



**UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**FABRÍCIO MACHADO SILVA**

**ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL PROVENIENTE DA  
AGROINDÚSTRIA DA SOJA PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS  
RENOVÁVEIS POR MEIO DE PROCESSO PIROLÍTICO**

**RIBEIRÃO PRETO, SP  
2018**

Fabrcio Machado Silva

**ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA BIOMASSA RESIDUAL PROVENIENTE DA  
AGROINDÚSTRIA DA SOJA PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS  
RENOVÁVEIS POR MEIO DE PROCESSO PIROLÍTICO**

Qualificação apresentada à  
Universidade de Ribeirão Preto-  
UNAERP, como requisito parcial  
de avaliação para obtenção do  
título de Doutor pelo Programa de  
Doutorado em Tecnologia  
Ambiental do Centro de Ciências  
Exatas, Naturais e Tecnologias.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza (IFTO)

RIBEIRÃO PRETO, SP  
2018

*Ficha catalográfica preparada pelo Centro de  
Processamento Técnico da Biblioteca Central da UNAERP*

*- Universidade de Ribeirão Preto -*

Silva, Fabrício Machado, 1984-  
S586a      Análise da aplicação da biomassa residual proveniente da  
agroindústria da soja para produção de materiais renováveis por  
meio de processo **pirolítico** / Fabrício Machado Silva. – Ribeirão  
Preto, 2018.  
97 f.: il. color.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Rezende Alves de Oliveira.

Tese (Doutorado) - Universidade de Ribeirão Preto,  
UNAERP. Tecnologia Ambiental. Ribeirão Preto. 2018.

Fabrcio Machado Silva

**ANLISE DA APLICAO DA BIOMASSA RESIDUAL PROVENIENTE DA  
AGROINDUSTRIA DA SOJA PARA PRODUO DE MATERIAIS  
RENOVAVEIS POR MEIO DE PROCESSO PIROLITICO**

Qualificao apresentada à  
Universidade de Ribeirão Preto-  
UNAERP, como requisito parcial  
de avaliao para obtenção do  
título de Doutor pelo Programa de  
Doutorado em Tecnologia  
Ambiental do Centro de Ciências  
Exatas, Naturais e Tecnologias.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Rezende Alves de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza (IFTO)

Área de Concentração:

Data da Defesa: 10 de Dezembro de 2018

Resultado:

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Luciana Rezende Alves de Oliveira  
Universidade de Ribeirão Preto  
Orientadora

---

Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins.  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Valdir Schalch  
Universidade de Ribeirão Preto  
Membro da Banca

---

Prof. Dr. Marco Aurélio S. Castro  
Universidade Estadual de Campinas  
Membro da Banca

---

Prof. Dr. Luciano Faria de Novaes  
Universidade de Ribeirão Preto  
Membro da Banca

---

Prof. Dr. Rodrigo Eduardo Córdoba  
Universidade Federal de São Carlos  
Membro da Banca

RIBEIRÃO PRETO, SP  
2018

## RESUMO

A sojinocultura é considerada liderança internacional em termos de produção e comercialização com grande expressividade pela sua liquidez e utilização em diversas áreas. O Brasil se destaca por ocupar o segundo lugar mundial como produtor da leguminosa-oleaginosa com prospecção para ser o primeiro. O cenário atual em relação ao uso de recursos naturais e energéticos renováveis vem se expandindo com considerável significância em relação ao formato das demandas antrópicas e industriais, que ainda se apresenta de um modo geral insustentável. Esta pesquisa objetiva investigar o aproveitamento da casca e do farelo proveniente da agroindústria da soja para aplicação energética renovável e produção de filtros. A utilização de biomassa lignocelulósica, como os agrosresíduos da soja, apresentam características físicas, químicas, tecnológicas, fitofisionômicas e agrícolas que podem ser aplicadas em sistema de conversão termoquímica (pirólise). Este processo gera produtos renováveis de caráter energético, bem como inovador, pois após a degradação ocorrida no reator de leito fixo – equipamento industrial onde são inseridos os briquetes de casca e farelo da indústria da soja. Para a casca foram realizados ensaios em triplicata nas temperaturas de 500° a 700°C, e, para o farelo foi operacionalizado em temperaturas de 500° e 550°C por meio do planejamento experimental fatorial  $2^{k-1}$ . As frações sólidas (carvão) geradas tiveram uma média de 30,03% para a casca e 28,33% para o farelo, respectivamente. Para os rendimentos líquidos: bio-óleo e material volátil lignocelulósico (extrato-ácido) obteve-se uma média de 47,19% para a casca e para o farelo 47,92%. Os rendimentos gasosos tiveram média de 22,78% para a casca e para o farelo 23,52%. A classificação destes resíduos foram determinadas pela NBR 10.004 e plano de amostragem pela NBR 10.007. Realizou-se análises laboratoriais da biomassa *in natura* e dos produtos obtidos por meio do sistema de conversão termoquímica como análises imediatas, cinética, densidade, CNH, MEV, CG/EM, FTIR, TGA, poder calorífico, e lignina a fim caracteriza-los e conhecer o comportamento destes a fim de direcionar suas aplicações industriais e domésticas. Ainda no Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) no Instituto Federal do Tocantins - Campus Palmas (IFTO) construiu-se filtros de carvão ativado com utilizando a fração sólida proveniente do processo termoquímico (carvão ativado fisicamente) da casca e do farelo da soja, a fim de remover poluentes industriais e domésticos. A eficiência de remoção mais significativa foi adquirida com os filtros de casca, pois o processo de filtração foi mais duradouro em relação às taxas de vazões crescentes até a sua saturação. A disponibilidade de resíduos da agroindústria da soja favorecem a utilização em processos de conversão termoquímica para obter combustíveis de caráter renovável, mais limpos, gerando novos materiais com composição química com redução de impactos e que agregando benefícios ambientais, sociais e econômicos.

**Palavras-Chave:** Biomassa da Soja. Filtro. Tecnologias. Pirólise.

## ABSTRACT

The soybean cropping is considered the international leader in terms of production and commercialization with great expressiveness for its liquidity and use in several areas. Brazil stands out as the world's second largest producer of leguminous-oleaginous crops with prospecting to be the first. The current scenario regarding the use of natural and renewable energy resources has expanded with considerable significance in relation to the anthropogenic and industrial demand format, which is still generally unsustainable. This research aims to investigate the use of the husk and the bran from the soybean industry for renewable energy application and filter production. The use of lignocellulosic biomass, such as soybean waste, has physical, chemical, technological, phytophysiognomic and agricultural characteristics that can be applied in a thermochemical conversion system (pyrolysis). This process generates renewable products of energetic as well as innovative characteristics, because after the degradation occurred in the fixed bed reactor – industrial equipment which the husk and bran briquettes are inserted. For the husk, triplicate tests were carried out at temperatures of 500° to 700°C, and for the bran it was operated at temperatures of 500° and 550°C through the 2<sup>k-1</sup> experimental factorial design. The solid fractions (coal) generated an average of 30.03% for the husk and 28.33% for the bran, respectively. For the liquid yields: bio-oil and volatile lignocellulosic material (extract-acid), an average of 47.19% was obtained for the husk and for the bran, 47.92%. The gaseous yields had an average of 22.78% for the husk and for the bran, 23.52%. The classification of these wastes was determined by NBR 10.004 and sampling plan by NBR 10.007. Laboratory analyzes of the in natura biomass and the products obtained through the thermochemical conversion system were performed. Immediate analyzes, kinetics, density, CNH, MEV, CG / EM, FTIR, TGA, calorific value and lignin were carried out in order to characterize the products and to know the behavior of these in order to direct their industrial and domestic applications. In the Laboratory of Innovation and Utilization of Residues and Energy Sustainability (LARSEN) at the Federal Institute of Tocantins - Campus Palmas (IFTO), activated carbon filters were constructed using the solid fraction from the thermochemical process (physically activated carbon) of the husk and of soybean bran in order to remove industrial and domestic pollutants. The most significant removal efficiency was obtained with the husk filters, because the filtration process was more durable in relation to the increasing flow rates until their saturation. The availability of soybean agroindustry waste favors the thermochemical conversion processes to obtain renewable, cleaner fuels, generating new materials with chemical composition with reduction of impacts and adding environmental, social and economic benefits.

**Keywords:** Biomass of Soy. Technologies. Pyrolysis. Filter.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Desenho Esquemático de Partes da Planta da Soja .....	5
<b>Figura 2.</b> Composição Química da Biomassa Lignocelulósica (Soja) .....	6
<b>Figura 3.</b> Produtos de Biomassa Lignocelulósica.....	8
<b>Figura 4.</b> Representatividade de Etapas de Processamento da Agroindústria da Soja: .....	13
<b>Figura 5.</b> Fluxograma Esquemático do Processo Produtivo da Indústria da Soja. ...	14
<b>Figura 6.</b> Representatividade de Extração de Óleo de Soja.....	15
<b>Figura 7.</b> Resíduos da Indústria da Soja: a) Casca; b) Farelo; c) Vagem; d) Lodo Industrial. Tocantins, Brasil.....	17
<b>Figura 8.</b> Aplicação de Casca de Soja .....	18
<b>Figura 9.</b> Representação de reações que ocorrem durante o processo de pirólise: (1) desidratação; (2) polimerização; (3) fragmentação; (4) rearranjo. ....	25
<b>Figura 10.</b> Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico. ....	27
<b>Figura 11.</b> Fluxograma de Aproveitamento dos Resíduos da Indústria da Soja.....	28
<b>Figura 12.</b> Panorama de Aproveitamento Tecnológico de Agroresíduos da Soja.....	33
<b>Figura 13.</b> Obtenção de amostras: a) Agroindústria da Soja; b) Amostra representativa da Casca da Soja; c) Amostra representativa do Farelo da Soja. Tocantins, Brasil .....	34
<b>Figura 14.</b> Armazenamento de Agroresíduos de Soja: a) amostras <i>in natura</i> secas a peso constante; b) Peneiras para homogeneização de amostras; c) Amostras homogeneizadas secas a peso constante preparadas para o estudo da biomassa.....	35
<b>Figura 15.</b> Resíduos da Indústria da Soja: a) Casca; b) Farelo; Tocantins, Brasil ...	36
<b>Figura 16.</b> Análise de Cinética de Secagem: a) Agroresíduos em estufa de secagem; b) Interior da estufa de secagem a peso constante .....	36
<b>Figura 17.</b> Determinação de Umidade .....	37
<b>Figura 18.</b> Determinação de Teor de Materiais Voláteis.....	38
<b>Figura 19.</b> Determinação de Teor de Cinzas .....	39
<b>Figura 20.</b> Determinação de Densidade Aparente: a) Biomassa preparada para análise; b) balança para determinação de densidade; Tocantins, Brasil .....	40
<b>Figura 21.</b> Determinação de Teores de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio .....	40
<b>Figura 22.</b> Equipamento para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura .....	41
<b>Figura 23.</b> Equipamento para Análise de (FTIR) .....	42

<b>Figura 24.</b> Equipamento para Análise Termogravimétrica.....	42
<b>Figura 25.</b> Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina .....	46
<b>Figura 26.</b> Obtenção de Briquetes artesanalmente: a) preparação da amostra homogeneizada; b) produção de briquetes artesanais para o reator; c) reator de leito fixo .....	47
<b>Figura 27.</b> Sistema de Conversão Termoquímica: a) Inserção da amostra no reator; b) Sistema de Condensação; c) Reator de Leito Fixo. ....	48
<b>Figura 28.</b> Representação do Planejamento Experimental aplicado no Sistema de Conversão Termoquímica.....	50
<b>Figura 29.</b> Análises físicas, químicas e tecnológicas do bio-óleo de casca e farelo de soja.....	51
<b>Figura 30.</b> Equipamento para Análise de Cromatografia Gasosa (CG-EM) .....	52
<b>Figura 31.</b> Análises físicas, químicas e tecnológicas do carvão da casca e do farelo de soja .....	53
<b>Figura 32.</b> Sistema de Filtração de Efluentes – Carvão de Casca e Farelo de Soja..	54
<b>Figura 33.</b> Mapa da região do MATOPIBA .....	55
<b>Figura 34.</b> Cinética de Casca de Soja .....	57
<b>Figura 35.</b> Cinética do Farelo da Soja .....	57
<b>Figura 36.</b> Morfologia Estrutural da Casca de Soja (50X; 200X; 1000X; 1500X, 3000X, 7000X) .....	61
<b>Figura 37.</b> Morfologia Estrutural do Farelo de Soja (50X; 200X; 1000X; 1500X, 3000X, 7000X) .....	62
<b>Figura 38.</b> Espectro de FTIR da biomassa de casca de soja .....	63
<b>Figura 39.</b> Espectro de FTIR da biomassa do farelo de soja .....	64
<b>Figura 40.</b> Espectro de TGA da biomassa de casca de soja.....	65
<b>Figura 41.</b> Espectro de TGA da biomassa de farelo de soja.....	66
<b>Figura 42.</b> Produtos Renováveis do Processo Termoquímico: .....	69
<b>Figura 43.</b> Agroresíduos de Casca de Soja (Antes e Após a Ativação Termoquímica) .....	70
<b>Figura 44.</b> Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial $2^4$ para a obtenção de líquidos a partir da pirólise de farelo da soja.....	72
<b>Figura 45.</b> Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial $2^4$ para a obtenção de carvão a partir da pirólise de farelo da soja .....	73
<b>Figura 46.</b> Cromatograma de íons totais da fração líquida da casca de soja .....	75



<b>Figura 47.</b> Cromatograma de íons totais da fração líquida do farelo de soja .....	77
<b>Figura 48.</b> Morfologia Estrutural do Carvão da Casca de Soja (100X; 200X; 500X; 1500X; 3000X; 5000X) .....	80
<b>Figura 49.</b> Morfologia Estrutural do Carvão da Farelo de Soja (100X; 200X; 500X; 1500X; 3000X; 5000X) .....	81
<b>Figura 50.</b> Processo de Construção de Filtro Sustentável com Carvão Ativado da Casca e do Farelo da Soja .....	82
<b>Figura 51.</b> Monitoramento de Eficiência de Remoção de Poluentes de Filtro de Casca de Soja (Cloro) .....	83
<b>Figura 52.</b> Eficiência de Remoção de Poluentes de Filtro de Farelo de Soja (Azul de metileno) .....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados de culturas da soja e estimativa de resíduos .....	9
<b>Tabela 2.</b> Potencial energético dos resíduos gerados na agroindústria da soja.....	10
<b>Tabela 3.</b> Cenários de Aplicabilidade Pirofítica. ....	25
<b>Tabela 4.</b> A demanda mundial de energia por fonte de energia (Mtep) .....	30
<b>Tabela 5.</b> Codificação das Amostras Agroresiduais da Soja .....	34
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros para Ativação Termoquímica (no Reator) para Casca de Soja .....	49
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros para Planejamento Experimental (no Reator) .....	50
<b>Tabela 8.</b> Resultados das análises imediatas dos agroresíduos da soja (casca e farelo) .....	58
<b>Tabela 9.</b> Resultado da análise da densidade aparente da casca de soja <i>in natura</i> ...	59
<b>Tabela 10.</b> Resultado da análise da densidade aparente do farelo de soja <i>in natura</i>	59
<b>Tabela 11.</b> Análise Elementar (CNH) de Casca e Farelo de Soja <i>in natura</i> .....	60
<b>Tabela 12.</b> Poder Calorífico Superior Calculado (PCS) .....	67
<b>Tabela 13.</b> Poder Calorífico Inferior Calculado (PCI).....	68
<b>Tabela 14.</b> Teores de Extrativos e Lignina dos agroresíduos .....	68
<b>Tabela 15.</b> Rendimento Pirofítico da Casca de Soja (Ativado) .....	70
<b>Tabela 16.</b> Resultados do Planejamento $2^{4-1}$ obtidos para as frações sólida e líquida durante a pirólise do farelo da indústria da soja .....	71
<b>Tabela 17.</b> Efeitos obtidos durante a produção de líquidos em processo de pirólise do farelo da soja.....	74
<b>Tabela 18.</b> Efeitos obtidos durante a produção de carvão em processo de pirólise de resíduos da soja.....	74
<b>Tabela 19.</b> Principais Compostos da Casca da Soja Detectados no Cromatógrafo ..	76
<b>Tabela 20.</b> Principais Compostos - GCMS – Farelo da Soja.....	77
<b>Tabela 21.</b> Análise Elementar (CNH) da Fração Sólida da Casca e do Farelo de Soja .....	82

## **LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM - American Society for Testing and Material  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CF- Teor de Carbono Fixo  
CG/EM – Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa  
CNH- Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio  
DEMAT- Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais  
IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
ICP – OES -Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado  
IFTO- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins  
FAO- Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas  
FTIR- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier  
LARSEN- Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética  
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura  
NBR – Normas Brasileiras  
PCS- Poder Calorífico Superior  
pH- potencial Hidrogeniônico  
TGA- Análise Termogravimétrica  
UFRN- Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto  
USP – Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO FITOFISIONÔMICAS, AGRÍCOLAS E QUÍMICAS DA SOJA ( <i>Glycinemax</i> ).....	5
3.2	AGROINDÚSTRIA DA SOJA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS.....	7
3.3	ETAPAS DE PRODUÇÃO/BENEFICIAMENTO DA SOJA.....	11
3.3.1	Recepção - Limpeza dos Grãos- Secagem.....	11
3.3.2	Descascamento.....	11
3.3.3	Armazenamento de grãos.....	12
3.3.4	Trituração e Laminação (Moagem) .....	12
3.4	APROVEITAMENTO DE AGRORESÍDUOS.....	13
3.4.1	Extração do Óleo Bruto .....	14
3.4.2	Sistema de Conversão de Biomassa.....	17
3.5	A SOJA E A POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS .....	20
3.6	PROCESSO TERMOQUÍMICO (PIRÓLISE).....	23
3.7	BIOMASSA RENOVÁVEL.....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1	OBTENÇÃO DA BIOMASSA.....	33
4.2	PLANO DE AMOSTRAGEM - CODIFICAÇÃO .....	34
4.3	CLASSIFICAÇÃO E AMOSTRAGEM DA BIOMASSA .....	35
4.4	CARATERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA DA BIOMASSA RESIDUAL DA CASCA E DO FARELO DA SOJA <i>IN NATURA</i> .....	36
4.4.1	Determinação de Cinética de Secagem.....	36
4.4.2	Teor de Umidade .....	37
4.4.3	Material Volátil.....	38
4.4.4	Teor de Cinzas .....	38
4.4.5	Teor de Carbono fixo.....	39
4.4.6	Determinação de Densidade Aparente.....	39
4.4.7	Análise Elementar – CNH .....	40
4.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	41
4.4.9	Espectroscopia no Infravermelho - Transformada de Fourier (FTIR).....	41
4.4.10	Determinação Termogravimétrica- TGA.....	42
4.4.11	Poder Calorífico Calculado (PCS).....	42

4.4.12	Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI <sub>w</sub> ) calculado.....	43
4.4.13	Determinação do Teor de Lignina, Celulose e Hemicelulose .....	45
4.5	FABRICAÇÃO DE BRIQUETES PARA APLICAÇÃO EM SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	46
4.6	SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA (PIROLÍTICO) APLICADO EM AGRORESÍDUOS DE SOJA.....	47
4.7	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE SOJA COM ATIVAÇÃO FÍSICA DO CARVÃO.....	48
4.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ESTATÍSTICO PARA FARELO DE SOJA.....	49
4.9	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA PIRÓLISE....	51
4.9.1	Determinação de pH .....	51
4.9.2	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM).....	52
4.10	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SÓLIDO DA PIRÓLISE.....	52
4.11	FABRICAÇÃO DE FILTROS: CARVÃO DE CASCA E FARELO DE SOJA	53
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1	ÁREA DE ESTUDO.....	55
5.2	CLASSIFICAÇÃO DA BIOMASSA .....	56
5.3	ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DA BIOMASSA <i>IN NATURA</i> .....	56
5.3.1	Estudo de Cinética .....	56
5.3.2	Análises Imediatas .....	58
5.3.3	Densidade Aparente .....	58
5.3.4	Análise Elementar (CNH).....	60
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	61
5.3.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR).....	63
5.3.7	Análise Termogravimétrica - TGA.....	65
5.3.8	Poder Calorífico Superior e Inferior Calculado (PCS e PCI).....	67
5.3.9	Determinação de Hemicelulose, Celulose e Lignina .....	68
5.4	RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA (PIRÓLISE).....	69
5.4.1	Planejamento Experimental do Farelo de Soja (2 <sup>4-1</sup> ).....	71
5.5	ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA .....	74
5.5.1	Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG-EM).....	74
5.5.2	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	78

5.6	ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS SÓLIDOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA .....	78
5.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Carvão de Casca e Carvão de Farelo de Soja.....	78
5.6.2	Análise Elementar (CNH) do Carvão da Casca e Farelo de Soja.....	81
5.7	FILTROS DE CARVÃO ATIVADO REMOÇÃO DE POLUENTES.....	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS .....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial da produção de soja se caracteriza em ascensão, sendo quantificada em 351,311 milhões de toneladas com área plantada de 120,958 milhões de hectares.

O Brasil e os Estados Unidos dão sustentação às cotações nos mercados brasileiro e internacional com foco em priorizar a produção sustentável da soja, facilitando a entrada nos concorridos mercados chinês e europeu. Os Estados Unidos lideram o primeiro lugar mundial em produção e exportação (EMBRAPA-SOJA, 2017), anteriormente este posto era da China, época da Segunda Guerra Mundial. O Brasil, por sua vez, é o segundo maior produtor de soja do mundo, tendo base que na colheita de 2015/2016 colheu-se cerca de 95,63 toneladas de soja, destacando os estados de Mato Grosso (maior produtor), Paraná (segundo maior produtor), Rio Grande do Sul, Bahia, Pernambuco, Maranhão e Tocantins (EMBRAPA-SOJA, 2017).

Segundo pesquisas do Relatório Perspectivas Agrícolas 2017/2026, o Brasil deve ultrapassar os Estados Unidos como o maior produtor da *commoditie* em estudo, (OECD-FAO, 2015), a nível mundial. A região do Matopiba pode ser considerada como protagonista deste contexto, pois a expansão dos sojinocultores cresceu de forma significativa nas últimas décadas, somando todos os seus estados constituintes com produção de 7.026.296 toneladas, considerando o ano 2010-2011 como base. No entanto, nos anos 90 somava-se um total de 769.090 t. (GITE/EMBRAPA, 2015).

