temperatura, design do reator, tempo de residência dos voláteis na zona pirolítica, uso de catalisadores, entre outros [55].

O gás ou biogás possui várias aplicações: síntese de hidrocarbonetos e produtos químicos, produção de calor e eletricidade, reciclagem no próprio processo de pirólise [55].

Ênfase vem sendo dada ao refino do biogás e a sua utilização na produção de gás de síntese (*Syngas*) atendendo às demandas de sustentabilidade. O *Syngas* é caracterizado por ser uma mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) que serve como matéria-prima para produzir hidrogênio, calor, energia elétrica e combustíveis líquidos, sendo promissor para substituir o gás de síntese de origem não renovável [56].

Li *et al.* [57] estudaram o potencial energético da borra de café. A pirólise foi realizada com a temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 10 e 60 °C min<sup>-1</sup>, os compostos voláteis foram H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e a sua identificação foi feita por micro cromatografia gasosa. A menor taxa de aquecimento favoreceu a produção dos gases com 12,2%.

Mlonka-Mędrala *et al.* [58] realizaram a pirólise da palha de aveia para determinar os parâmetros de processos mais promissores na produção de biogás. As pirólises foram realizadas variando as temperaturas de 300 a 600 °C em reator vertical de semi-batelada. Os resultados mostraram que a qualidade do gás pirolítico aumentou com a temperatura tanto em termos de rendimento quanto de concentração dos componentes gasosos (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), enquanto a concentração de CO<sub>2</sub> diminuiu com a temperatura.

### 1.4.3 Bio-óleo

O bio-óleo, produto líquido da pirólise, tem como um dos principais constituintes a água, a qual representa cerca de 15-35% em massa de bio-óleo. É corrosivo devido aos ácidos orgânicos e imiscível aos combustíveis fósseis, mas pode ser usado na indústria petroquímica quando apresenta uma composição rica em hidrocarbonetos aromáticos ou olefinas. A natureza do bio-óleo leva a constituição de substâncias com baixa massa molecular e a depender do tipo de biomassa pirolisada a sua composição final pode variar. Quando a biomassa é constituída basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, os produtos finais são provenientes da despolimerização e da fragmentação desses componentes [59].

O bio-óleo tem futuro promissor como combustível de transportes ou fonte de produtos químicos de valor agregado. A sua composição inclui uma variedade de substâncias químicas classificadas de acordo com seu grupo funcional, como por exemplo, fenóis, furanos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e hidrocarbonetos [60].

A composição química do bio-óleo o impede de ser aplicado diretamente como biocombustível devido as suas propriedades físico-químicas, que influenciam de forma inadequada na qualidade do produto. As principais propriedades são discutidas abaixo:

- **Água:** principal constituinte do bio-óleo (15-30% em massa), origina-se das reações de despolimerização e desidratação dos componentes da biomassa durante a pirólise, bem como da umidade da biomassa inicial. O bio-óleo é considerado uma microemulsão, por isso elevada quantidade de água ocasiona a quebra desta emulsão e o bio-óleo tende a separar em uma fase aquosa e outra orgânica. A água no bio-óleo apresenta vantagens como diminuição da viscosidade, diminuição na emissão de poluentes ( $\text{NO}_x$  e partículas não queimadas), facilita o transporte e a atomização em motores a combustão. Por outro lado, quando em elevadas quantidades essa substância diminui o poder calorífico, provocando perda de eficiência em processos de combustão [61].

A presença de água no bio-óleo influencia diretamente no teor de oxigênio, portanto, quanto maior o teor de água menor o poder calorífico do bio-óleo. O alto

teor de oxigênio implica no valor calorífico em torno de 15-30 MJ kg<sup>-1</sup>, ou seja, 40% menor que o dos combustíveis fósseis (41-43 MJ kg<sup>-1</sup>). Além do oxigênio proveniente da água, outros compostos oxigenados como fenóis, ésteres, ácidos, cetonas e álcoois tornam o bio-óleo mais polar, instável e corrosivo [61].

- **Acidez e corrosividade:** a acidez do bio-óleo é determinada como o pH, o qual varia entre 2 e 4. O pH representa a corrosividade do bio-óleo, mas não indica a concentração de seus constituintes ácidos. O bio-óleo, por ser um líquido escuro, não é adequado medir o seu pH utilizando medidores convencionais (phmetros), portanto a determinação do número de ácidos total utilizando a norma ASTM D 664 pode ser aplicada. Nesse caso, a acidez é medida de acordo com a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) em miligrama que é necessária para neutralizar os ácidos em um grama de óleo [62]. A acidez torna o bio-óleo um produto corrosivo e instável, impedindo sua aplicação em combustível para motores. Essa acidez é devido à presença da água, compostos oxigenados e altas temperaturas decorrentes do processo de decomposição da biomassa [61].

- **Viscosidade:** o bio-óleo é um líquido viscoso com valores de viscosidade na faixa de 10-100 cSt a 50 °C, devido ao seu alto teor de água, resultando em boas propriedades de fluxo quando pré-aquecido. A viscosidade aumenta à medida que o óleo envelhece [63].

- **Densidade:** A densidade dos óleos combustíveis comerciais para motores a diesel, segundo a legislação varia de 0,80 a 0,90 kg dm<sup>-3</sup>, em contrapartida, o bio-óleo da pirólise de diferentes biomassas (algas e madeira) foi relatado com densidade entre 1,0 e 1,2 kg dm<sup>-3</sup>, sendo esta maior que a do óleo combustível. Isso dificulta sua injeção em motores e leva a emissões de poluentes pesados (NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) quando submetido a queima direta em motores [61].

- **Teor de sólidos:** os sólidos presentes no bio-óleo são encontrados na forma de carvão e cinzas, causando problemas de estocagem, armazenamento e corrosão. O carvão tem ação catalítica nas reações de envelhecimento do bio-óleo, com isso aumentando a sua viscosidade. As cinzas constituídas basicamente por metais contribuem para processo de corrosão [64].

- **Estabilidade:** o bio-óleo consiste de uma mistura complexa rica em compostos oxigenados altamente reativos, caracterizando-o como um produto

instável. Este produto quando armazenado provoca mudanças nas suas características físico-químicas, que acelera o envelhecimento do líquido.

Durante a estocagem do bio-óleo várias reações podem ocorrer, incluindo a esterificação de álcoois com ácidos orgânicos, homopolimerização de aldeídos, hidratação de aldeídos ou cetonas com água, formação hemiacetal de um álcool com um aldeído, reações de aldeídos com compostos fenólicos para formar resinas e água, adição de álcool e condensação olefínica, polimerização de furanos, entre outras. Essas reações alteram as propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, poder calorífico, teor de sólidos, pH, acidez), bem como a composição química do bio-óleo, devido a diminuição dos compostos como fenóis, cetonas, aldeídos, entre outros [65].

A temperatura é um parâmetro que interfere na estabilidade térmica do bio-óleo, pois quando muito altas aceleram as reações de envelhecimento. Temperaturas acima de 80 °C causam decomposição parcial dos componentes do bio-óleo, perda de voláteis e aumento da viscosidade devido as reações de polimerização que formam moléculas com maior massa molecular [66].

O entendimento das propriedades físico-químicas do bio-óleo fornece uma visão da sua aplicação na combustão direta em fornos, caldeiras e turbinas a gás para gerar calor e energia. Como combustível de transporte etapas de melhoramento nas suas propriedades são fundamentais. No entanto, as principais aplicações são como matéria-prima para produção de resinas, adesivos, flavorizantes e fertilizantes e como intermediário na produção de combustível. Isso gera a possibilidade de viabilização econômica em uma biorrefinaria com combustíveis e produtos químicos sendo produzidos de forma otimizada [67].

Para o uso do bio-óleo como combustível se faz necessário a definição de critérios de qualidade mediante a utilização de métodos e normas semelhantes às aplicadas aos combustíveis fósseis. A qualidade pode estar relacionada ao manuseio, armazenamento, transporte, características de produção e aplicação final do bio-óleo. Por exemplo, a estabilidade térmica e oxidativa são parâmetros importantes para armazenagem e transporte. O conteúdo de água também afeta a qualidade do bio-óleo de forma positiva diminuindo a viscosidade, mas ao mesmo

tempo reduz o poder calorífico superior dificultando a sua aplicação em motores de queima [68].

As propriedades do bio-óleo e métodos de análise foram publicadas por Oasmaa e Peacocke [69]. Os autores relataram adaptações e modificações nas análises propostas pelo *Technical Research Centre of Finland (VTT)*, uma vez que existem diferenças nas características do bio-óleo quando comparado aos combustíveis fósseis. Sendo assim, em 2009, a *American Standard Tests Methods (ASTM)* publicou o padrão D 7544 (*Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*) que define as especificações para métodos analíticos aplicado ao bio-óleo com objetivo de padronizá-lo para uso como combustível em fornos e caldeiras industriais [70].

### 1.5 Caracterização do Bio-óleo

O bio-óleo é formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos e água gerada por reações químicas e pela umidade da biomassa. Sendo assim, a caracterização química dessa fração é fundamental para se conhecer a qualidade, o nível de toxicidade e a estabilidade do produto, além de avaliar as condições do processo de pirólise e investigar a possibilidade do bio-óleo se tornar fonte de combustível renovável ou um produto químico. Diversas técnicas analíticas de separação e identificação são utilizadas para essa finalidade. Dentre essas técnicas, destacam-se a cromatografia gasosa (GC), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas (MS), além dos métodos térmicos, como exemplo a termogravimetria (TG). Essas técnicas são as mais empregadas devido a disponibilidade de instrumentalização, rapidez, precisão e sensibilidade [71,72].

Betemps *et al.* [73] produziram bio-óleo a partir da pirólise rápida da casca de arroz. As pirólises foram realizadas em reator de aço inoxidável nas temperaturas de 500 e 700 °C, tempo de permanência 15 min, taxa de aquecimento 30 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio 35 mL min<sup>-1</sup>. O bio-óleo coletado passou por um processo de extração líquido-líquido com diclorometano para separação das fases aquosa e orgânica. A fase orgânica (bio-óleo) foi analisado qualitativamente e quantitativamente por GC/MS. Na análise qualitativa, os compostos foram

tentativamente identificados por comparação dos espectros usando o banco de dados da biblioteca NIST e WILEY. Para análise quantitativa foram utilizados 11 padrões (mistura de fenóis e benzofurano). Os resultados permitiram a identificação de compostos pertencentes às classes dos ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, hidrocarbonetos e fenóis, sendo os compostos fenólicos determinados em maior concentração.

Silva *et al.* [74] empregaram a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada com espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS) para elucidar a composição química do produto líquido da pirólise lenta das sementes de crambe (*Crambe abyssinica*). Os experimentos de pirólise foram realizados em forno tubular Carbolite a 400 °C. O bio-óleo e a fase aquosa foram separados por diferença de densidade. Ambas as fases aquosas e bio-óleo foram analisadas por GCxGC/TOF-MS. No bio-óleo analisado por GCxGC/TOF-MS foram identificados 1400 analitos e as classes mais abundantes foram os hidrocarbonetos (448,6 mg g<sup>-1</sup>) e nitrogenados (172,2 mg g<sup>-1</sup>). De modo geral, o perfil da fase aquosa e bio-óleo foram diferentes em termos de compostos identificados. O bio-óleo analisado por GCxGC/TOF-MS mostrou-se um líquido rico em hidrocarbonetos e compostos nitrogenados, principalmente nitrilos, que são compostos heteroatômicos facilmente hidrotratados para um biocombustível mais limpo. Por outro lado, a fase aquosa teve um perfil mais polar com compostos contendo O e NO de menor massa molecular em maiores concentrações.

Em outro estudo, Moraes *et al.* [75] investigaram a composição qualitativa dos bio-óleos de casca de arroz e caroço de pêssigo empregando a GCxGC/TOF-MS. As pirólises de ambas as biomassas foram realizadas a 700 °C. No total, foram detectados 503 e 705 compostos nos bio-óleos da casca de arroz e caroço de pêssigo, respectivamente. Fenóis e cetonas foram as principais classes de ambos os bio-óleos. Guaiacol e furfural foram identificados com maior proporção nos bio-óleos de casca de arroz e caroço de pêssigo, respectivamente. Além desses compostos também foram identificados compostos ácidos, éteres, aldeídos entre outros.

Conforme os trabalhos citados é evidente que a natureza do bio-óleo está relacionada aos diferentes tipos de biomassas e as condições de produção. Com isso, a elucidação dos componentes químicos desempenha um papel importante no

processo para saber se algumas características do produto precisam ser melhoradas a fim de que este possa ser utilizado como um combustível, ou como uma fonte de produtos químicos de valor agregado.

### 1.6. Melhoramento (*upgrading*)

As propriedades físico-químicas do bio-óleo como elevado teor de água, acidez, densidade, viscosidade, compostos oxigenados, corrosividade e instabilidade térmica limita o seu uso em substituição aos combustíveis fósseis. Como alternativa aos recursos não renováveis, a produção de bio-óleo rico em compostos com valor agregado tem sido amplamente investigada, mediante a aplicação de etapas de melhoramento (*upgrading*) como forma de resolver estes inconvenientes [76].

Alguns métodos químicos de melhoramento incluem a separação de fases do bio-óleo (redução de água), hidrotratamento (reduzir nitrogênio, enxofre e viscosidade), hidrodessoxigenação (reduzir oxigênio), esterificação (reduzir ácidos), hidrocrackeamento e craqueamento catalítico (melhorar relação H:C e cetanos), emulsificação (prevenir separação das fases) [76].

Aplicando essas tecnologias, diversos trabalhos na literatura vêm sendo relatados:

Shu *et al.* [77] prepararam um catalisador 2% Ru/TiO<sub>2</sub> usando método fotoquímico à temperatura ambiente para conduzir a hidrodessoxigenação de compostos fenólicos e do bio-óleo derivado da pirólise da palha de algodão. O catalisador foi eficaz na hidrodessoxigenação de compostos fenólicos e bio-óleo devido a sua alta dispersão. Guaiacol pode ser convertido em ciclohexano com 91,3% de seletividade. Outros monômeros e dímeros fenólicos foram transformados em cicloalcanos com rendimentos acima de 100%. O sistema catalítico também se mostrou efetivo no melhoramento do bio-óleo da pirólise. Produtos com valor agregado constituídos por 32,4% hidrocarbonetos e 57,6% de alquilfenóis, os quais podem ser utilizados como combustíveis e produtos químicos. Com os resultados foi verificado que a técnica melhorou a estabilidade química e o poder energético do produto, reduzindo a quantidade de oxigênio e aumentando o conteúdo de hidrogênio.

Wang *et al.* [78] estudaram o processo de esterificação catalítica para melhoramento do bio-óleo usando resinas de troca iônica (Amberlite IR-120 e Amberlyst 15). Os resultados mostraram que a quantidade de ácidos no bio-óleo diminuiu em 88,54% e 85,95%, respectivamente, indicando uma elevada transformação dos ácidos orgânicos em ésteres. Além disso, também foram observadas mudanças significativas nas propriedades do bio-óleo, o poder calorífico aumentou em 32,26 e 31,64%, o conteúdo de água reduziu em 27,74 e 30,87%, respectivamente. As densidades e viscosidades reduziram em 21,77% e 97%, respectivamente. Os catalisadores de resina foram reciclados e mostraram altas atividades catalíticas sendo empregados repetidamente. Com o reciclo, a Amberlite IR-120 diminuiu a quantidade de ácidos no bio-óleo em torno de 92,61%. O teste de envelhecimento acelerado mostrou melhoria na estabilidade e o teste de corrosão da tira de alumínio mostrou redução na taxa de corrosão do bio-óleo após o melhoramento.

Li *et al.* [79] investigaram o hidrotratamento de bio-óleo derivado da pirólise da borra de café realizada em um reator de batelada sob pressão de 10 MPa com catalisador de Pd/C em temperaturas entre 150 e 300 °C. Os resultados indicaram que as frações químicas, a tendência de coqueificação e as estruturas aromáticas foram altamente influenciadas pelas condições de temperatura e tempo de hidrotratamento. A repolimerização superou a hidrogenação do bio-óleo nas baixas temperaturas (150-200 °C) e curto tempo (<3 h) de hidrotratamento. Em contrapartida, altas temperaturas (250-300 °C) e longos tempos (6-12 h) de hidrotratamento converteram as frações mais pesadas em frações mais leves, reduzindo a coqueificação dos produtos tratados com hidrogênio. De acordo com os estudos foi observado que maior temperatura e maior tempo de reação não diminuiram a concentração de sistemas de anéis aromáticos, o que pode ser explicado pelo craqueamento de oligômeros sob condições severas de hidrotratamento. Apesar disso, os autores descobriram que a combinação de esterificação e hidrotratamento poderia produzir bio-óleo mais estável com menor coqueificação.

Além dos métodos abordados acima, pode-se destacar também a pirólise catalítica, processo pelo qual ocorre a combinação da pirólise da biomassa com o melhoramento catalítico (*upgrading*). Desta forma, a aplicação desse processo mais

eficiente e econômico foi empregado para melhorar a qualidade do bio-óleo produzido nesse trabalho.

### 1.6.1 Pirólise catalítica

A pirólise catalítica vem sendo abordada como alternativa mais eficiente para converter a biomassa em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Esta técnica consiste na produção de altos rendimentos de bio-óleo (75%) em condições de temperaturas moderadas (400-600 °C) e tempo curto de residência [80].

Os bio-óleos obtidos pela pirólise térmica de biomassas lignocelulósicas possuem algumas propriedades indesejáveis, como alta instabilidade, alto teor de oxigênio, alta corrosividade, baixo valor de aquecimento, dificultando o seu uso como combustível. Diante dessa problemática, processos eficientes de desoxigenação são importantes para melhorar a produção de bio-óleo com alta qualidade e mais estabilidade [81].

Os catalisadores empregados no processo de pirólise podem diminuir a temperatura de decomposição da biomassa, ajudar na quebra das moléculas e *upgrading* dos vapores produzidos, facilitar a desoxigenação, reduzir os precursores de polimerização, promover as reações de descarboxilação, descarbonilação e desidratação liberando mais CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além de formar coque devido as reações de desidratação, melhorando a qualidade dos produtos de pirólise [82]. Esses catalisadores podem ser dispostos de duas formas, a depender das configurações do processo, os quais variam. Quando a biomassa é misturada com o catalisador para ser pirolisada, o processo é chamado pirólise catalítica *in situ*, enquanto que, se o catalisador for ajustado na saída do reator para melhorar os vapores da pirólise, este se refere a pirólise catalítica *ex situ*. Tanto na *in situ* como *ex situ*, os compostos oxigenados são convertidos em compostos estáveis [83].

Diversos trabalhos reportaram estudos comparativos de pirólise em configuração *in situ* e *ex situ* para melhorar o bio-óleo. Na configuração *in situ*, o catalisador misturado à biomassa atua na pirólise com a mesma temperatura, favorecendo o craqueamento dos vapores formados assim que são liberados, minimizando a repolimerização de produtos primários e aumentando o rendimento

de compostos aromáticos, devido ao curto tempo de residência (1 a 2 s). Trata-se de um sistema simples, no entanto a separação do catalisador após a reação é difícil, influenciando negativamente a reutilização do biocarvão e, além disso, alguns minerais inorgânicos podem se acumular no reator, levando ao envenenamento por catalisadores [10].

Para a configuração *ex situ*, a pirólise da biomassa e a conversão catalítica são realizadas em reatores separados sob condições operacionais independentes. Nesse processo, o biocarvão formado pode ser facilmente separado antes da conversão catalítica dos vapores [10].

Tanto a pirólise catalítica *in situ* como a *ex situ* pode melhorar a qualidade do bio-óleo por meio das reações químicas envolvidas no processo, porém, a *in situ* vem sendo mais explorada por ser mais flexível. As principais vias de reação incluem desoxigenação, craqueamento, aromatização, cetonização, condensação de aldol, hidrotratamento e reforma catalítica a vapor de pequenos oxigenados, como ácido acético para gerar CO e H<sub>2</sub>. Estas reações ocorrem de forma seletiva, dependendo do catalisador e das condições de reação [10].

Os principais catalisadores usados na pirólise são: as zeólitas, sílica-alumina, peneiras moleculares, óxidos metálicos (óxidos de zinco, zircônia, cério, cromo e cobre), materiais inorgânicos (cloretos, fosfatos, sulfatos e metais alcalinos). A depender do tipo de catalisador e estrutura, os rendimentos e as composições dos produtos podem ser diferenciados [83].

Dentre os diversos catalisadores, é importante destacar que a biomassa possui em sua estrutura substâncias catalíticas muito ativas, que são os metais alcalinos constituintes das cinzas e elementos essenciais para o crescimento da biomassa. Os metais mais ativos são o potássio (K), seguido pelo sódio (Na), estes provocam o craqueamento secundário dos vapores, diminuem o rendimento e a qualidade do bio-óleo da pirólise [35].

Recentemente, algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a aplicação de pirólise catalítica de biomassas para obtenção de bio-óleo rico em fenol usando diferentes catalisadores, entre eles aqueles à base de sal de potássio, em virtude das suas excelentes propriedades catalíticas [84].

Zhang *et al.* [85] realizaram a pirólise rápida em reator de leito fluidizado de material agrícola e florestal (ramo de cânfora, sabugo de milho e casca de noz) impregnados com sais de potássio e estudaram a influência desse metal e da cinza

sobre os rendimentos e componentes do bio-óleo produzido. Os resultados mostraram que as cascas de noz produziram maiores quantidades de fenol e ácidos. Com o potássio impregnado, os rendimentos de aldeídos, ésteres e açúcares diminuíram, enquanto que os furanos e fenóis aumentaram. As cinzas converteram grandes moléculas, como o levoglucosano em furanos, reduziu o rendimento de aldeídos e aumentou o de furfural. Ainda sobre o efeito do metal, a seletividade do fenol, metil-fenol e dimetil-fenol diminuíram a metade, enquanto que os polifenóis aumentaram.