Neste cenário, destaca-se o Estado do Tocantins com produção da soja em torno de 3,5 milhões de toneladas conforme pesquisas da CONAB (2014), o que pode-se considerar uma significativa evolução na produção pois em 1993 era apresentada um valor de 31.782 t e em 2011, um total de 1.153.902 t (GITE/EMBRAPA, 2015). Desta forma, o PIB (Produto Interno Bruto) da Agropecuária referente à economia tocantinense subiu para 74% considerando dados a partir do ano de 2010, pois está produzindo cerca de 70% da área cultivada no estado (IBGE, 2018).

A Matopiba engloba a totalidade das áreas do estado de Tocantins (TO) e parte das outras três unidades federativas Maranhão (MA), Piauí (PI) e Bahia (BA). É constituída por 31 microrregiões geográficas do IBGE e abrange uma área de mais

de 73 milhões de hectares com características particulares da expansão da fronteira agrícola brasileira (MIRANDA; MAGALHÃES; CARVALHO, 2014), baseada em tecnologias modernas de alta produtividade e sustentabilidade. Os biomas constituintes são cerrado, amazônia e caatinga, sendo 204 milhões de hectares de cerrados e cerca de 25 milhões já são áreas protegidas o que assegura o futuro do bioma e da biodiversidade (LORENSI et. al., 2015).

De acordo com Scatolino; et al. (2013) a crescente preocupação com o meio ambiente e a necessidade de diminuir a dependência por recursos energéticos fósseis tem despertado a necessidade de busca por materiais renováveis que possam ser utilizados ou substituídos nas indústrias, dentre os quais se destacam os resíduos agrícolas/agroindustriais gerados por diversos tipos de culturas.

O uso dos resíduos provenientes da produção agrícola tem tomado grande parte do estudo do uso de biomassas, visto que a agricultura é uma das principais bases na economia do país assim tornam-se mais viável e vantajoso direcionando a utilização destes agroresíduos (MAPA, 2017).

A extração de combustíveis fósseis é um processo degradante ao ambiente, contaminando compartimentos como lençóis freáticos, rios, solos e oceanos, fazendo com que o processo de recuperação das áreas afetadas seja trabalhoso e os custos de investimento dessa extração sejam bem onerosos (FREITAS; SILVA, 2008). Outro ponto desfavorável em relação aos combustíveis fósseis é o fato de serem recursos esgotáveis, e o consumo crescente nos últimos anos de petróleo e carvão faz com que se tornem cada vez mais escassos na natureza (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017).

Breulmann et al., (2017) apresenta rotas de conversão e valorização de biomassa que têm sido empregadas aplicando a matéria orgânica de resíduos como sólidos, efluentes, bem como agroresíduos em processos tecnológicos térmicos, o que é considerado promissor pois recupera a energia potencial e desenvolve produtos com caráter sustentável incrementando a matriz energética e ampliando a diversidade industrial, o que corrobora com a Resolução CONAMA n° 316 de 29 de outubro de 2002 (BRASIL, 2002). Além disso, a Lei n° 12.305 (2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) aborda instrumentos importantes para o manejo adequado dos resíduos sólidos.

Há trabalhos desenvolvidos utilizando casca de amendoim (BARBIRATO et al., 2014); casca do coco verde (CRAVO et al., 2015); pseudocaule de bananeira



(GUIMARÃES et al., 2014); resíduo de café (ARAÚJO et al, 2014); sabugo de milho (SCATOLINO et al., 2013); resíduo de sorgo (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2016), bem como outras biomassas residuais que estão sendo aproveitadas na produção de energia alternativa e novos produtos industriais que proporciona ao país benefícios tecnológicos, econômicos e ambientais.

Considerando a disponibilidade e a composição lignocelulósica da leguminosa-oleaginosa em estudo é possível explorar seu potencial tecnológico e energético, bem como seus resíduos por meio do processo de pirólise, obtendo produtos e subprodutos capazes de incrementar o mercado, a indústria, a economia e conseqüentemente a matriz energética. A biomassa da soja *in natura* e degradada por meio de conversão pirolítica pode ser utilizada como fonte renovável de combustível e materiais de valor agregado com menor emissão de carbono na atmosfera e conseqüentemente redução da depreciação dos recursos naturais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Aproveitamento da casca e do farelo da soja proveniente da agroindústria para aplicação energética renovável e produção de filtros.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar a composição lignocelulósica da biomassa da soja e sua respectiva disponibilidade e potencialidade;
- Caracterizar os agrosíduos provenientes da indústria da soja (casca e farelo) por meio de análises físicas, químicas e tecnológicas;
- Aplicar o processo de degradação termoquímica (pirólise) visando a produção de combustíveis sólidos e líquidos renováveis;
- Construir filtros de carvão ativado utilizando os agrosíduos de casca e farelo de soja para remover poluentes industriais e domésticos

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO FITOFISIONÔMICAS, AGRÍCOLAS E QUÍMICAS DA SOJA (*Glycinemax*)

A soja é uma planta autógama, da família Leguminosae, subfamília Papilionoideae, tribo Phaseoleae e gênero *Glycine*. O grão é muito versátil, dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. A soja também é muito usada pela indústria de adesivos, adubos, nutrientes, alimentação animal, formulador de espumas, fibra, revestimento, papel, emulsão de água para tintas. Seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto e o farelo. Recentemente é utilizada, também como fonte alternativa de combustível (ARRIEL, 2017). A

Figura 1 apresenta as partes da planta da soja.

**Figura 1.** Desenho Esquemático de Partes da Planta da Soja



Fonte: (ARRIEL, 2017)

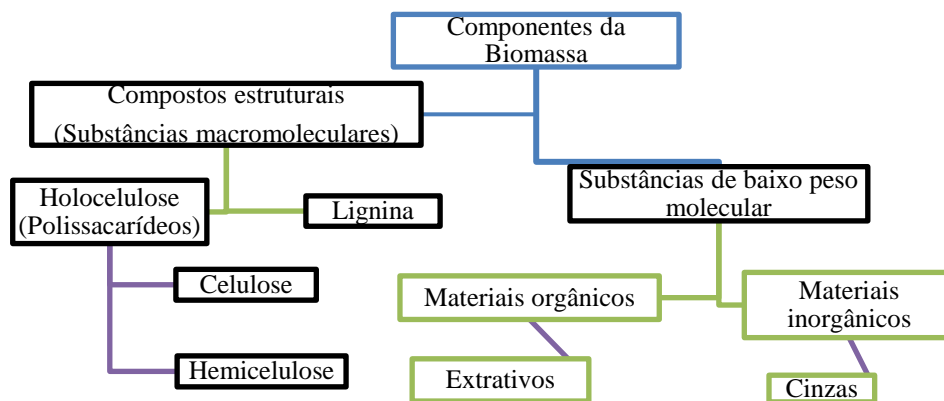
A altura da planta depende da interação da região (condições ambientais) e do cultivar (genótipo). Como acontece com outras Fabáceas (Leguminosas), por

exemplo, o feijão-comum, a soja pode apresentar três tipos de crescimento, diretamente correlacionados com o porte da planta: indeterminado, semideterminado e determinado (AGROLINK, 2017).

Quanto à composição da biomassa lignocelulósica (

Figura 2) é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de extrativos (lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, cinzas, dentre outros). A celulose é geralmente encontrada na natureza como lignocelulose, um composto de fibras de celulose, de matriz de hemicelulose e lignina (BROWN, 2011).

**Figura 2.** Composição Química da Biomassa Lignocelulósica (Soja)



Fonte: DERMIBAS (2009)

A soja é um grão rico em proteínas, podendo ser consumido tanto por homens como por animais. Contém de 18% a 20% de óleo e o farelo representa 79% (tem teor de proteína de 45%). Sua vagem pode ter até quatro sementes e sua estabilidade é limitada pelo ácido linolênico. Nos últimos 20 anos, a agricultura de soja duplicou sua área de cultivo devido à alta demanda do setor produtivo e ao crescimento mundial no consumo deste grão por humanos e animais. A cultura também tem tido aplicabilidade na produção de biocombustíveis (AGEITEC, 2017).

A casca da soja apresenta um alto teor de holocelulose e um baixo teor de extrativos e lignina, comparado a outras biomassas como resíduos de tabaco (CARDOSO; ATAÍDE, 2013) e teores similares comparados a casca de arroz (YANG et. al., 2014) e bagaço de cana (MONTROYA et al., 2015).

### 3.2 AGROINDÚSTRIA DA SOJA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

Em 2010, o agronegócio brasileiro (insumos, agricultura, agroindústria e distribuição) foi responsável por 15,74% do PIB nacional, o valor movimentado pelo setor passou de R\$ 423,46 bilhões, em 2000, para R\$ 578,39 bilhões em 2010 (CEPEA, 2010). Com o crescimento da produção, o Brasil vem se firmando como um dos principais fornecedores no mercado internacional de alimentos, e esta participação tende a continuar crescendo.

Segundo projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2010c), a taxa anual média de crescimento da produção de lavouras entre os anos de 2010 e 2020 deverá ser de 2,67%. Esta projeção indica que o Brasil terá, em 2021, uma produção de grãos superior a 195 milhões de toneladas (t), numa área pouco superior a 50,7 milhões de hectares (ha) (ROSSI, 2011).

De acordo com os estudos de Santos et al., (2015) a projeção da cultura proporciona aumento para insumos para as agroindústrias que utilizam seus respectivos produtos e subprodutos. Os produtos da sojinocultura podem ser óleo bruto e refinado, farelos, cascas, vagens, dentre outros, depende do grau de verticalização do processamento.

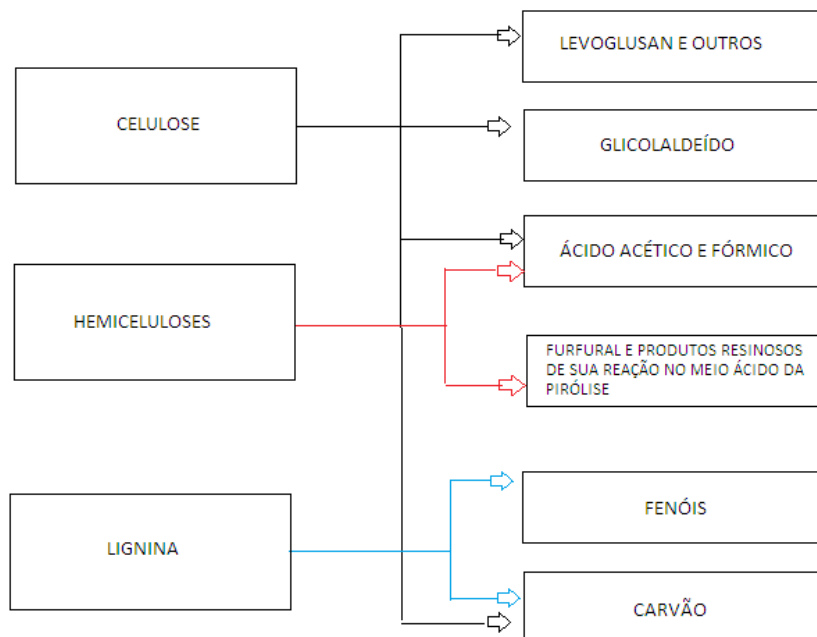
Dentre os resíduos lignocelulósicos mais abundantes da agroindústria brasileira, destaca-se a casca de soja. O Tocantins apresenta um grande desenvolvimento no setor agrícola, juntamente com isso ocorre à disponibilidade de resíduos de biomassa (cascas de cereais, resíduos resultantes da colheita mecanizada de trigo, milho, soja, dentre outros bem como em agroindústrias (SOUZA et al., 2013). Em 2011 o município de Porto Nacional apresentou uma área colhida de 125.468 hectares com produtividade de 2.734 kg/ha (GITE/EMBRAPA, 2015).

Sabe-se que a biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa e sua composição é determinante nas características de seus produtos de pirólise. Além disso, outros fatores que influenciará estas características são as condições na qual o processo é empregado. Ao optar entre uma pirólise rápida ou lenta também se estará fazendo a opção por obtenção de produtos em maior proporção em maior ou menor peso molecular (BRIDGWATER, 2012).

A

Figura 3 ilustra os produtos da pirólise em conformidade como os principais componentes da biomassa.

**Figura 3. Produtos de Biomassa Lignocelulósica**



Fonte: (AUTOR, 2018)

É importante destacar que a característica de comercialização da soja tem referência a Instrução Normativa Nº 11 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 15/05/2007, complementada com a Instrução Normativa Nº 37 de 07/07/2007, que tem por objetivo estabelecer as regras de comercialização entre produtores e beneficiadores de grãos.

Os ajustes na política agrícola brasileira devem partir de uma estratégia de longo prazo a ser construída para agronegócio nacional. Investimentos em produtos com maior valor agregado (como carnes) produzidos a partir de commodities agrícolas plantadas no país (como soja e milho) são importantes para reverter a primarização da pauta de exportações do Brasil (AGUIAR; MATSUOKA, 2016). O apoio a grupos nacionais estabelecidos ao longo das cadeias produtivas do agronegócio (dos produtores às tradings) é importante para aumentar a participação do capital brasileiro no agronegócio feito no Brasil, como é o caso de 60% do Matopiba.

No cenário brasileiro, a sojinocultura representa 57,2% da área total cultivada com grãos, sendo o segundo maior produtor mundial em grãos, que atingiu a produção de 95,4 milhões de toneladas na safra 2015/2016, contribuindo com

aproximadamente US\$ 3,8 bilhões em exportações sob a forma de soja triturada, farelo de soja, óleo de soja bruto e óleo refinado (CONAB, 2016).

Estima-se que a cultura da soja produza cerca de 2.700 t de resíduos para cada 1 mil toneladas de grãos processados, pode-se assim considerar que, no processamento da cultura da soja, são gerados 73% de resíduos (IPEA, 2012). A Tabela 1 apresenta dados levantados por pesquisas do IPEA (2012) em relação a produção da cultura da soja e seus respectivos resíduos gerados. Nota-se que o estado do Tocantins gerou um montante de 639.062 toneladas de resíduos (73%) com produção de 875.428 toneladas de soja produzidas.

**Tabela 1.** Dados de culturas da soja e estimativa de resíduos

<b>Regiões</b>	<b>Área plantada (ha)</b>	<b>Área colhida (ha)</b>	<b>Produção total colhida (t)</b>	<b>Resíduos gerados (t)</b>
Rondônia	111.426	111.426	356.836	260.490
Acre	50	50	165	120
Amazonas	204	204	612	447
Roraima	1.400	1.400	3.920	2.862
Amapá	0	0	0	0
Pará	71.410	71.410	206.456	150.713
<b>Tocantins</b>	<b>315.560</b>	<b>315.560</b>	<b>875.428</b>	<b>639.062</b>
<b>Norte</b>	<b>500.050</b>	<b>500.050</b>	<b>1.443.417</b>	<b>1.053.694</b>
Nordeste	1.638.637	1.638.637	4.421.442	3.227.653
Sudeste	1.423.672	1.422.981	4.078.536	2.977.331
Sul	8.285.716	8.284.406	18.428.304	13.452.662
Centro- Oeste	9.913.707	9.904.994	28.973.683	21.150.789
<b>Brasil</b>	<b>21.761.782</b>	<b>21.750.468</b>	<b>57.345.382</b>	<b>41.862.129</b>

Fonte: IBGE (2010), BRASIL (2010) e IPEA (2012)

Os resíduos industriais representam perda de insumos e matérias-primas, caracterizando a poluição industrial como uma forma de desperdício, bem como um sinal de ineficiência dos processos produtivos ou de conversão.

Com base nos dados da produção de 2009 (IBGE, 2010) foram feitas estimativas dos montantes de resíduos orgânicos gerados pelas atividades da

agricultura, pecuária, silvicultura e agroindústrias e do potencial energético destes resíduos. Conforme levantamento quantitativo realizado por IPEA (2012) uma alternativa adequada é o uso da biomassa como fonte sustentável de energia, especialmente nas agroindústrias, pois em uma colheita 854.704.480 toneladas das principais culturas brasileiras estimam-se 291.138.870 toneladas de resíduos. O reaproveitamento energético desses resíduos conforme mostra a Tabela 2, são diversos e a alocação adequada reduz as áreas requeridas para a implantação de novos aterros sanitários, dentre outros benefícios, evitando a contaminação dos cursos d'água e a utilização dos resíduos pode-se obter de energia renovável, reduzindo a dependência de energia fóssil. Acerca da situação atual de geração de resíduos no segmento agrossilvopastoril e agroindústrias primárias associadas são importante visar a formulação e reformulação de políticas públicas e programas de desenvolvimento brasileiro. A Portaria ANP n° 240, de 25 de agosto de 2003 é um dos aparatos legais que podem garantir o uso da energia renovável por meios de agroresíduos, pois estabelece a regulamentação para a utilização de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos não especificados no país (ANP, 2003).

**Tabela 2.** Potencial energético dos resíduos gerados na agroindústria da soja

<b>Regiões</b>	<b>Potencial Energético dos Resíduos (Em MW/ano)</b>
<b>Norte</b>	<b>85 (Tocantins: 52)</b>
Nordeste	264
Sudeste	243
Sul	1.100
Centro-Oeste	1.729
<b>Brasil</b>	<b>3.422</b>

Fonte: IBGE (2010), BRASIL (2010) e IPEA (2012)

Os dados apresentados poderão servir de base para uma melhor avaliação dos impactos ambientais do setor e para a análise de possibilidades econômicas de utilização dos resíduos para adubação orgânica, nutrição animal e geração de energia por meio de reaproveitamento da biomassa, subsidiando a elaboração de planos de redução, reutilização e reciclagem de resíduos gerados (IPEA, 2012).



### 3.3 ETAPAS DE PRODUÇÃO/BENEFICIAMENTO DA SOJA

#### 3.3.1 Recepção - Limpeza dos Grãos- Secagem

Os grãos colhidos nos campos de produção ou armazenados nos centros de distribuição são transportados por via rodoviária, ferroviária ou hidroviária até as indústrias de esmagamento. Na matéria-prima recebida, são avaliados por amostragem os seguintes parâmetros: teor de umidade, quantidade de material estranho e incidência de grãos quebrados, avariados e ardidos. Muitas impurezas, frequentemente, se misturam aos grãos. A eliminação da sujidade mais grossa antes do armazenamento na indústria é denominada pré-limpeza. É realizada por máquinas especiais, dotadas de peneiras vibratórias ou de outro dispositivo, que separam os grãos dos contaminantes maiores. A pré-limpeza, antes do armazenamento, diminui os riscos de deterioração e reduz o uso indevido de espaço útil do silo (EMBRAPA, 2001). O resíduo da pré-limpeza de soja é encontrado em grande quantidade no pátio das indústrias de beneficiamento e dos secadores das fazendas, acarretando sérios transtornos caso não seja removido para locais mais afastados antes que o processo de fermentação se inicie (GOES et al., 2011).

A massa de fragmentos e pó de matérias estranhas tendem a ocupar o espaço intergranular, que pode representar entre 40 e 45% do volume ocupado pelos grãos, o que acelera a deterioração do produto como um todo, assim obtenção de cascas e vagem. Além disso, um eficiente processo de limpeza reduz a carga do secador e otimiza o processo de secagem dos grãos em si (EMBRAPA, 2001).

Os grãos cujo teor de umidade ultrapassa 12% devem sofrer uma secagem antes de serem armazenados. A temperatura máxima de secagem recomendada pela literatura não deve ultrapassar 80°C (D'ARCE, 1982). Este cenário corrobora com a importância e agregação de valor sobre o aproveitamento dos resíduos agroindustriais em estudo. A Figura 4 apresenta as etapas de um processo produtivo de uma agroindústria com o perfil estudado.

#### 3.3.2 Descascamento

Os grãos limpos, dos quais se deseja separar os cotilédones (polpas) dos tegumentos (cascas), não devem sofrer compressão durante o descascamento, pois

nesse caso, parte do óleo passaria para a casca e se perderia, uma vez que as cascas, normalmente, são queimadas nas caldeiras destinadas à geração de calor ou vapor nas indústrias. Os descascadores são máquinas relativamente simples, onde as cascas são quebradas por batedores ou facas giratórias e são separadas dos cotilédones por peneiras vibratórias e insuflação de ar (EMBRAPA, 2001).

As cascas podem ser utilizadas para alimentar as caldeiras ou servir de material de enchimento para o ajuste do teor de proteína do farelo ou ainda ser moídas ou granuladas e comercializadas.

### 3.3.3 Armazenamento de grãos

A viabilidade econômica de uma unidade de processamento de soja é necessariamente dependente da capacidade de armazenagem e das condições de beneficiamento de sua matéria-prima. A partir deste processo os resíduos começam a se separar em vagem e cascas D'arce (2014) e Silva, et al. (2013). Antes de ser processada na indústria, a soja pode ser armazenada por até 10 meses. Nessa etapa crítica, a matéria-prima pode sofrer deteriorações irreversíveis para a produção de óleo, dependendo dos cuidados a qual foi submetida no processo de produção inicial, que consiste na condução da lavoura e colheita de forma adequada.

Os grãos são, normalmente, armazenados em silos verticais, semi-esféricos, cilíndricos de folhas laminadas, ou em armazéns e galpões de alvenaria, desde que supram certos requisitos tais como: permitir ventilação controlada; vedar a entrada de insetos e roedores; evitar umidade e luz; assegurar cargas e descargas fáceis; permitir o revolvimento periódico do material; e garantir o controle da temperatura interna (ALMEIDA, 1950).

### 3.3.4 Trituração e Laminação (Moagem)

A trituração e a laminação são realizadas por meio de rolos de aço inoxidáveis horizontais ou oblíquos. Os flocos ou lâminas obtidas possuem uma espessura de dois a quatro décimos de milímetro, com um a dois centímetros de superfície (EMBRAPA, 2001).