Zhang *et al.* [86] prepararam um catalisador magnético de base sólida ( $K_3PO_4/Fe_3O_4$ ) pelo método da impregnação e o utilizaram na pirólise catalítica de madeira para produzir seletivamente bio-óleo rico em fenólicos. Os experimentos de pirólise foram conduzidos em um micropirolisador combinado com cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Py-GC/MS) nas seguintes condições: temperaturas 350, 400, 450, 500 °C por 20 s, taxa de aquecimento de 20 °C m s<sup>-1</sup>, massa de amostra 0,30 mg e proporções de catalisador 1, 2, 3, 5 e 7% m/m. Os resultados mostraram que a presença do catalisador  $K_3PO_4/Fe_3O_4$  possibilitou a decomposição da lignina para aumentar o rendimento de fenóis. Por outro lado, inibiu a desvolatilização da holocelulose para formar anidroaçúcares, aldeídos lineares, ácidos lineares e outros produtos. A relação catalisador/biomassa foi parâmetro mais importante do que a temperatura na produção seletiva de fenóis. O rendimento máximo de 12 compostos fenólicos foi obtido a 400 °C com catalisador a 2% (m/m), sendo a concentração de 43,9 mg g<sup>-1</sup>, enquanto que o processo não catalítico a concentração de fenóis foi 29,0 mg g<sup>-1</sup>. O percentual de área dos picos dos compostos fenólicos no processo não catalítico foi de 28,1%, contudo com a razão biomassa/catalisador (1:7) esse percentual aumentou para 68,5%.

Zhou *et al.* [84] investigaram as propriedades catalíticas do  $K_2CO_3$  durante a pirólise da serragem de pinheiro. Os experimentos de pirólise foram realizados em forno de pirólise de leito fixo, nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C. Diferentes quantidades de  $K_2CO_3$  (5, 10 e 20% m/m) foram adicionadas a biomassa pelo método da impregnação para a realização dos experimentos termogravimétricos e de pirólise. Os resultados cinéticos mostraram que o catalisador  $K_2CO_3$  altera a via de reação da pirólise, diminuindo a energia de ativação na região de baixa temperatura e aumentando a energia de ativação em altas temperaturas de pirólise. Os experimentos de pirólise mostraram que a adição de  $K_2CO_3$  e altas temperaturas

provocaram o aumento no rendimento de biogás, enquanto que os rendimentos de bio-óleo diminuíram. Porém, o catalisador  $K_2CO_3$  promoveu um aumento no rendimento de biocarvão. Os estudos revelaram que a adição de  $K_2CO_3$  e o aumento da temperatura de pirólise melhoraram a qualidade dos produtos de pirólise, ou seja, o bio-óleo apresentou compostos de diferentes classes (ésteres, ácidos, fenóis, aromáticos, álcoois, aldeídos, furanos, cetona e alcanos), o biocarvão se mostrou um material com uma superfície microporosa e o biogás com elevada quantidade de gás hidrogênio.

Tendo em vista o exposto, o presente trabalho pretende agregar valor ao resíduo da colheita agrícola, a vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*), sendo esta selecionada para os testes de pirólise.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi a produção do bio-óleo pela pirólise da vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*).

### 2.2 Objetivos Específicos

- i. Caracterizar a vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*), quanto ao conteúdo de umidade, cinzas, proteínas, material volátil, óleo, análise elementar (CHN), celulose, hemicelulose e lignina, espectroscopia de infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- ii. Estudar as variáveis temperatura e fluxo de gás de produção de bio-óleo em reator de leito fixo;
- iii. Realizar pirólises convencionais e pirólises com sais de potássio como catalisadores para melhoramento do bio-óleo em termos de compostos fenólicos;
- iv. Caracterizar semiquantitativamente o bio-óleo oriundo do processo de pirólise convencional por meio da análise elementar (CHN), termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS);
- v. Caracterizar semiquantitativamente o bio-óleo oriundo do processo de pirólise convencional e catalítica por meio cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e Soluções

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: Diclorometano, das marcas Tédia (EUA), Vetec (Brasil) ou Synth (Brasil), *n*-hexano, da marca Tédia (EUA), piridina, da marca (Pró-Analysis), BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) e trimetilclorosilano (TMCS), da marca SUPELCO, os sais de potássio ( $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2CO_3$  e KCl), da marca Dinâmica (Brasil) e água destilada. Os gases empregados nas análises cromatográficas e térmicas ( $H_2$ ,  $N_2$  e He) foram adquiridos da WHITE MARTINS com pureza 99,999%.

#### 3.2 Seleção e Preparação da Biomassa

A biomassa escolhida para o desenvolvimento do trabalho é um importante produto para a economia na região Nordeste do Brasil e os resíduos gerados com esse tipo de cultura agrícola contribuem para o impacto ambiental.

As amostras da vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) *in natura* foram adquiridas no mercado local, situado em Aracaju-SE e levadas ao Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP), Universidade Federal de Sergipe (UFS). No laboratório, as amostras foram devidamente limpas com água corrente para remoção de interferentes. Em seguida, foram colocadas na estufa de convecção de ar à 60 °C por 24 horas com o objetivo de retirar toda a umidade presente e evitar a proliferação de micro-organismos. Depois de secas, as amostras foram trituradas em moinho de facas e passadas por peneiras, ficando com granulometria entre 30 e 60 mesh, e armazenadas em recipientes de vidro para uso posterior, sendo nomeada como biomassa bruta.

### 3.3 Caracterização da Biomassa

#### 3.3.1 Umidade

A umidade foi determinada com aproximadamente 3 g de vagem de feijão bruta submetidas à secagem em estufa ( $105 \pm 5$  °C) por 24 horas. O procedimento foi realizado em triplicata e o cálculo efetuado pela Equação 1 [62].

$$\% \text{ umidade} = [(A - B)/A] * 100$$

Equação 1
-----------

Onde:

A = massa da amostra base úmida

B = massa da amostra base seca

#### 3.3.2 Cinzas

Para essa análise foi utilizado o procedimento padrão da norma ASTM *Standard Method Number E1755-01 "Standard Method for the Determination of Ash in Biomass"* [87]. A amostra foi incinerada em um forno mufla a 550 °C durante 3 horas e o teor de cinzas foi determinado conforme Equação 2. O procedimento foi realizado em triplicata.

$$\% \text{ cinzas} = [(C - B)/A] * 100$$

Equação 2
-----------

Onde:

A = massa da amostra

B = massa do cadinho vazio

C = massa final cadinho + cinzas

#### 3.3.3 Material volátil

O teor de material volátil presente na biomassa foi determinado pela Equação 3 utilizando o procedimento padrão da norma ASTM *Standard Method Number* [87].

$$(\%) \text{ Material volátil} = 100 - [(\% \text{ Umidade}) + (\% \text{ Cinzas})]$$

Equação 3

### 3.3.4 Percentual de óleo

O teor de óleo foi obtido pelo método de extração por Soxhlet de acordo com a metodologia da IUPAC 1.122 [88]. Aproximadamente 5,0 g da vagem de feijão bruta foram acondicionadas em cartuchos confeccionados com papel filtro qualitativo e depois foi colocado no extrator, sendo deixados em refluxo por 8 h com ciclos de 30 minutos. As extrações foram realizadas em triplicata com 150 mL de *n*-hexano. Em seguida, foi realizada a remoção do solvente empregando evaporador rotatório a temperatura de 40 °C. A equação para calcular o rendimento de óleo está descrita na Equação 4.

$$\% \text{ óleo} = [(C - B)/A] * 100$$

Equação 4

Onde:

A = massa da amostra

B = massa do balão vazio

C = massa do balão com óleo

### 3.3.5 Composição Lignocelulósica

As análises de celulose, hemicelulose e lignina foram realizadas na Embrapa - Tabuleiros Costeiros, situada em Aracaju - SE. A metodologia baseou-se no método proposto por Van Soest [89] que consiste na análise de fibra por meio de um reagente específico, denominado detergente (solução de Lauril sulfato de sódio) que é capaz de solubilizar os componentes da amostra. Trata-se de um método tradicional de análise de alimentos que geralmente é aplicado nos laboratórios da Embrapa.

Inicialmente, parte da vagem de feijão bruta foi aquecida em solução de detergente neutro e obtiveram-se duas frações: uma solúvel em detergente neutro, composta por proteína, nitrogênio não proteico (NNP), lipídeos, pigmentos, açúcares, ácidos orgânicos e pectina e outra fração insolúvel composta por celulose,

nitrogênio ligado à fibra, hemicelulose e lignina chamada fibra em detergente neutro (FDN). Em seguida, outra parte da vagem de feijão bruta foi aquecida em solução de detergente ácido, na qual, também se originaram duas frações, uma solúvel constituída de celulose e hemicelulose e outra insolúvel, a fibra em detergente ácido (FDA) que apresenta lignina ligada à celulose (lignocelulose).

Essas frações foram separadas por filtração e uma vez obtidas a FDN e FDA foi possível determinar a proporção de hemicelulose presente na amostra pela diferença. Para quantificação do teor de celulose, a FDA foi levada à mufla e totalmente queimada e por meio da diferença determinou-se a quantidade de celulose da amostra [90].

### 3.3.6 Composição elementar (CHN) e Poder Calorífico Superior (HHV)

A análise foi realizada no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), localizado no Departamento de Química – UFS. A análise elementar do material foi realizada em equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no Software CHN628 ver. 1.30. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,999%) com temperatura do forno a 950 °C e a temperatura do *Afterburner* a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para melhorar a sensibilidade. O equipamento foi calibrado com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H and 9,5% N), usando intervalo de massa entre 10 - 200 mg. O padrão e as amostras foram analisados usando 100 mg de amostras orgânicas e 200 mg de amostras inorgânicas em folha de estanho. O teor de oxigênio foi obtido por diferença aplicando a Equação 5.

$$\% O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%Cinza)]$$

Equação 5
-----------

Onde:

%C = teor de carbono

%H = teor de hidrogênio

%N = teor de nitrogênio

%Cinza = teor de cinza

O poder calorífico superior foi estimado a partir da composição elementar usando a correlação proposta pela Equação 6 [66].

$$\text{HHV (MJ kg}^{-1}\text{)} = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,0318O^*$$

Equação 6
-----------

Onde:

HHV = poder calorífico superior

C = % massa de carbono

H = % massa de hidrogênio

O\* = % massa de oxigênio (obtido por diferença)

### 3.3.7 Proteínas

O conteúdo de proteína foi mensurado de acordo com a metodologia proposta pelo Laboratório Nacional de Energias Renováveis (NREL), conforme descrito por Hames *et al.* [91]. O método consiste na determinação do teor de proteína total da amostra usando o fator 6,25 e o teor de nitrogênio determinado através da análise elementar (CHN). Para o cálculo empregou-se a Equação 7.

$$\% \text{ Proteínas} = \% \text{ Nitrogênio} \times 6,25$$

Equação 7
-----------

### 3.3.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA), na Universidade Federal de Sergipe (UFS). A análise termogravimétrica foi aplicada para determinar a degradação térmica da vagem de feijão bruta. As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento Simultaneous DTA – TG Apparatus, modelo DTG – 60H, marca Shimadzu. A amostra foi submetida a uma programação controlada de temperatura na faixa de 30 a 1000 °C em um porta amostra de platina, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, gás inerte (N<sub>2</sub>) com vazão 100 mL min<sup>-1</sup> e massa de amostra 5 mg.

### 3.3.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA), na Universidade Federal de Sergipe (UFS). As análises foram conduzidas em equipamento Shimadzu DSC-60 e as curvas obtidas com massa de aproximadamente  $3,0 \pm 0,5$  mg, taxa de aquecimento  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , temperatura na faixa 30-600  $^\circ\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### 3.3.10 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) localizado no NUPEG (Núcleo de Petróleo e Gás) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Os espectros de infravermelho foram coletados em equipamento Varian, modelo 640-IR, nas seguintes condições: faixa de varredura  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 scan. As pastilhas foram preparadas misturando a amostra em KBr.

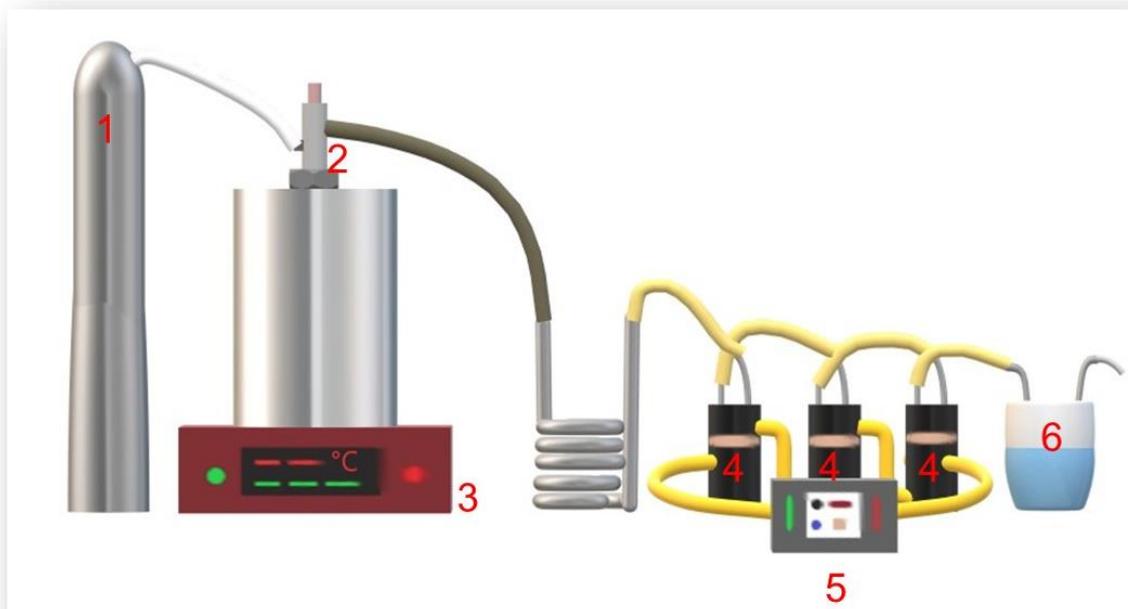
## 3.4 Pirólise da Vagem de Feijão

### 3.4.1 Unidade de Pirólise

As pirólises foram realizadas em uma planta piloto em escala de laboratório, montado no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP), da Universidade Federal de Sergipe. O equipamento consiste em um forno de aço inoxidável adequado para altas temperaturas de modelo tubular, possuindo um controlador de temperatura universal microprocessado marca Therma, modelo TH 90DP, relé de estado sólido, potência 1,7 kW, voltagem 220 V e temperatura máxima 1050  $^\circ\text{C}$ ; carcaça em ferro com pintura epóxi; revestimento térmico com massa refratária; resistência de Kanthal. Trata-se de um forno de leito fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência. O reator é de aço inoxidável, com rosca concêntrica, resistente a altas temperaturas ( $\pm 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), diâmetro interno 5,3 cm, diâmetro externo 6,6 cm e comprimento de 30 cm usado para comportar a biomassa. A conexão foi realizada por tubos de PTFE (politetrafluoroetileno), conectando os quatro frascos coletores e este com o sistema de refrigeração e um “trap” (armadilha)

de carvão ativado para a coleta do bio-óleo e dos vapores, respectivamente. O cilindro de gás é utilizado para adicionar  $N_2$  comercial ao sistema. O banho termostático modelo MQBTC99-20, marca Microquímica Equipamentos LTDA ( $\sim 10$  °C), serve para refrigeração dos frascos coletores. A Figura 5 apresenta um esquema do aparato de pirólise.

**Figura 5.** Diagrama esquemático do Sistema de Pirólise. **Fonte:** Próprio autor.



1. Cilindro de Nitrogênio; 2. Reator de Pirólise; 3. Forno refratário; 4. Tubos coletores; 5. Banho Termostático; 6. Saída de gás.

### 3.4.2 Pirólise convencional

A pirólise em forno pré-aquecido foi realizada em 5 condições diferentes (Experimentos I, II, III, IV e V), variando-se as temperaturas e o fluxo de nitrogênio ( $N_2$ ), massa de amostra constante (8 g), taxa de aquecimento  $30$  °C  $min^{-1}$ . Antes do início da pirólise, o forno foi programado em 90 min para atingir a temperatura desejada. Depois de aquecido, a biomassa foi introduzida no reator, o qual permaneceu fechado durante todo o processo de pirólise com tempo de permanência dos vapores na temperatura final de 50 min. A degradação da biomassa foi realizada em atmosfera inerte de  $N_2$ . O bio-óleo gerado foi arrastado pelo gás e condensado

(~10 °C), em tubos coletores de PTFE (politetrafluoroetileno). Os experimentos de pirólise foram realizados em triplicata.

A Tabela 2 descreve de forma resumida os experimentos e as condições do processo de pirólise.

**Tabela 2.** Variáveis e condições de pirólise da vagem de feijão.

Experimento	Temperatura (°C)	Fluxo de nitrogênio (mL min <sup>-1</sup> )
I	550	5
II	600	2
III	600	5
IV	600	7
V	700	7

O processo de pirólise resultou na formação dos produtos sólido (biocarvão), líquido (bio-óleo + água) e gasoso (biogás). Os rendimentos dos produtos foram calculados de acordo com as Equações 8, 9 e 10 propostas por [37].

$$\text{Fração líquida (\%m/m)} = (m_{\text{líquida}} / m_{\text{biomassa}}) \times 100$$

Equação 8

$$\text{Fração sólida (\%m/m)} = (m_{\text{sólida}} / m_{\text{biomassa}}) \times 100$$

Equação 9

$$\text{Fração gasosa} = 100\% - (\text{sólida (\%)} + \text{líquida (\%)})$$

Equação 10

Onde:

$m_{\text{líquida}}$  = massa de bio-óleo + água

$m_{\text{biomassa}}$  = massa da vagem de feijão bruta

$m_{\text{sólida}}$  = massa de biocarvão

### 3.4.3 Pirólise catalítica

Os experimentos de pirólise catalítica foram realizados empregando-se cinco diferentes sais de potássio ( $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2CO_3$  e  $KCl$ ). Os sais inorgânicos foram escolhidos com base em seus efeitos catalíticos, características alcalinas dos ânions e, principalmente porque eles demonstraram ser seletivos na formação de fenóis de alto valor em outros estudos de pirólise de biomassa [92].

A Tabela 3 lista as principais características dos sais de potássio usados no processo de pirólise.

**Tabela 3.** Características dos sais de potássio.

Catalisador	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (g)	Ponto de Fusão (°C)	Raio iônico (ânion) (Å)	pKa (ânion)	Basicidade pK <sub>b</sub>
$K_3PO_4$	212,27	0,88	1380	2,38	12,32	1,6
$K_2HPO_4$	174,2	0,71	465		7,21	6,8
$KH_2PO_4$	136,08	0,35	252,6	2,38	2,12	7,14
$K_2CO_3$	138,2	0,90	891	1,64	10,32	4,6
$KCl$	74,56	0,83	770	1,81	<1	neutro

As condições do processo foram definidas com base na melhor condição da pirólise convencional, sendo temperatura 600 °C, fluxo de nitrogênio 5 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento 30 °C min<sup>-1</sup>. Para os ensaios catalíticos *in situ*, a vagem de feijão (aproximadamente 8 g) foi homogeneizada com o catalisador e depois conduzida ao reator de pirólise. O percentual mássico entre catalisador e biomassa empregado foi 20% (m/m). A proporção sal e biomassa foi estudada por Zhang *et al.* [92] na pirólise da biomassa de madeira impregnada com  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$  e os resultados indicaram que 20% em massa de catalisador favoreceu a maior formação de fenóis.

Antes do início da pirólise, o forno foi programado em 90 min para atingir a temperatura desejada. Depois de aquecido, a biomassa misturada ao catalisador foi introduzida no reator, o qual permaneceu fechado durante o processo de pirólise com tempo de permanência dos vapores na temperatura final de 50 min. A degradação da biomassa foi realizada em atmosfera inerte de  $N_2$ . O bio-óleo gerado foi arrastado pelo gás e condensado (~10 °C) nos tubos coletores de PTFE (politetrafluoroetileno). O biocarvão + catalisador foi armazenado para análises posteriores e os gases não condensáveis não foram coletados. Os experimentos foram realizados em triplicata e os rendimentos das frações líquida (bio-óleo + água), sólida (biocarvão) e gasosa

(biogás) foram calculados com base nas equações descritas no item 3.4.2. A Tabela 4 descreve de forma resumida os experimentos e as condições do processo de pirólise.

**Tabela 4.** Variáveis e condições de pirólise catalítica *in situ* da vagem de feijão.

Exp.	Temperatura (°C)	Fluxo de nitrogênio (mL min <sup>-1</sup> )	Massa de amostra (g)	Catalisador (20% m/m)
III	600	5	8	<i>sem catalisador</i>
III.1				K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
III.2				K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
III.3				KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
III.4				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
III.5				KCl

\*proporção do sal em relação à massa inicial da amostra.

#### 3.4.4 Obtenção da Fração Líquida

Para obtenção da fração líquida, os tubos coletores e as mangueiras de conexões foram lavadas com diclorometano, o qual foi transferido para um balão de fundo redondo, de massa conhecida. Em seguida, o solvente foi extraído por rotaevaporação e o balão foi retirado e a massa foi medida. Pela diferença de massa, foi obtido o rendimento da fração líquida usando a Equação 8, descrita no item 3.4.2. A fração sólida (biocarvão + catalisador) proveniente do craqueamento foi armazenada em frascos de vidro livre de umidade para posterior aplicação. Os gases não condensáveis não foram coletados.

#### 3.4.5 Extração Líquido-Líquido do bio-óleo

A fração líquida obtida consiste de uma parte orgânica (bio-óleo) e uma parte aquosa. Para separação dessas fases, a fração líquida foi transferida para um tubo de ensaio, onde fez-se a extração utilizando 10 mL de diclorometano. Agitou-se em Vortex® (IKA® VORTEX 1). Este procedimento foi repetido por 4 vezes. A fase de topo (bio-óleo) que continha compostos orgânicos foi deixada na capela para

evaporação do solvente e concentração da amostra e posterior análise do bio-óleo [69], enquanto que a fase aquosa foi armazenada sob refrigeração (-4 °C).

### **3.5 Caracterização química do bio-óleo**

A composição química dos bio-óleos oriundos da pirólise convencional foi avaliada por Análise Elementar (CHN), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) usando as metodologias descritas nos itens 3.3.6; 3.3.8; 3.3.11, respectivamente. Os bio-óleos provenientes das pirólises convencional e catalítica foram analisados por Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS) e Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS).

#### *3.5.1 Derivatização dos bio-óleos*

Para as análises cromatográficas (GC/MS), as amostras de bio-óleo foram derivatizadas com BSTFA:TMCS 99:1 (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida) e trimetilclorosilano (TMCS) devido à presença de compostos polares [72]. Para isso, foi preparada a seguinte solução: Aproximadamente 10 mg do bio-óleo foram medidos em frasco de vidro de 1,5 mL, acrescentados 300 µL de diclorometano + 60 µL de Piridina + 60 µL do derivatizante BSTFA:TMCS. A solução foi homogeneizada em vortex (IKA® VORTEX 1), deixando-a em banho de areia (~ 60 °C) por 40 minutos na chapa aquecedora marca IKA® C - MAG HP7. Em seguida, a amostra foi avolumada com diclorometano para 1 mL, e encaminhada para análise cromatográfica.

#### *3.5.2 Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)*

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC), localizado no Núcleo de Petróleo e Gás – UFS. Foi utilizado um equipamento GC/MS (Shimadzu QP2010 plus, Quioto, Japão) equipado com autoinjeter

(*split/splitless*). Uma coluna 5% fenil - 95% dimetilpolisiloxano, ZB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) foi usada para separação dos compostos, utilizando hélio como gás de arraste (White Martins S.A) com fluxo de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . A programação de temperatura do forno iniciou em 90 °C (por 2 min) até 160 °C com taxa de aquecimento de 2 °C  $\text{min}^{-1}$  até a temperatura final 280 °C com taxa de aquecimento 15 °C  $\text{min}^{-1}$  (por 10 min). O modo de injeção foi *split* (1:20) e tempo total de análises 55 min. Para o MS as condições foram: temperaturas do injetor 280 °C e do detector 280 °C, tempo de corte do solvente 6,5 min, modo de ionização por elétrons (EI) 70 eV com intervalo de razão  $m/z$  de 40 a 550 Dalton. Os compostos químicos foram qualitativamente e semi-quantitativamente identificados comparando-se os espectros dos compostos com a referência apresentada pelas bibliotecas Nist 107, 21 e Wiley 8, sendo considerados os picos com similaridade acima de 80% e área relativa acima de 10%.

### 3.5.3 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS)

As análises foram realizadas no Laboratório de Química, da Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. As análises foram realizadas em um sistema GCxGC/TOF-MS da Leco modelo Pegasus IV (Saint Joseph, MI, EUA), equipado com um cromatógrafo Agilent Technologies 7890 (Santa Clara, CA, EUA). O processamento dos dados foi realizado no *software* ChromaTOFTM version 4.51.6 (Leco, Saint Joseph, MI, EUA). Após a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas ao processamento de dados, onde os picos individuais foram detectados automaticamente com base em uma relação sinal/ruído de 10:1. A identificação do composto foi realizada por comparação do tempo de retenção, ordem de eluição e espectros de massa com os do banco de dados das bibliotecas do equipamento (NIST Mass spectra Library). A identificação por tentativa foi baseada na similaridade do espectro de massa, com fatores superiores a 85%. As condições cromatográficas da análise por GCxGC/TOF-MS estão descritas na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições cromatográficas do GCxGC/TOF-MS.

Parâmetros	GCxGC/TOF-MS
Coluna <sup>1</sup> D	RTX5 (10 m x 0,18 mm i.d. x 0,20 µm di)
Coluna <sup>2</sup> D	RXI-17 (1,0 m x 0,1 mm i.d. x 0,1 µm di)
Volume e modo de injeção	1,0 µL/ <i>Splitless</i>
Temperatura do injetor e detector	280 °C
Gás de arraste e velocidade de fluxo	Hélio (99,9999%) /1 mL min <sup>-1</sup>
Programação de temperatura do forno primário	60 °C (5 min) - 10 °C min <sup>-1</sup> - 270 °C - 5 °C min <sup>-1</sup> - 280 °C (5 min).
ΔT/PM/HP(*)	15 °C/4 s/0,60 s
Aquisição de dados	100 s <sup>-1</sup>
Varredura de massa	35-500 Dalton

(\*)ΔT = diferença de temperatura dos fornos (<sup>1</sup>D – <sup>2</sup>D); PM = período de modulação; HP = hot pulse (jato quente).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos nesta pesquisa.

### 4.1 Parte 1: Caracterização da Biomassa

#### 4.1.1 Análise imediata

A determinação da umidade é um fator importante para preservar a qualidade da biomassa que será convertida em energia ou produto de valor agregado. O teor de umidade de 8,88% para a vagem de feijão foi considerado ideal, pois o processo de pirólise geralmente requer matéria-prima seca com umidade abaixo de 10% para garantir a maior eficiência energética durante o processo de degradação térmica e facilitar o armazenamento dos produtos finais da conversão. A vagem de feijão apresentou teor de umidade em concordância com dados obtidos para outras biomassas de resíduos agrícola, florestal, entre outros tipos de materiais, os quais podem variar de 3,41 a 16,28% [93].

A presença de elevadas quantidades de cinzas na biomassa pode reduzir a eficiência da pirólise. Por outro lado, esse material tem efeito catalítico durante a conversão da biomassa, pois estão presentes na forma de cátions, influenciando tanto no processo de craqueamento como na distribuição dos produtos [94]. O baixo conteúdo de cinzas encontrado para vagem de feijão de 4,38% foi inferior aos valores encontrados para os resíduos agrícolas palha e casca de arroz (15,00 e 15,14%). Essa baixa porcentagem de cinzas resultou em um valor de poder calorífico superior (HHV) de 17,55 MJ kg<sup>-1</sup>, sendo superior aos valores encontrados para as biomassas lignocelulósicas, casca de arroz (12,87 MJ kg<sup>-1</sup>) e sabugo de milho (16 MJ kg<sup>-1</sup>) [95].

O teor de material volátil corresponde aos vapores condensáveis e gases não-condensáveis que são liberados das biomassas depois de aquecida, as quais contêm percentuais variando de 64 a 98% [96]. O conteúdo de voláteis na vagem de feijão foi 86,74%. O alto conteúdo de matéria volátil implica no aumento da quantidade de produção de bio-óleo por pirólise. No entanto, essa quantidade

depende das condições de pirólise, como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência [97].

#### 4.1.2 Óleo

O rendimento de óleo na vagem de feijão foi 0,72%, comprovando as características de biomassas do tipo lignocelulósica e sugerindo uma fraca influência desta classe na composição do bio-óleo. Isso pode ser comprovado na caracterização do bio-óleo da vagem de feijão-caupi, o qual apresentou compostos fenóis, ácidos, aldeídos, cetonas e aromáticos. Por outro lado, para biomassas com elevados percentuais de óleo, como por exemplo a semente de linhaça (42,2%) e a semente de mangaba (27,33%) estas podem ser consideradas como biomassas triglicéridicas, sendo que o produto líquido da pirólise é diferenciado pela presença majoritária de alcanos e alcenos provenientes da decomposição dos ácidos graxos de cadeia longa e cadeia curta da presença de óleo na amostra [72, 98, 99].

#### 4.1.3 Composição elementar e Poder calorífico superior (HHV)

A análise elementar mostrou que a vagem de feijão-caupi contém alta proporção de oxigênio (46,36%) e carbono (42,01%). O conteúdo de hidrogênio mensurado na vagem de feijão (5,89%) foi próximo ao encontrado nos resíduos palha de milho (4,7-6,3%) e sabugo de milho (5,0-7,4%) [96]. Estes elementos estão presentes na vagem de feijão na forma de polissacarídeos (celulose, hemicelulose), de polímeros (lignina) e de material residual (cinzas) e são uma das principais características do combustível.

As razões atômicas H/C e O/C estão associadas ao grau de condensação ou aromaticidade do material. A razão H/C (1,67) pode ser explicado pela maior quantidade de grupos aromáticos, enquanto que a razão O/C (0,83) indica o teor de grupos oxigenados no material.

O teor de nitrogênio contribui para emissões de gases  $\text{NO}_x$ , que são poluentes, afeta a qualidade dos produtos líquidos da pirólise, mas, por outro lado,

também está associado ao teor de proteínas presente no material. Para a vagem de feijão o baixo valor obtido (1,36%) foi ideal para determinar o teor de proteínas (8,50%) usando um fator de conversão nitrogênio-proteína indicado para todos os tipos de biomassas (6,25) [100].

O conteúdo energético disponível na biomassa na forma de calor, ou seja, o poder calorífico superior foi calculado a partir dos resultados elementares empregando a equação proposta por Sheng e Azevedo [101], sendo encontrado 17,55 MJ kg<sup>-1</sup>. O baixo poder calorífico da biomassa é relativo e também está associado ao conteúdo de oxigênio, ou seja, quanto maior o percentual desse elemento menor o poder calorífico, pois libera menos calor durante a combustão. Isso pode ser comprovado com os resultados apresentados por Park *et al.* [102] ao analisarem o caule do alho e da pimenta. Ambos os materiais apresentaram altos percentuais de oxigênio (47,84 e 46,42%, respectivamente) e conseqüentemente menor poder calorífico (18,36 e 19,39 MJ kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

#### 4.1.4 Composição lignocelulósica

A vagem de feijão tem como constituintes majoritário, a celulose (29,97%), hemicelulose (24,33%) e lignina (7,31%), os quais estão de acordo com os apresentados na literatura. Por meio dos dados gerados pelas análises elementar e imediata, os constituintes orgânicos totais na amostra de vagem de feijão perfazem um total de 76%, enquanto que, 24% pode estar associado aos extrativos ou substâncias que não fazem parte da estrutura polimérica da biomassa.

Com relação ao teor de celulose, este foi próximo ao da casca de arroz (30,42%) e inferior ao da palha de milho (43,97%), o teor de hemicelulose e lignina foram inferiores aos das biomassas citadas, as quais apresentaram (28,03% e 28,94%; 36,02% e 21,82%), respectivamente [103].

Ho *et al.* [104] reportaram a composição química de diferentes resíduos agrícolas. De modo geral, os percentuais variaram de (33-46%) celulose, (18-35%) hemicelulose e (7-29%) lignina. A proporção de cada componente orgânico varia a depender do tipo de biomassa, local de cultivo e tempo de colheita [105].

No processo de pirólise, estes componentes também exibem uma forte influência nas características das rotas de reações químicas e conseqüentemente nos produtos, ou seja, maiores quantidades de celulose e hemicelulose contribuem para o rendimento de bio-óleo, enquanto que a lignina, além de interferir no rendimento de biocarvão, pode aumentar a viscosidade e formar compostos com alta massa molecular no bio-óleo [40].

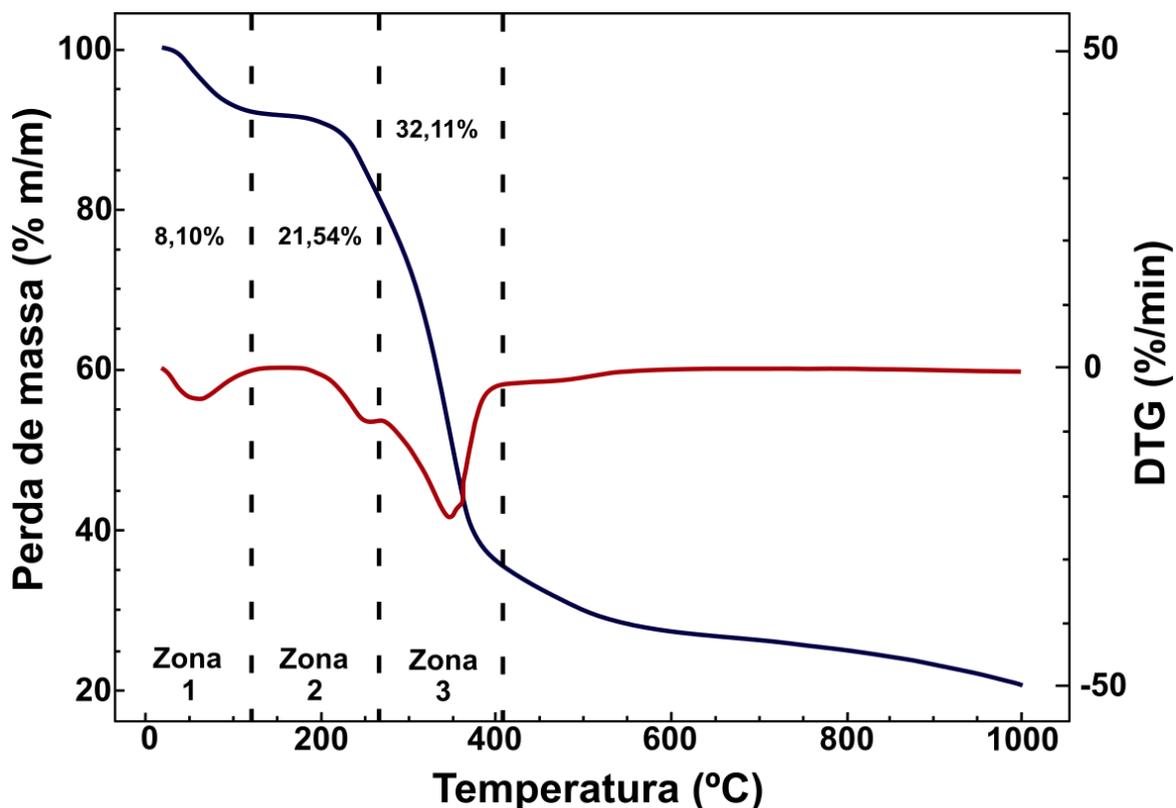
Além de influenciar nos rendimentos dos produtos, é dito que os compostos presentes nos bio-óleos como os açúcares são derivados da despolimerização da holocelulose, os furanos se formam quando a celulose é submetida a médias e altas temperaturas, os ácidos graxos de cadeia longa provenientes da desacetilação da hemicelulose e fragmentação da holocelulose e os compostos fenólicos são formados pelas reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação da molécula de lignina [106].

#### 4.1.5 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A Figura 6 mostra as curvas de TGA e DTG para a vagem de feijão. A curva DTG mostra claramente três zonas de perdas de massas, as quais podem ser explicadas pela degradação da amostra envolver vários tipos de reações competitivas e/ou consecutivas.

A temperatura máxima de decomposição foi 400 °C com perda de massa total 61,75%. Este valor está em concordância com os resultados da composição lignocelulósica (61,61%), com isso, justificando a degradação térmica dos constituintes orgânicos da vagem de feijão.

Figura 6. Curvas TGA/DTG da vagem de feijão.



A primeira zona de decomposição de 30 até 120 °C corresponde à perda de umidade e compostos voláteis de menor massa molecular (8,10% de perda de massa). Este valor pode ser comparado ao obtido mediante a análise imediata do teor de umidade (8,88%).

A segunda zona de 120 até 272 °C está associada à reação de despolimerização da hemicelulose, além da degradação de uma parte da celulose e água ligada (21,54% perda de massa).

A terceira zona de 272 até 400 °C corresponde à faixa de decomposição da celulose (32,11% perda de massa). Além disso, na faixa de 400 a 600 °C, continua a decomposição com perda de massa de aproximadamente 8,88%.

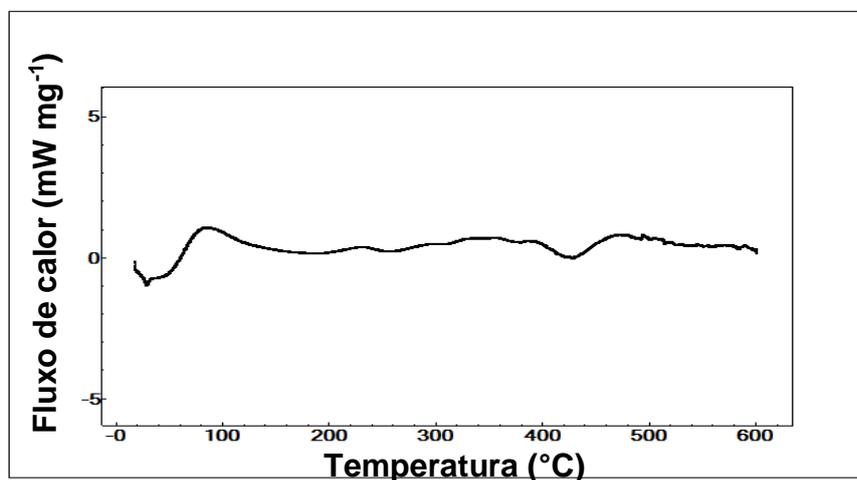
A decomposição da lignina remanescente se inicia a baixas temperaturas e vai até 1000 °C, resultando em aproximadamente 21% de resíduo de carbono e inorgânicos.

A hemicelulose é composta de monossacarídeos (pentoses) constituídos, principalmente por unidades de anidroxilose e a sua decomposição inicia a baixas temperaturas que variam de 220 a 315 °C. A celulose, por ser um polímero cristalino de maior massa molecular se decompõe a temperaturas mais elevadas variando entre 315 a 400 °C, enquanto que as ligninas são compostas de três tipos de unidades de fenil propano, com alta massa molecular e portanto de uma elevada estabilidade térmica quando comparada com a hemicelulose e celulose, o que a leva a se decompor de forma mais lenta [107,108].

#### 4.1.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de varredura é possível avaliar a estabilidade térmica do material a partir da ocorrência de reações exotérmicas ou endotérmicas. Assim como as curvas termogravimétricas as de DSC também apresentaram regiões de reações exotérmicas que fornecem indícios sobre o comportamento de combustão, degradação da amostra e volatilização da matéria (Figura 7).

**Figura 7.** Curva DSC da vagem de feijão.



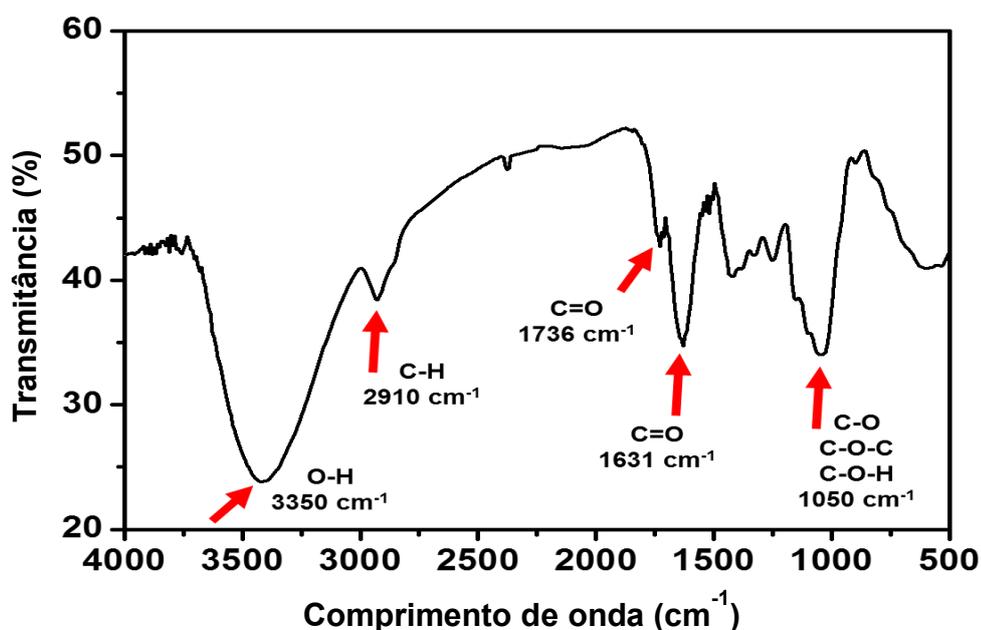
Para vagem de feijão, comparando-se as curvas de DSC e TG/DTG foi possível notar um evento endotérmico que se iniciou à temperatura ambiente até 100 °C com  $T_{máxima}$  de absorção de energia 86 °C, coincidindo com o primeiro evento de perda de massa da análise TG/DTG. Esse primeiro pico corresponde à desidratação do material e ao aquecimento inicial para evaporação dos compostos ligeiramente voláteis.

O segundo estágio, caracterizado por um evento exotérmico, de 100 a 500 °C, sendo a  $T_{\text{máxima}}$  de liberação de energia 430 °C, coincide com o segundo evento de perda de massa da análise termogravimétrica, a qual refere-se à degradação da matéria orgânica presente no material, ou seja, as frações lignocelulósicas. Segundo Kok e Ozgur [109] as temperaturas de degradação dependem da biomassa e da taxa de aquecimento. Resultados semelhantes foram reportados por Mishra e Mohanty [110] ao estudarem o comportamento térmico de biomassa de serragem. As curvas mostraram dois picos referentes a evaporação de moléculas de água e degradação dos compostos de celulose e hemicelulose, respectivamente.

#### 4.1.7 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A Figura 8 apresenta o espectro de infravermelho da biomassa de vagem de feijão. Analisando o espectro foi possível identificar algumas bandas associadas a diferentes grupos funcionais provenientes dos componentes majoritários da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina).

**Figura 8.** Espectro de infravermelho da vagem de feijão.



A banda de absorção muito forte e intensa em  $3350\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de vibração O-H de ligações de hidrogênio intra-molecular e umidade existentes na estrutura orgânica da vagem de feijão [11].

A banda em  $2910\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao alongamento  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  simétrico e assimétrico de alcanos e alcenos também da celulose.

O estiramento de vibração em  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $1240\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada as ligações C=O e C-O de unidades de ésteres alquílicos de grupos acetil presentes na hemicelulose e/ou a ligação entre hemicelulose e lignina [107]. Em  $1631\text{ cm}^{-1}$ , sugere-se banda de absorção (C=O), com estiramento de vibração característicos de aromáticos que estão presentes na lignina.