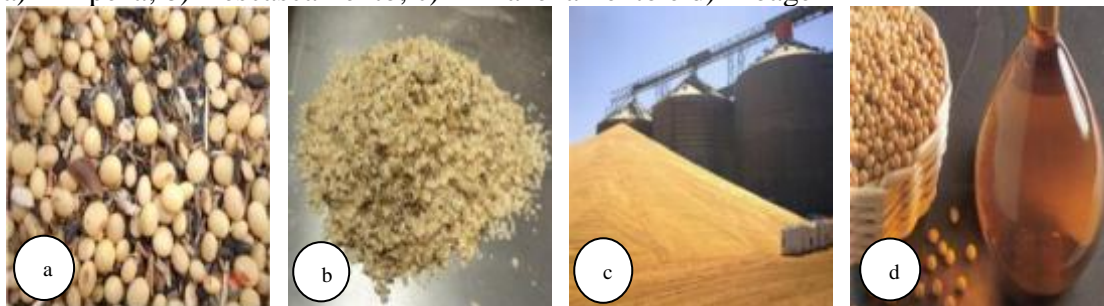
A desintegração dos grãos ativa as enzimas celulares, especialmente a lipase e a peroxidase, o que tem um efeito negativo sobre a qualidade do óleo e da torta ou

farelo. Portanto, a trituração dos cotilédones e a laminação das pequenas partículas obtidas devem ser efetuadas o mais rápido possível (EMBRAPA, 2001).

A extração de óleo dos grãos é facilitada pelo rompimento dos tecidos e das paredes das células. A trituração e laminação diminuem a distância entre o centro do grão e sua superfície, aumentando, assim, a área de saída do óleo (EMBRAPA, 2001).

O farelo de soja é obtido a partir da moagem dos grãos de soja, para extração do óleo, que é destinado para consumo humano, e representa um dos ingredientes de maior importância utilizado em rações animais. A polpa de soja ao sair do extrator é denominada na linguagem industrial de farelo de soja tostado, de alto valor alimentício e de grande potencial econômico e de industrialização (EMBRAPA, 2001) (Figura 4).

**Figura 4.** Representatividade de Etapas de Processamento da Agroindústria da Soja: a) Limpeza; b) Descascamento; c) Armazenamento e d) Moagem



Fonte: 3RLAB/UFLA (2016), Negociol (2017), Univermaq (2017), Aprosoja (2017)

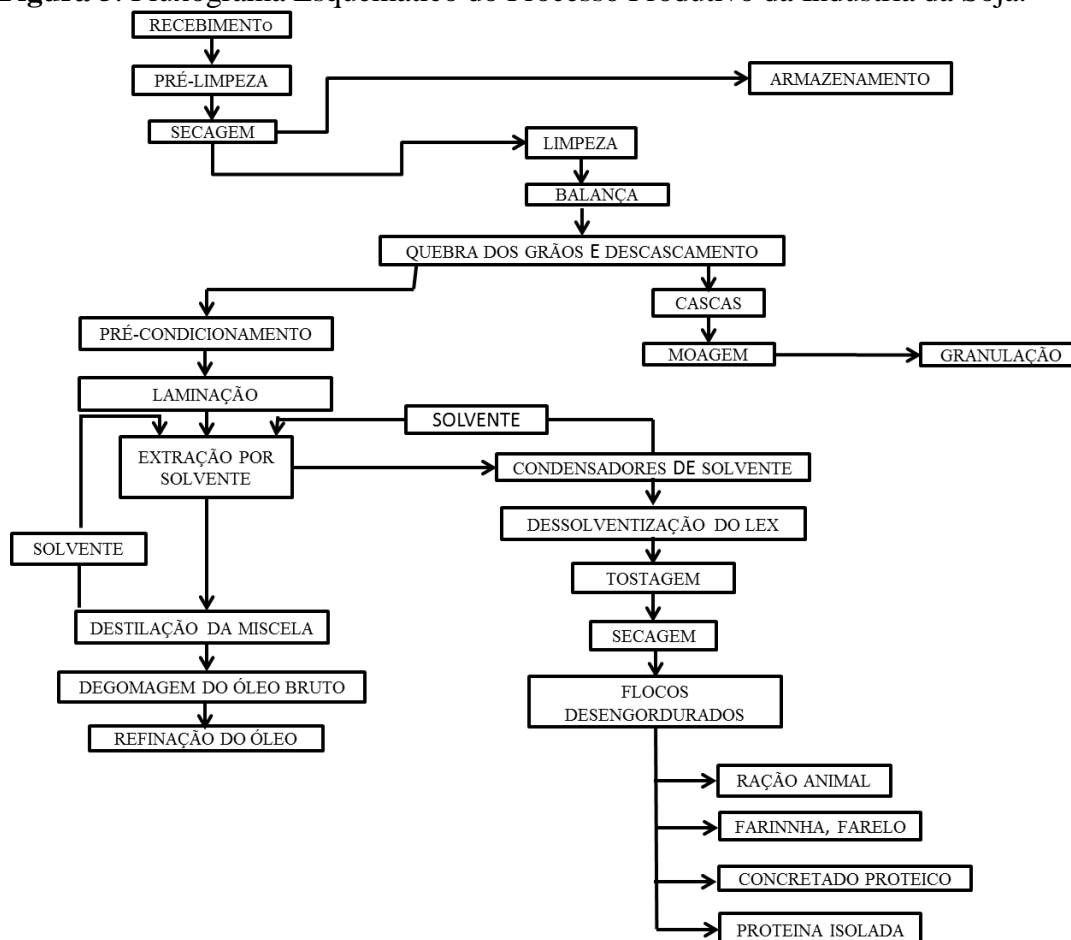
Subprodutos como farinha de soja, o concentrado protéico e a proteína isolada de soja também são obtidos no processamento da oleaginosa. O farelo pode ser comercializado na forma de flocos, moído ou granulado, conforme a exigência dos consumidores ou conveniência de transporte. As gomas, por sua vez, podem ser adicionadas aos flocos desengordurados e contribuir para o aumento do teor de gordura do farelo, podendo também ser purificada e comercializada como lecitina pura no estado sólido ou diluída em óleo de soja.

### 3.4 APROVEITAMENTO DE AGRORESÍDUOS

O conhecimento das transformações agroindustriais da soja se faz necessário para o entendimento das técnicas de processamento e os equipamentos envolvidos em cada uma delas, bem como os riscos operacionais de cada uma das

operações até a extração do óleo. É importante também considerar as operações que resultarão nos possíveis subprodutos que poderão ser obtidos nesse processamento (SANTOS, 2015). Os produtos da agroindústria da soja podem ser óleo bruto, óleo refinado, farelo, dentre outros, dependendo grau de verticalização do processamento como pode ser observado na Figura 5.

**Figura 5.** Fluxograma Esquemático do Processo Produtivo da Indústria da Soja.



Fonte: OLIVEIRA (1995)

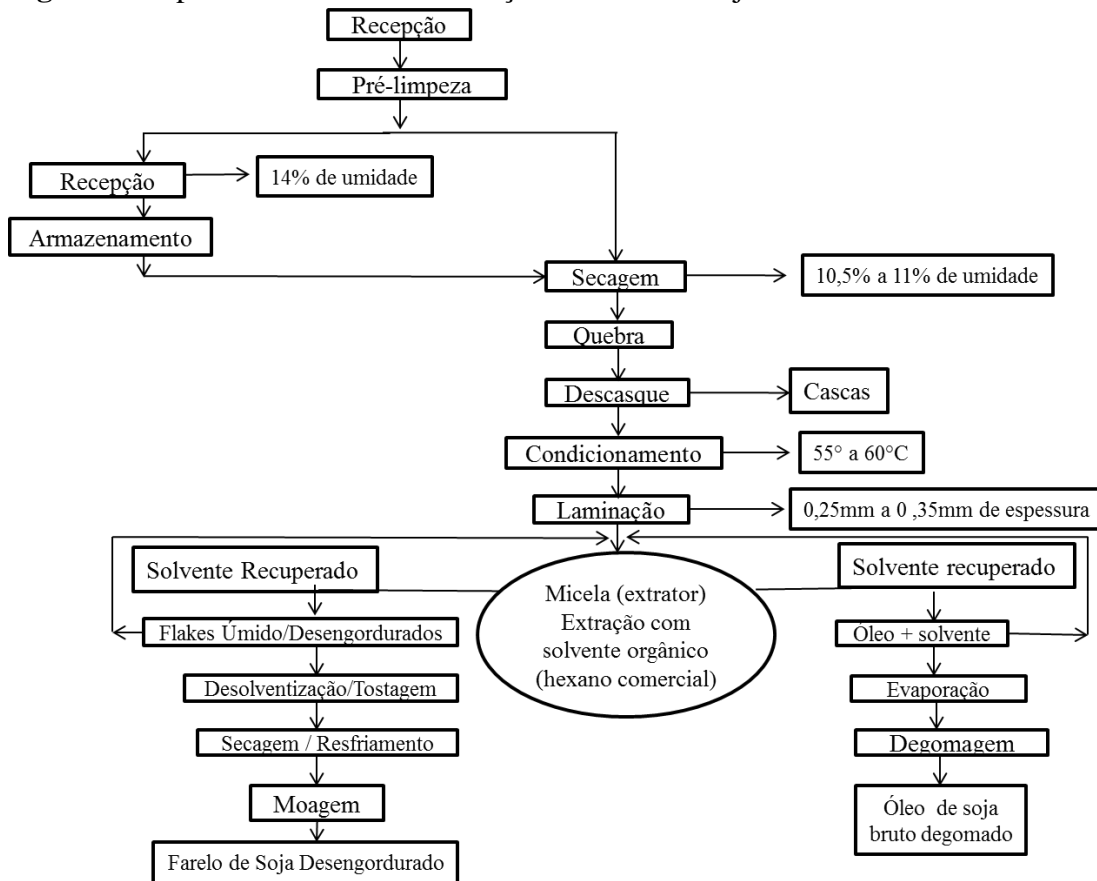
### 3.4.1 Extração do Óleo Bruto

Nas plantas de indústrias esmagadoras mais antigas, o óleo é parcialmente extraído por meio mecânico de pressão em prensas contínuas ou “expellers”, seguido de uma extração com solvente orgânico, por exemplo, hexano ou etanol. A torta que deixa a prensa é submetida à ação do solvente orgânico, que dissolve o óleo residual da torta, deixando-a praticamente sem óleo. O solvente é recuperado e o óleo separado do solvente é misturado ao óleo bruto que foi retirado na prensagem. Essa mistura dos dois óleos é submetida a uma filtração para eliminar suas impurezas

mecânicas, que são partículas arrastadas dos cotilédones dos grãos. A torta ou farelo extraído, contendo menos de 1% de óleo, é submetido a uma moagem e é em seguida armazenado em silos ou ensacado (EMBRAPA, 2001), sendo o óleo e a proteína os principais focos desta cultura para as indústrias. A

Figura 6 mostra o processo simplificado da obtenção de óleo de soja bruto.

**Figura 6.** Representatividade de Extração de Óleo de Soja



Fonte: EMBRAPA (2001)

A extração do óleo conduz à obtenção de subprodutos de valor comercial. Uma tonelada de grãos fornece aproximadamente 190 litros de óleo, 730 quilogramas de farelo, 50 quilogramas de casca e 6 quilogramas de gomas.

Farelo: a polpa de soja ao sair do extrator com posterior tratamento nos dessolventizadores, tostadores e secadores, denomina-se farelo de soja tostado, de alto valor alimentício e de grande potencial econômico e de industrialização. A farinha de soja, o concentrado proteico e a proteína isolada de soja também são obtidos no processamento. O farelo pode ser comercializado na forma de flocos,

moído ou granulado, conforme a exigência dos consumidores ou conveniência de transporte.

Cascas: podem alimentar as caldeiras ou servir de material de enchimento para o ajuste do teor de proteína do farelo ou ainda ser moídas ou granuladas e comercializadas como tal.

Gomas: pode ser adicionada aos flocos desengordurados e contribuir para o aumento do teor de gordura do farelo, podendo também ser purificada e comercializada como lecitina pura no estado sólido ou diluída em óleo de soja.

A refinação do óleo bruto pode ser definida como um conjunto de operações unitárias que visam transformar os óleos brutos em óleos comestíveis. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, e o azeite de dendê. A finalidade da refinação é melhorar a aparência bem como o odor e sabor do óleo bruto, por meio da remoção de diversos componentes como substâncias coloidais, voláteis, ácidos, polímeros, substâncias inorgânicas dentre outras (EMBRAPA, 2001).

As principais etapas do processo de refinação do óleo bruto de soja são: degomagem ou hidratação; neutralização ou desacidificação; branqueamento ou clarificação e desodorização. A refinação, como é realizada geralmente no Brasil e no exterior, é uma mistura de processos químicos e físicos. Das três operações principais da refinação, a neutralização com álcalis é um processo químico, enquanto o branqueamento e a desodorização são processos físicos de adsorção e destilação, respectivamente (EMBRAPA, 2001).

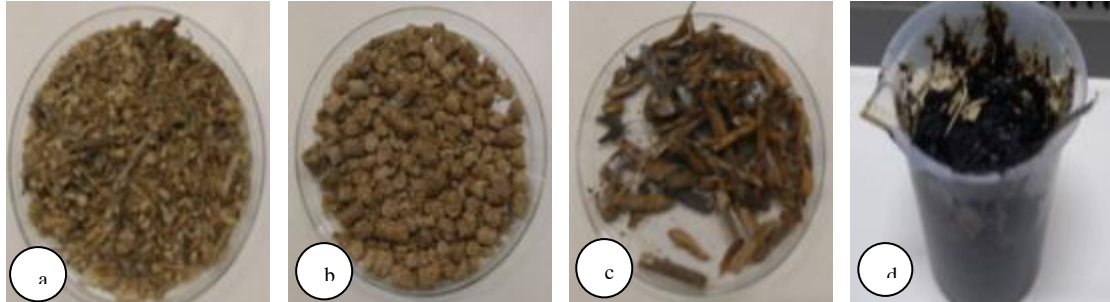
A casca e o farelo de soja são os principais subprodutos no processo de extração do óleo vegetal. A casca é composta basicamente por fibras, possui alta qualidade e baixo custo, e pode ser uma alternativa de reduzir custos para a cadeia produtiva de proteínas animais (OLIVEIRA et al., 2015).

A industrialização da soja é dividida em duas etapas principais, a primeira é a obtenção do óleo bruto e da torta ou farelo, e a outra é a refino do óleo bruto e a utilização do óleo refinado na produção de derivados e sub-produtos (óleo comestível, gordura vegetal hidrogenada, margarina, maionese, lecitina, sabões, farelo tostado, farinha, isolado e concentrados proteicos) (OLIVEIRA, 1995).

No momento da colheita e limpeza de grãos são gerados diversos resíduos, dentre os quais se destaca a vagem e casca de soja. Estima-se em média que para cada hectare de soja produzido são gerados cerca de 3,0 a 4,0 toneladas de resíduos.

Portanto o aproveitamento do resíduo da soja na produção de novos produtos industriais proporciona ao país benefícios tecnológicos, econômicos e ambientais (GUIMARÃES, 2017). A Figura 7 apresenta os resíduos gerados partir das etapas de processo agroindustriais, sendo a estação de tratamento de efluente (ETE) a última etapa de beneficiamento/tratamento que gera o lodo industrial (Figura 7d).

**Figura 7.** Resíduos da Indústria da Soja: a) Casca; b) Farelo; c) Vagem; d) Lodo Industrial. Tocantins, Brasil



Fonte: (AUTOR, 2017)

### 3.4.2 Sistema de Conversão de Biomassa

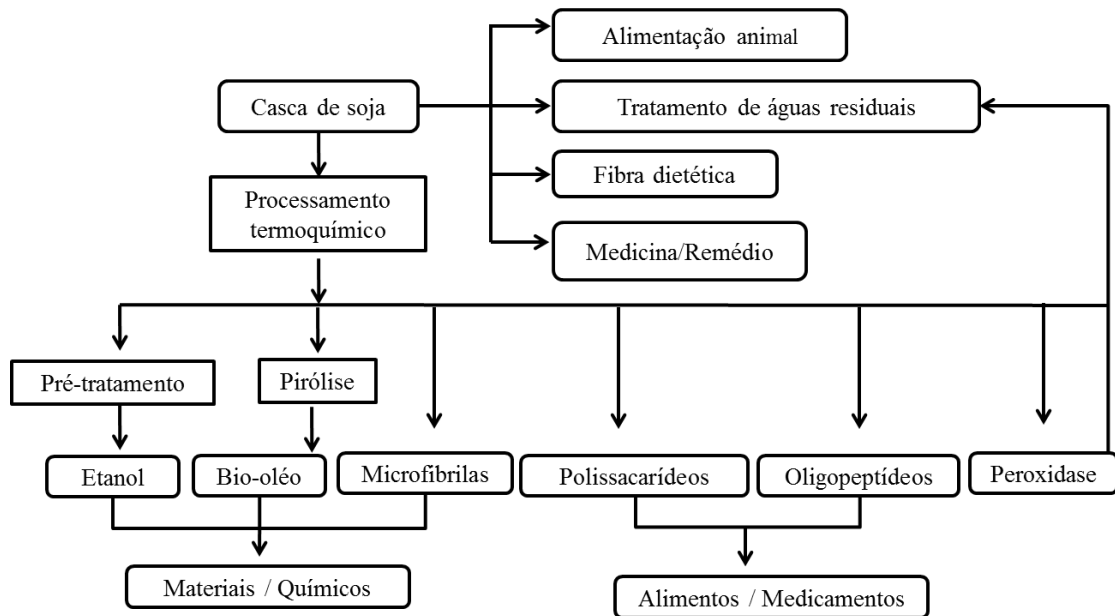
A biomassa é uma das fontes de energia renováveis mais importantes. A conversão de biomassa em energia abrange uma ampla gama de materiais, tecnologias de conversão e aplicações de uso final dos produtos, tais como a geração de energia / calor, transporte de combustíveis e matérias-primas químicas (N.GIL-LALAGUNA et al., 2014).

A utilização da biomassa (lignocelulósica) para a produção de biocombustíveis de segunda geração ou produtos químicos de valor agregado é realizada por meio de tecnologias de conversão termoquímica, principalmente processos térmicos como a pirólise e gaseificação, além de processos fermentativos para a produção de etanol, são consideradas fontes economicamente sustentáveis para a produção de combustíveis renováveis e/ ou produtos químicos (OLIVEIRA et al., 2015).

A casca de soja representa uma fração substancial de 7 a 8% da massa total de soja, é a maior quantidade de subprodutos na indústria de processos de soja (FERRER et. al., 2015). Prevê-se que a produção mundial total de soja seja 371,3 milhões de toneladas até 2030 e haverá 29,7-37,1 milhões de toneladas de cascas de soja disponíveis (MASUDA, 2009). É uma rica fonte de peroxidases, resultando

numa alternativa viável para a produção de biocatalisadores (SILVA et.al., 2013). A Figura 8 apresenta aplicações diversas nos mercados industriais e químicos por meio de rotas tecnológicas utilizando a casca de soja.

**Figura 8.** Aplicação de Casca de Soja



Fonte: (HUA-MIN LIU e HAO-YANG LI, 2017)

A casca de soja é uma fonte atraente de açúcares fermentáveis para o etanol celulósico. Hickert et al. (2014) investigaram a conversão de pentoses e hexoses liberadas de hidrolisado de casca de soja de alta pressão osmótica em etanol por vários cultivos microbiológicos com *Saccharomyces Cerevisiae*. A casca de soja foi hidrolisada em um pré-tratamento com ácido sulfúrico em duas etapas, resultando em mais de 72% de sacarificação. Os rendimentos da bioconversão da cascada soja para etanol foram de 38 a 47%. Segundo os pesquisadores, o pré-tratamento físico-químico da casca da soja para a remoção de hemicelulose foi essencial para melhorar a digestibilidade do material durante o estágio de hidrólise enzimática.

Cassales et al. (2011) investigaram várias concentrações de ácido para obter alta liberação de açúcar e baixa geração de compostos tóxicos. Yoo et al., (2011) estudaram o pré-tratamento da casca de soja por extrusão termomecânica. Mielenz et al. (2009) relatam alto rendimento de etanol por sacarificação simultânea e fermentação de cascas de sojas em pré-tratamento, devido ao baixo teor de lignina. Rojas et al. (2014) relataram um processo para a recuperação de proteínas da casca



de soja, principalmente como oligopéptidos, e a produção de etanol a partir da restante fração lignocelulósica. Além da produção de etanol a partir de casca de soja, Zhang e Hu (2012) estudaram uma nova aplicação deste agrosíduo para converter em lipídios fúngico sem biodiesel com produção através da fermentação de estado sólido. Os resultados mostraram que o teor de lípido total final atingiu 47,9 Mg de lípido proveniente de 1 g de casca de soja após a conversão, que é 3,3 vezes maior em comparação com a reserva inicial de lipídios presente no resíduo. A fermentação em estado sólido é um processo mais econômico devido ao baixo gasto de energia, seu baixo custo de capital, alta produtividade volumétrica, baixa produção de efluentes, e menor necessidade de espaço para a fermentação (HÖLKER et al., 2004).

A extração de enzimas a partir de resíduos agroindustriais é uma alternativa para redução de custos na produção de biocatalisadores. Peroxidase de casca de soja (SHP, E.C. 1.11.1.7) é uma glicoproteína que pertence à superfamília de peroxidase vegetal que também inclui rábano (HRP), amendoim e peroxidases de cevada (KAMAL et al., 2002). Devido à alta estabilidade térmica, ampla estabilidade ao pH e custo baixo conforme Liu et al., (2007), a SHP é um biocatalisador mais promissor para a indústria em comparação com o HRP amplamente utilizado. O SHP foi anteriormente utilizado para a remoção de fenóis aquosos de águas residuais em reator de membrana agitada, como catalisador de bromação, para oxidação do luminol, para a síntese de polianilina e outros solventes orgânicos (PROKOPIJEVIC et al., 2013).

Os oligopeptídeos obtidos da casca de soja através de proteólise ou técnicas de fermentação microbiana e processo de purificação são amplamente utilizados na indústria de alimentos. Rojas et al., (2014) publicaram resultados relativos à recuperação de proteínas de cascas de soja por hidrólise, principalmente como oligopeptídeos e subsequente produção de etanol da fração lignocelulósica restante. Os resultados indicaram que as cascas de soja podem ser uma matéria-prima promissora para a produção de um hidrolisado de proteínas de alto valor composto principalmente de oligopeptídeos de baixo peso molecular.

Processos biológicos e termoquímicos vêm se estabelecendo como formas promissoras para obter combustíveis e produtos químicos a partir de biomassa (FONTS et al., 2009). Nos processos biológicos, temos a produção de biogás, pelo

processo de digestão anaeróbica (KIMURA, 2009). Entre os processos de conversão térmicos, estão a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise.

O uso do de biomassa residual como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis a partir da aplicação de processo térmico, apresenta-se como uma alternativa ambientalmente viável, que tem como vantagens o fato de prevenir impactos ambientais futuros, advindos da disposição incorreta desse resíduo no meio ambiente, e por possibilitar a obtenção de um produto de valor econômico, como o bio-óleo e gases combustíveis, transformando assim um resíduo a ser descartado em matéria-prima (PEDROZA et al., 2010).

Dentre as tecnologias utilizadas para aproveitamento de biomassas, a pirólise apresenta muitas vantagens comparadas às demais. A pirólise é um tratamento térmico na ausência de oxigênio. Quando isso o procedimento é aplicado a polímeros ou moléculas grandes, geralmente produz a degradação das moléculas resultando na geração de compostos de menor peso molecular (GERMÁN et. al., 2017).

### 3.5 A SOJA E A POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, por meio da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – PNSB – Ano base 2008 - 99,96% dos municípios brasileiros têm serviços de manejo de Resíduos Sólidos, entretanto 50,75% deles dispõem seus resíduos em vazadouros; 22,54% em aterros controlados; 27,68% em aterros sanitários. Esses mesmos dados apontam que 3,79% dos municípios têm unidade de compostagem de resíduos orgânicos; 11,56% têm unidade de triagem de resíduos recicláveis; e 0,61% têm unidade de tratamento por incineração (IBGE, 2018). A prática desse descarte inadequado provoca sérias e danosas consequências à saúde pública e ao ambiente e associa-se o quadro socioeconômico de um grande número de famílias que, excluídas socialmente, sobrevivem dos "lixões" de onde retiram os materiais recicláveis que comercializam.

Em 1988, com a promulgação da Constituição Federal, o município passou a ser um ente federativo autônomo, dotado de competências próprias, independência administrativa, legislativa e financeira e, em particular, com a faculdade de legislar sobre assuntos de interesse local; suplementar a legislação federal e a estadual e,

ainda, organizar e prestar, diretamente ou sob regime de concessão ou permissão, os serviços públicos de interesse local de caráter essencial (Artigo 30 incisos I, II e V), daí derivando a interpretação de que o município é, portanto, o detentor da titularidade dos serviços de limpeza urbana e toda a gestão e manejo e dos resíduos sólidos, desde a coleta até a sua destinação final (BRASIL, 1988).

No entanto, embora existam normas que abordem a temática dos resíduos sólidos, especialmente Resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, ainda não há, no país, um instrumento legal que estabeleça diretrizes gerais aplicáveis aos resíduos sólidos para orientar os Estados e os Municípios na adequada gestão desses resíduos com suas etapas bem definidas até destinação final de fato eficaz.

O quadro institucional atual também é negativo apesar de encontrar-se em fase de alteração. A maioria das prefeituras municipais ainda não dispõe de recursos técnicos e financeiros para solucionar os problemas ligados à gestão de resíduos sólidos. Na prática, ignoram-se, muitas vezes, possibilidades de estabelecer parcerias com segmentos que deveriam ser envolvidos na gestão e na busca de alternativas para a implementação de soluções. Raramente utiliza-se das possibilidades e vantagens da cooperação com outros entes federados por meio do estabelecimento de consórcios públicos nos moldes previstos pela Lei de Saneamento Básico (Lei nº 11.445/2007) e Lei de Consórcios Públicos (Lei nº 11.107/2005) e de seus respectivos decretos de regulamentação, Decreto nº 7217/2010 e Decreto nº 6.017/2007. Ainda é frequente observar-se a execução de ações em resíduos sólidos sem prévio e adequado planejamento técnico-econômico, sendo um cenário agravado pela falta de regulação e controle social no setor (BRASIL, 2005; BRASIL, 2007).

A Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) é bastante atual e contém diretrizes e instrumentos importantes para permitir o avanço necessário ao país no enfrentamento dos principais problemas ambientais, sociais e econômicos decorrentes do manejo inadequado dos resíduos sólidos. Contempla a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado) e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado) (BRASIL, 2010).

Institui a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos: dos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, o cidadão e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos na Logística Reversa dos resíduos e embalagens pós-consumo e pós-consumo (BRASIL, 2010). Acrescentado a esta abordagem apresenta metas importantes que irão contribuir para a eliminação dos lixões e institui instrumentos de planejamento nos níveis nacional, estadual, microrregional, intermunicipal e metropolitano e municipal; além de impor que os particulares elaborem seus Planos de Gerenciamento de Resíduos Sólidos. Também coloca o Brasil em patamar de igualdade aos principais países desenvolvidos no que concerne ao marco legal e inova com a inclusão de catadoras e catadores de materiais recicláveis e reutilizáveis, tanto na Logística Reversa quando na Coleta Seletiva. Além disso, os instrumentos da PNRS deverão auxiliar o Brasil a atingir uma das metas do Plano Nacional sobre Mudança do Clima (instrumento da Lei nº 12.187/2009 - Política Nacional sobre Mudança do Clima) com alcance de 20% no índice de reciclagem de resíduos em 2025 (BRASIL, 2009).

O aparato legal que rege a PNRS (2010) supramencionado incorpora conceitos modernos de gestão de resíduos sólidos e se dispõe a trazer novas ferramentas à legislação ambiental brasileira. Ressaltam-se alguns desses aspectos quais sejam:

Acordo Setorial: ato de natureza contratual firmado entre o poder público e fabricantes, importadores, distribuidores ou comerciantes, tendo em vista a implantação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto;

Responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos: conjunto de atribuições dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, dos consumidores e dos titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e manejo dos resíduos sólidos pela minimização do volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como pela redução dos impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos, nos termos desta Lei;

Logística Reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social, caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada;

Coleta seletiva: coleta de resíduos sólidos previamente segregados conforme sua constituição ou composição;

Ciclo de Vida do Produto: série de etapas que envolvem o desenvolvimento do produto, a obtenção de matérias-primas e insumos, o processo produtivo, o consumo e a disposição final;

Sistema de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos - SINIR: tem como objetivo armazenar, tratar e fornecer informações que apoiem as funções ou processos de uma organização. Essencialmente é composto de um sub-sistema formado por pessoas, processos, informações e documentos, e um outro composto por equipamentos e seu meios de comunicação;

Catadores de materiais recicláveis: diversos artigos abordam o tema, com o incentivo a mecanismos que fortaleçam a atuação de associações ou cooperativas, o que é fundamental na gestão dos resíduos sólidos;

Planos de Resíduos Sólidos: O Plano Nacional de Resíduos Sólidos a ser elaborado com ampla participação social, contendo metas e estratégias nacionais sobre o tema. Também estão previstos planos estaduais, microrregionais, de regiões metropolitanas, planos intermunicipais, municipais de gestão integrada de resíduos sólidos e os planos de gerenciamento de resíduos sólidos.

O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) corrobora com o contexto estudado, pois permite a certificação de projetos de redução de emissões nos Países não contidos no Anexo I do Protocolo de Quioto e a posterior venda das reduções certificadas de emissão, para serem utilizadas pelos países desenvolvidos como modo suplementar para cumprirem suas metas (MMA, 2018). Esse mecanismo deve implicar em reduções de emissões adicionais àquelas que ocorreriam na ausência do projeto, garantindo benefícios reais, mensuráveis e de longo prazo para a mitigação da mudança do clima, neste cenário os resíduos da soja tem fundamental importância e valor agregado no ajuste desta política nacional devido ao seu grande volume gerado e seu destaque produtivo no atual cenário econômico do país.

### 3.6 PROCESSO TERMOQUÍMICO (PIRÓLISE)

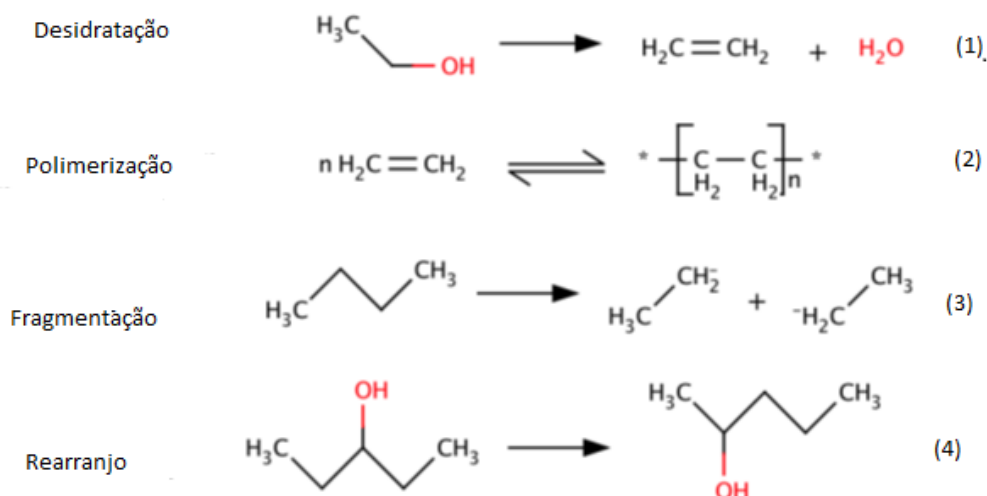
A pirólise tem sido adotada como uma forma vantajosa para eliminação de resíduos orgânicos industriais e urbanos, considerando seu crescente e positivo desenvolvimento para produção de combustíveis (BRIDGWATER, 2012).

Winkler em 1926 desenvolveu as primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos na Alemanha. No fim da Segunda Guerra Mundial, os alemães, utilizando os estudos de Winkler, obtiveram de resíduos domésticos, gases combustíveis como o metano e o isobutano, usando-os para mover suas frotas (LIMA, 1991). Nos Estados Unidos, as pesquisas com reatores pirolíticos começaram em 1929 com o desenvolvimento de um protótipo para carbonização de carvão. Aproveitando a experiência, introduziram no reator, resíduos de pneus, sendo este o primeiro tipo de resíduo a ser pirolisado, obtendo assim, gás com alto poder calorífico, óleo e resíduos sólidos. Com resultados iniciais proveitosos, novos produtos foram introduzidos no reator como plásticos e resíduos de curtumes (LIMA, 1991). Na década de 80, houve um notável avanço na compreensão da conversão por processo de pirólise, através dos pesquisadores Dr. Ernest Bayer e Dr. Mohamed Kutubuddin, que desenvolveram o processo denominado *Low Conversion Temperature* (LTC), que se trata de um processo à baixas temperaturas (380 - 450°C) em atmosfera inerte (PICKLER, 2003).

Os processos de conversão térmica desenvolvidos nas últimas décadas ocorrem em uma faixa de temperatura normalmente acima de 400°C, entre 500 e 800°C e em atmosfera inerte. Apresentam a grande desvantagem de consumir energia e de favorecerem a formação de substâncias poliaromáticas, indesejáveis do ponto de vista ambiental. Em função disso, processos de conversão térmica vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados objetivando encontrar uma faixa de temperatura ótima que favoreça a obtenção de óleo e carvão combustível e a diminuição de substâncias poluidoras (PEDROZA, 2013). A pirólise é um processo termoquímico endotérmico de decomposição térmica direta dos componentes orgânicos em biomassa na ausência de oxigênio e forma produtos úteis, tais como: o líquido (denominado Bio-óleo), os gasosos ( $H_2$ , CO e  $CH_4$ ) e o sólido (denominado *Biochar*), que têm o potencial de produção de energia. A utilidade versátil dos produtos gerados no processo de pirólise o torna mais sustentável e benéfico se acoplado ao sistema de combustão (NETO VIEIRA, 2012).

Durante seu processo fragmentos são formados através das reações de desidrogenação, desidratação, desoxigenação e descarboxilação. Alguns exemplos de reações que ocorrem durante a pirólise são representados na Figura 9. Esses fragmentos, uma vez gerados, são rearranjados em novos compostos por meio de reações como condensação, ciclicação e polimerização (SOLTES, 1983)

**Figura 9.** Representação de reações que ocorrem durante o processo de pirólise: (1) desidratação; (2) polimerização; (3) fragmentação; (4) rearranjo.



Fonte: (DICKERSON e SORIA, 2013)

Existem tipos de processos de pirólise, como a convencional (lenta) e a pirólise rápida. Os termos “pirólise lenta” e “pirólise rápida” se diferenciam entre si através de variáveis de processos tais como (1) taxa de aquecimento, (2) temperatura, (3) tempo de residência das fases sólida e gasosa e (4) produtos desejados. De acordo com estas variáveis de processos, os tipos de pirólise foram subdivididos em: (1) carbonização; (2) convencional; (3) rápido; (4) flash-líquido; (5) flash-gás; (6) ultra; (7) vácuo; (8) hidro-pirólise e (9) metano-pirólise (Gómez, 2002), conforme Tabela 3.

**Tabela 3.** Cenários de Aplicabilidade Pirolítica.

<b>Variante do processo</b>	<b>Tempo de Residência</b>	<b>Temperatura do processo, °C</b>	<b>Principais produtos obtidos</b>
Carbonização convencional	Horas/dias	400 – 450	carvão vegetal
rápida	5 – 30 min	até 600	bio-óleo, carvão e gás
flash-líquido	0,5 – 5 seg	500 – 550	bio-óleo
flash-gás	< 1 seg	< 650	bio-óleo
	< 1 seg	> 650	gás combustível
Vácuo	2 – 30 seg	400	bio-óleo
metano-pirólise	< 10 seg	>700	produtos químicos
hidro-pirólise	< 10 seg	<500	bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Adaptado de Gómez (2002).

O processo de pirólise produz combustíveis líquidos com alto rendimento, ainda existem alguns desafios que precisam ser enfrentados no uso destes produtos. O óleo resultante da pirólise de biomassa, usualmente denominado de bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo esta a principal vantagem sobre derivados do petróleo, pode ser usado para a produção de diversas substâncias químicas (GUEDES et al., 2010).

O bio-óleo destes materiais pode conter de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, juntamente com mais de 200 compostos identificados e tem um alto valor energético. Segundo Sánchez et al., (2009), os compostos do bio-óleo podem ser agrupados nas seguintes n-alcenos e hidrocarbonetos monoaromáticos. Este óleo combustível proveniente do processo em estudo consiste na possibilidade de estocagem da fração líquida orgânica (bio-óleo) e da fração sólida obtida, além da reutilização destes produtos para fins energéticos, ou como matéria prima para obtenção de outros produtos sintéticos, como resinas e adsorventes (BAYER et al., 1980).

A fração sólida, o carvão, um resíduo sólido rico em carbono, pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, um excelente composto empregado na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos. O carvão ativado é amplamente utilizado na extração de metal, purificação de água, na medicina (absorção do veneno), limpeza de gases e na indústria de alimentos (remoção de impurezas orgânicas) (MENEDEZ et al., 2004), além de filtros para remoção de poluentes. A Pirólise lenta (convencional) ou carbonização utilizada neste trabalho com reator de leito fixo possui finalidade de maximizar o resíduo carbonáceo (sólidos), como por exemplo, na produção clássica de carvão a partir da biomassa, devido à volatilização lenta do combustível, bem como as reações secundárias de polimerização e de coque dos produtos mais voláteis (PARADELA, 2012).

A mistura de gases gerada no processo de pirólise constituídas também por pequenas cadeias carbônicas podem ser utilizados para produção de calor e geração de energia, mas são geralmente usados para produzir energia no próprio processo de pirólise de biomassa ou para a secagem das matérias-primas (SÁNCHEZ et al., 2009).

Dentre as tecnologias utilizadas para aproveitamento de biomassas, a pirólise apresenta muitas vantagens comparadas às demais. Esse tipo de tratamento térmico tem como objetivo principal obter produtos com densidade energética mais

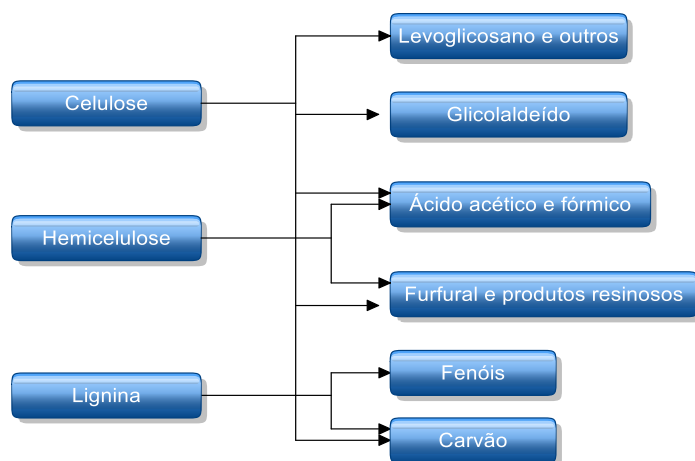


alta e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial. Esses produtos podem ser usados para abastecer energeticamente o próprio processo ou serem comercializados como produtos químicos ou combustíveis e possuem utilizações potenciais diversas (PEDROZA et al., 2011).

No Brasil, a biomassa lignocelulósica apresenta uma série de resíduos agrícola tais como palhas, caules, cascas, madeiras, coníferas e folhosas, resíduos das indústrias de polpa e papel e colheitas herbáceas (DA SILVA, 2009), ademais, resíduos da agroindústria da soja, como a casca e o farelo estudados neste trabalho. Os principais constituintes moleculares da biomassa lignocelulósica são hemicelulose, celulose e lignina e podem ser submetidos processos (rotas) de conversão é a pirólise (GUEDES et al, 2010) por ser uma fonte de um material renovável e disponível.

A degradação da celulose se dá a 250 °C e da lignina inicia a 180 °C. As temperaturas elevadas a lignina é mais resistente ao calor devido à sua baixa taxa de degradação. A perda de massa entre 200 e 300 °C é devido à decomposição da hemicelulose e a decomposição lenta da lignina, enquanto que a 250 e 500 °C é atribuída à degradação da celulose e lignina e a degradação da lignina é uma das principais fontes de fenóis presente na fase líquida (bio-óleo) (KANAUIA et al., 2014). A hemicelulose decompõe-se em ácidos acético, ácido fórmico, aldeídos, furanos e cetonas, mistura complexa de compostos polares e apolares com aparência oleosa (KANAUIA et al., 2014). A Figura 10 apresenta componentes de biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.

**Figura 10.** Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico.



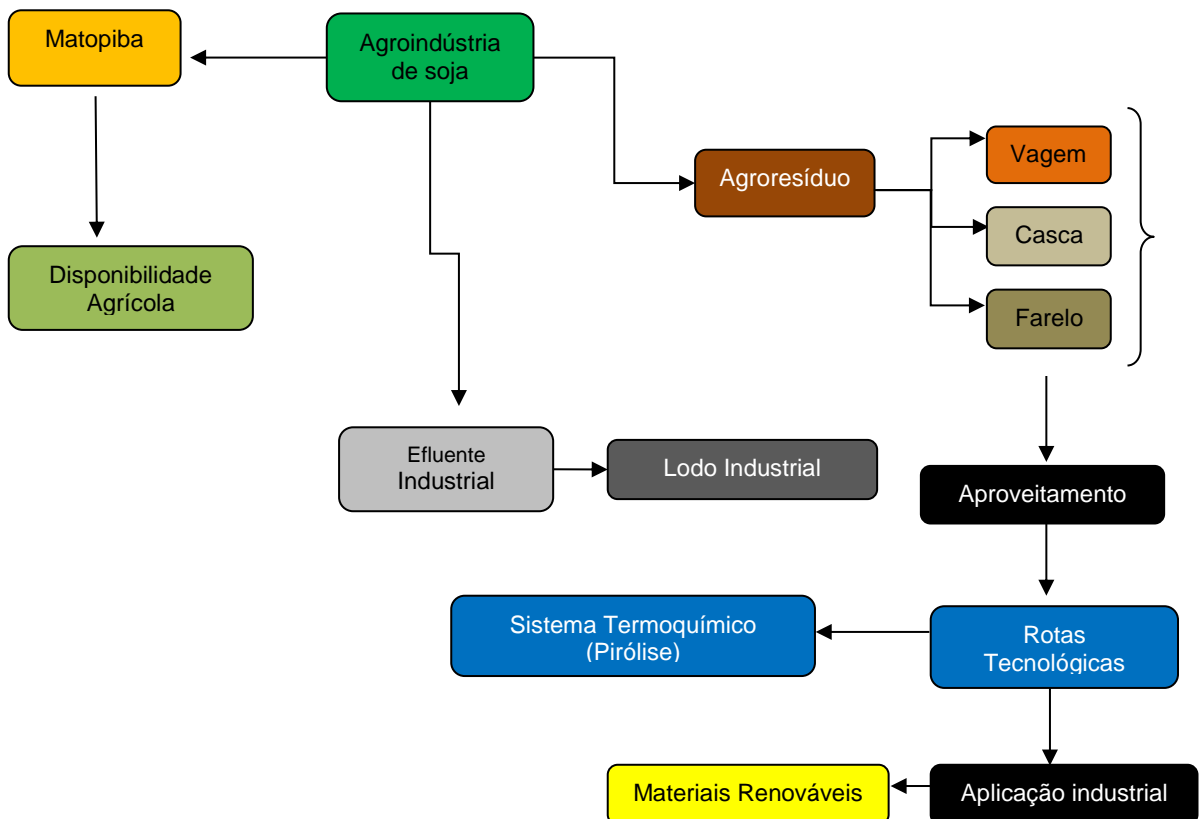
Fonte (DINIZ, 2005)

Comercialmente, o bio-óleo pode ser utilizado como combustível na caldeira, em substituição do óleo diesel, nas aplicações estáticas e na produção de calor, ligantes na fabricação de briquetes siderúrgicos, emulsões para asfalto, aditivos de gasolina e óleo diesel e na produção de produtos químicos (PEDROZA, 2011). O carvão também pode ser empregado na remoção de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas de efluentes, substituindo o carvão ativado comercial. Além disso, podem ser utilizados em caldeiras e fornos tubulares, fornos comerciais (pizzaria, padaria, dentre outros) e uso doméstico (lareiras e churrasqueiras) (PEDROZA et al., 2014).