A banda de absorção em  $1420\text{ cm}^{-1}$ , devido à deformação C-H nos grupos metoxila da lignina. A banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  pode ser evidenciada pelos grupos ácidos e ésteres, mas também pode estar associada ao alongamento C-O-H de álcoois primários e secundários. Na região de  $920\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ , a banda de absorção corresponde as ligações C-O e C-C e as deformações das estruturas do anel de  $\text{CH}_2\text{OH}$  [103].

## 4.2 Parte 2: Rendimento da Pirólise

### 4.2.1 Pirólise convencional

De forma geral, a curva TGA mostrou que da temperatura inicial até  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a perda total de massa correspondente a decomposição das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina foi em torno de 75%, sendo assim as temperaturas de pirólise foram definidas com base nesse valor máximo, visando a otimização das condições do processo.

Sabe-se que o rendimento dos produtos de pirólise é influenciado por alguns parâmetros operacionais, como temperatura, fluxo de nitrogênio, taxa de aquecimento, entre outros. Sendo assim, nos experimentos de pirólise realizados neste estudo foi avaliado a influência da temperatura e do fluxo de gás  $\text{N}_2$  no

rendimento dos produtos sólido (biocarvão), líquido (bio-óleo + fase aquosa) e gasoso (biogás).

A Tabela 6 apresenta os rendimentos dos produtos em diferentes condições experimentais. As porcentagens desses produtos foram calculadas com base nas equações propostas por Nicolini *et al.* [37], sendo que a de biogás foi determinada por diferença, levando em consideração tanto os vapores não condensáveis como também as perdas de amostras durante o processo.

**Tabela 6.** Rendimentos da pirólise convencional da vagem de feijão.

Exp.	Condições	Sólido (%)	Líquido (%)	Gasoso*
I	550 °C/5 mL.min <sup>-1</sup>	28,83 ± 1,00	21,42 ± 1,10	49,75 ± 0,09
II	600 °C/2 mL.min <sup>-1</sup>	26,73 ± 1,00	21,26 ± 3,06	52,00 ± 4,05
III	600 °C/5 mL.min <sup>-1</sup>	26,75 ± 0,17	25,61 ± 1,14	47,64 ± 1,31
IV	600 °C/7 mL.min <sup>-1</sup>	27,02 ± 0,41	21,47 ± 2,64	51,51 ± 3,05
V	700 °C/7 mL.min <sup>-1</sup>	27,22 ± 0,67	20,78 ± 0,95	52,00 ± 1,72

\*Biogás = 100% - (biocarvão (%) + bio-óleo (%))

Os dados da Tabela 6 demonstraram que a variação da temperatura e do fluxo de gás não influenciaram de forma significativa nos rendimentos dos produtos, o que pode estar associado à configuração do reator. O elevado rendimento de biogás mostrou a alta degradação da biomassa em moléculas menores.

Comparando os experimentos I e III, no qual o fluxo de N<sub>2</sub> foi mantido constante e a temperatura aumentada, foi evidenciado um pequeno aumento no rendimento de bio-óleo + água e diminuição nos rendimentos de biocarvão e biogás. A quantidade de calor e energia necessária para a quebra das ligações existentes nas moléculas da biomassa é fornecida através do aumento da temperatura, a qual depende do tipo de biomassa e outras variáveis do processo.

A biomassa de vagem de feijão tem como constituintes principais a celulose e hemicelulose, sabendo que estes têm sua degradação abaixo de 400 °C, a degradação térmica apresentou menor conteúdo de fração sólida (biocarvão) e fração líquida (bio-óleo) que fração gasosa (biogás).

A influência da temperatura também pode ser comprovada com os resultados obtidos nos experimentos IV e V, pois ao aumentar a temperatura de 600 para 700 °C, o rendimento da fração líquida (bio-óleo + água) apresentou uma leve diminuição,

enquanto que o rendimento de biogás aumentou. Esse fato se deve as temperaturas mais elevadas que proporcionaram o craqueamento secundário dos voláteis, conseqüentemente maior o rendimento de biogás [112]. Por outro lado, o rendimento de biocarvão diminuiu devido a maior decomposição primária ou através de decomposição secundária dos resíduos das cinzas. Alto rendimento de biocarvão em baixas temperaturas indica que o material foi parcialmente pirolisado [49].

A temperatura de pirólise altera a estrutura orgânica do material, pois cada componente apresenta mecanismos de reações individuais, produzindo diferentes produtos, como por exemplo celulose e hemicelulose que contribuem para o rendimento de bio-óleo, enquanto que a lignina fornece maiores rendimentos de biocarvão, além de aumentar a massa molecular, viscosidade e diminuir o conteúdo de água dos bio-óleos [40].

Além do rendimento, a qualidade dos produtos de pirólise também é influenciada pela temperatura. Para o bio-óleo, altas temperaturas favorecem o craqueamento das espécies alifáticas e a formação de aromáticos devido às reações de decomposição [1]. No biocarvão, as propriedades físico-químicas e estruturais são afetadas pela temperatura, tornando o material mais aromático [113]. O produto gasoso é formado por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarbonetos leves provenientes das interações dos voláteis da celulose, hemicelulose e lignina [114]. Em baixas temperaturas, a presença do  $\text{CO}_2$  pode ser proveniente da quebra dos grupos carbonílicos e carboxílicos, enquanto que o aumento da temperatura favorece a formação do  $\text{CO}$  pela decomposição dos grupos funcionais contendo oxigênio, como carbonila ou hidroxila, além disso também pode ocorrer o craqueamento térmico das cadeias de hidrocarbonetos originando o  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  [115].

A influência do fluxo de  $\text{N}_2$  também foi avaliada nas pirólises da vagem de feijão, no entanto não foram identificadas mudanças significativas nos rendimentos dos produtos formados. Comparando os experimentos II, III e IV, no qual aumentou o fluxo de gás de 2 para 7  $\text{mL min}^{-1}$  e manteve-se constante a temperatura, houve uma pequena diminuição no rendimento de biocarvão. Esse aumento do fluxo diminui o tempo de permanência dos vapores no reator pirolítico, minimizando as reações secundárias como repolimerização e condensação. Por outro lado, o rendimento de bio-óleo apresentou um leve aumento de 21,26 para 25,61% quando aumentou o fluxo de 2 para 5  $\text{mL min}^{-1}$  (Exp. II e III, respectivamente), enquanto que

o rendimento de biogás diminuiu de 52,00 para 47,64% para os mesmos experimentos.

Comparando os experimentos III, IV e V, nos quais a taxa de fluxo  $N_2$  foi  $7 \text{ mL min}^{-1}$  observou-se uma redução no rendimento de bio-óleo de 25,61 para 20,78% e aumento nos rendimentos de biocarvão 26,75 para 27,22% e biogás 47,64 para 52,00%. Com taxas de fluxos de gás maiores, os vapores saem do reator rapidamente, logo as reações de condensação não se processam de forma efetiva, consequentemente diminuem o rendimento de bio-óleo [116]. Ainda no experimento V, tem-se a influência tanto da temperatura como do fluxo de gás que são altas, o que provoca diminuição no rendimento de bio-óleo e aumento nos rendimentos de biocarvão e biogás.

Bhattacharjee e Biswas [117] avaliaram o efeito da temperatura (350-600 °C), taxa de aquecimento ( $25\text{-}100 \text{ °C min}^{-1}$ ) e fluxo de  $N_2$  ( $0,1\text{-}0,5 \text{ L min}^{-1}$ ) no rendimento dos produtos da pirólise do bagaço de laranja. Os resultados mostraram que à medida que a temperatura foi aumentada de 350 para 525 °C, o rendimento de biocarvão diminuiu de 56,71 para 33,02%, enquanto que o rendimento de biogás aumentou de 20,76 para 31,73% e o rendimento de bio-óleo de 16,38 para 28,04%, devido à decomposição inicial do bagaço de laranja e decomposição não primária do biocarvão. Aumentando de 550 para 600 °C, o rendimento de biogás aumentou de 34,66 para 37,83%, enquanto que o rendimento de biocarvão reduziu de 30,46 para 28,26%. Com relação ao fluxo de gás, o aumento de 0,04 para  $0,13 \text{ L min}^{-1}$  diminuiu o rendimento de bio-óleo de 27,56 para 26,20% devido às reações secundárias dos voláteis líquidos e decomposição do biocarvão. Assim, o melhor resultado foi obtido a 525 °C, taxa de aquecimento  $75 \text{ °C min}^{-1}$  e fluxo de  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  com rendimentos de bio-óleo de 35,53%.

#### 4.2.2 Pirólise catalítica

A otimização dos parâmetros de pirólise é um fator preponderante para obtenção de melhor rendimento e qualidade dos produtos. Sendo assim, foram realizadas as pirólises empregando cinco diferentes sais de potássio ( $K_3PO_4$ ,

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KCl) com a finalidade de avaliar a influência desses sais inorgânicos como catalisadores no rendimento dos produtos e principalmente na composição do bio-óleo.

As porcentagens dos produtos da pirólise foram calculadas com base nas equações propostas por Nicolini *et al.* [37], sendo que a fração gasosa foi determinada por diferença, levando em consideração tanto os vapores não condensáveis como também as perdas de amostras durante o processo, enquanto que o rendimento da fração sólida foi calculado considerando a massa de sal adicionada à biomassa.

A Tabela 7 apresenta os rendimentos dos produtos obtidos na pirólise convencional e na pirólise catalítica *in situ* da vagem de feijão usando sais inorgânicos.

**Tabela 7.** Rendimentos da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.

Exp*.	Catalisador	Raio iônico (Å)	pKa (ânion)	Sólido (%)	Líquido** (%)	Gasoso*** (%)
III	-	-	-	26,75 ± 0,17	25,61 ± 1,14	47,60 ± 1,31
III.1	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,38	12,32	24,33 ± 1,50	27,05 ± 0,78	48,63 ± 0,71
III.2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,13	7,21	24,90 ± 1,22	29,09 ± 0,64	46,02 ± 1,85
III.4	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,38	2,12	21,81 ± 0,68	29,39 ± 2,56	48,80 ± 1,88
III.5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,64	10,32	23,22 ± 0,14	26,89 ± 0,50	50,06 ± 0,63
III.6	KCl	1,81	<1	26,80 ± 0,54	27,36 ± 1,30	45,84 ± 0,76

\* (600 °C/5mL min<sup>-1</sup>); \*\*líquida (bio-óleo + fase aquosa); \*\*\*Biogás =100% - (biocarvão (%) + bio-óleo (%)).

Ficou evidente que a adição de sais de potássio à pirólise não influenciou significativamente os rendimentos de todos os produtos, considerando um desvio padrão inferior a 2% entre os rendimentos. O teste estatístico de Análise de Variância (ANOVA) foi aplicado ao rendimento da fração sólida, líquida e gasosa em todos os seis experimentos. Não houve diferença significativa entre os rendimentos das frações com ou sem catalisador considerando um nível de confiança de 95%.

Os rendimentos das frações sólida e líquida foram semelhantes, no entanto a fração gasosa foi superior a 45% para todos os experimentos. Neste estudo a composição holocelulósica da vagem de feijão determinada é em torno de 54%. Esse alto percentual contribuiu para maiores rupturas da estrutura e consequentemente,

elevou o rendimento do produto gasoso da pirólise devido à formação de compostos com menor massa molecular.

As pequenas variações nos rendimentos dos produtos obtidos na pirólise sem catalisador (Exp. I) e catalíticas (Exp. II à VI) podem ser explicadas pelo efeito catalítico tanto do cátion ( $K^+$ ), o qual é comum para todos, quanto pelos ânions. Durante a pirólise, o íon metálico, ou seja, o  $K^+$ , por ser um sítio ácido de Lewis com capacidade de atrair elétrons, atua enfraquecendo as ligações de hidrogênio e as ligações glicosídicas (C-O-C), o que facilita a clivagem homolítica, conseqüentemente a recalcitrância da estrutura molecular da biomassa é reduzida, propiciando a formação de diferentes proporções dos produtos [118].

A elucidação do mecanismo de pirólise catalítica é um processo complexo, no entanto a adição de metais alcalinos como o potássio diminuem as faixas de temperaturas de decomposição da biomassa por causa da alcalinidade ou energia de ativação dos compostos [119]. Esse metal pode melhorar a fragmentação da parte holocelulósica e ajudar na formação de compostos derivados como levoglucosano, furanos, ácidos e compostos derivados da lignina, como os fenóis, por meio das reações de desmetoxilação, desidratação e descarboxilação [120].

Foi perceptível nesse trabalho que o potássio contribuiu para o rendimento dos produtos atuando como catalisador no comportamento térmico, favorecendo a formação de produtos sólidos e gasosos, e, em menor percentual o produto líquido devido a ocorrência de reações secundárias. Resultados semelhantes foram obtidos por Wang *et al.* [121], em que a adição de 17,7% de  $K_2CO_3$  diminuiu o rendimento de bio-óleo e aumentou o rendimento de biocarvão e biogás. Por outro lado, comparando esses resultados com outros estudos descritos na literatura, percebe-se que o rendimento dos produtos da pirólise catalítica depende de alguns fatores, como o tipo de sal inorgânico a fonte de biomassa, bem como das condições do processo [122].

O potássio influenciou nos rendimentos dos produtos da pirólise e principalmente na composição do bio-óleo. Mas, além do cátion de metal alcalino, o ânion também desempenhou um papel fundamental na decomposição térmica da biomassa. Por isso, neste trabalho, os efeitos catalíticos dos diferentes sais sobre a distribuição dos produtos pirolítico ocorreram tanto pelo cátion ( $K^+$ ) quanto pelos ânions.

Considerando a atividade catalítica dos ânions, foi observado que o rendimento do produto líquido da pirólise da vagem de feijão sem catalisador (Exp. I) em relação aos demais rendimentos da pirólise catalítica (Exp. II à VI) aumentou de 25,61% (sem catalisador) a 26,89% ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 27,05% ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), 27,36% ( $\text{Cl}^-$ ), 29,09% ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) e 29,39% ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), o produto sólido por sua vez diminuiu. A explicação para esta situação pode estar associada com o tamanho e/ou caráter básico dos respectivos íons. Os ânions menores e com carga unitária, como o  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , interagem mais fortemente com os sítios doadores de elétrons existentes na biomassa, provocando maiores rupturas das ligações C-O-C, C-O, entre outras. Somado a isso, esses ânions são bases mais fracas, tendo maior dificuldade de estabilizar as cargas positivas, o que pode ter contribuído para o leve aumento nos rendimentos, não só dos produtos líquidos como também dos gasosos.

Em contrapartida, os demais íons com tamanhos maiores têm forças iônicas mais fracas, logo, menos ligações entre os constituintes da biomassa são rompidas devido ao caráter alcalino ser relativamente alto, assim menos proporções de produtos líquidos e mais gasosos foram obtidos. Isso significa que durante a pirólise formaram-se mais compostos de baixa massa molecular que foram imediatamente arrastados para fora da zona de reação, com isso aumentando a fração gasosa e inibindo as reações secundárias dos voláteis, como descarboxilação e condensação. Com relação ao rendimento do produto sólido, estes não demonstraram variações expressivas nos valores.

Considerando o efeito sinérgico, ou seja, a ocorrência da interação entre o cátion ( $\text{K}^+$ ) e os seus respectivos ânions, sugere-se que a atividade dos ânions, nesse estudo para obtenção de maior quantidade de bio-óleo pode seguir essa ordem:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$ .

A comparação desses resultados com os reportados na literatura mostrou uma discrepância em termos de rendimentos de bio-óleo. Fu *et al.* [123] selecionaram como catalisadores o KCl,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e KOH para pirólise da celulose e observou que o rendimento de bio-óleo aumentou de 44,3% (reação não catalítica) a 50,40% ( $\text{Cl}^-$ ), 54,34% ( $\text{OH}^-$ ), 55,04% ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 59,27% ( $\text{HCO}_3^-$ ) com a concentração dos sais  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que o rendimento de biogás aumentou e o de biocarvão diminuiu. Em outro estudo, Tang *et al.* [124] examinaram o efeito catalítico de KCl,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  na pirólise do asfalto com óleo vegetal e o

rendimento de bio-óleo seguiu a ordem:  $\text{Cl}^-$  (80%)  $\approx$   $\text{SO}_4^{2-}$  (77%) > reação não catalítica (71%) >  $\text{CO}_3^{2-}$  (68%) >  $\text{OH}^-$  (55%).

Assim, o rendimento de bio-óleo obtido com esse estudo foi menor comparado aos descritos acima, o que pode ser atribuído aos diferentes tipos de biomassa, às condições experimentais de pirólise e aos métodos de impregnação dos sais inorgânicos, demonstrando que a influência do cátion e principalmente dos ânions na taxa de reação, no rendimento dos produtos e na qualidade do bio-óleo não seguem uma lógica, estes agem de maneiras distintas.

É importante justificar o uso de cloreto na pirólise, o qual por ser uma base fraca de Lewis tem a capacidade de atrair os hidrogênios ácidos existentes nos constituintes da biomassa e formar HCl, o qual atua como um ácido de Lewis, rompendo as ligações básicas C-C, C-O-C, entre outras e acelerando a desidratação dos carboidratos [125]. Por outro lado, esse ânion também contribui para formação de compostos organoclorados, os quais são de elevada toxicidade, tornando-se um fator limitante para impregnação em biomassa. No entanto, neste trabalho não foram identificados compostos pertencentes a esta classe química e o seu uso teve efeito positivo na distribuição dos produtos de pirólise, bem como na qualidade do bio-óleo. Vale destacar que os compostos organoclorados e HCl formados podem estar presentes na fração gasosa, cujo estudo da composição não foi foco do presente trabalho.

### **4.3 Parte 3: Caracterização do bio-óleo oriundo da pirólise convencional**

#### *4.3.1 Composição elementar e Poder calorífico superior (HHV)*

Os bio-óleos obtidos nas diferentes condições de pirólises apresentaram composições elementares semelhantes, conforme Tabela 8. A variação da temperatura e o fluxo de gás de arraste não influenciaram significativamente nas características dos bio-óleos.

**Tabela 8.** Análise elementar (CHN) e HHV dos bio-óleos.

Exp	Condições de pirólises	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	HHV (MJ kg <sup>-1</sup> )
I	550 °C/5 mL min <sup>-1</sup>	60,29	8,31	1,30	25,71	1,64	24,19
II	600 °C/2 mL min <sup>-1</sup>	61,88	8,13	2,03	23,58	1,57	24,49
III	600 °C/5 mL min <sup>-1</sup>	60,19	7,90	2,46	23,85	1,56	24,00
IV	600 °C/7 mL min <sup>-1</sup>	62,53	8,26	1,69	24,77	1,57	24,91
V	700 °C/7 mL min <sup>-1</sup>	62,70	8,14	1,74	23,04	1,54	24,74

O percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram superiores aos da matéria-prima *in natura*, o que significa que os bio-óleos são mais energéticos. O percentual de oxigênio dos bio-óleos foi inferior ao encontrado no bio-óleo obtido pela pirólise da palha de cana-de-açúcar (33,32%) [126].

Segundo a literatura, a quantidade de oxigênio nos bio-óleos de material lignocelulósico varia de 35 a 40% distribuídos em compostos pertencentes às classes dos ácidos carboxílicos, hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e fenólicos [33].

De fato, a presença desses compostos oxigenados nos bio-óleos de vagem de feijão foi confirmada pelas análises de GC/MS. O alto teor de oxigenados contribui para diminuição do valor de pH, torna o bio-óleo corrosivo e instável durante o transporte e armazenamento [127].

Os resultados mostraram que o alto teor de carbono resultou no aumento do poder calorífico superior (HHV) e na diminuição da relação molar H/C dos bio-óleos em comparação com a matéria-prima. O valor do poder calorífico do bio-óleo da vagem de feijão foi superior ao de outros bio-óleos produzidos a partir da pirólise de farinha de milho (17,51 MJ kg<sup>-1</sup>).

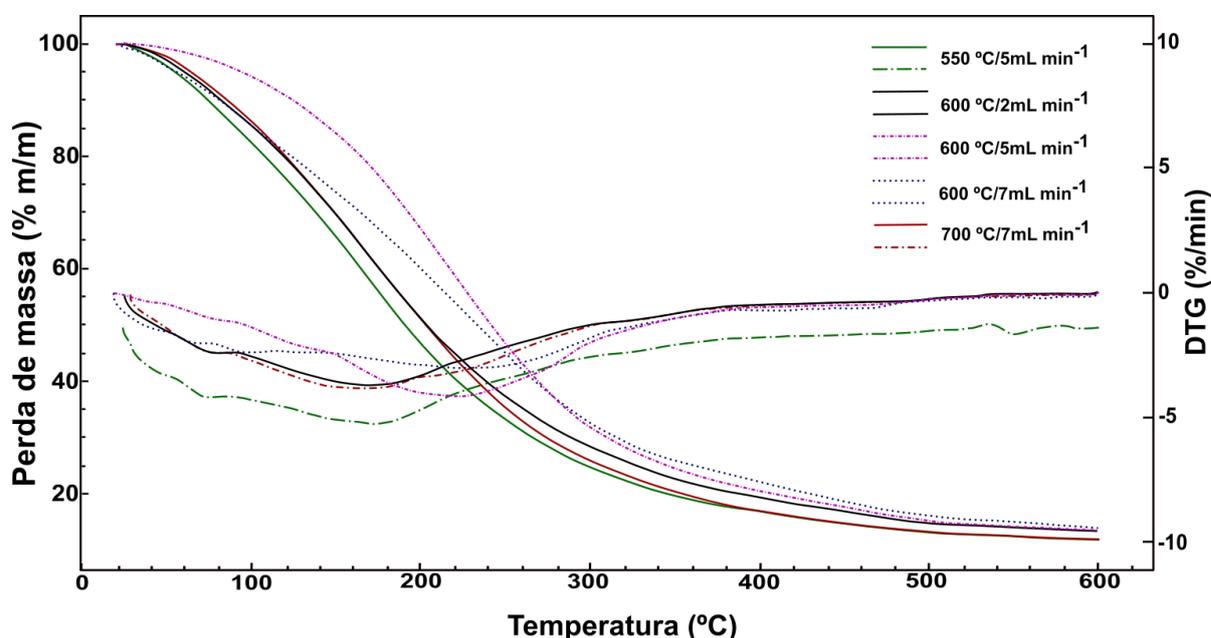
Ainda comparando os valores de aquecimento dos bio-óleos com os de alguns combustíveis fósseis, estes foram inferiores ao diesel (45,4 MJ kg<sup>-1</sup>) e a gasolina (47,3 MJ kg<sup>-1</sup>), o que pode ser atribuído ao alto teor de produtos de degradação que contêm oxigênio ou água condensada. Isto contribui para diminuição da temperatura de ignição e emissão desse biocombustível, bem como aumenta a sua fluidez [128].