A

Figura 11 oferece um fluxograma esquemático para o aproveitamento dos agroresíduos, a aplicação de rotas de conversão termoquímica e os produtos provenientes do processo agroindustrial da biomassa em estudo.

**Figura 11.** Fluxograma de Aproveitamento dos Resíduos da Indústria da Soja



Fonte: (AUTOR, 2017)

O reator projetado e desenvolvido no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade e Energia (LARSEN) é composto por uma câmara de aquecimento situada sobre uma partição que comporta o sistema elétrico e o sistema de automação do reator do qual foi submetido a biomassa da indústria da soja em estudo. A câmara de aquecimento abriga o tubo de quartzo que contém duas flanges em suas extremidades, elas possuem a função de vedar o interior do tubo. Além disso, as flanges possuem saídas que permitem a passagem de gás, foi utilizado o gás de nitrogênio como gás de arraste para vapores no sistema. O tubo de quartzo comporta a amostra e garante a atmosfera inerte necessária para o processo de pirólise.

O reator projetado e desenvolvido no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade e Energia (LARSEN) é composto por uma câmara de aquecimento situada sobre uma partição que comporta o sistema elétrico e o sistema de automação do reator do qual foi submetido a biomassa da indústria da soja em estudo.

A câmara de aquecimento abriga o tubo de quartzo que contém duas flanges em suas extremidades, elas possuem a função de vedar o interior do tubo. Além disso, as flanges possuem saídas que permitem a passagem de gás, foi utilizado o gás de nitrogênio como gás de arraste para vapores no sistema. O tubo de quartzo comporta a amostra e garante a atmosfera inerte necessária para o processo de pirólise.

O briquete lignocelulósico é inserido no interior do tubo, para de fato de ser aplicado o processo termoquímico (pirolítico). O sistema de condensação é composto por um Condensador Friedrich, que condensa o gás que é liberado durante a pirólise da biomassa no tubo de quartzo, e um Kitassato de 1000 ml, que armazena o bio-óleo que escorre pela serpentina do condensador e expelle o gás de arraste. Uma Moto-Bomba de Aquário possui a função de realizar a circulação da água de resfriamento no condensador, a bomba fica submersa em um galão com capacidade de 1 litro.

### 3.7 BIOMASSA RENOVÁVEL

A energia, em seu sentido mais amplo, tem um papel fundamental para a sociedade, como elemento chave para a inclusão social, desenvolvimento sustentável e, conseqüentemente, melhoria da qualidade de vida da população. Os estudos de

longo prazo acenam para um aumento da população brasileira de 37 milhões de habitantes até o ano 2030, significando alcançar uma população total de aproximadamente 238 milhões de habitantes contra uma população atual de 201 milhões. Esse acréscimo da população demanda um consumo maior de energia (BRASIL, 2007).

A demanda energética está fortemente correlacionada com o crescimento econômico mundial. Atualmente, o crescimento do consumo mundial de energia é de cerca de 2% ao ano, e os recursos mundiais de petróleo são considerados suficientes para atender essa projeção até 2030 (SHAFIEE; TOPAL, 2009). Essa demanda tende a aumentar rapidamente em todo o mundo. Em 2006, o consumo foi de 85 milhões de barris de combustível por dia e deverá aumentar para 107 milhões de barris de combustível por dia em 2030. Com a redução da reserva do combustível fóssil, há uma busca por combustíveis alternativos (REVELLAME et al., 2010).

Nesse cenário, o consumo de energia aumentará de 12.467 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2008 para 14.765 milhões de Mtep em 2020 (Tabela 4). Mais de 70% desse crescimento deverá vir de países em desenvolvimento (IEA, 2010). Diversas fontes de energia renováveis aumentaram consideravelmente desde 1980 e aumentarão de 82 milhões de Mtep, em 2008, para 196 milhões de Mtep, em 2020.

**Tabela 4.** A demanda mundial de energia por fonte de energia (Mtep)

<b>Fonte de energia</b>	<b>1980</b>	<b>2000</b>	<b>2008</b>	<b>2020</b>
Carvão	1792	2292	3286	4124
Óleo combustível	3107	3655	4320	4654
Gás	1234	2085	2586	3046
Nuclear	186	676	723	920
Hidroelétrica	148	225	276	389
Biomassa e resíduos	749	1031	1194	1436
Outras renováveis	12	55	82	196
Total mundial	7228	10.018	12.467	14.765

\*Mtep, milhões de toneladas de óleo equivalente de petróleo

Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018)

Há pesquisas em todo o mundo em outros recursos energéticos seguros para substituir os combustíveis fósseis. Além do esgotamento futuro desses combustíveis,

outro ponto crítico é a questão ambiental, pois são responsáveis pelo efeito estufa devido à liberação de dióxido de carbono e outros gases, como o enxofre e o nitrogênio, para a atmosfera (GOLDEMBERG, 2008).

O governo federal voltada à utilização dos resíduos agrossilvopastoris é o Plano Nacional de Agroenergia (PNA), desenvolvido para o período de 2006-2011 (BRASIL, 2006a). Este plano objetiva, a partir da análise da realidade e das perspectivas futuras da matriz energética mundial, organizar uma proposta de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) e transferência de tecnologia (TT). Visa conferir sustentabilidade, competitividade e maior equidade entre os agentes das cadeias de agroenergia, em conformidade com os anseios da sociedade, as demandas dos clientes e as políticas públicas.

As fontes alternativas desses biocombustíveis são provenientes de plantas (aquáticas e terrestres), resíduos florestais e da agropecuária (bagaço de cana-de-açúcar, esterco), óleos vegetais (buriti, babaçu, mamona, dendê, soja), resíduos urbanos (aterro sanitário, lodo de esgoto) e alguns resíduos industriais (da indústria madeireira, de alimentos e bebidas, de papel e celulose, beneficiamento de grãos) (FONTS et al., 2009). Fontes de combustíveis fósseis não são renováveis e poderão se esgotar no futuro próximo, então há uma necessidade urgente para alternativas de recursos energéticos renováveis com pouco ou nenhum impacto ambiental (SHAFIEE; TOPAL, 2009).

Em relação aos efluentes gerados nas agroindústrias, cita-se a Resolução Conama nº 430/11 (Brasil, 2011), que complementa e altera a Resolução Conama nº 357/05, de 17 de março de 2005, dispondo sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Os critérios estabelecidos nestas resoluções devem ser considerados pelas agroindústrias primárias associadas ao setor agrossilvopastoril, se enquadrando aos padrões de lançamento estabelecido pela referida Resolução. No Artigo 2º da Resolução Conama nº 430/11 (BRASIL, 2011) é deliberado que a disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta resolução, não podendo ser aplicada aos efluentes gerados nas criações animais. Porém, frisa, em seu Artigo 3º, que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o

devido tratamento, e desde que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis.

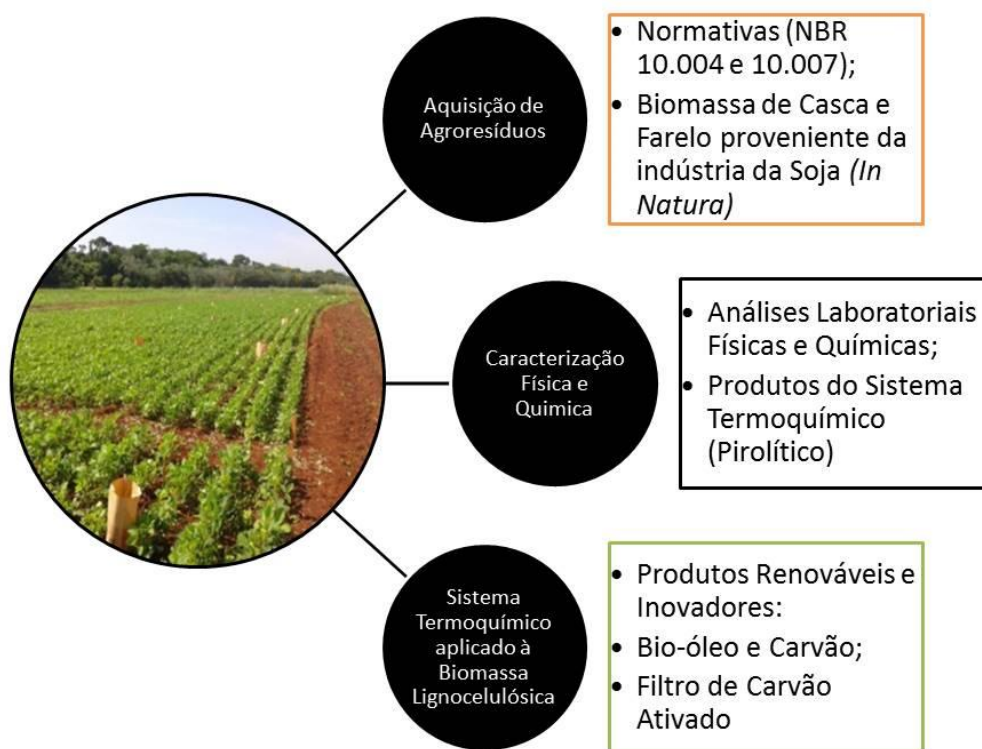
Os resíduos orgânicos gerados pelas atividades da agricultura, pecuária, silvicultura e agroindústrias associadas advém do setor agrossilvopastoril. Estes tem possibilidade de aplicabilidade econômica e socioambiental como utilização dos resíduos para adubação orgânica, nutrição animal e geração de energia por meio de reaproveitamento da biomassa. O reaproveitamento da biomassa proveniente dos processos empregados na agricultura e agroindústria, além de evitar a acumulação dos resíduos e disposição inadequada, pode ser amplamente utilizado em rotas de conversão térmica/termoquímica.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da biomassa da soja se inicia quando se adquire os resíduos da casca e do farelo proveniente desta agroindústria. A

Figura 12 apresenta o panorama do aproveitamento desta biomassa coletada na região do Matopiba/Tocantins, visando aplicação em energia renovável e construção de materiais inovadores por meio da utilização do sistema de conversão termoquímica.

**Figura 12.** Panorama de Aproveitamento Tecnológico de Agroresíduos da Soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

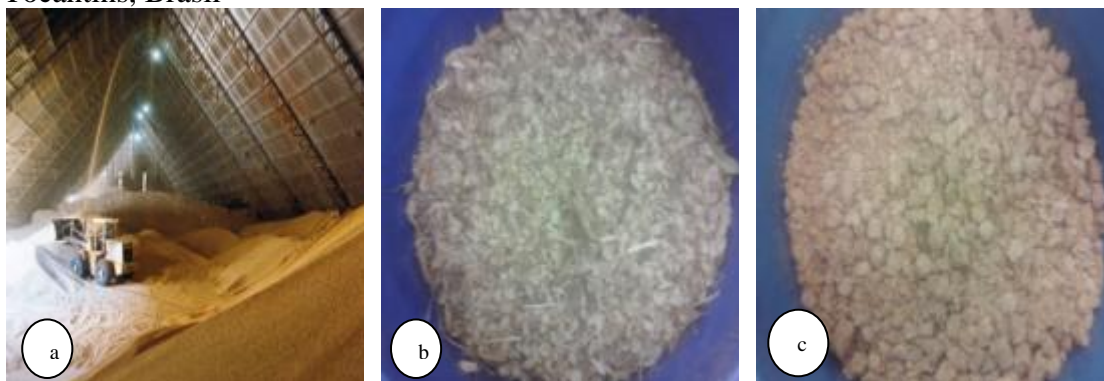
### 4.1 OBTENÇÃO DA BIOMASSA

A coleta da amostra de farelo e casca de da soja foi realizada no mês de abril de 2017 no setor agroindustrial de Porto Nacional - TO.

Os resíduos provenientes da indústria da soja foram coletados utilizando um recipiente temporário para posterior armazenamento (Figura 13). Além disso, EPI's foram utilizados para manusear a biomassa, tendo em vista que a composição desses

resíduos pode apresentar agentes contaminantes. Cerca de 6 kg de material de cada biomassa foi coletado e transportado até o Laboratório de Inovação e Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) no Instituto Federal do Tocantins (IFTO) - Campus Palmas-TO.

**Figura 13.** Obtenção de amostras: a) Agroindústria da Soja; b) Amostra representativa da Casca da Soja; c) Amostra representativa do Farelo da Soja. Tocantins, Brasil



Fonte: (AUTOR, 2017)

#### 4.2 PLANO DE AMOSTRAGEM - CODIFICAÇÃO

O plano de amostragem-codificação foi definido conforme a Tabela 5, que estabelece uma identificação para os resíduos da soja de acordo com granulometria da amostra. Para obter a granulometria desejada, as amostras foram trituradas através de um liquidificador industrial de baixa rotação.

**Tabela 5.** Codificação das Amostras Agroresiduais da Soja

<b>Código</b>	<b>Amostra</b>	<b>Código</b>	<b>Preparo</b>	<b>Codificação</b>	<b>Granulometria</b>
<b>CS</b>	<b>Casca de Soja</b>	CS 1	Normal (In Natura)	CS 1.1	Mesh9
				CS 1.2	Mesh 14
		CS 2	Seco	CS 2.2	Mesh9
				CS 2.1	Mesh 14
<b>FS</b>	<b>Farelo de Soja</b>	FS 1	Normal (In Natura)	FS 1.1	Mesh9
				FS 1.2	Mesh 14
		FS 2	Seco	FS 2.2	Mesh9
				FS 2.1	Mesh 14

Fonte: (AUTOR, 2017)

Após o peneiramento das amostras (abertura de 2,00 mm) em TYLER/MESH 9, bem como em TYLER/MESH 14 (abertura de 1,18 mm), obteve-



se a possibilidade de verificar respostas de superfície de contato distintas para as análises com os resíduos. O processo de peneiramento garante uma melhor homogeneidade do material, além de favorecer as análises e garantir melhores resultados.

#### 4.3 CLASSIFICAÇÃO E AMOSTRAGEM DA BIOMASSA

A biomassa residual agrícola é classificada como resíduo sólido conforme NBR 10004 (2004). No anexo H desta referência e apontado para não perigoso e não inerte (Classe IIA) foi utilizada como referência para definição do plano de amostragem, que por sua vez, tem objetivo de determinar o local de armazenamento, os frascos para preservação e segurança da amostra, além de outros equipamentos e instrumentos para conservação (Figura 14).

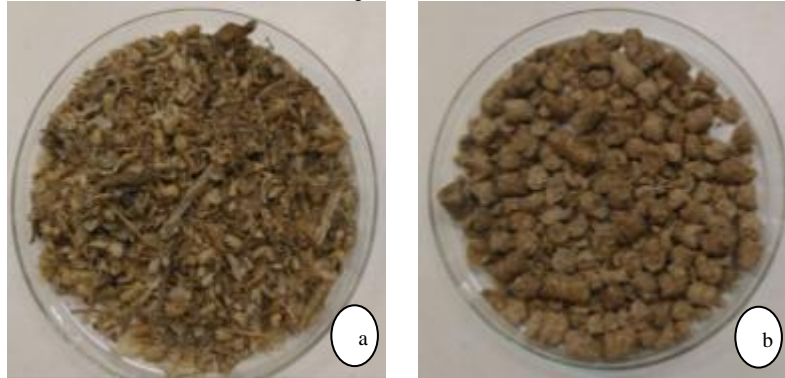
**Figura 14.** Armazenamento de Agroresíduos de Soja: a) amostras *in natura* secas a peso constante; b) Peneiras para homogeneização de amostras; c) Amostras homogeneizadas secas a peso constante preparadas para o estudo da biomassa



Fonte: (AUTOR, 2017)

A casca e o farelo de soja são os principais subprodutos no processo de beneficiamento e extração do óleo vegetal da agroindústria da soja. A casca é composta basicamente por fibras, possui alta qualidade e baixo custo, e pode ser uma alternativa de reduzir custos para a cadeia produtiva de proteínas animais (OLIVEIRA et al., 2015). A Figura 15 apresenta as amostras de casca e farelo provenientes da indústria da soja sendo preparadas para as análises laboratoriais físicas e químicas.

**Figura 15.** Resíduos da Indústria da Soja: a) Casca; b) Farelo; Tocantins, Brasil



Fonte: (AUTOR, 2017)

#### 4.4 CARATERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA DA BIOMASSA RESIDUAL DA CASCA E DO FARELO DA SOJA *IN NATURA*

##### 4.4.1 Determinação de Cinética de Secagem

A determinação de parâmetros cinéticos consiste em retirar quantidade de fração líquida das amostras de biomassa *in natura* com temperatura controlada, medindo-se a perda de massa desta amostra com uma balança de precisão (FIGUEIREDO, 2011).

Realizou-se a cinética de secagem dos agrosíduos em triplicata com a finalidade de comparar as diferenças de massa nas mesmas condições, em estufas SP-200 e nas temperaturas de 40 e 50°C no mesmo espaço de tempo (

Figura 16), a finalidade de comparar as diferenças de massa nas mesmas condições no LARSEN/IFTO.

**Figura 16.** Análise de Cinética de Secagem: a) Agrosíduos em estufa de secagem; b) Interior da estufa de secagem a peso constante



Fonte: (AUTOR, 2017)

Permitiu-se a, portanto a comparação da perda de água e material volátil presentes na composição dos agroresíduos em estudo *in natura*.

#### 4.4.2 Teor de Umidade

A umidade foi determinada em conformidade com a norma ASTM D3173-85. A massa de aproximadamente 1g de biomassa foi adicionada a cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma estufa à temperatura de 110 °C por um período de 1 hora (

Figura 17). Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 10 minutos e pesado.

**Figura 17.** Determinação de Umidade



Fonte: (AUTOR, 2017)

O procedimento foi realizado em triplicata. O teor de umidade foi determinado segundo a Equação 1.

$$\text{Umidade (\%)} = [(P_0 + C) - P_1] / C \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

Po = peso do cadinho sem amostra

P1 = peso do cadinho + amostra após o aquecimento

C = peso da amostra

#### 4.4.3 Material Volátil

Segundo Sanchez et al., (2009), a determinação do teor de material volátil da biomassa dos agroresíduos em estudo foi obtida em triplicata pesando cerca de 1g de amostra em um cadinho de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi aquecida em uma mufla à temperatura de 900° C, na ausência de oxigênio por um período de durante 20 minutos (Figura 18).

**Figura 18.** Determinação de Teor de Materiais Voláteis



Fonte: (AUTOR, 2017)

O teor de material volátil foi determinado mediante a Equação 2.

$$\% \text{ material volátil} = [(Po + C) - P1] / C \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

P1 = peso do cadinho + cinzas

Po = peso do cadinho vazio

C = peso da amostra inicial

#### 4.4.4 Teor de Cinzas

De acordo com Sanchez et al., (2009), o teor de cinzas foi obtido adicionando a massa de aproximadamente 1g de biomassa em triplicata em cadinhos de porcelana com peso constante pré-determinado. A amostra foi calcinada a uma temperatura de 915 °C durante 30 minutos em mufla da marca Coel Modelo Hm (Figura 19). Na sequência o cadinho é colocado em um dessecador por 1 hora para esfriar e em seguida pesado.

O teor de cinzas foi determinado em conformidade com a norma ASTM2415-66 e seus resultados foram obtidos através da Equação 3:

$$\% \text{ Cinzas} = (P1-Po)/C \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

P1 = peso do cadinho + cinzas

Po = peso do cadinho vazio

C = peso da amostra inicial

**Figura 19.** Determinação de Teor de Cinzas



Fonte: (AUTOR, 2017)

#### 4.4.5 Teor de Carbono fixo

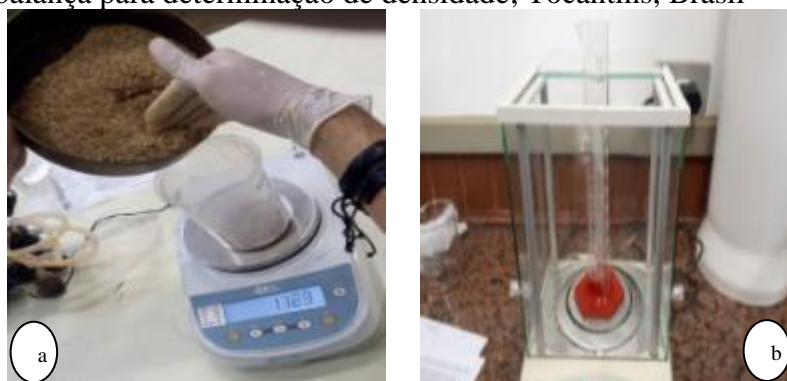
O teor de carbono fixo oferece uma indicação para a existência de carbono inorgânico que podem estar associados a compostos como carbonato e ou dióxidos de carbono. O teor de carbono fixo foi obtido através da diferença descrita segundo a Equação 4.

$$\text{Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Material Volátil}) \quad (\text{Eq.4})$$

#### 4.4.6 Determinação de Densidade Aparente

O procedimento para determinação da densidade aparente está apresentado na Figura 20.

**Figura 20.** Determinação de Densidade Aparente: a) Biomassa preparada para análise; b) balança para determinação de densidade; Tocantins, Brasil



Fonte: (AUTOR, 2018)

Acoplou-se uma proveta de 100 mL em uma balança analítica, zerou-se a balança e adicionou-se a biomassa *in natura* seca na forma em pó de casca e farelo de soja seus respectivos bio-óleos e obteve-se as massas(g) nas sucessivas adições nos respectivos volumes de 20m L, 40m L, 60m L, 80m L e 100m L. Determinou-se a densidade, média e o desvio padrão.

#### 4.4.7 Análise Elementar – CNH

As amostras dos agrosíduos *in natura* e carvão foram submetidas ao método de ignição no analisador elementar Perkin- Elmer CHNS/O 2400 series II realizadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) com o intuito de determinar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio da biomassa (Figura 21).

**Figura 21.** Determinação de Teores de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio



Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura superficial da biomassa e carvão foi avaliada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento marca Hitachi, modelo TM3000 com ampliação 215x e 3000x (Detector: High-sensitivity semiconductor backscattered electron detector - Recording 1280x960 pixels/Frequency: 50/60Hz - Main unit power supply: AC 100 to 240V, 500V) (

Figura 22). A metalização foi feita com ouro.

**Figura 22.** Equipamento para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura



Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.4.9 Espectroscopia no Infravermelho - Transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais, assim como a composição química da casca e do farelo de soja foram investigadas por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier em um equipamento da marca Shimadzu, modelo IRTracer-105 (Figura 23) pelo Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMAT), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). As condições foram em um região de espectro abrangendo o intervalo de  $4000-400\text{cm}^{-1}$  com resoluções de  $8\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras /min com detector with temperature control for Middle/Far IR (Standard). As amostras são colocadas sobre o cristal e prensadas sobre o mesmo com um torquímetro (marca ATR/PIKE Technologies - Modelo é MIRacle™ Single Reflection ATR).



**Figura 23.** Equipamento para Análise de (FTIR)



Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.4.10 Determinação Termogravimétrica- TGA

A caracterização termogravimétrica- TGA foi realizada com os agrosíduos com taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min. no equipamento Thermogravimetric Analyser (Marca Shimadzu e Modelo TGA-50) realizadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) com o objetivo de obter informações sobre o processo da perda de massa da biomassa em função da temperatura e do estudo cinético (Figura 24).

**Figura 24.** Equipamento para Análise Termogravimétrica



Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.4.11 Poder Calorífico Calculado (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) calculado dos biocombustíveis líquidos da casca e farelo da agroindústria da soja em estudo foram determinado conforme os estudos de Poli et al., (2018) a seguir.

#### 4.4.12 Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCIw) calculado

O poder calorífico superior e poder calorífico inferior podem ser calculados a partir do cálculo de equações, levando em conta como fator principal, os teores da composição elementar da amostra do resíduo. De acordo com Poli et al, 2018, a utilização dessa metodologia requer os teores de Carbono, Oxigênio, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre da amostra em base seca, possibilitando a aplicação em uma variedade de equações. A determinação do Poder Calorífico envolveu as equações a seguir.

##### Equação de DuLong modificada

O Poder Calorífico Superior (seco) pode ser obtido pela Equação 5 de DuLong.

$$\begin{aligned} \text{PCS(DuLong)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] \\ = 7321 \cdot \text{Co} + 35932 \cdot \left( \text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 2212 \cdot \text{S} - 3545 \cdot \text{Ci} \\ + 1187 \cdot \text{O} + 578 \cdot \text{N} \end{aligned} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde:

PCS(DuLong): Poder calorífico superior em base seca.

Co: % em massa e em base seca de Carbono orgânico, expressa entre 0 e 1.

H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1

O: % em massa e em base seca de Oxigênio, expressa entre 0 e 1.

S: % em massa e em base seca de Enxofre, expressa entre 0 e 1.

Ci: % em massa e em base seca de Carbono inorgânico, expressa entre 0 e 1.

N: % em massa e em base seca de Nitrogênio, expressa entre 0 e 1.

O Poder Calorífico Inferior (em função do teor de Umidade) pela Equação 6.

$$\begin{aligned} \text{PCIw(DuLong)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] \\ = (1 - w) \cdot \text{PCSseco} - [(1 - w) \cdot 9 \cdot \text{H} + w] \cdot 583,2 \end{aligned} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde:

PCIw(DuLong): Poder Calorífico Inferior do resíduo, na condição de umidade “w” (kcal/kg).

H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1

#### Equação de Lloyd e Davenport

Nas equações de Lloyd e Davenport o poder calorífico superior (seco) pode ser obtido pela Equação 7

$$\text{PCS(Lloyd)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = 8546 \cdot C + 27126 \cdot H - 2018 \cdot O + 1419 \cdot N + 2672 \cdot S \quad (\text{Eq.7})$$

Onde:

PCS(Lloyd): Poder calorífico superior em base seca.

C: % em massa e em base seca de Carbono, expressa entre 0 e 1.

H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1

O: % em massa e em base seca de Oxigênio, expressa entre 0 e 1.

S: % em massa e em base seca de Enxofre, expressa entre 0 e 1.

N: % em massa e em base seca de Nitrogênio, expressa entre 0 e 1.

O Poder Calorífico Inferior (em função do teor de Umidade) a partir da equação de Lloyd e Davenport é dada pela Equação 8.

$$\text{PCIw(Lloyd)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = (1 - w) \cdot \text{PCSseco} - [(1 - w) \cdot 9 \cdot H + w] \cdot 583,2 \quad (\text{Eq.8})$$

Onde:

PCIw(Lloyd): Poder Calorífico Inferior do resíduo, na condição de umidade “w” (kcal/kg).

H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1

#### Equação de Boye

Através das equações de Boye é possível determinar Poder calorífico superior (seco) através da Equação 9.

$$\text{PCS(Boye)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = 8400 \cdot C + 27766 \cdot H - 2649 \cdot O + 1500 \cdot N + 2672 \cdot S \quad (\text{Eq.9})$$

Onde:

PCS(Boye): Poder calorífico superior em base seca.

C: % em massa e em base seca de Carbono, expressa entre 0 e 1.

H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1

O: % em massa e em base seca de Oxigênio, expressa entre 0 e 1.

S: % em massa e em base seca de Enxofre, expressa entre 0 e 1.

N: % em massa e em base seca de Nitrogênio, expressa entre 0 e 1.

O Poder Calorífico Inferior (em função do teor de Umidade), por sua vez, foi calculado utilizando a Equação 10.

$$\text{PCIw(Boye)} \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = (1 - w) \cdot \text{PCSseco(Boye)} - [(1 - w) \cdot 9 \cdot H + w] \cdot 583,2 \quad (\text{Eq.10})$$

Onde:

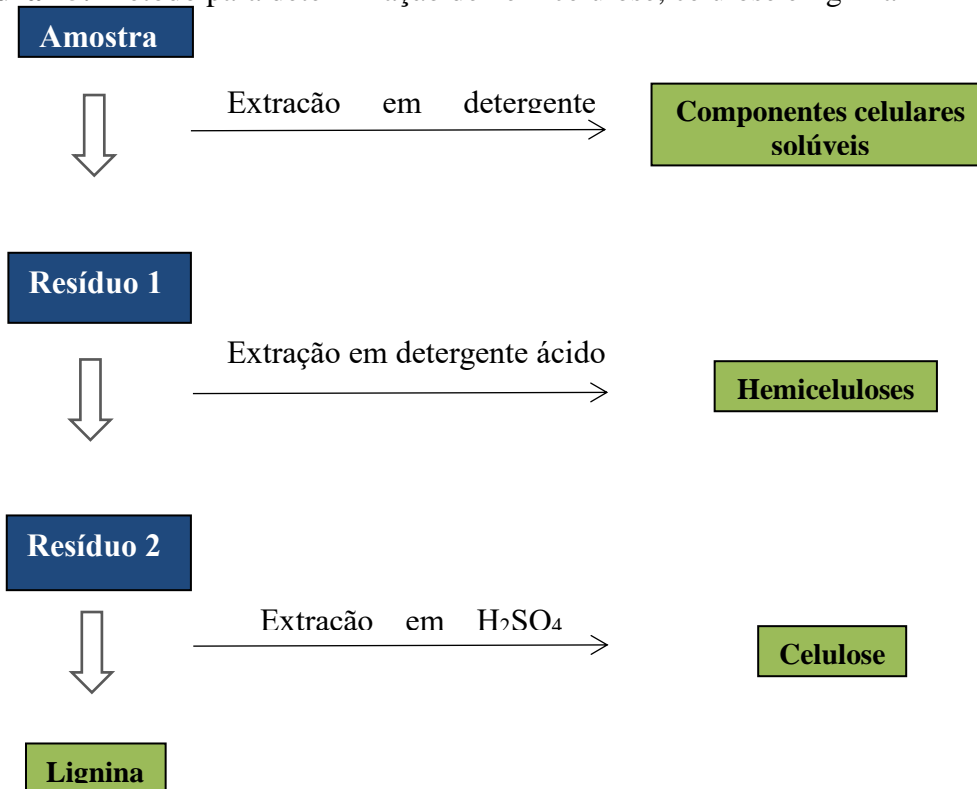
PCIw(Boye): Poder Calorífico Inferior do resíduo, na condição de umidade “w” (kcal/kg). H: % em massa e em base seca de Hidrogênio, expressa entre 0 e 1.

#### 4.4.13 Determinação do Teor de Lignina, Celulose e Hemicelulose

Na determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose da amostra de casca e farelo de soja empregou-se o método de “KLASON” de acordo com Silva; Queiroz (2002). Nesse método leva-se em consideração uma extração em 3 etapas, considerando uma sequência de solventes (detergente neutro- DN, detergente ácido – DA, e solução de ácido sulfúrico a 72%) (Figura 25).

Para obter o percentual de lignina foi usada uma solução de ácido sulfúrico a 72% na temperatura de 15°C por um período de 3 horas, lavado com água destilada e em seguida mergulhada em acetona por cerca de 2 a 3 minutos. O percentual foi calculado através do balanço da massa.

**Figura 25.** Método para determinação de hemicelulose, celulose e lignina

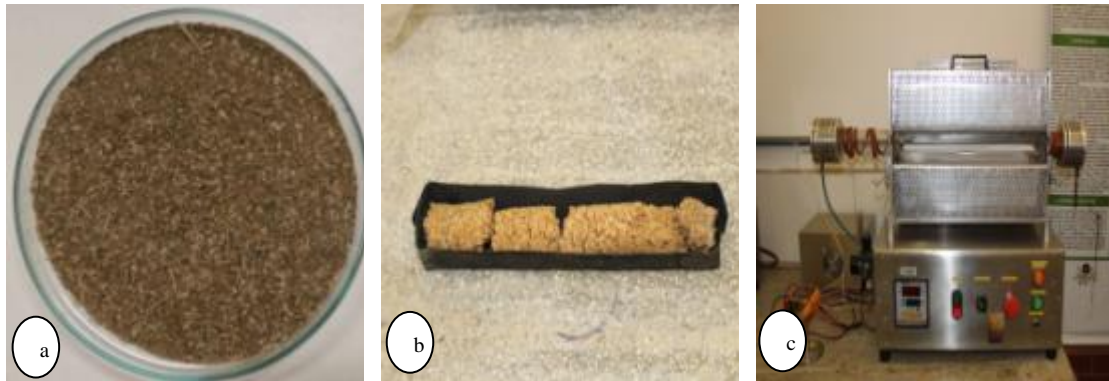


Fonte: (AUTOR, 2017)

#### 4.5 FABRICAÇÃO DE BRIQUETES PARA APLICAÇÃO EM SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

A fim de atingir resultados mais eficientes no processo pirolítico e concentrar a energia disponível da biomassa, foi feita a secagem e briquetagem da amostra do farelo e da casca de soja. Os briquetes foram produzidos artesanalmente de forma que garante mais controle e autonomia no processo da produção. Utilizando um béquer de 600 mL, foram mensurados 500 mL de cada amostra, em seguida foram pesados a biomassa em uma balança digital (Figura 26.a). Em seguida, transferiu-se a biomassa a um recipiente de plástico de capacidade igual a 9 litros, e acrescentou-se junto a amostra, 500 mL de água destilada que serviu para formar a liga do material. Para atingir o ponto ideal de homogeneidade do composto, a massa foi misturada utilizando as mãos protegidas de luvas, fazendo movimentos circulares e verificando sua liga. Foram acrescentados em seguida 100 mL de água destilada para atingir o ponto ideal para montagem dos briquetes (Figura 26.b). Posteriormente, o material ficou em repouso por um período de 30 minutos e por fim foi introduzido no reator (Figura 26.c).

**Figura 26.** Obtenção de Briquetes artesanamente: a) preparação da amostra homogeneizada; b) produção de briquetes artesanais para o reator; c) reator de leito fixo



Fonte: (AUTOR, 2018)

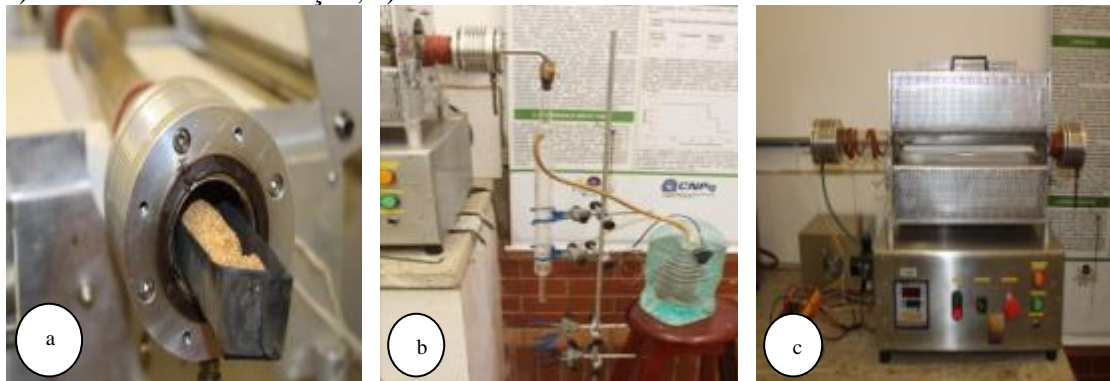
#### 4.6 SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA (PIROLÍTICO) APLICADO EM AGRORESÍDUOS DE SOJA

O sistema de pirólise consistiu em duas partes fundamentais: o reator químico de leito fixo e o sistema de condensação. O reator foi projetado e desenvolvido no Laboratório de Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade e Energia (LARSEN), ele é composto por uma câmara de aquecimento na qual abriga o tubo de quartzo que contém duas flanges em suas extremidades, cuja finalidade é de fazer a vedação do interior do tubo (Figura 27.c). Além disso, as flanges possuem saídas que permitem a passagem do gás de arraste. O tubo comporta a amostra e garante a atmosfera inerte necessária para o processo de pirólise.

Nos ensaios de pirólise foi empregado o gás nitrogênio como gás de arraste de vapores do sistema que passa pela biomassa já inserida no reator (Figura 27.a). A câmara de aquecimento está situada sobre uma partição que comporta o sistema elétrico e o sistema de automação do reator. O reator é alimentado com voltagem de 220V e possui uma temperatura máxima (pico) de 1200 °C. A representação do reator e suas especificações.

O sistema de condensação é composto por um Condensador Friederich, que condensa o gás que é liberado durante a pirólise da biomassa no tubo de quartzo, e um Kitassato de 1000 mL, que armazena o bio-óleo que escoar pela serpentina do condensador e expelle o gás de arraste através de uma saída lateral (Figura 27.b).

**Figura 27.** Sistema de Conversão Termoquímica: a) Inserção da amostra no reator; b) Sistema de Condensação; c) Reator de Leito Fixo.



Fonte: (AUTOR, 2018)

O resfriamento do condensador era feito através de uma Moto-Bomba de Aquário cuja função era realizar a circulação da água de resfriamento na câmara maior do condensador, sendo submersa em um recipiente com capacidade de 1 litro. O condensador e o kitassato são sustentados por garras acopladas em um suporte de ferro.

Foram observadas perdas de temperatura significativas nas extremidades do tubo de quartzo durante o processo de montagem do sistema de pirólise. Adotou-se então, uma medida para compensar essa diminuição na temperatura do tubo durante os ensaios de pirólise. Foi instalado um sistema de resistências elétricas na forma de serpentina de modo que circundam o tubo de quartzo nas suas extremidades. As resistências são alimentadas juntamente ao sistema elétrico do reator através da fonte de alimentação. Para monitorar a temperatura no tubo utilizou-se um multímetro digital ligado em uma das flanges.

#### 4.7 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE SOJA COM ATIVAÇÃO FÍSICA DO CARVÃO

Estabeleceu-se 3 parâmetros (Temperatura; Taxa de aquecimento e Tempo de Processo) para realizar os ensaios de pirólise com a casca da soja no reator, de modo a avaliar diferentes condições nas análises experimentais (com e sem ativação) como pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros para Ativação Termoquímica (no Reator) para Casca de Soja

<b>Parâmetros para Processo de Ativação</b>			
<b>Ensaio sem ativação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de Aquecimento (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	500	30	30
2	500	30	30
3	500	30	30
<b>Ensaio com ativação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de Aquecimento (°C/min)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	700	20	30
2	700	20	30
3	700	20	30

\*Vazão Inerte

Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ESTATÍSTICO PARA FARELO DE SOJA

Conforme o Planejamento Fatorial  $2^{k-1}$ , 8 ensaios experimentais foram realizados tendo em vista 4 parâmetros distintos conforme Tabela 7 a seguir.

Os ensaios de pirólise foram realizados durante no segundo semestre do ano de 2017 para avaliar simultaneamente parâmetros de controle no processo de pirólise, e também reduzir a quantidade de experimentos por meio do Planejamento Fatorial  $2^{k-1}$ . Foram estabelecidos 4 parâmetros de modo a avaliar diferentes condições nas análises experimentais: Temperatura; Taxa de aquecimento; Vazão Inerte; Tempo de Pirólise.

Para a determinação de rendimento de carvão, líquido e gás aplicando o processo termoquímico (pirólise) em estudo juntamente com o planejamento experimental estatístico de ordem fatorial  $2^{k-1}$  no reator de pirólise de leito fixo.



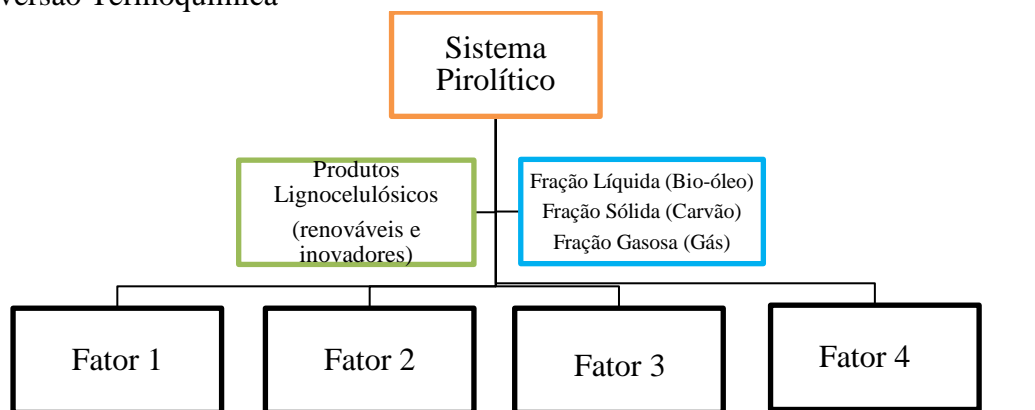
**Tabela 7.** Parâmetros para Planejamento Experimental (no Reator)

Parâmetros para o Planejamento Experimental				
Ensaio	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Vazão do Gás (mL/min)	Tempo (min)
1	500	10	1	30
2	550	10	1	60
3	500	20	1	60
4	550	20	1	30
5	500	10	4	60
6	550	10	4	30
7	500	20	4	30
8	550	20	4	60

Fonte: (AUTOR, 2018)

A Figura 28 está representando o estudo observando respectivamente o Fator 1 – Temperatura (o C); Fator 2 – Taxa de aquecimento; Fator 3 – Vazão de gás inerte (mL /min); Fator 4 – Tempo.

**Figura 28.** Representação do Planejamento Experimental aplicado no Sistema de Conversão Termoquímica



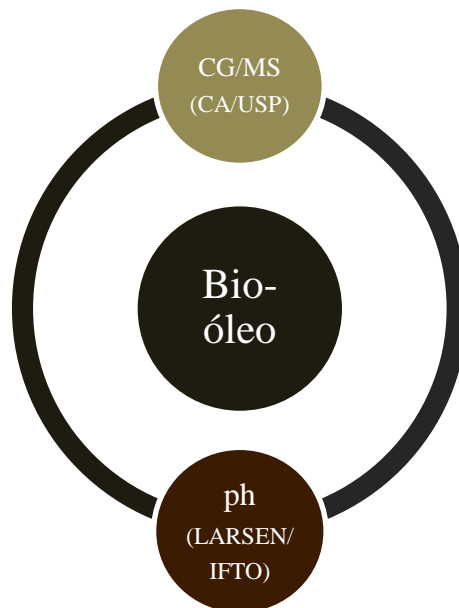
Fonte: (AUTOR, 2018)

## 4.9 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS DA PIRÓLISE

A

Figura 29 apresenta as análises realizadas com o bio-óleo (fração líquida) da casca e farelo da agroindústria da soja adquiridos por meio do sistema de conversão termoquímica (pirólise) e estão descritas a seguir.

**Figura 29.** Análises físicas, químicas e tecnológicas do bio-óleo de casca e farelo de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

### 4.9.1 Determinação de pH

O pH do bio-óleo obtido por meio da pirólise em reator de leito fixo foi determinado de acordo com a norma JIS K1474. O procedimento consistiu em adicionar a um elermeyer de 200mL, 1 g de bio-óleo e 100mL de água deionizada. Levou a mistura aquecimento e deixou em ebulição por 5 minutos. Resfriou a temperatura ambiente no LARSEN/IFTO. Na mistura já resfriada adicionou-se 100mL de água deionizada e em seguida foi medido o pH da suspensão com um pHmetro de marca Orion Star, modelo A201.