Por outro lado, os combustíveis convencionais apresentam elevados valores caloríficos porque são constituídos por altos teores de carbono e hidrogênio [129].

#### 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 9 apresenta as curvas TGA/DTG dos bio-óleos da vagem de feijão. A análise permite determinar a natureza dos compostos voláteis e semi-voláteis formados durante o processo de pirólise.

**Figura 9.** Curvas TGA/DTG dos bio-óleos da vagem de feijão.



O perfil das curvas TGA das amostras I, II e V foram semelhantes, demonstrando uma maior estabilidade térmica do produto líquido. Como pode ser observado na faixa de temperatura de 30-150 °C, os percentuais de perdas de massas foram de aproximadamente 33,77, 29,85 e 30,48%, ocorrendo principalmente a liberação de água e voláteis. Após este evento, os bio-óleos continuaram a degradação até a temperatura de 400 °C, totalizando uma perda de massa em torno de 80%.

De acordo com Fan *et al.* [130], compostos presentes na curva de TG em temperaturas menores que 250 °C podem ser derivados de ésteres e ácidos carboxílicos instáveis que serão transformados para produzir CO<sub>2</sub>.

Na faixa de temperatura de 30-150 °C, os bio-óleos III e IV apresentaram percentuais de perdas de massas menores (15,81 e 25,27%), respectivamente, que podem ser explicados pela presença de menos compostos voláteis no material. Acima de 400 °C, para os bio-óleos, as perdas de massas variaram de 4,81 a 8,11%.

As curvas DTG mostraram claramente um evento de perda de massa na faixa de 150-350 °C para os bio-óleos. Nessa região ocorre a decomposição da parte da holocelulósica da biomassa, logo, no Experimento III por ser maior a temperatura de pirólise, observou-se um maior percentual de perda de massa (59,21%) devido a volatilização e reações de decomposição dos compostos com maior massa molecular, como açúcares, triglicerídeos e fenóis. Este resultado já era esperado e está em concordância com o espectro de infravermelho, o qual mostrou uma das bandas mais intensas entre 3000 - 3700  $\text{cm}^{-1}$  e com os dados obtidos por GC/MS indicando justamente a presença desses compostos no bio-óleo.

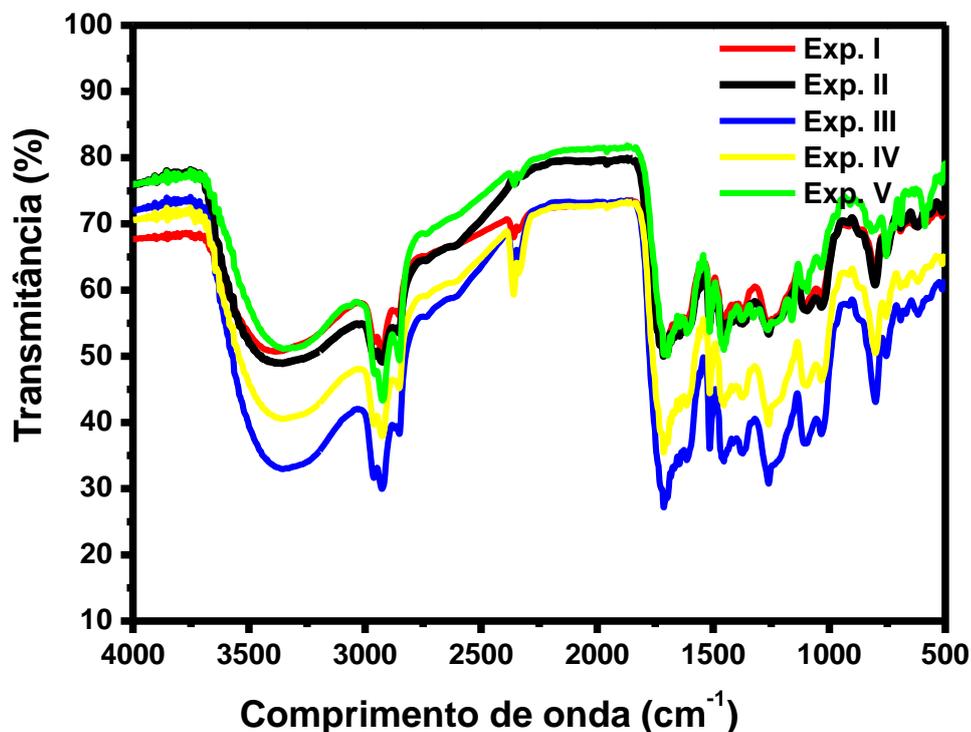
Por outro lado, o menor percentual de perda de massa foi obtido no Experimento I (45,56%). Sugere-se que a decomposição da vagem de feijão ocorreu de forma parcial. Pelo resultado do GC/MS foram identificados compostos com elevada massa molecular, como ácidos e fenóis, no entanto os açúcares, ainda apareceram em baixo percentual, por serem mais rígidos e a decomposição ter sido mais lenta.

O teor de carbono residual encontrado variou de 12,14 (Experimento V) a 15,55% (Experimento IV). Quanto menor o teor de carbono residual menor o número de moléculas aromáticas, o que sugere uma maior degradação do bio-óleo.

#### 4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho dos bio-óleos estão apresentados na Figura 10.

**Figura 10.** Espectros de infravermelho dos bio-óleos da vagem de feijão.



Os espectros das amostras de bio-óleos mostraram perfis semelhantes, porém com as intensidades das bandas diferentes. De modo geral, os bio-óleos dos experimentos III e IV apresentaram bandas mais intensas em  $3300\text{ cm}^{-1}$  características de grupos funcionais que estão relacionados à sua composição química, conforme revelado pela análise de GC/MS.

As bandas de absorção entre  $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de vibração O-H indicando a presença de fenol, álcool, ácidos carboxílicos e aromáticos, além de umidade presente no bio-óleo.

O estiramento de vibração C-H em  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  e as deformações C-H entre  $1350\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos). A absorção C=O na região de  $1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de aldeídos, cetonas, ésteres ou ácidos, enquanto em  $1575\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$  o estiramento C=C indica a

presença de alcenos e aromáticos e a absorção dos picos entre 900-1300  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a presença de álcoois primários, secundários e terciários.

Os picos de absorção entre 650-800  $\text{cm}^{-1}$  e 1420-1610  $\text{cm}^{-1}$  indicam grupos aromáticos substituídos. As diferentes bandas de absorção identificadas nas amostras de bio-óleos estão correlacionadas aos conteúdos de celulose, hemicelulose e lignina presentes na vagem de feijão [131]. Essas bandas apresentaram semelhanças com as determinadas por Biswas *et al.* [95] ao estudarem a composição dos bio-óleos obtidos da pirólise de espiga de milho, palha de trigo, palha de arroz e casca de arroz, os quais têm compostos com grupos funcionais orgânicos. A Tabela 9 resume os resultados obtidos na caracterização do bio-óleo por FT-IR.

**Tabela 9:** Grupos funcionais encontrados nos bio-óleos da vagem de feijão.

Grupo funcional	Intervalo do comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Classe química
O-H; N-H	3000-3700	água, ácido carboxílico, fenol, álcool e amina
C-H	2800-3000	alcano e alceno
C=O	1650-1750	cetona, aldeído, éster e ácido carboxílico
C=C	1575-1675	alcenos, aromáticos
C-O e C-O-C	900-1300	álcool, éster e éter

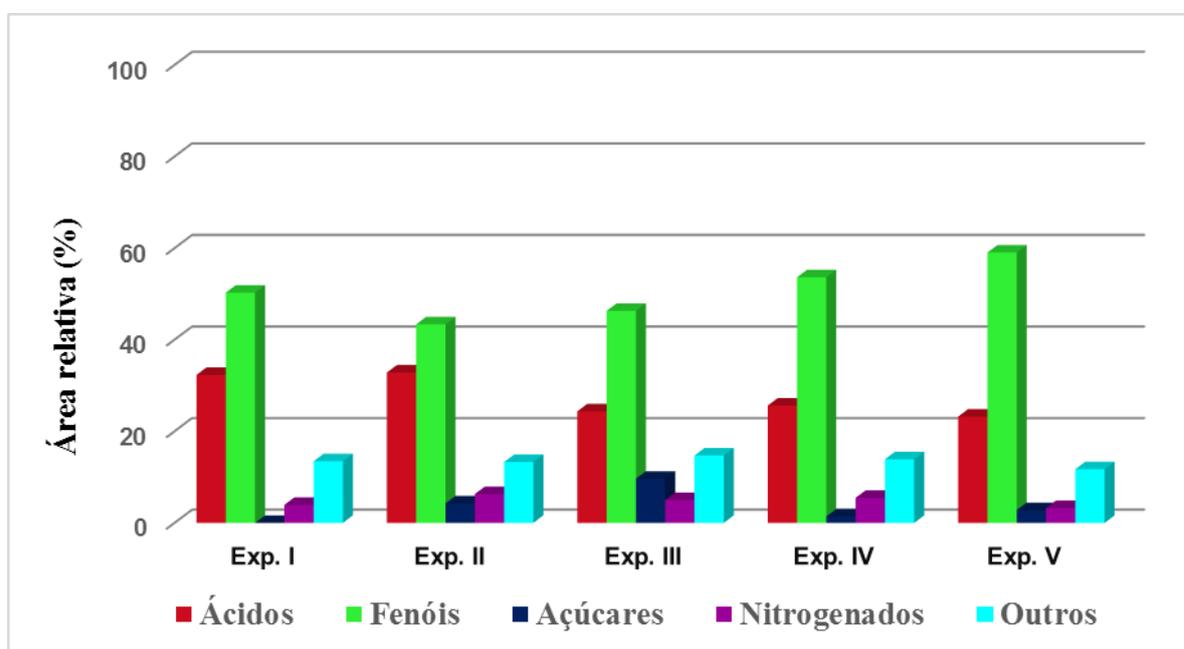
#### 4.3.4 Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

O bio-óleo é constituído de inúmeros compostos orgânicos pertencentes a diferentes classes químicas provenientes da conversão do material. Os estudos cromatográficos apresentaram uma visão ampla dos prováveis compostos presentes nos bio-óleos da vagem de feijão obtidos em diferentes condições de pirólises e os

cromatogramas da corrente total de íons (TICCs) estão representados no **Apêndice A**.

A identificação qualitativa dos compostos foi realizada considerando os compostos com área e índice de similaridade acima de 10% e 85%, respectivamente. Os espectros de massas foram comparados usando as bibliotecas Nist 05 e Wiley. A Figura 11 corresponde ao gráfico de distribuição dos compostos separados pelas classes químicas.

**Figura 11.** Distribuição dos compostos nos bio-óleos da vagem de feijão em diferentes condições experimentais.



A análise dos dados mostrou que os compostos majoritários foram os fenóis (> 50%) seguidos pelos ácidos (> 20%), porém também se identificaram compostos nitrogenados, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas e outros.

Em geral, o gráfico mostrou que o aumento da temperatura de 550 °C (Exp. I) para 600 °C (Exp. IV) e 700 °C (Exp. V) favoreceu o aumento de compostos pertencentes às classes dos fenóis. Esse fato se deve ao aumento da degradação da lignina, enquanto que os ácidos carboxílicos diminuiram sua porcentagem de área devido a maior conversão da celulose em pequenos compostos pertencentes a fração de biogás. Compostos nitrogenados, açúcares e outros foram determinados com porcentagem de área menor que 10%.

Os fenóis presentes nos bio-óleos geralmente estão diretamente relacionados com a decomposição térmica da lignina que ocorre em altas temperaturas através das reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação [132]. No entanto, um bio-óleo rico em fenol também pode ser formado a partir das interações da celulose e lignina.

De acordo com Hosoya *et al.* [133] durante a pirólise da biomassa as interações entre as moléculas de celulose-hemicelulose não ocorrem de forma significativa, enquanto que as interações celulose-lignina são mais evidentes com a lignina inibindo a formação do levoglucosano e a celulose melhorando a formação de produtos derivados da lignina.

Uma outra maneira de se obter fenóis da celulose pode ser por meio da pirólise catalítica. Wang *et al.* [134] conseguiram elucidar o mecanismo de formação de fenóis a partir da pirólise catalítica da celulose. Inicialmente, a reação de conversão dos furanos em aromáticos ocorreu nos poros do catalisador HZSM-5 seguida pela conversão de aromáticos em fenóis na superfície externa do catalisador.

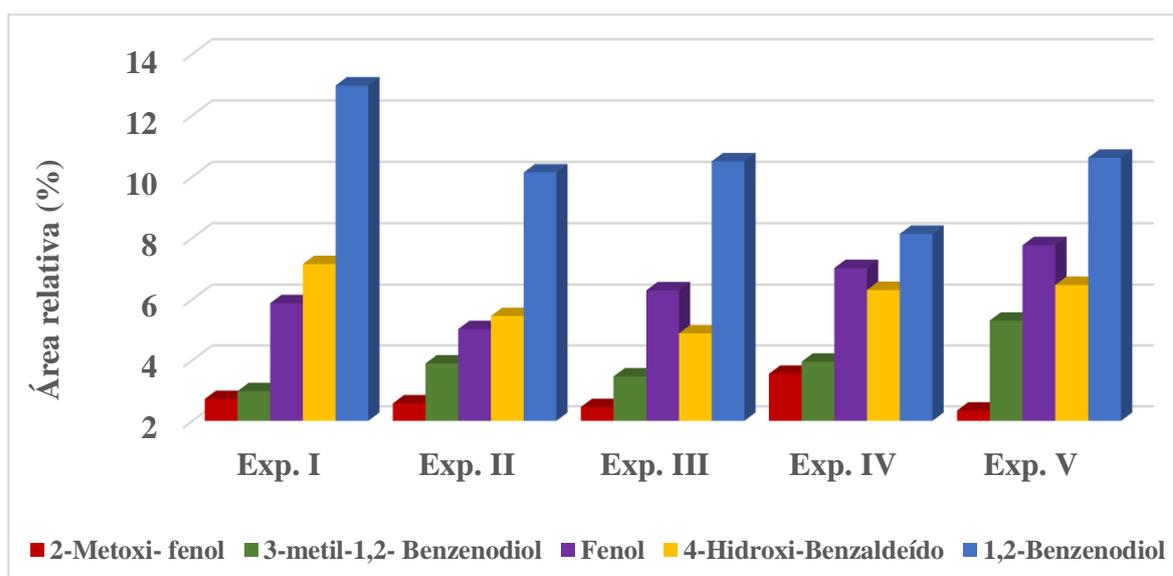
Embora o percentual de lignina da vagem de feijão tenha sido relativamente baixo (7,31%), os compostos fenólicos no bio-óleo foram identificados como majoritários, o que indica que estes compostos não só foram formados pela pirólise da lignina presente na biomassa, mas também pelas reações secundárias de produtos derivados da celulose [135]. Além disso, as maiores temperaturas de pirólise favoreceram a presença de fenóis na fração do bio-óleo, enquanto que o produto da degradação da celulose apresentou uma maior tendência para a fração gasosa.

Uma forte evidência que a presença de compostos fenólicos no bio-óleo não provém somente da pirólise da lignina também é demonstrada nos estudos de pirólise da biomassa de algas [48]. Estas apresentam maiores percentuais de celulose e hemicelulose quando comparada às biomassas lignocelulósicas, no entanto nos bio-óleos são detectados diferentes tipos de compostos fenólicos que podem se formar por meio de diferentes vias de reações, como pela desaminação de compostos N-heterocíclicos e da ciclização de alcenos e alcanos [136] pela hidrólise e desidratação de polissacarídeos e celulose, entre outras vias [137]. Esses

relatos confirmam que no processo de pirólise a termodegradação ou recombinação dos componentes estruturais da biomassa podem levar a formação de compostos de variadas classes químicas, incluindo os compostos fenólicos.

Os mesmos compostos fenólicos (19 compostos) foram encontrados em todas as condições experimentais da pirólise. Não foram observadas diferenças significativas entre os percentuais de área dos compostos nos experimentos I e III, nos quais foi variado a temperatura e o fluxo de gás foi mantido constante. Por outro lado, os experimentos IV e V mostraram um aumento de aproximadamente 10% no seu percentual de área, que pode ser explicado pela elevada temperatura, que favorece as reações de desmetoxilação, desmetilação e alquilação, aumentando os compostos catecol, cresol e diminuindo o guaiacol [106]. Os principais compostos fenólicos identificados no bio-óleo da vagem de feijão estão apresentados na Figura 12.

**Figura 12.** Compostos fenólicos detectados nos bio-óleos da vagem de feijão.



As mudanças nas condições experimentais de pirólise influenciaram o percentual de área relativa de cada composto. Em geral, o aumento no fluxo de gás e a temperatura de 550 °C (Exp. I) para 700 °C (Exp. V) forneceu um aumento no percentual de área do fenol e do 3-metil-1,2-benzenodiol (3-metil-catecol). Altas temperaturas favorecem as reações de desmetoxilação resultando no aumento da produção de fenol e catecol [138].

O percentual de área do 2-metoxi-fenol (guaiacol) aumentou com a temperatura até 600 °C (Exp. IV), cuja porcentagem diminuiu em temperatura superior (Exp. V). Isso pode ser explicado pelo fato de que altas temperaturas podem levar a novas reações radiculares para produzir monômeros fenólicos alquilados [139].

A presença de quantidades significativas de compostos fenólicos no bio-óleo é extremamente relevante porque se torna uma alternativa ao fenol derivado de combustíveis fósseis na produção de resinas fenólicas, produtos químicos, tais como detergentes, herbicidas fenólicos, farmacêuticos, antioxidantes e bioplásticos sintéticos [140].

Os ácidos obtidos foram de cadeias curta e longas (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>) obtidos pela quebra dos grupos carboxílicos presentes na estrutura da celulose e hemicelulose. Segundo Zhao *et al.* [141], os ácidos são os principais compostos dos bio-óleos das pirólises da celulose e hemicelulose, destacando o ácido propanóico (16,83%) e o ácido acético glacial (22,78%), respectivamente. Os ácidos graxos são moléculas de ocorrência animal ou vegetal usados principalmente pelas indústrias alimentícias como conservantes ou na produção de sabões, detergentes, sabonetes e cosméticos [140].

A existência de açúcares como o levoglucosano nos bio-óleos pode ser explicado pela quebra e rearranjo das ligações químicas na molécula de celulose, enquanto os compostos nitrogenados pertencentes ao grupo das aminas são produtos típicos da degradação do conteúdo de proteínas existentes na vagem de feijão [130].

De modo geral, os bio-óleos da vagem de feijão apresentaram similaridades na sua composição com compostos que foram semelhantes aos detectados por Saikia *et al.* [142] no bio-óleo de *Ipomoea carnea*. Os compostos pertenciam às classes dos fenóis e seus derivados, ácidos, ésteres, álcoois e vários aromáticos, furanos e cetonas. Além disso, Aziz *et al.* [143] realizaram pirólise da casca da amêndoa de palma (PK), lascas de madeira (WC) e resíduo de sagu (SW) e identificaram que a maioria dos compostos presentes nos bio-óleos foram fenóis (fenol, guaiacol, cresol, catecol, siringol e eugenol), ácidos carboxílicos (propanóico,

palmítico, oleico e esteárico), cetonas, aldeídos, ésteres e açúcares (levoglucosano) que foram semelhantes aos detectados nos bio-óleos da vagem de feijão.

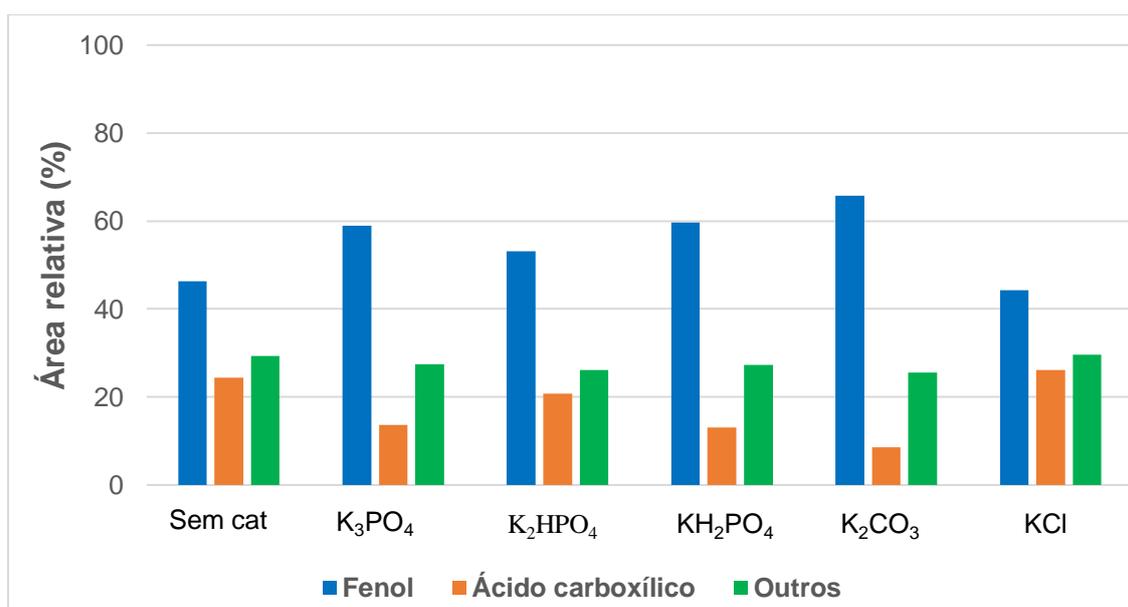
#### 4.4 Parte 4: Caracterização do bio-óleo oriundo da pirólise catalítica

##### 4.4.1. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (GC/MS)

A identificação e a classificação dos compostos presentes nos bio-óleos da pirólise catalítica foram realizadas por GC/MS. Um total de 60 compostos foram tentativamente identificados e classificados de acordo com seus grupos funcionais conforme mostra a Figura 13. A denominação “outros” para uma das classes definidas corresponde aos compostos identificados em menor percentual de área (cetona, furano, álcool, éter, hidrocarboneto, função mista).

Nos cromatogramas da corrente total de íons (TICCs) dos bio-óleos da pirólise catalítica percebeu-se uma similaridade no perfil cromatográfico, porém com as intensidades dos picos reduzidas ao serem aplicados os catalisadores de  $K^+$  (Apêndice B).

**Figura 13.** Distribuição dos compostos nos bio-óleos obtidos através da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.



A composição dos bio-óleos foi alterada, sendo identificados mais compostos, quando comparado com a pirólise convencional (45 compostos tentativamente identificados). Estudos mostraram que o uso de catalisadores na pirólise melhorou a qualidade do bio-óleo obtendo-se compostos, como fenóis, aromáticos, hidrocarbonetos, entre outros [144].

Assim como nos bio-óleos da pirólise convencional, as principais classes de compostos identificadas nos bio-óleos produzidos com os 5 diferentes sais de potássio foram os fenóis e os ácidos. Em menores quantidades foram identificados cetona, furano, hidrocarboneto, álcool, éter e compostos de função mista.

De acordo com Ates *et al.* [145] os rendimentos máximos de bio-óleo para as pirólises sem catalisador foram obtidos com as temperaturas 500 e 600 °C para o bagaço de romã e uva, respectivamente, e taxa de aquecimento 70 °C min<sup>-1</sup>. A pirólise catalítica *in situ* foi conduzida a 500 °C usando 10% (m/m) do catalisador (Al-MCM-41) e os resultados confirmaram a influência positiva nos rendimentos e qualidade do bio-óleo e biogás.

Mohamed *et al.* [146] investigaram a mistura de 10% K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + clinoptilonite ou bentonita à biomassa na pirólise catalítica sob aquecimento por micro-ondas e observaram que o uso desses catalisadores melhorou a qualidade do bio-óleo, reduzindo a acidez, viscosidade, produzindo mais compostos aromáticos e hidrocarbonetos.

De modo geral, o percentual de área relativa para a classe de fenóis nos bio-óleos da vagem de feijão aumentou de 46,30% (sem catalisador) para 58,88% (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 53,19% (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 59,64% (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e 65,78% (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Resultado contrário foi determinado para a pirólise com KCl, no qual o percentual de área diminuiu para 44,28%. O aumento de fenóis nos bio-óleos está relacionado com o efeito sinérgico entre o cátion (K<sup>+</sup>) e o ânion, uma vez que estes podem promover a clivagem homolítica da ligação glicosídica iniciada pelo ataque à ligação C-O-C, levando à formação de compostos com menor teor de oxigênio em competição com a clivagem heterolítica das ligações glicosídicas que formam o levoglucosano [85, 147].

Entre os 5 catalisadores, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram melhor desempenho catalítico, em termos de rendimentos totais de fenóis. Este resultado pode ser

justificado pela maior basicidade dos sais,  $pK_b$  4,6 e 1,6 respectivamente. Além disso, o  $K^+$  também atua no mecanismo reacional, inibindo a formação do levoglucosano e provocando reações de desidratação sequencial [147]. Como as pirólises utilizaram a mesma massa para os catalisadores, o maior número de íons de  $K^+$  influenciou para maior ataque à estrutura do levoglucosano.

Por outro lado, a pirólise com KCl diminuiu o percentual de área relativa desses compostos, pois o sal é considerado de caráter neutro, o ânion pode reagir e formar HCl (ácido forte), o qual catalisa as reações de desidratação dos carboidratos, propiciando o aumento no percentual de ácidos para 26,14% (maior teor dentre as pirólises catalíticas).

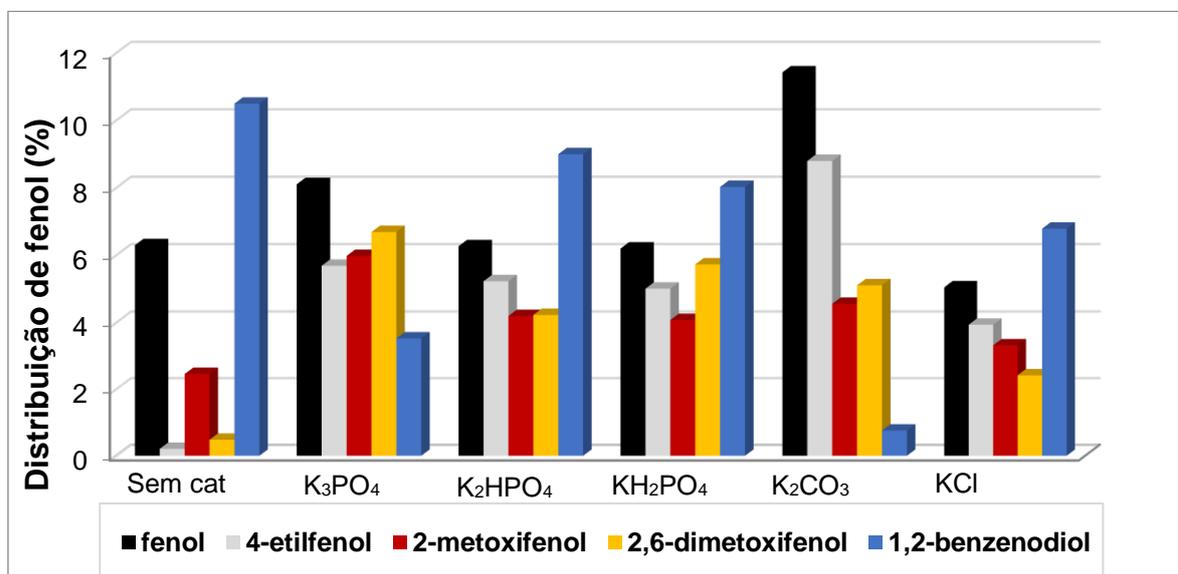
Os sais de fosfatos ( $K_3PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ) como catalisadores na pirólise da vagem de feijão apresentaram poucas diferenças no percentual de área dos compostos fenólicos. Ambos os compostos são sais básicos e favorecem a formação de monômeros de fenóis de alto valor comercial [114]. Dentre estes, o  $K_3PO_4$  possui maior basicidade, porém os sais  $KH_2PO_4$  e  $K_2HPO_4$  possuem baixo ponto de fusão, o que contribui para as reações de pirólise. Com relação ao percentual de ácidos nesse grupo de catalisadores, o  $K_2HPO_4$  apresentou maior percentual de área.

Na pirólise catalítica da vagem de feijão é mais coerente explicar o melhoramento do bio-óleo pela influência do ânion, uma vez que o cátion  $K^+$  é comum para todos os sais e a sua ação depende da capacidade de clivar as ligações glicosídicas existentes nas moléculas. Sendo assim, o efeito dos ânions no melhoramento dos bio-óleos seguiu a ordem:  $CO_3^{2-} > PO_4^{3-} \approx H_2PO_4^- > HPO_4^{2-} > Cl^-$ . Como já foi mencionado, os ânions agem de maneiras diferentes nas condições de pirólises e, conseqüentemente na qualidade do bio-óleo. Essa variação depende do tipo de biomassa, quantidade de catalisador e sais empregados como catalisadores [147].

Os compostos fenólicos presentes no bio-óleo são em grande parte provenientes da degradação da lignina, a qual, inicialmente, se despolimeriza, ou seja, quebra formando os intermediários álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, os quais serão os precursores para formação dos produtos fenol, guaiacol e siringol, respectivamente. [133, 148]. A Figura 14 apresenta o gráfico de distribuição dos

principais compostos fenólicos identificados nos bio-óleos das pirólises convencional e catalítica.

**Figura 14.** Compostos fenólicos detectados nos bio-óleos obtidos através da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.



De modo geral, o uso dos catalisadores mostrou seletividade para produção de compostos fenólicos, uma vez que atuaram aumentando ou diminuindo o percentual de área relativa dos compostos presentes nos bio-óleos da vagem de feijão. O percentual de fenol aumentou de 6,29% (sem catalisador) para 8,11% (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e 11,43% (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

O uso do K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> apresentou semelhança no percentual de área dos compostos. Comparando com o bio-óleo da pirólise sem catalisador, o percentual do 1,2-benzenodiol diminuiu nos bio-óleos obtidos com K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3,53%) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,76%), enquanto que o percentual do metoxi-fenol aumentou em todos os bio-óleos, além de favorecer o aparecimento dos compostos 2,6-dimetoxifenol e 4-etilfenol. Com isso, ficou perceptível que os alquilfenóis aumentaram, enquanto os hidroxifenóis diminuíram os seus percentuais relativos de área. O KCl diminuiu o percentual de área do fenol (5,05%) e 1,2-benzenodiol (6,79%) quando comparado com o bio-óleo da pirólise sem catalisador.

A partir do gráfico é possível inferir que os compostos fenol, 4-etilfenol apareceram com mais intensidade no bio-óleo obtido com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o 1,2-benzenodiol

nos bio-óleos com  $K_2HPO_4$  e  $KH_2PO_4$ , enquanto que, o 2-metoxifenol e 2,6-dimetoxifenol no bio-óleo com  $K_3PO_4$ . Esse fato pode ser explicado pelas reações de desmetilação ou desmetoxilação dos metoxifenóis [133, 134, 149].

Os resultados mostraram comportamento semelhante ao encontrado por Lu *et al.* [150] que produziram seletivamente bio-óleo rico em compostos fenólicos empregando  $K_3PO_4$  como catalisador impregnado à biomassa da madeira. Os compostos majoritários foram o fenol e 2,6-dimetoxifenol.

Além dos fenóis, os ácidos foi a segunda classe mais abundante identificada nos bio-óleos da pirólise convencional e catalítica, estes são oriundos da degradação térmica da biomassa lignocelulósica.

Comparando o percentual de ácidos determinados na pirólise convencional da vagem de feijão (24,37%) com o encontrado na pirólise catalítica usando sais de potássio, os compostos ácidos foram significativamente reduzidos para 8,62% na presença de  $K_2CO_3$ , enquanto que na presença de KCl, o percentual de ácidos de cadeia longa aumentou para 26,14%. O melhoramento do bio-óleo em termos de compostos ácidos seguiu a ordem:  $Cl^- > HPO_4^{2-} > H_2PO_4^- > PO_4^{3-} > CO_3^{2-}$ .

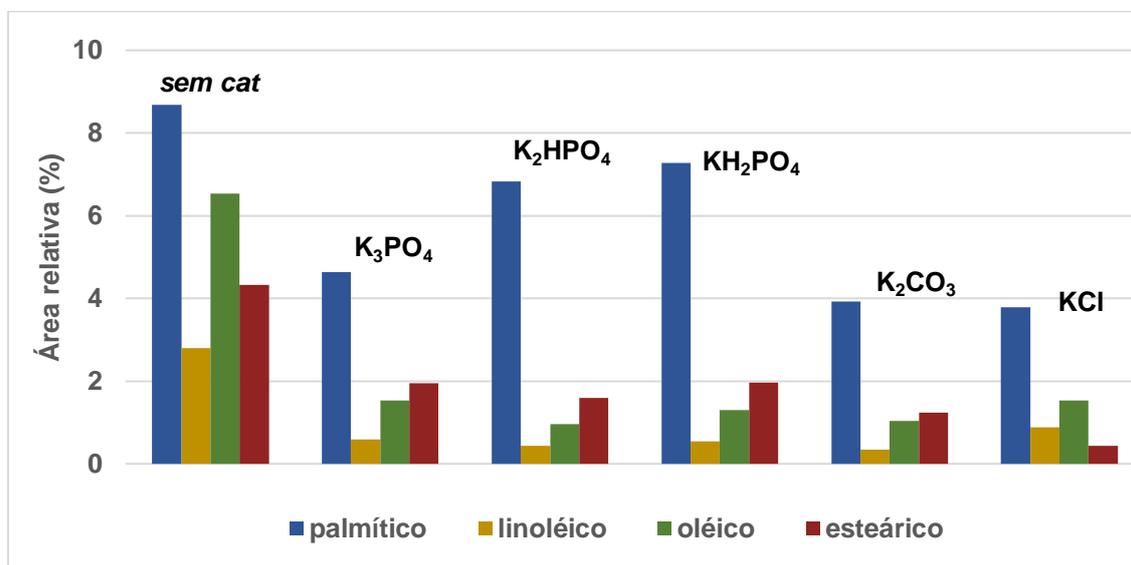
A diminuição dos grupos ácidos pode ser atribuída à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido e o potássio, favorecendo a quebra das ligações poliméricas e neutralizando os grupos carboxílicos presentes na parte hemicelulósica da biomassa [151]. Além disso, é importante mencionar que os ácidos por apresentarem baixos pontos de ebulição têm mais dificuldade de se condensar [114].

De acordo com Garbas *et al.* [151] na pirólise térmica da biomassa, os produtos oxigenados (ácidos, aldeídos, álcoois, ésteres e éteres) são formados seguindo um mecanismo tradicional de reação. Por outro lado, na pirólise catalítica os compostos oxigenados são formados como intermediários, sendo então submetidos a reações de craqueamento, desidratação, descarbonilação e descarboxilação.

Os principais componentes ácidos encontrados nos bio-óleos da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão estão representados no gráfico da Figura 15. Entre os compostos identificados, destacaram-se os ácidos graxos de cadeia longa, como palmítico, oléico, linoléico e esteárico. O percentual de área

desses compostos diminuiu com o uso dos catalisadores, sendo a pirólise com KCl a que mais diminuiu este teor.

**Figura 15.** Compostos ácidos identificados nos bio-óleos da pirólise convencional e catalítica da vagem de feijão.



A presença de elevadas concentrações de compostos ácidos nos bio-óleos o torna um produto altamente corrosivo, instável termicamente e diminui a estabilidade à oxidação. Por outro lado, esses ácidos podem servir como fonte de matéria-prima química [152].

Outros compostos (cetona, éter, álcool, furano, aldeídos e compostos de cadeia mista) presentes em menor quantidade também foram detectados nos bio-óleos da pirólise catalítica da vagem de feijão. Os sais mostraram que para os compostos desta classe a seletividade foi  $\text{Cl}^-$  (29,58%) >  $\text{PO}_4^{3-}$  (27,50%) >  $\text{HPO}_4^{2-}$  (26,07%) >  $\text{CO}_3^{2-}$  (25,60%) >  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (25,43%). Entre esses compostos, identificaram-se o álcool furfurílico, furano, que foram provenientes da degradação da celulose [92].

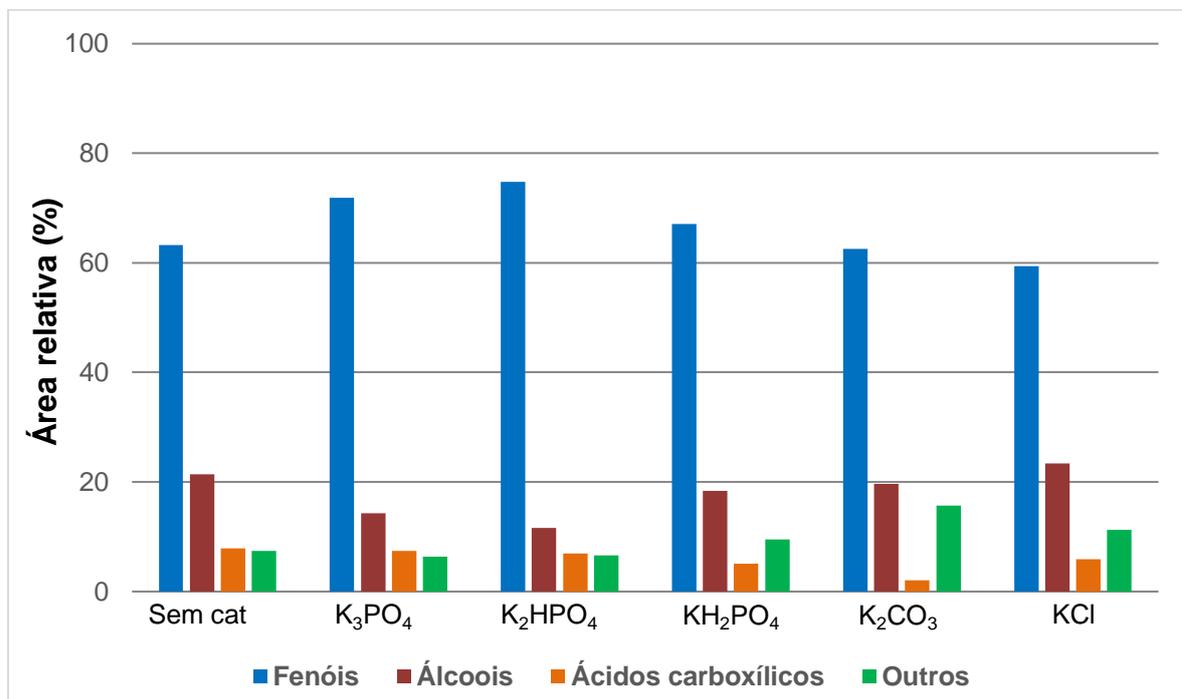
#### 4.4.2. *Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrometria de massas por tempo de voo (GCxGC/TOF-MS)*

Os resultados obtidos por meio das análises de GCxGC demonstraram similaridade nos perfis cromatográficos dos bio-óleos produzidos a partir da pirólise convencional e pirólises catalíticas. No entanto, como uma série de compostos não foram possíveis de serem identificados pelo GC/MS devido à existência de coeluições, tornou-se necessário a aplicação de uma técnica mais abrangente como o GCxGC/TOFMS para melhor elucidar a composição química dos bio-óleos da vagem de feijão.

O GCxGC foi capaz de detectar o dobro de compostos tentativamente identificados quando realizadas as pirólises na ausência (90 compostos) e presença de catalisador (170 compostos) se comparada às quantidades determinadas por GC/MS. Em virtude disso, esta ferramenta analítica permitiu uma melhor separação, resolução e elucidação do efeito dos catalisadores na composição dos bio-óleos.

No total foram definidos como grupos majoritários os fenois, álcoois e ácidos e com menor percentual de área relativa determinaram-se compostos pertencentes às classes dos hidrocarbonetos, aromáticos, compostos de cadeia mista, cetona, éter, éster, furano, nitrogenados e açúcares, os quais foram designados como “outros”. A Figura 16 apresenta o somatório do percentual de área relativa (%) das classes químicas dos compostos distribuídos na área cromatográfica dos bio-óleos da pirólise convencional e catalítica.

**Figure 16.** Distribuição dos grupos detectados nos bio-óleos com base no percentual de área relativa (%).



O gráfico evidenciou que os resultados semiquantitativos aqui obtidos corroboram os do GC/MS. Os fenóis foram detectados como classe majoritária e o uso dos catalisadores mostrou seletividade para aumentar a formação desses compostos. Além dos compostos fenólicos (fenol, 1,2-benzenodiol, 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol e 4-etilfenol) identificados e destacados pela análise GC/MS, o uso de uma segunda dimensão permitiu a detecção de outros compostos como eugenol, seringol, timol, entre outros isômeros, os quais não foram identificados em GC/MS.

Esses resultados estão de acordo com os dados reportados na literatura, os quais demonstraram que os sais de fosfatos, carbonatos e cloretos de potássio mostraram excelente desempenho na produção seletiva de bio-óleos ricos em fenóis [92,153]. Como mencionado anteriormente, a produção de fenólicos a partir de biomassas lignocelulósicas baseia-se nas reações de despolimerização e fragmentação, que podem ocorrer em meios catalisados ou não catalisados [153].

O somatório do percentual de área relativa dos fenóis totais nos bio-óleos da vagem de feijão foi diferente quando a análise foi realizada por GCxGC/TOF-MS aumentando de 64,11% (sem catalisador) para 73,75% (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 72,01% (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 67,32% (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Em contrapartida, para os catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KCl, o

percentual de área diminuiu para 62,45 e 59,77%, respectivamente. Assim, pode-se dizer que a seletividade para fenóis seguiu a ordem:  $\text{HPO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ .

O aumento da concentração de fenóis ocorreu na presença de sais com mais  $\text{K}^+$  disponível durante o processo de pirólise e maior ponto de fusão, sendo o  $\text{K}_3\text{PO}_4$  o que tem maior quantidade de  $\text{K}^+$  em relação à massa molecular e maior ponto de fusão (0,88 g; 1380 °C, respectivamente). Notou-se que o sal com menor temperatura de fusão ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) apresentou menor quantidade de  $\text{K}^+$  livre, o que pode estar relacionado à temperatura de pirólise ser maior (600 °C) que a temperatura de fusão do sal, levando a concluir que este foi facilmente absorvido pela umidade contida nos vapores de pirólise da biomassa, proporcionando um maior rendimento do bio-óleo (29,39%) e influenciando na concentração de fenólicos ser relativamente menor quando comparado com o  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  com temperatura de fusão maior.

A área percentual dos fenóis variou de 59,77 a 73,75% no GC×GC/TOFMS, o que representa 14% de variação, enquanto na análise GC/MS das mesmas amostras, a área percentual do grupo dos fenóis variou de 44,28 a 65,78%, resultando em 21,5% de variação.

Esses resultados indicaram que diferenças significativas foram obtidas para um mesmo bio-óleo quando GC×GC/TOF-MS ou GC/MS foi aplicado. Devido à existência de co-eluições, os resultados de GC/MS podem ser imprecisos, levando a resultados incorretos.

Embora o  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tenham influenciado na formação dos produtos de classes químicas variadas, os resultados mostraram que o fenol permaneceu como produto principal nos bio-óleos, porém o percentual de área dos álcoois e ácidos diminuíram quando na presença desses sais no meio pirolítico.