#### 4.9.2 Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (CG/EM)

As amostras dos extratos da biomassa residual da casca e farelo da soja foram submetidas em hexano e álcool etílico para realizar as análises de cromatografia gasosa (CG-EM) utilizando o espectrômetro de massas da marca Varian 2200 (Figura 30), foi utilizado hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de  $1\text{ mL min}^{-1}$ , temperatura do injetor  $300^{\circ}\text{C}$ , razão 1:20, coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária (VF-5ms) de  $0,25\ \mu\text{m}$  (5% fenil 95% metilsilicone). As alíquotas foram preparadas da seguinte maneira: 40 mg foram pesados em frascos de  $15\ \text{cm}^3$  e adicionados  $80\ \mu\text{L}$  de MSTFA (*N*-metil-*N*-(trimetilsilil)trifluoroacetamida), logo após foram agitados e permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente e diluídos a  $1\ \text{cm}^3$  com diclorometano e  $1\ \mu\text{L}$  das alíquotas foram inseridas no injetor automático CP – 8400. A programação de temperatura foi: temperatura inicial de  $40\ ^{\circ}\text{C}$ , isoterma por 5 min, aumentou de  $40\ ^{\circ}\text{C}$  para  $300\ ^{\circ}\text{C}$  a  $5\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e isoterma por 30 min. As temperaturas do manifold, da fonte iônica e da linha de transferência foram de 60, 190 e  $200\ ^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Identificou-se os picos com o auxílio da database de espectros de massa da Biblioteca NIST – *National Institute of Standards and Technology*.

**Figura 30.** Equipamento para Análise de Cromatografia Gasosa (CG-EM)

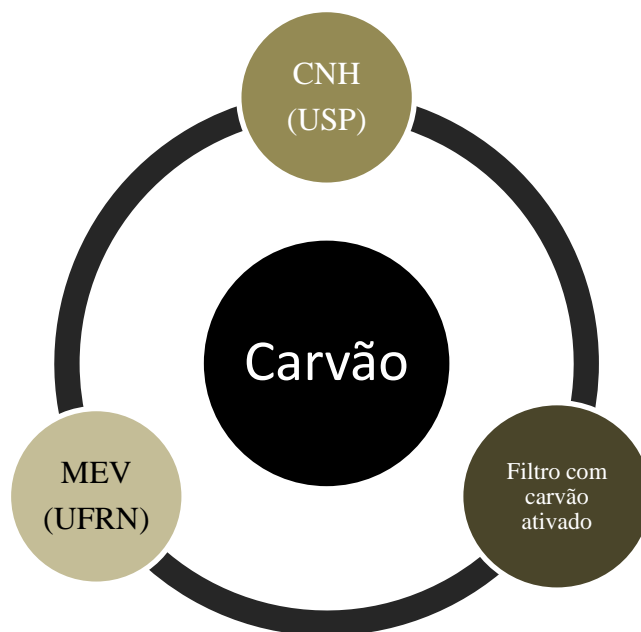


Fonte: (AUTOR, 2018)

#### 4.10 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO SÓLIDO DA PIRÓLISE

As análises realizadas a fim de caracterizar e conhecer o comportamento do carvão (fração sólida) da casca e do farelo proveniente da agroindústria da soja estão apresentadas a seguir (Figura 31).

**Figura 31.** Análises físicas, químicas e tecnológicas do carvão da casca e do farelo de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

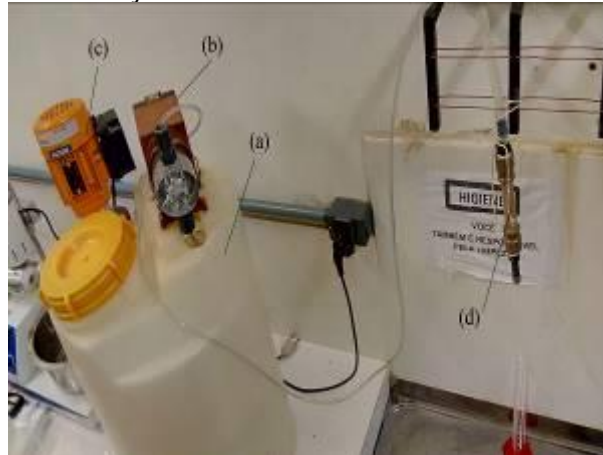
#### 4.11 FABRICAÇÃO DE FILTROS: CARVÃO DE CASCA E FARELO DE SOJA

Com o intuito de investigar a aplicação industrial do carvão ativado produzido a partir da pirólise da casca e do farelo da soja foram realizadas análises de remoção de poluentes. Foram realizados 2 ensaios distintos utilizando filtros (descendentes) fabricados artesanalmente no LARSEN/IFTO, de forma a avaliar a eficiência do meio filtrante.

O primeiro ensaio, realizado com o carvão de casca de soja consistiu na eficiência de filtração de cloro (poluente) em uma solução com água destilada com uma concentração de 1,8mg/L de cloro durante 260 horas. Já o segundo ensaio, com duração de 98 horas, foi realizado utilizando como meio filtrante o carvão do farelo de soja, a fim de tratar efluentes de indústrias de corantes e pigmentos, para tanto, os testes foram feitos com uma solução composta a partir de água destilada e uma concentração de 1,75mg/L de azul de metileno como agente poluente.

O sistema de filtração é constituído dos seguintes componentes: (a) reservatório do efluente, (b) bomba peristáltica, (c) motor-agitador do efluente; (d) filtro de carvão; o transporte de líquidos foi realizado por tubulação de silicone (Figura 32).

**Figura 32.** Sistema de Filtração de Efluentes – Carvão de Casca e Farelo de Soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

Os filtros foram fabricados a partir de um tubo de PVC com 20mm de diâmetro e 12cm comprimento, com conexões ‘luva’ nas extremidades do tubo e conexões ‘bico de torneira’ de plástico para melhor vedação dos tubos de silicone. Além disso, fita veda rosca foi aplicada em torno das conexões para garantir que os líquidos não vazassem do sistema. O meio filtrante foi armazenado no interior do tubo PVC, e foi isolado com uma tela de voal para garantir que o conteúdo do filtro não fosse carregado com o efluente.

O conteúdo filtrante foi constituído de algodão hidropônico, areia e carvão; o algodão foi distribuído nas extremidades do tubo PVC, entre o algodão foi depositado areia em granulometria obtida em MESH 14, criando uma camada de areia com 7,25g; 4,85g de carvão foram depositadas sob a camada de areia formando uma camada de carvão, uma segunda camada de areia (com a mesma massa da primeira camada) foi adicionada de forma a preencher o espaço do tubo de PVC fechando o conteúdo filtrante com o algodão hidropônico.

O reservatório do efluente foi montado a partir de um galão com capacidade de 100 litros; o motor-agitador juntamente com a bomba peristáltica foram acoplados na parte superior do galão a fim de permitir acesso do efluente para o sistema. No eixo do motor acoplou-se uma haste de ferro com uma hélice em sua extremidade, permitindo agitação do efluente. A alimentação do filtro foi controlada pela vazão

programável da bomba que permitiu avaliar a eficiência do filtro mediante a vazão do efluente.

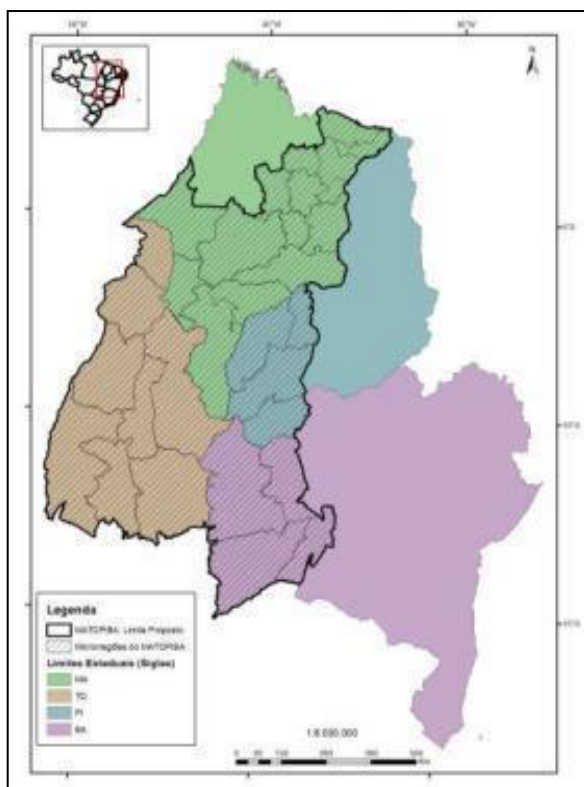
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ÁREA DE ESTUDO

A Região do Matopiba engloba a totalidade das áreas do estado de Tocantins (TO) e parte das outras três unidades federativas Maranhão (MA), Piauí (PI) e Bahia (BA) (

Figura 33). É constituída por 31 microrregiões geográficas do IBGE e abrange uma área de mais de 73 milhões de hectares com características particulares de expansão da fronteira agrícola brasileira (MIRANDA; MAGALHÃES; CARVALHO, 2014), O Decreto N° 8.447 datado de 06/05/2015 dispõe sobre o Plano de Desenvolvimento Agropecuário do MATOPIBA.

**Figura 33.** Mapa da região do MATOPIBA



Fonte: GITE/EMBRAPA (2015)

A rede hidrográfica do MATOPIBA, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2017) está distribuída em três bacias hidrográficas: Bacia do Tocantins/Araguaia, Bacia do Rio São Francisco e Bacia do Atlântico - trecho

Norte/Nordeste. A organização das bacias hidrográficas (e sub-bacias) de acordo com suas características naturais, sociais e econômicas permitiu a compartimentação do território nacional em 12 Regiões Hidrográficas com o objetivo de auxiliar a gestão dos seus recursos hídricos (ANA, 2017 apud CNRH, 2003).

## 5.2 CLASSIFICAÇÃO DA BIOMASSA

A Norma Brasileira 10004 (2004) classifica os resíduos sólidos, abrange e considera a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características. A atividade agropecuária é uma das maiores geradoras de resíduos, e, como a disponibilidade é expressiva, ocorre a reutilização ou reciclagem quase total dos resíduos. A casca e o farelo da soja podem ser classificados de como resíduos Classe II A, um resíduo não perigoso e não-inerte, tendo em vista que a biomassa em estudo apresenta propriedades como biodegradabilidade e combustibilidade.

## 5.3 ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DA BIOMASSA *IN NATURA*

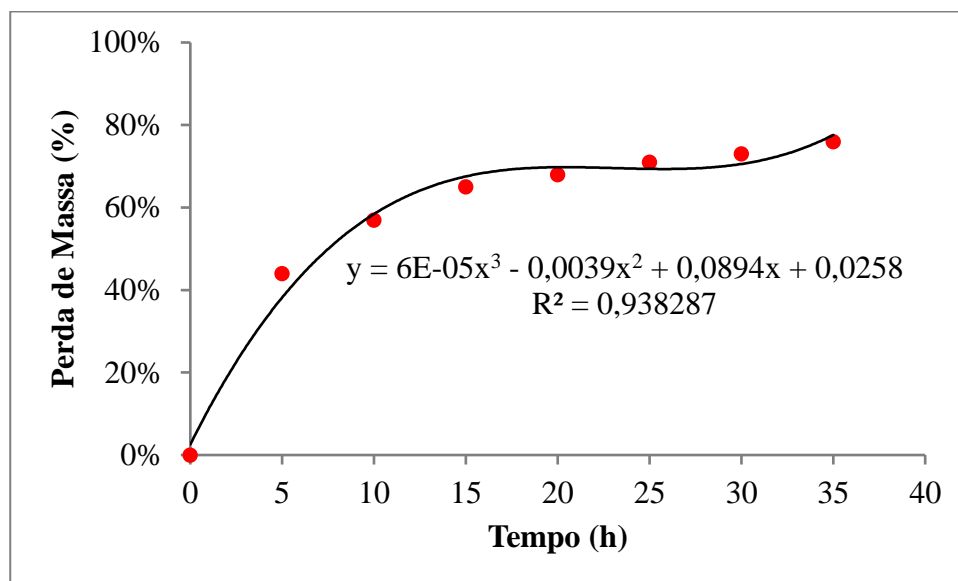
### 5.3.1 Estudo de Cinética

Inúmeros experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica das biomassas. O estudo da emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica dos fenômenos envolvidos visando a otimização do processo (PEDROZA, 2010).

A Figura 34 e Figura 35 mostram as curvas de secagem da casca e do farelo de soja em função do tempo, respectivamente, nas temperaturas de 50° e 40°C. Observa-se que houve uma redução da umidade do material com o aumento da temperatura e do tempo de secagem.



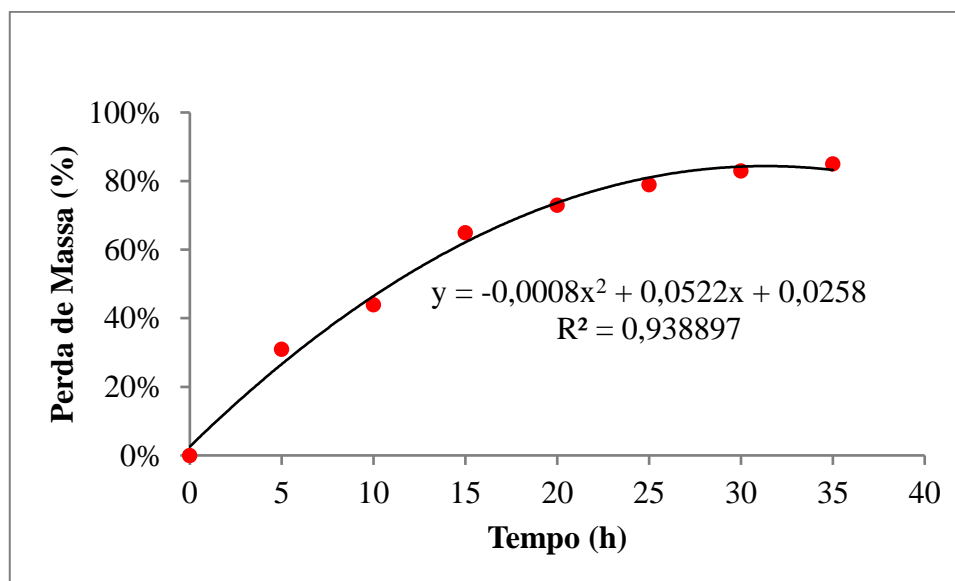
**Figura 34.** Cinética de Casca de Soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

De acordo Shie et al.,(2003), o teor de água tem um impacto importante sobre o consumo de energia para secagem da biomassa. Segundo Sánchez et al., (2009), a etapa inicial de secagem da amostra é o estágio que se gasta mais energia durante o processo de pirólise e que a umidade interfere no deslocamento da biomassa principalmente em reatores, neste caso, reator do tipo leito fixo (LARSEN), podendo dificultar a passagem da amostra.

**Figura 35.** Cinética do Farelo de Soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

É interessante ressaltar a importância de se realizar cinética de perda de água quando se propõe aplicar um processo de pirólise em uma biomassa, principalmente quando um dos fatores que se deseja conhecer os efeitos seja o tempo. Caso a biomassa não se encontre devidamente seca pode ocorrer interferência na resposta do efeito tempo, dando significância a resposta que não necessariamente são significativas de acordo com o planejamento experimental.

### 5.3.2 Análises Imediatas

Os teores de cinzas, umidade, materiais voláteis e carbono fixo foram obtidos através de análise imediata realizada em triplicatas, conforme Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados das análises imediatas dos agroresíduos da soja (casca e farelo)

<b>Biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Material volátil (%)</b>	<b>Carbono Fixo (%)</b>	<b>Literatura</b>
<b>Casca</b>	3,71	6,25	90,02	0,2	Pesquisa atual
<b>Farelo</b>	9,89	5,8	84,21	0,1	Pesquisa atual

Fonte: (AUTOR, 2018)

A determinação do teor de umidade auxilia na avaliação do consumo energético durante o processo de pirólise. Quanto maior o teor de água no material, maior será o gasto energético. Isso implicará aumento no custo total de processamento, conduzindo, assim, à necessidade de secagem prévia da biomassa (ALEXANDRE, 2013; CARVALHO, 2009; COLEN, 2011).

O teor de cinzas de 33,13% deve-se à presença de substâncias inorgânicas, em que a maior quantidade do teor de cinzas favorece um aumento do rendimento da fração sólida e gasosa e a diminuição da fração líquida (ALEXANDRE, 2013; FONTS et al., 2009).

### 5.3.3 Densidade Aparente

Na Tabela 9 é possível observar uma média de aproximadamente 0,38g/mL de densidade da biomassa de casca de soja. O baixo valor pode significar uma

estrutura de fibra bastante porosa, isso desconsiderando que em meio aos seus grãos contenham os vazios preenchidos por ar.

**Tabela 9.** Resultado da análise da densidade aparente da casca de soja *in natura*

<b>Experimento</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Densidade (g/mL)</b>
<b>1</b>	8,530	20	0,427
<b>2</b>	14,546	40	0,364
<b>3</b>	22,038	60	0,367
<b>4</b>	29,336	80	0,367
<b>5</b>	36,078	100	0,361
<b>Média</b>			<b>0,3772</b>
R de Pearson			0,999437026

Fonte: (AUTOR, 2018)

O valor da densidade de 0,5264 g/mL para a mostra de farelo de soja foi determinado a partir da média dos valores encontrados na Tabela 10. Constatou-se que a densidade do farelo de soja é maior em relação a densidade da casca de soja, o que pode ser observado a distribuição e a predominância de microporos.

**Tabela 10.** Resultado da análise da densidade aparente do farelo de soja *in natura*

<b>Experimento</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Densidade (g/mL)</b>
<b>1</b>	9,168	20	0,458
<b>2</b>	21,755	40	0,544
<b>3</b>	32,707	60	0,545
<b>4</b>	42,795	80	0,535
<b>5</b>	55,034	100	0,550
<b>Média</b>			<b>0,5264</b>
R de Pearson			0,999340483

Fonte: (AUTOR, 2018)

Observa-se avanços por parte dos empreendedores em desenvolver *pellets* com biomassa lignocelulósica e de maior densidade, bem como densidade energética, sentido de utilizar bagaço de cana na forma de “pellets” em caldeiras e gaseificadores. Segundo pesquisas de Pedroza (2010) a densificação é uma técnica

importante requerida para aumentar capacidade de aplicação energética em diversos equipamentos.

#### 5.3.4 Análise Elementar (CNH)

Os teores (%) de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados nas amostras dos agroresíduos em estudo forma realizadas em duplicata e estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Análise Elementar (CNH) de Casca e Farelo de Soja *in natura*

<b>Amostra</b>	<b>% Carbono</b>	<b>% Nitrogênio</b>	<b>% Hidrogênio</b>
<b>Casca</b>	42,91	1,36	6,31
<b>Farelo</b>	41,99	8,69	6,24

Fonte: (AUTOR, 2018)

Em termos gerais as amostras apresentam alta concentração de carbono em sua composição, e desta forma um potencial energético muito elevado devido à presença de matéria orgânica nos agroresíduos em estudo (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). Gomes (2010) encontrou 40,96% deC para casca de arroz, valor similar ao encontrado para a casca da soja.

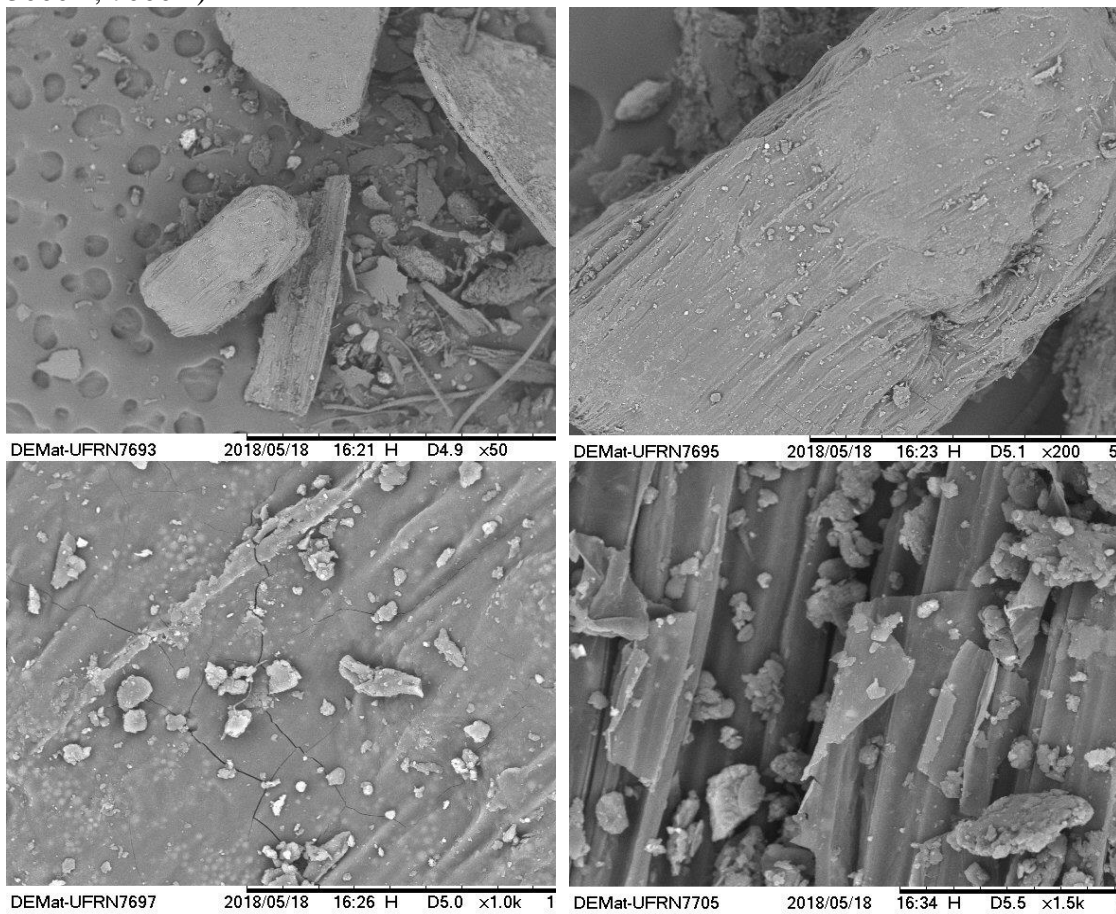
A presença de nitrogênio pode estar associada à proteínas como pode ser verificado, o farelo apresenta maior expressividade em seu percentual. Apesar de ser baixo, o teor de nitrogênio da casca de soja merece atenção uma vez que pode interferir competindo com o carbono durante a queima do combustível e formar compostos nitrogenados oxidados (COLEN, 2011).