O bio-óleo proveniente da pirólise da vagem de feijão quando analisado por GC/MS apresentou baixo percentual de área para os álcoois, no entanto o uso de uma segunda dimensão melhorou o potencial de separação e devido à sensibilidade da técnica GC×GC/TOFMS esses compostos foram revelados. Com isso, foi possível observar um aumento significativo, em torno de 21% no percentual de área relativa desta classe química, sendo detectados álcoois com comprimento da cadeia de carbono entre C2 e C15. O comportamento dos catalisadores  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e KCl ficou

bem evidenciado pela redução no percentual de área dos compostos ácidos e aumento dos álcoois, que pode estar associado às reações de descarboxilação.

Os ácidos carboxílicos detectados apresentaram número de carbonos variando de C2 a C24. A presença do ácido acético e de ácidos graxos (C3 a C8) foi melhor esclarecida com a análise bidimensional, pois fatores como a coeluição desses compostos durante a análise monodimensional têm semelhança de volatilidades com os ésteres e por estar em alta quantidade nas amostras. Mesmo empregando os catalisadores para tentar reduzir a acidez, ainda assim havia ácidos nos bio-óleos. A seletividade dos ânions para esta classe de compostos seguiu a ordem:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{CO}_3^{2-}$ .

A Tabela 10 apresenta os valores de área relativa dos picos pertencentes aos demais grupos químicos identificados com menor percentual nas amostras de bio-óleos.

**Tabela 10.** Área relativa (%) dos picos identificados em menor percentual.

Grupos	Área relativa (%)					
	<i>Sem cat</i>	$K_3PO_4$	$K_2HPO_4$	$KH_2PO_4$	$K_2CO_3$	KCl
<b>Açúcar</b>	0,45	-	-	-	0,03	0,20
<b>Amina</b>	0,12	0,28	0,16	0,07	0,23	0,44
<b>Hidrocarboneto</b>	0,90	1,49	0,23	0,69	3,08	0,11
<b>Aromático</b>	2,03	0,17	1,78	-	0,77	1,19
<b>Mista</b>	1,68	3,90	3,63	6,69	4,41	1,76
<b>Cetona</b>	0,48	0,06	1,33	0,65	5,05	1,26
<b>Éter</b>	0,77	0,41	0,12	0,48	0,69	0,19
<b>Éster</b>	-	0,02	0,46	0,33	1,12	5,18
<b>Furano</b>	0,16	-	0,34	0,31	0,33	0,30
<b>Amida</b>	-	0,04	-	-	0,11	0,29
<b>Total</b>	6,59	6,38	8,05	9,22	15,82	10,92

Para o bio-óleo produzido sem catalisador, o percentual de área relativa dos hidrocarbonetos foi 0,90% (**Tabela 10**), os quais tiveram seu percentual aumentado quando os bio-óleos foram obtidos pelas pirólises com  $K_3PO_4$  (1,49%) e  $K_2CO_3$

(3,08%). Em contrapartida, os bio-óleos das pirólises com  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$  e KCl reduziram esse percentual de área para 0,23, 0,69 e 0,11%, respectivamente. Essa redução pode estar associada às reações de desidratação, tendo em vista que o efeito sinérgico entre o cátion e ânions favorecem essa via de reação. Foram identificados hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, de cadeia normal, ramificada, saturados e insaturados com número de carbonos entre C4 e C20.

O somatório do percentual de área para os açúcares foi relativamente baixo para os bio-óleos oriundos das pirólises sem catalisador e na presença de  $K_2CO_3$  e KCl, enquanto nos bio-óleos com sais de fosfatos, esses compostos não apareceram. Esse fato já era esperado quando se realizam pirólises catalíticas, pois as moléculas de açúcares, como o levoglucosano sofrem craqueamento favorecendo a produção de cetonas e furanos, os quais foram detectados nas amostras de bio-óleos [154].

Em relação aos ésteres, a separação destes geralmente ocorre na primeira dimensão, em virtude da sua alta volatilidade, no entanto no bio-óleo da vagem de feijão sem catalisador analisado tanto por GC/MS quanto por GC×GC, a presença destes compostos não foi identificada. Contudo, as pirólises catalíticas *in situ* contribuíram para formação de alguns ésteres, como estearato de metila, benzoato de estradiol, salicilato de metila, entre outros.

Dentre os catalisadores, o KCl revelou um maior percentual de área relativa para os ésteres (5,18%). O KCl afeta a decomposição térmica da celulose, promovendo a clivagem das ligações glicosídicas, em vez da polimerização, com isso inibindo a formação de levoglucosano e aumentando as espécies oxigenadas de baixa massa molecular [155]. Uma outra possibilidade de formação dos ésteres é a ocorrência da reação entre os ácidos de cadeia curta e álcool presentes no bio-óleo.

As cetonas apareceram com percentual de área, aproximadamente 5% para o bio-óleo obtido na pirólise com  $K_2CO_3$ , nos demais bio-óleos o percentual foi menor que 2%. Os furanos também foram identificados com baixo percentual de área (<2%). Os furanos e cetonas consistem de pequenas moléculas derivadas da desidratação de monômeros dos carboidratos da biomassa [153].

Outros compostos tentativamente identificados em todos os bio-óleos analisados por GC/MS e GCxGC/TOF-MS com somatório do percentual relativo de área <2% foram os compostos de cadeia mista, éter, aromáticos e nitrogenados. A presença dos nitrogenados pode estar associada às proteínas existentes na vagem de feijão (8,50%), enquanto os aromáticos são originados da conversão da lignina mediante as reações de desidratação, rachaduras, descarbonilação, descarboxilação e aromatização [156].

A composição do bio-óleo de vagem de feijão analisada neste trabalho está de acordo com a composição de outros bio-óleos originados a partir de diferentes biomassas como, casca de arroz e caroço de pêssego, em que as classes de compostos identificadas foram: fenóis, cetonas, ácidos, aldeídos e éteres. Os fenóis e cetonas foram as classes majoritárias para ambos os bio-óleos. Dentre os fenóis, o guaiacol foi o composto majoritário para o bio-óleo da casca de arroz, enquanto que o furfural foi o majoritário para o bio-óleo do caroço de pêssego [75].

#### 4.4.3. Comparação GC/MS versus GCxGC/TOF-MS

Para resumir a caracterização dos compostos químicos com as técnicas analíticas discutidas acima, diferenças notáveis foram observadas. O GCxGC/TOF-MS foi capaz de detectar o dobro de compostos tentativamente identificados quando realizadas as pirólises na ausência e presença de catalisador comparada à GC/MS.

Com relação à separação por classes químicas, no bio-óleo proveniente da pirólise da vagem de feijão sem catalisador, os álcoois não foram detectados. No entanto, com o uso de uma segunda dimensão, o potencial de separação foi melhorado e um aumento significativo no percentual de área relativa desta classe química nesse bio-óleo foi revelado. Além disso, alguns compostos, como por exemplo o eugenol, seringol, timol, entre outros isômeros, somente foram identificados com o uso de uma segunda dimensão.

A análise semiquantitativa dos bio-óleos por GCxGC/TOF-MS é bastante utilizada devido a maior sensibilidade, seletividade e capacidade de identificação de compostos em amostras complexas em comparação à GC/MS. As análises por GC/MS mostraram-se satisfatórias e permitiu identificar um número significativo de

compostos pertencentes a distintas classes químicas. Porém, ainda foi possível notar uma série de co-eluições e falsos positivos, o que exigiu o uso de uma técnica complementar como a bidimensional (<sup>2D</sup>GC) para melhor elucidar a composição das amostras. Neste contexto, a GCxGC/TOF-MS revelou resultados mais satisfatórios e convincentes com relação à distribuição química dos bio-óleos obtidos das pirólises da vagem de feijão.

Na Tabela 11 podem ser visualizados de forma sucinta os resultados obtidos por meio das técnicas cromatográficas com relação à quantidade de compostos tentativamente identificados e o somatório do percentual de área relativa dos compostos separados de acordo com as classes químicas.

Tabela 11. Comparação entre GC/MS e GCxGC/TOFMS.

<b>Número de picos</b>								
<b>GC/MS</b>			<b>GCxGC/TOFMS</b>					
<b>Sem catalisador</b>	<b>Com catalisador</b>		<b>Sem catalisador</b>	<b>Com catalisador</b>				
<b>45</b>	<b>60</b>		<b>90</b>	<b>170</b>				
<b>Grupos</b>								
<b>Fenóis</b>			<b>Álcoois</b>		<b>Ácidos carboxílicos</b>		<b>Outros</b>	
<b>Área relativa (%)</b>								
<b>Pirólise</b>	<b>GC</b>	<b>GCxGC</b>	<b>GC</b>	<b>GCxGC</b>	<b>GC</b>	<b>GCxGC</b>	<b>GC</b>	<b>GCxGC</b>
<b>Sem catalisador</b>	46,30	64,11	0,00	21,38	24,37	7,92	29,33	6,59
<b>K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	58,88	72,01	2,87	14,19	13,62	7,42	24,63	6,38
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	53,19	73,75	5,42	11,40	20,74	6,79	20,65	8,05
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	55,45	67,32	4,16	18,43	19,11	5,03	21,27	9,22
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	65,78	62,45	2,67	19,69	8,62	2,04	22,93	15,82
<b>KCl</b>	44,28	59,77	8,77	23,38	26,14	5,93	20,81	10,92

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho a pirólise da vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) foi estudada com a finalidade de avaliar o potencial da biomassa residual para obtenção de bio-óleo. Foram realizados testes de pirólise por vias convencionais e catalíticas, empregando cinco diferentes sais de potássio e determinados os rendimentos dos produtos sólido (biocarvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (biogás). Por fim, a composição química dos bio-óleos oriundos dos processos de pirólise convencional e catalítica foi investigada.

A caracterização da biomassa foi de suma importância e os resultados estavam dentro do esperado, tendo em vista a sua influência de forma direta no processo de termodegradação e na composição dos produtos.

As análises de umidade, cinzas, óleo e material volátil da vagem de feijão mostraram resultados considerados adequados para aplicação da biomassa em processos termoquímicos, tal como a pirólise.

Os resultados da composição elementar e composição lignocelulósica são característicos de biomassas lignocelulósicas. Além disso, a TGA permitiu determinar a faixa de temperatura a ser aplicada no processo de pirólise, pois a curva mostrou que a maior perda de massa (75%) ocorreu até 700 °C. Por isso, que neste trabalho foram realizadas pirólises nas temperaturas de 550, 600 e 700 °C.

Na pirólise convencional foi realizado o estudo da influência da temperatura e fluxo de gás nos rendimentos dos produtos biocarvão, bio-óleo e biogás. Diante dos resultados, a melhor condição para pirólise da vagem de feijão foi a 600 °C e fluxo de  $N_2$  5 mL min<sup>-1</sup>.

Os bio-óleos da pirólise convencional mostraram-se um bio-produto rico em compostos de classes químicas variadas, conforme mostrado nos espectros de infravermelho e confirmado mediante os resultados das análises cromatográficas. Os bio-óleos revelaram como principais produtos de decomposição, os fenóis e ácidos, os quais apresentaram maiores percentuais de área relativa, respectivamente.

A pirólise catalítica da vagem de feijão apresentou seletividade para a produção de compostos pertencentes a diferentes classes químicas. O efeito catalítico do cátion (K<sup>+</sup>) e ânions nas reações primárias e secundárias levou à

formação de várias espécies químicas e a atividade dos ânions para obtenção de maior quantidade de bio-óleo seguiu a ordem:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-}$ .

Os bio-óleos das pirólises catalíticas revelaram como classes químicas principais, os fenóis, ácidos e álcoois. Isso foi claramente demonstrado pelas técnicas cromatográficas aplicadas. Contudo, os sais de fosfato foram os mais promissores para a produção de bio-óleo rico em compostos fenólicos demonstrando o seu desempenho na formação destes compostos.

É importante destacar que este trabalho contribui com informações relevantes no que diz respeito a valorização da biomassa residual, como a vagem de Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata*) para obtenção de produtos químicos finos com valor comercial contribuindo para minimizar o impacto ambiental.

## 6 PERSPECTIVA DO TRABALHO

Para dar continuidade a este trabalho propõe-se realizar um estudo comparativo da pirólise da vagem de feijão de diferentes espécies, estas produzidas e coletadas na cidade de Londrina-PR. O bio-óleo produzido será avaliado quanto a sua composição química. Já que foi percebida a potencialidade desta biomassa para formação de bio-óleo rico em compostos fenólicos, novos estudos com outros grupos de pesquisa serão desenvolvidos para aplicação na síntese de resina.

## 7 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### 7.1 Resumo apresentados em Congressos

#### 7.1.1 Nacionais

Santos, R. M.; Reis, J. H. C.; L. S. Freitas. Pyrolysis of mangaba seed in fixed bed reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. In: 46<sup>th</sup> World Chemistry Congress - 40<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2017, São Paulo.

Santos, R. M.; Nascimento, J. S.; Freitas, L. S.; Damasceno, F. C. Valorization of guava residue by pyrolysis: Characterization of biomass, bio-char and bio-oil. In: 46<sup>th</sup> World Chemistry Congress - 40<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2017, São Paulo.

Bispo, D. F.; Santos, R. M.; Nunes, R. A.; Granja, H. S.; Santos, L. M.; Freitas, L. S. Avaliação do potencial da vagem do feijão como matéria-prima para produção de bio-óleo por pirólise. In: III Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, 2017, Maceió-AL.

Santos, R. M.; Bispo, D. F.; Granja, H. S.; Freitas, L. S. Influência das condições de pirólise no bio-óleo de vagem do feijão-caupi (*Vigna unguiculata*). In: 19<sup>o</sup> Encontro

Nacional de Química Analítica e 7º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018, Caldas Novas-GO.

santos, r. m.; bispo, D. F.; Granja, H. S.; Freitas, L. S. Influência das condições de pirólise no bio-óleo de vagem do feijão-caupi (*Vigna unguiculata*). In: 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018, Caldas Novas – GO.

Bispo, D. F.; Santos, R. M; Granja, H. S.; Freitas, L. S. Estudo do efeito do  $K_3PO_4$  na produção seletiva de fenólicos por pirólise de vagem de feijão. In: 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2018, 2018, Caldas Novas – GO.

Bispo, D. F.; Santos, R. M.; Granja, H. S.; Freitas, L. S. Effect of ultrasonic pretreatment in the phenolics production by cowpea bean pod catalytic pyrolysis. In: 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville-SC.

Santos, R. M.; Bispo, D. F.; Granja, H. S.; Loeser, T. F. L.; Freitas, L. S. Catalytic and non-catalytic pyrolysis of the bean pod Caupi (*Vigna unguiculata*) for production bio-oil rich in phenols. In: 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2019, Joinville-SC.

### 7.1.2 Internacionais

Roberta Menezes Santos, João Harley Martins Luna, Thiago Ferreira Leão Loeser, Maikon Alves Freire, Lisiane Santos Freitas, André Luís Dantas Ramos. Analysis of mono-, di- and triglycerides by HPLC in transesterification reactions using biochar of bean pod as catalyst. XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques/Brazilian Symposium on Chromatography/Workshop on Recent Advances in Sample preparation, held at Tiradentes University in Aracaju, from July 14-19, 2019.

Diego Fonseca Bispo, Roberta Menezes Santos, Laryssa Meneguel Santos, Honnara Santos Granja, Lisiane dos Santos Freitas. Catalytic pyrolysis of Cowpea bean pod (*Vigna unguiculata*): Effect of different catalyst on phenolics production. was presented at the XVII Latin American Symposium on Chromatography and Related Techniques/Brazilian Symposium on Chromatography/Workshop on Recent Advances in Sample Preparation, held at Tiradentes University in Aracaju, from July 14-19, 2019.

## **7.2 Participação em eventos - Prêmios**

Certificamos que a discente Roberta Menezes Santos, pela apresentação trabalho intitulado Produção de bio-óleo através da pirólise do resíduo agrícola de Feijão-Caupi (*Vigna Unguiculata*), foi selecionada como melhor apresentação oral da “V Escola de Química UFS”, promovida pelo Programa de Pós-Graduação em Química realizada no período de 07 a 09 de Maio de 2019, São Cristóvão - SE.

## **7.3 Artigo publicado**

Santos, Roberta; Bispo, Diego; Granja, Honnara; Sussuchi, Eliana; Ramos, André Luis; Freitas, Lisiane. Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna unguiculata*): Characterization of Biomass and Bio-oil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 31, p. 1125-1136, 2020.

## **7.4 Artigo aceito para publicação**

Diego Fonseca Bispo, Roberta Menezes Santos, Honnara Santos Granja, Lisiane dos Santos Freitas. Ultrasonic pretreatment of cowpea bean pod with  $K_3PO_4$ : effect on bio-oil yield and phenolic compounds content foi submetido para publicação na Journal of the Brazilian Chemical Society.

## 7.5 Capítulos de livros publicados

Nascimento, Juciara dos Santos; Santos, Roberta Menezes; Damasceno, Flaviana Cardoso Egues, Silvia Maria Silvia; Franceschi, Elton; Freitas, Lisiane dos Santos. Influência do fracionamento de petróleo por sistema pressurizado para a determinação de ácidos naftênicos por GC/MS e GCxGC/TOF-MS. Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5. 1ed.: Antonella Carvalho de Oliveira, 2019, v. 5, p. 99-111.

Roberta Menezes Santos; Lisiane dos Santos Freitas. Biomassa Lignocelulósica: Caracterização. In: Lisiane dos Santos Freitas. (Org.). Energia da Biomassa: Termoconversão e seus produtos. 1ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020, v. 1, p. 9-30.

## 7.6 Outras produções

Santos, Roberta Menezes; Lisiane dos S. Freitas. Princípios Básicos de Cromatografia e Aplicações. 2019. (Curso de curta duração ministrado/Extensão).

Silva, C. F.; Yasmin Oliveira Carvalho; Roberta Menezes Santos. Participação em banca de Rachel Pires Pereira de Carvalho. Produção e Caracterização de bio-óleo de Microalga *Chlorella vulgaris*. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Sergipe.

## 7.7 Produções com colaboradores

### 7.7.1 Artigo aceito para publicação

Almeida, Lays C.; Barbosa, Milson S.; Jesus, Felipe A.; Santos, Roberta M.; Fricks, Alini T.; Freitas, Lisiane S.; Pereira, Matheus M.; Lima, Álvaro S.; Soares, Cleide M. F. Enzymatic transesterification of coconut oil by using immobilized lipase on biochar: An experimental and molecular docking study. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2020.

### **7.7.2 Capítulo de livro publicado**

Bery, Crislayne de Souza; Bery, Carla Crislan de Souza; Oliveira, Ícaro Mota; Araújo, Kyzzes Barreto; Santos, Mônica Carvalho; Santos, Roberta Menezes, Santana, Priscila Monise dos Santos; Silva, Gabriel Francisco da; Bomfim, Carolina N. Costa. Moringa Oleífera LAM: Viabilidade nutricional para a pesca. Pesquisas em Temas de Ciências Agrárias. 1ª ed.: RFB Editora, 2021, v. 3, p. 1-120.

## 8 REFERÊNCIAS

- [1] Guedes, RE; Luna, AS; Torres, AR; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**, 129, 134.
- [2] Empresa de Pesquisa Energética. Atlas da Eficiência Energética Brasil I – Relatório de Indicadores. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/atlas-da-eficiencia-energetica-brasil-2020>. Acesso em. Fevereiro, **2021**.
- [3] Empresa de Pesquisa Energética. Atlas da Eficiência Energética Brasil I – Relatório de Indicadores. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/atlas-da-eficiencia-energetica-brasil-2020>. Acesso em. Agosto, **2020**.
- [4] Liu, X; Zhang, Y; Li, Z; Feng, R; Zhang, Y; *Bioresource Technology*. **2014**, 170 82.
- [5] Yaman, E; Yargic, AS; Ozbay, N; Uzun, BB; Kalogiannis, KG; Stefanidis, SD; Pachatouridou, EP; Iliopoulou, EF; Lappas, AA. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 185, 61.
- [6] Kanaujia, K.P.; Sharma, Y.K.; Garg, M.O.; Tripathi, D.; Singh, R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014,105, 55.
- [7] Welfle, A; *Biomass and Bioenergy*. **2017**, 105, 83.
- [8] Singh, Y.D., Mahanta, P., Bora, U. **2017**. *Renewable Energy*. 103, 490.
- [9] Cho, EJ; Trinh, LTP; Song, Y; Lee, YG; Bae, H-J. *Bioresource Technology*. **2020**, 298, 122386.
- [10] Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2017**, 62, (33), 86.
- [11] Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Takara, D., Oechsner, H., Khanal, S.K. *Bioresource Technology*. **2015**, 178, 178.
- [12] Shen, D., Jin, W., Hu, J., Xiao, R., Luo, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 51, 761.
- [13] Luo, Y., Li, Z., Li, X., Liu, X., Fan, J., Clark, J.H., Hu, C. *Catalysis Today*. **2019**.
- [14] Buckeridge, M. S.; Santos, W. D. dos; Souza, A. P. As rotas para o etanol celulósico no brasil. In: Cortez, L. A. B. (Coord.). Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade. São Paulo: Editora Blucher, **2010**. p. 365-380.

- [15] Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, S. **2015**. *Journal of Materials Research and Technology*. 4(1), 26.
- [16] Cai, J; He, Y; Yu, X; Banks, SW; Yang, Y; Zhang, X; Yu, Y; Liu, R; Bridgwater, AV; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 76, 309.
- [17] Garcia, R; Pizarro, C.; Lavin, AG.; Bueno, JL; *Fuel*. **2017**, 195, 182.
- [18] Ravindran, B; Karmegam, N; Yuvaraj, A; Thangaraj, R; Chang, SW; Zhang, Z; Awasthi, MK. *Bioresource Technology*. **2021**, 320, 124281.
- [19] Babu, R; Veramendi, PMP; Rene, ER. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, <https://doi.org/10.1016/j.cscee>. **2021**.100098.
- [20] Huang, S; Ma, Q; Hou, Q; Zuo, T; Zhang, Z; Ni, W. *Bioresource Technology*. **2021**, 328, 124857.
- [21] Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública. <https://abrelpe.org.br/noticias/> Acesso em; 25/03/2021.
- [22] Ferreira, L.R.A., Otto, R.B., Silva, F.P., De Souza, S.N.M., Ando Junior, O.H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, 94, 440.
- [23] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – MAPA. [2018]. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/feijao/saiba-mais>>. Acesso em 27/7/2018.
- [24] Magalhães, A.L.R., Zorzi, K., Queiroz, A.C., Mello, R., Detmann, E., Pereira, J.C. *Revista Brasileira de Zootecnia*. **2008**, 37, 3.
- [25] Frota, K.M.G., Soares, R.A.M., A.J.A.G. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. **2008**, 28, 2, 470.
- [26] Freire, R.F.Filho. **2011**. Feijão-caupi no Brasil: produção, melhoramento genético, avanços e desafios. Embrapa Meio-Norte.
- [27] Análise Conjuntural sobre a Cultura do Feijão. Disponível em: <https://www.emdagro.se.gov.br>. Acesso em: Março, 2020.
- [28] Schneider, V. E.; Peresin, D.; Trentin, A. C.; Bortolin, T. A.; Sambuichi, R. H. R. Relatório de pesquisa. Brasília, DF: IPEA, 2012. Disponível em: <[http://hbjunior19.files.wordpress.com/2012/11/120917\\_relatorio\\_residuos\\_organicos.pdf](http://hbjunior19.files.wordpress.com/2012/11/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf)>Acesso em: dez. 2017.
- [29] García, R.; Pizarro, C.; Lavín, A G.; Bueno, JL. *Fuel*. **2014**, 117, 1147.
- [30] Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., Wang, D. *Applied Energy*. **2013**, 104, 801.
- [31] Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M., Bilbao, J. *Fuel*. **2015**, 140, 744.

- [32] Sohni, S., Norulaini, N. N.A., Hashim, R., Khan, S. B., Fadhullah, W. *Industrial Crops & Products*. **2018**, 111, 642.
- [33] Dhyani, V.; Bhaskar, T. *Renewable Energy*. **2018**, 129, 695.
- [34] Rodionova, M.V., Poudyal, R.S., Tiwari, I., Voloshin, R.A., Zharmukhamedov, S.K., Nam, H.G., Zayadan, B.K., Bruce, B.D., Hou, H.J.M. **2017**. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 8450.
- [35] Bridgwater, A.V. *Biomass and bioenergy*. **2012**, 38, 68-94.
- [36] Chan, YH; Cheah, KW; How, BS; Loy, ACM; Shahbaz, M; HKG, Singh; Yusuf, NR; Shuhaili, AFA; Yusup, S; WAWAK, Ghani; Rambli, J; Kansha, Y; Lam, HLL; Hong, BHH; Ngan, SL. *Science of the Total Environment*, **2019**, 680, 123.
- [37] Nicolini, K. P.; Casagrande, M.; Jesus, A. C. de. *Pirólise de biomassa em baixas temperaturas*. Campinas, SP: Editora Átomo, 2013.
- [38] Wisniewski Jr, A. *Processos de conversão térmica de biomassa*. In: *Energia da Biomassa: termoconversão e seus produtos*. Org. Lisiane dos Santos Freitas. 1 ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020.
- [39] Arni, A. S. *Renewable Energy*. **2018**,124,197.
- [40] Kan, T; Strezov, SV; Evans, TJ; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**, 57, 1126.
- [41] Vu Ly, H; Tran, QK; Kim, S-S; Kim, J; Choi, SS; Oh, C. *Environmental Pollution*. **2021**, 275, 116023.
- [42] Carrier, M., Joubert, J-E., Danje, S., Hugo, T., Gorgens, J., Knoetze, J.H. *Bioresource Technology*. **2013**, 150, 129.
- [43] Fu, P., Bai, X., Li, Z., Yi, W., Li, Y., Zhang, Y. **2018**. *Bioresource Technology*. 263, 467.
- [44] Collard, F-X., Blin, J. **2014**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 38, 594.
- [45] Luna, JHM; Marques, JJ; Ramos, ALD. *Biocarvão: Caracterização e Aplicações*. In: *Energia da Biomassa: termoconversão e seus produtos*. Org. Lisiane dos Santos Freitas. 1 ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020.
- [46] Agegnehu, G; Srivastava, AK; Birda, MI. *Applied Soil Ecology*. **2017**, 119, 170.
- [47] Shaabana, A., Sea, S-M., Mitamb, N.M.M., Dimina, M.F. *Procedia Engineering*. **2013**, 68, 365.
- [48] Debiagi, P., Gentile, G., Cuoci, A., Frassoldati, A., Ranzi, E., Faravelli, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**.

- [49] Angin, D. *Bioresource Technology*. **2013**; 128; 593.
- [50] Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D. **2011**. *Soil Biology & Biochemistry*. 43, 1812.
- [51] Girgis, BS; Soliman, AM; Fathy, NA. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2011**, 142, 525.
- [52] Mondal, S; Bobde, K; Aikat, K; Halder, G. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 182, 594.
- [53] Mondal, S; Aikata, K; Halder, G. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4, 497.
- [54] He, X., Liu, Z., Niu, W., Yang, L., Zhou, T., Qin, D., Niu, Z. **2018**. *Energy*. 143, 746.
- [55] Silva, WR; Carregosa, ISC; Wisniewski Jr, A. Biogás: características e aplicações. In: Energia da Biomassa: termoconversão e seus produtos. Org. Lisiane dos Santos Freitas. 1 ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020.
- [56] Zhou, N; Zhou, J; Dai, L; Guo, F; Wang, Y; Lia, H; Deng, W; Lei, H; Chen, P; Liu, Y; Ruan, R. *Bioresource Technology*, **2020**, 314, 123756. □
- [57] Li, X; Strezov, V; Kan, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, 110 87.
- [58] Mlonka-Mędrala, A; Evangelopoulos, P; Sieradzka, M; Zajemska, M; Magdziarz, A. *Fuel*. **2021**, 296, 120611.
- [59] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Química Nova*. **2007**, 30, (3), 667.
- [60] Ren, X., Meng, J., Moore, A.M., Chang, J., Gou, J., Park, S. **2014**. *Bioresource Technology*. 152, 267.
- [61] Leng, L., Li, H., Yuan, X., Zhou, W., Huang, H. *Energy*, **2018**, 161, 214.
- [62] Oasmaa, A; Kuoppala, E; Solantausta, Y. *Energy & Fuels*. **2003**, 17, 443.
- [63] Krutof, A. Hawboldt, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**, 59, 406.
- [64] Qiang, L.; Xu-Lai, Y.; Xi-Feng Z. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2008**, 82, 191.
- [65] Ren, S., Ye, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**, 132, 151.
- [66] Hilten, R. N., Das, K. C. *Fuel*. **2010**, 89, 2741.

- [67] Arnold, S., Moss, K., Henkel, M., Hausmann, R. *Trends in Biotechnology*. **2017**, (35), 10.
- [68] Oasmaa, A; Sundqvist, T; Kuoppala, E; Garcia-Perez, M; Solantausta, Y; Lindfors, C; Paasikallio, V. *Energy Fuels*. **2015**, 29, 7, 4381. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00607>
- [69] A. Oasmaa, C. Peacocke, *VTT Technical Research Centre of Finland*. **2011**, Espoo, Finland.
- [70] Buffi, M., Cappelletti, A., Rizzo, A. M., Martelli, F. *Biomass and Bioenergy*. **2018**, 115, 174.
- [71] Garg, R., Anand, N., Kumar, D. *Renewable Energy*. **2016**, 96, 167.
- [72] Santos, RM; Santos, AO; Sussuchi, EM; Nascimento, JS; Lima, AS; Freitas, LS; *Bioresource Technology*. **2015**, 196, 43.
- [73] Betemps, G. R., Silveira, L. A., Sampaio, D. M., Bispo, M. D., Krause, L. C., Caramão, E. B., Filho, P. J. S., Cunha, M. E. *Microchemical Journal*. **2017**, 134, 218.
- [74] Silva, R. V., Pereira, V. B., Stelzer, K. T., Almeida T. A., Romeiro, G. A., Azevedo, D. A. *Biomass and Bioenergy*. **2019**, 78.
- [75] M. S. A. Moraes, M. V. Migliorini, F. C. Damasceno, F. Georges, S. Almeida, C. A. Zini, R. A. Jacques, E. B. Caramão. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2012**, 98, 64.
- [76] Panahi, H. K. S., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Rehan, M., Nizami, A-S. *Bioresource Technology Reports*. **2019**, 7, 100216.
- [77] Shu, R., Lin, B., Wang, C., Zhang, J., Cheng, Z., Chen, Y. *Fuel*. **2019**, 239, 1083.
- [78] Wang, Jin-jiang; Chang, Jie; Fan, Juan. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. **2010**, 38, 564.
- [79] Li, X., Strezov, V., Kan, T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2014**, 110, 79.
- [80] Wang, T., Jin, Z., Su, W., Ye, X., Dong, C., Lu, Q. *Bioresource Technology*. **2015**, 192, 799.
- [81] Lup, A. N. K., Abnisa, F., Mohd, W., Daud, A. D. W., Kheireddine, M. *Applied Catalysis A: General*, **2017**, 541, 87-106.
- [82] Sharma, A.; Vishnu, P.; Zhang D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 50, 1081.
- [83] Hu, X., Gholizadeh, M. *Journal of Energy Chemistry*. **2019**, 39, 109-143.
- [84] Zhou, W., Bai, B., Chen, G., Ma, L., Jing, D., Yan, B. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2018**, 43, 13829.

- [85] Zhang, Y., Chen, P., Liu, S., Peng, P., Min, M., Cheng, Y., Anderson, E., Zhou, N., Fan, L., Liu, C., Chen, G., Liu, Y., Lei, H., Li, B., Ruan, R. *Bioresource Technology*. **2017**, 230, 143.
- [86] Zhang, Z., Lu, Q., Ye, X., Li, W., Hu, B., Dong, C. *Energy Conversion and Management*. **2015**, 106, 1309.
- [87] ASTM, American Society for Testing and Materials ASTM International, Philadelphia ASTM, 1990 E1755-01.
- [88] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 6th ed., Pergamon Press: Oxford, **1979**.
- [89] Van Soest, PJ; *Journal of Animal Science*. **1967**, 26, 119.
- [90] Salman, AKD; Soares, JPG; Souza, JP. de. Metodologias para avaliação de alimentos para ruminantes domésticos. EMBRAPA. Porto Velho-RO, 2010.
- [91] Hames, B.; Scarlata, C.; Sluiter, A. *Renewable Energy Laboratory*. **2008**. NREL/TP-510-42625.
- [92] Zhang, Z., Lu, Q., Ye, X., Xiao, L., Dong, C., Liu, Y. *BioResources*. **2014**, 4 (3), 4050.
- [93] Mythili, R.; Venkatachalam, P.; Subramanian, P.; Uma, D.; *Bioresource Technology*. **2013**, 138, 71.
- [94] Wilson, DM; Dalluge, DL; Rover, M; Heaton, EA; Brown, RC; *Bioenergy Resourch*. **2013**, 6, 103.
- [95] Biswas, B; Pandey, N; Bisht, Y; Singh, R; Kumar, J; Bhaskar, T; *Bioresource Technology*. **2017**, 237, 57.
- [96] Tanger, P; Field, JL; Jahn, CE; DeFoort, MW; Leach, JE; *Frontiers in Plant Science*. **2013**, 4, 218.
- [97] Wu, S., Shen, D., Hu, J., Zhang, H., Xiao, R. *Biomass and Bioenergy*. **2016**, 95, 55.
- [98] Acikgoz, C; Kockar, OM; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2009**, 85, 151.
- [99] Hassen-Trabelsi, AB; Kraiem, T; Naoui, S; Belayouni, H; *Waste Management*, **2014**, 34, 210.
- [100] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J. **2008**. Templeton, D. *Determination of Ash in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP)*: Golden, Colorado.
- [101] Sheng, C; Azevedo, JLT; *Biomass and Bioenergy*. **2005**, 28, 499.

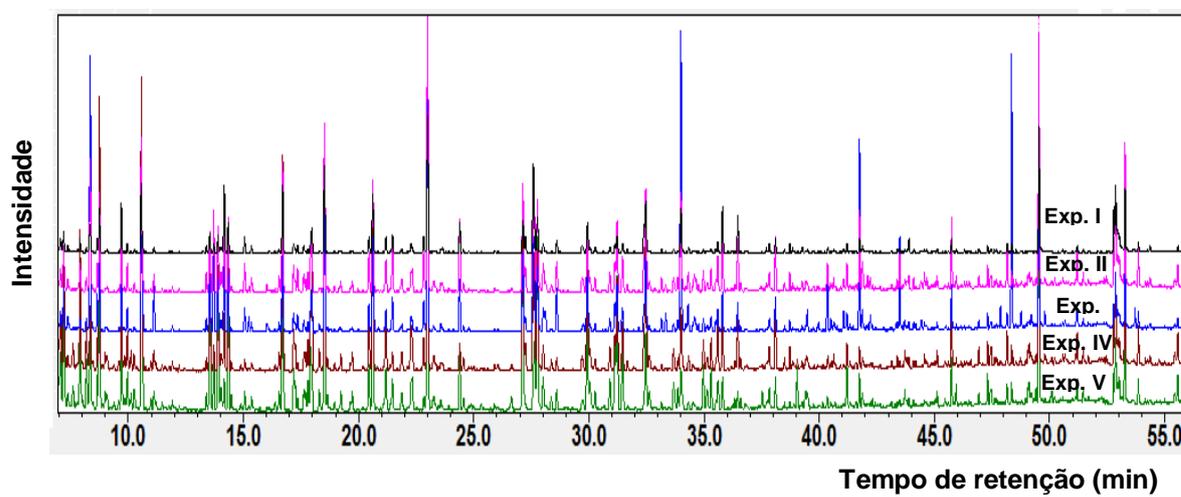
- [102] Park, YK; Yoo, ML; Lee, HW; Park, SH; Jung, SC; Park, SS; Kim, SC; *Renewable Energy*. **2012**, *42*, 125.
- [103] Huang, XX; Cao, JP; Zhao, XY; Wang, JX; Fan, X; Zhao, YP; Wei, XY; *Fuel*. **2016**, *169*, 93.
- [104] Ho, DP; Ngo, HH; Guo, W; *Bioresource Technology*. **2014**, *169*, 742.
- [105] Huber, GW; Iborra, S; Corma, A. *Reviews*. **2006**, *106*, 4098.
- [106] Dong, C; Zhang, Z; Lu, Q; Yang, Y; *Energy Conversion and Management*. **2012**, *57*, 49.
- [107] Bensidhom, G; Hassen-Trabelsi, AB; Alper, K; Sghairoun, M; Zaafouri, K; Trabelsi, I; *Bioresource Technology*. **2018**, *247*, 363.
- [108] Raj, T; Kapoor, M; Gaur, R; Christopher, J; Lamba, B; Tuli, DK; Kumar, R; *Energy Fuels*. **2015**, *29*, 3111.
- [109] Kok, MV; Ozgur, E; *Fuel Processing Technology*. **2013**, *106*, 739.
- [110] Mishra, RK; *Bioresource Technology*. **2018**. *251*, 63.
- [111] Sindhu, R; Kuttiraja, M; Binod, P; Sukumaran, RK; Pandey, A; *Renewable Energy*. **2014**, *62*, 362.
- [112] Isahak, W. N. R. W., HW. M., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., Yun Hin, T. Y. A. *Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (8), 5910.
- [113] Kim, K. H., Kim, J-Y., Cho, T-S., Choi, J. W. *Bioresource Technology*. **2012**, *118*, 158.
- [114] Chen, Y., Fang, Y., Yang, H., Xin, S., Zhang, X., Wang, X., Chen, H. *Fuel*. **2019**, *248*, 1.
- [115] Kluska, J., Ochnio, M., Kardas, D., Heda, L. *Waste Management*. **2019**, *88*, 248.
- [116] Pourkarimi, S., Hallajisani, A., Alizadehdakhel, A., Nouralishahi, A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.015>.
- [117] Bhattacharjee, N., Biswas, A. B. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, *7*, 102903.
- [118] A. Auroux, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 213.
- [119] Y. Shen, N. Zhang, S. Zhang, *Energy*. **2020**, *190*, 116431.
- [120] H. Hwang, S. Oh, T-S. Cho, I-G. Choi, J. W. Choi, *Bioresource Technology*. **2013**, *150*, 366.
- [121] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, J. Wang, *Fuel Processing Technology*. **2010**, *91*, 950.

- [122] S.W. Banks, D.J. Nowakowski, A.V. Bridgwater, *Energy Fuel*. **2016**, *30*, 8018.
- [123] P. Fu, X. Bai, Z. Li, W. Yi, Y. Li, Y. Zhang. *Bioresource Technology*. **2018**, 263-474.
- [124] Q. Tang, Y. Zheng, T. Wang, J. Wang, *Fuel Processing Technology*. **2014**, *126*, 198.
- [125] M. Dai, H. Xu, Z. Yu, S. Fang, L. Chen, W. Gu, X. Ma, *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *136*, 15.
- [126] Charusiri, W; Vitidsant, T; *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. **2018**, *10*, 71.
- [127] Aboulkas, A; Hammani, H; Achaby, Mel; Bilal, E; Barakat, A; Harfi, KEI; *Bioresource Technology*. **2017**, *243*, 400.
- [128] David, E; Kopac, J; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**, *134*, 495.
- [129] Demirbas, A; Al-Ghamdi, K; *Petroleum Science and Technology*. **2015**, *33*, 732.
- [130] Fan, Y; Cai, Y; Li, X; Yin, H; Yu, N; Zhang, R; Zhao, W; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, *106*, 63.
- [131] Stas, M; Kubicka, D; Chudoba, J; Pospisi M; *Energy Fuels*. **2014**, *28*, 385.
- [132] Mantilla, SV; Manrique, AM; Gauthier-Maradei, P; *Waste Biomass Valor*. **2015**, *6*, 371.
- [133] Hosoya, T; Kawamoto, H; Saka, S; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2007**, *80*, 118-125.
- [134] Wang, W; Wang, M; Huang, J; tang, N; Dang, Z; Shi, Y; Zhaohe, M; *Journal of the Energy Institute*. **2018**, Article in press.
- [135] Wu, Y; Wu, S; Zhang, H; Xiao, R; *Fuel Processing Technology*. **2018**, *179*, 436-442.
- [136] Niu, Q; Wang, J; Cao, C; Cheng, Z; Zhu, Y; Wen, W; Wang, J; Pan, Y; Yan, B; Chen, G; Ronsse, F. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2021**, *155*, 105068.
- [137] Rahman, MA. *Renewable Energy*. **2020**, *147*, 946.
- [138] Fan, Y; Cai, Y; Li, X; Yin, H; Yu, N; Zhang, R; Zhao, W; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, *106*, 63.
- [139] Jung, KA; Nam, CW; Woo, SH; Park, J M; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2016**, *120*, 409.
- [140] Naik, DK; Monika, K; Prabhakar, S; Parthasarathy, R; Satyavathi, B; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2017**, *127*, 1277.
- [141] Zhao, C., Jiang, E., Chen, A. **2017**. *Journal of the Energy Institute*. 90, 902-913.

- [142] Saikia, P., Gupta, U.N., Barman, R.S., Kataki, R., Chutia, R.S., Baruah, B.P. **2015**. *Bioenergy Resourch.* 8, 1212.
- [143] Aziz, SMA; Wahi, R; Ngaini, Z; Hamdan, S; *Fuel Processing Technology*. **2013**, 106, 744.
- [144] C. Ma, J. Geng, D. Zhang, X. Ning, Non-catalytic and catalytic pyrolysis of *Ulva prolifera* macroalgae for production of quality bio-oil, *J. Energy Inst.* 93 (2020) 303-311.
- [145] Ates, F., Buyuktuncer, H., Yasar, B., Isik, A., Biricik, G., Koparal, A. S. *Fuel*. **2019**, 255, 115788.
- [146] Mohamed, B. A., Kim, C. S., Ellis, N., Bi, X. *Bioresource Technology*. **2016**, 201, 121.
- [147] X. Fu, X. Wang, Y. Li, Y. Xin, S. Li, *Fuel Processing Technology*. **2019**, 193, 347.
- [148] W. Wang, M. Wang, J. Huang, N. Tang, Z. Dang, Y. Shi, M. Zhaohe, *J. Energy Inst.* **2019**, 92, 2003.
- [149] Kawamoto, H. *J. Wood Sci.* **2017**, 63, 117.
- [150] Lu, Q., Zhang, Z., Yang, X., Dong, C., Zhu, X. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2013**, 104, 139.
- [151] M. U. Garba, U. Musa, A. G. Olugbenga, Y. S. Mohammad, M. Yahaya, A. A.Ibrahim. *J. Basic Appl. Sci.* **2018**, 7, 781.
- [152] M. Auta, L. M. Ern, B. H. Hameed. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2014**, 107, 72.
- [153] Z. Yang, H. Lei, Y. Zhang, K. Qian, E. Villota, M. Qian, G. Yadavalli, H. Sun. *Applied Energy*. **2018**, 220, 436.
- [154] F. L. Mendes, V. L. Ximenes, M. B. B. de Almeida, D. A. Azevedo, N. S. Tessarolo, A. R. Pinho. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2016**, 122, 404.
- [155] A. I. Ferreiro, M. Rabaçal, M. Costa, P. Giudicianni, C. M. Grottola, R. Ragucci, *Fuel*, **2018**, 215, 65.
- [156] J. W. Kim, H. W. Lee, I-G. Lee, J-K. Jeon, C. Ryu, S. H. Park, S-C. Jung, Y-K. Park. *Renewable Energy*, **2014**, 65, 48.

## 9 APÊNDICES

**Apêndice A:** Cromatogramas da Corrente Total de Íons (TICCs) dos bio-óleos da pirólise convencional.



**Apêndice B:** Cromatogramas da Corrente Total de Íons (TICCs) dos bio-óleos da pirólise catalítica da vagem de feijão.