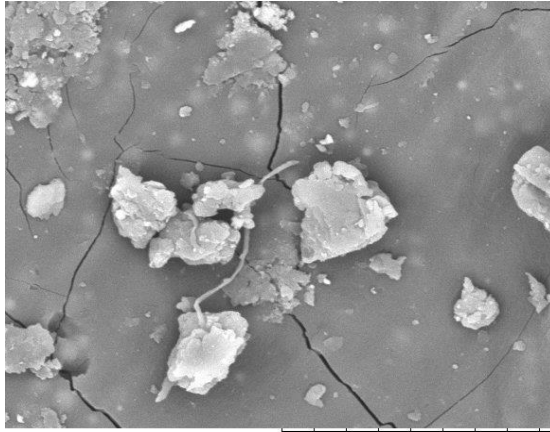
A composição das substâncias húmicas é afetada por diversos fatores, como pH, material de origem, vegetação e uso do solo. Assim, solos neutros apresentam uma faixa estreita de valores para carbono, hidrogênio e nitrogênio, enquanto que solos ácidos apresentam uma faixa mais larga. Os ácidos fúlvicos são mais ricos em oxigênio e enxofre, enquanto que os ácidos húmicos são mais concentrados em carbono, hidrogênio e nitrogênio (SENESI et. al., 1999). Os recursos edáficos apontam propriedades e características que conseqüentemente são constituintes na composição da biomassa agrícola em questão, a sojinocultura.

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

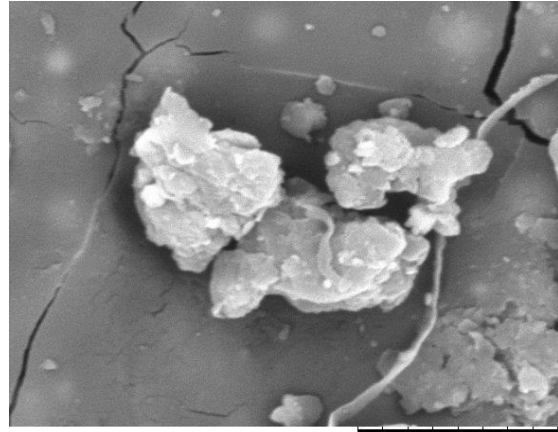
A análise MEV avalia formas estruturais e a distribuição observando porosidade, que por sua vez, são capazes de adsorverem seletivamente moléculas polares e não-polares. A Figura 36. Morfologia Estrutural da Casca de Soja (50X; 200X; 1000X; 1500X, 3000X, 7000X) e Figura 37 apresentam, respectivamente, a morfologia estrutural das amostras de casca e farelo da soja.

**Figura 36.** Morfologia Estrutural da Casca de Soja (50X; 200X; 1000X; 1500X, 3000X, 7000X)





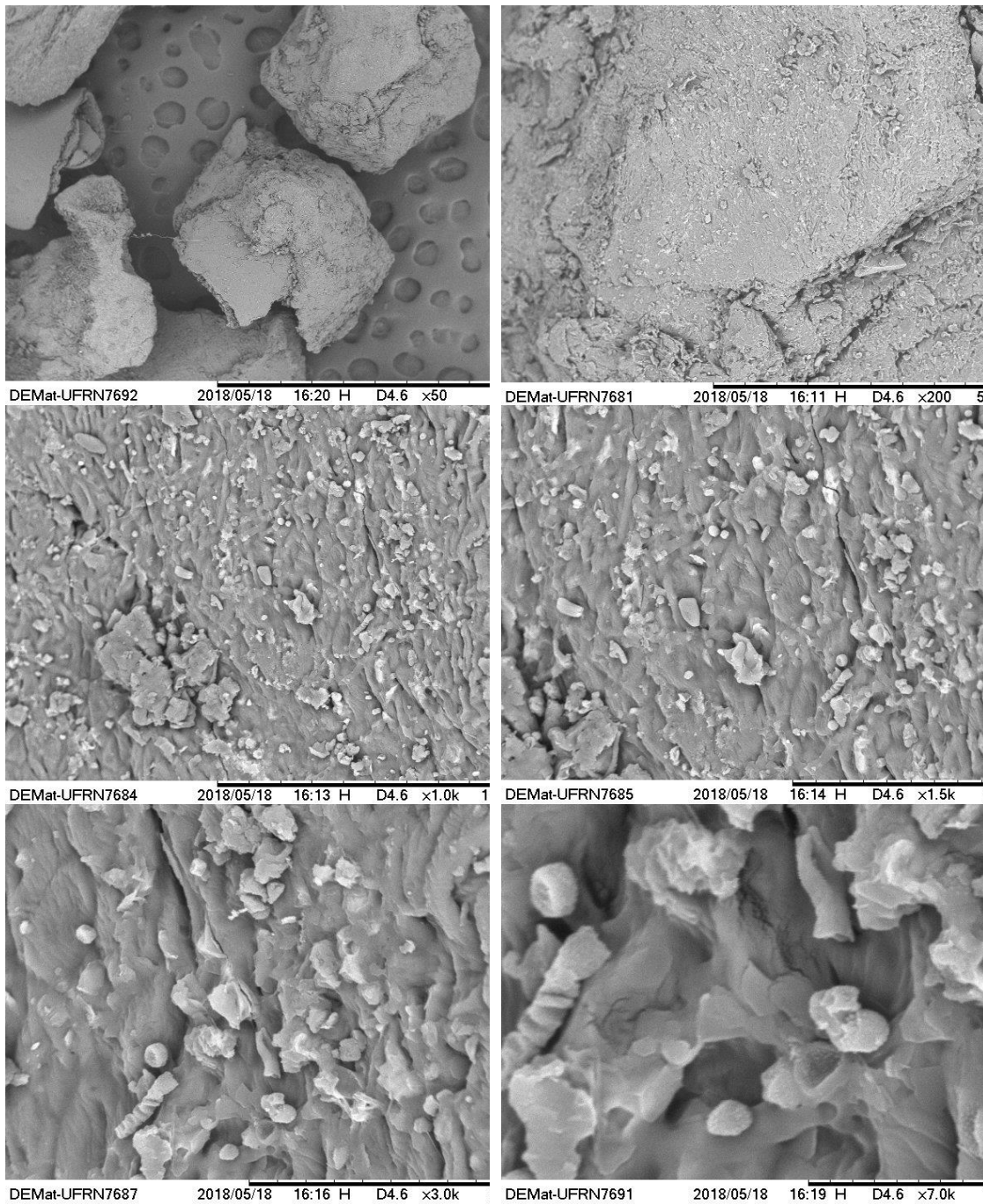
DEMat-UFRN7700 2018/05/18 16:28 H D5.0 x3.0k



DEMat-UFRN7704 2018/05/18 16:33 H D5.0 x7.0k

Fonte: (AUTOR, 2018 – UFRN)

**Figura 37.** Morfologia Estrutural do Farelo de Soja (50X; 200X; 1000X; 1500X, 3000X, 7000X)



Fonte: (AUTOR, 2018 – UFRN)

Embora a capacidade de adsorção dependa da estrutura porosa e do volume poroso, existem fatores que condicionam a adsorção, como a distribuição e o formato estrutural.

### 5.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

A identificação por espectroscopia do infravermelho (FT-IR) dos grupos funcionais presentes na casca e no farelo de soja pode ser observado no espectro da Figura 38 e

Figura 39, respectivamente, em que pode ser observado o aparecimento de comprimento de ondas (bandas) que estão diretamente associadas a composição da matéria. Observa-se, contudo que o comportamento espectral dos dois agroresíduos em questão são semelhantes.



**Figura 38.** Espectro de FTIR da biomassa de casca de soja

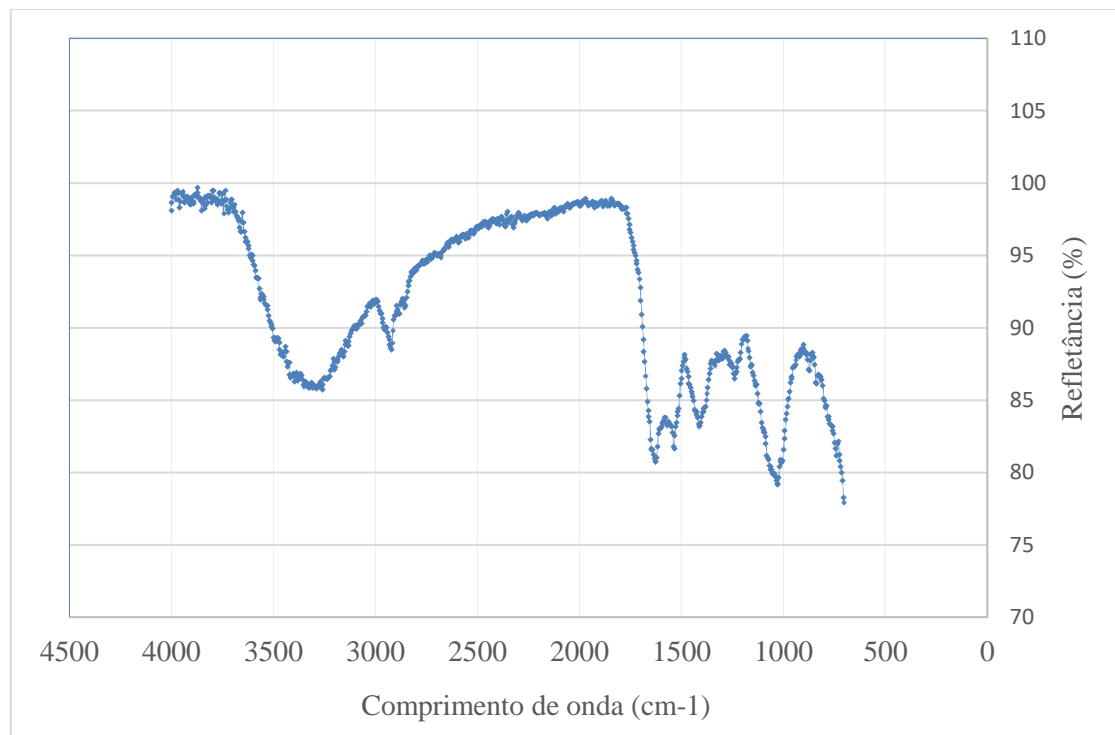
Fonte: (AUTOR, 2018 – UFRN)

Para Leão et al., (2012) as fibras naturais são compostas por diversos substâncias como os alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois que contem oxigênio e hidroxila na formação de seus grupos funcionais. A biomassa lignocelulósica uma mistura complexa de alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos entre outros, apresenta como característica a baixa estabilidade, causada pela reatividade dos compostos presentes na amostra. Estudos realizados com bio-óleo da biomassa lignocelulósica constatou que a composição do material seria uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina.



De acordo com Rosa et al., (2010) o pico observado na região entre 816-783  $\text{cm}^{-1}$  é devido às ligações glicosídicas simétricas C-H de hemicelulose e celulose, assim como as vibrações em torno da região de 1500  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao C=C do anel aromático e portanto a lignina e hemicelulose. Na região do espectro, situado entre 1300 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  poderia ser atribuído aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Este grupo  $\text{CH}_2$  pode ser encontrado, por exemplo, em hidrocarbonetos e celulose, composição constituindo nos agroresíduos em estudo (PEDROZA, 2010).

**Figura 39.** Espectro de FTIR da biomassa do farelo de soja



Fonte: (AUTOR, 2018 – UFRN)

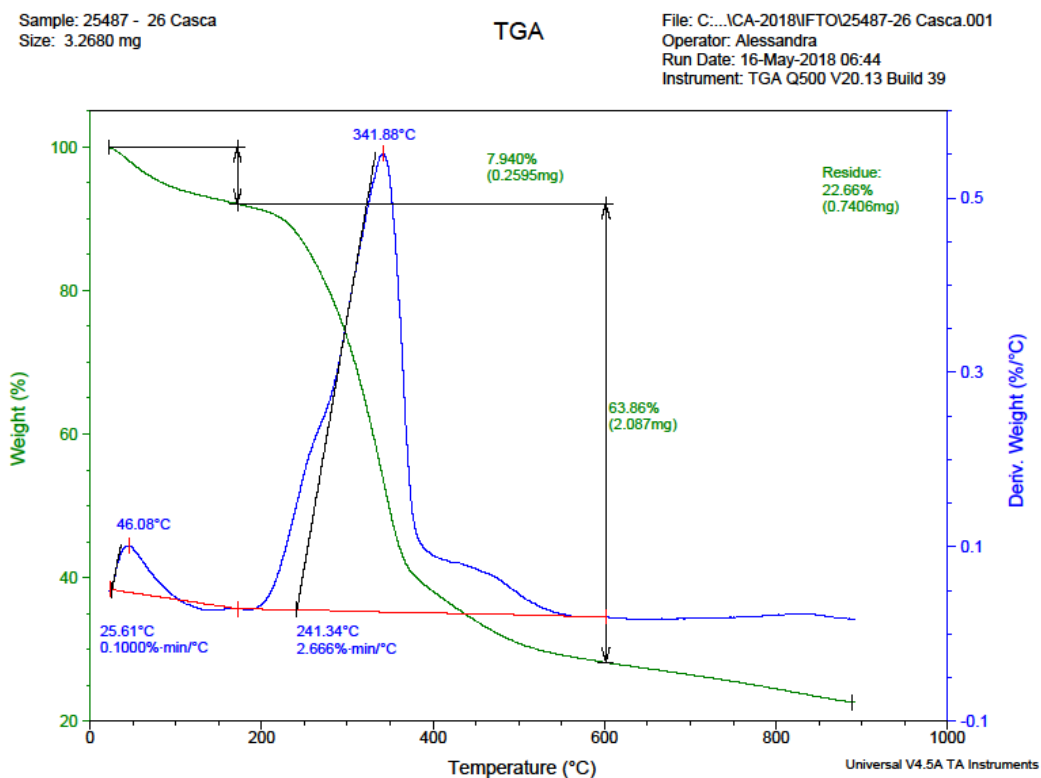
Vibrações de deformação axial de O-H resultante de ligações diméricas podem estar relacionadas com a presença de dímeros de ácidos carboxílicos ligados por ligações de hidrogênio. E por fim, as vibrações de deformação axial de N-H podem estar relacionadas a aminas primárias, pois absorvem na região entre 3.500 e 3.400  $\text{cm}^{-1}$  e estas bandas correspondem ao modo de deformação axial assimétrica do N-H livre. Na absorção em 1.657  $\text{cm}^{-1}$  provocado pela deformação axial de carbonila C=O pode estar associada às funções cetona, aldeído, ácido carboxílico ou éster (COLEN, 2011).

### 5.3.7 Análise Termogravimétrica - TGA

Para entender o comportamento térmico da casca e do farelo da soja *in natura* foram realizadas também análises termogravimétricas apresentadas na

Figura 40 e  
Figura 41.

**Figura 40.** Espectro de TGA da biomassa de casca de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

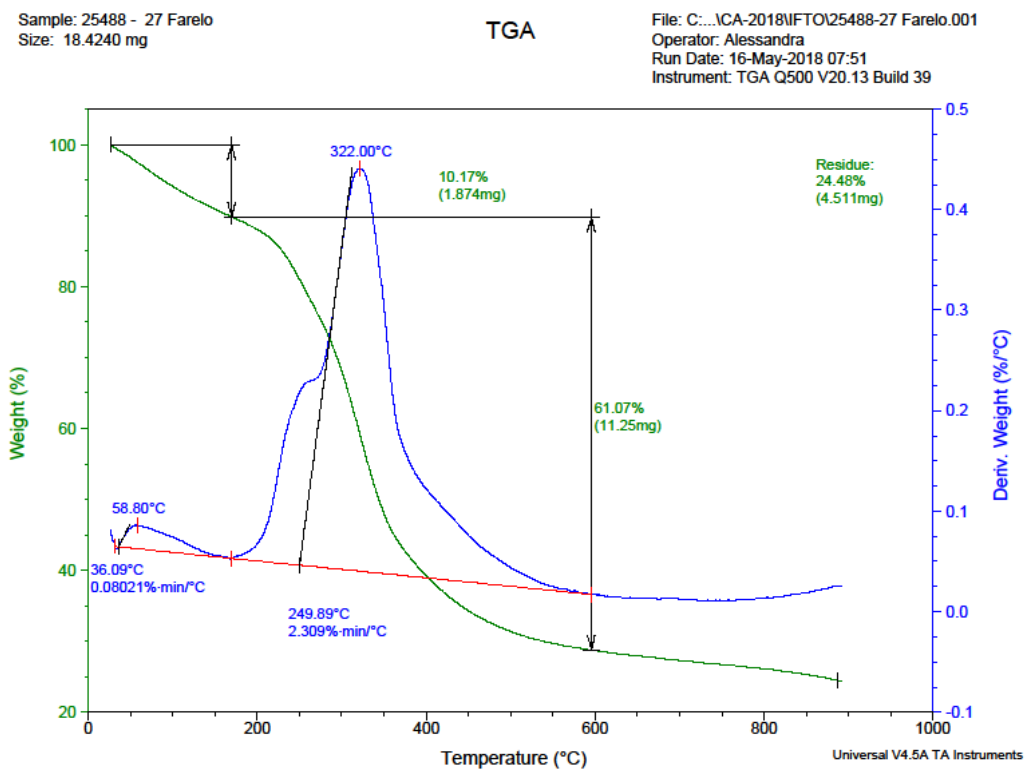
A análise termogravimétrica fornece um conhecimento prévio das temperaturas inicial e final para a degradação térmica das amostras em estudo (KARAYILDIRIM et al., 2006). Já a análise termogravimétrica derivada possibilita medir a taxa de variação de massa, que é proporcional à velocidade da reação de decomposição (DWECK, 2008).

As curvas de ATG apresentam um declínio no intervalo de 25° a 120 °C. Esta perda em massa possivelmente está relacionada à eliminação de água presente na biomassa. A partir da temperatura de 200°C até 450°C observa-se uma degradação

maior da biomassa, o que sugere ser o intervalo em que ocorre a degradação térmica dos componentes das fibras (lignina, celulose e hemicelulose).

Segundo Albinante et al., (2013) as fibras naturais são compostas por celulose, hemicelulose, pectina, lignina e extrativos (gorduras, proteínas e sais inorgânicos), sendo a celulose responsável por sua resistência, devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular. Assim, os eventos observados no intervalo de 400° a 900°C devem ser conferidos a degradação da matriz lignocelulósica.

**Figura 41.** Espectro de TGA da biomassa de farelo de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

Vale salientar que a perda em massa sofrida a partir de 200 °C até por volta de 360°C deve ser referida a degradação de substâncias que possuem em sua composição grupos de oxigênio na superfície sugerindo serem estes respectivamente as hemiceluloses e celuloses. Enquanto que somente por volta de 500°C observa-se outra perda em massa que possivelmente esteja ligada a perda em de grupos carboxílicos, estes mais estáveis que os grupos oxigenados anteriores e que podem ser explicados pela degradação térmica da lignina.

Em relação ao balanço energético, as variáveis usadas no sistema termoquímico tais como a temperatura e a taxa de aquecimento (TGA), têm uma grande influência sobre o rendimento e composição dos produtos da reação.

### 5.3.8 Poder Calorífico Superior e Inferior Calculado (PCS e PCI)

Na Tabela 12 e Tabela 13 são apresentados os valores do poder calorífico (calculado) superior e inferior (calculado) das biomassas residuais em estudo (casca e farelo de soja)

**Tabela 12.** Poder Calorífico Superior Calculado (PCS)

<b>Poder Calorífico Superior (PCS)</b>	<b>Equação de DuLong (Kcal/kg)</b>	<b>Equação de Lloyd e Davenport (Kcal/kg)</b>	<b>Equação de Boye (Kcal/kg)</b>	<b>Literatura</b>
<b>Casca</b>	4950,006	4433,572	4104,958	Pesquisa atual
<b>Farelo</b>	4793,712	4564,821	4282,432	Pesquisa atual

É o poder calorífico para o caso da queima sob pressão constante e com toda a água contida no combustível e formada na combustão se encontrando, ao final, no estado de vapor. A diferença entre PC superior e PC inferior está associada à presença de água nos produtos, o que, obviamente, novamente está relacionado à presença de H no combustível, mas também à presença de umidade no mesmo (KLASS, 1998). Considera-se os valores do poder calorífico da biomassa em agrosresíduos da soja (casca e farelo) são significativamente expressivos, visto que são valores superiores ao do diesel 43 MJ.kg<sup>-1</sup> conforme pesquisas de SENSOZ et. al., (2000).

Em pesquisas com biomassa lignocelulósica como o poder calorífico do bio-óleo da madeira encontrou-se um teor em torno de 17 MJ.kg<sup>-1</sup> (BRIDGWATER, 2012). O poder calorífico do bio-óleo do lodo de esgoto, por sua vez, estudado por Correia (2013) encontra-se na faixa de 21,92 a 29,34 MJ.kg<sup>-1</sup>. Contudo, o poder calorífico inferior da casca e do farelo da agroindústria da soja ainda estão possuem valores que sobressaiam conforme o contexto supramencionado.

**Tabela 13.** Poder Calorífico Inferior Calculado (PCI)

<b>Poder Calorífico Inferior (PCI<sub>w</sub>)</b>	<b>Equação de DuLong (Kcal/kg)</b>	<b>Equação de Lloyd e Davenport (Kcal/kg)</b>	<b>Equação de Boye (Kcal/kg)</b>	<b>Literatura</b>
<b>Casca</b>	4452,089	3958,079	3638,419	Pesquisa atual
<b>Farelo</b>	3998,552	3792,092	3537,377	Pesquisa atual

### 5.3.9 Determinação de Hemicelulose, Celulose e Lignina

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados de Celulose, Hemicelulose e Lignina da casca e do farelo da soja *in natura*. O maior teor de celulose foi observado e o menor deles. Com relação a lignina, a maior concentração foi detectada na amostra de casca de soja e a menor delas na amostra farelo de soja.

**Tabela 14.** Teores de Extrativos e Lignina dos agroresíduos

<b>Composição de lignocelulósicos</b>	<b>Casca (%)</b>	<b>Farelo (%)</b>
Extrativos	80,26	89,82
Lignina	7,45	1,33
Homocelulose	17,20	20,23

Fonte: (AUTOR, 2018 – LARSEN/IFTO)

A presença desses componentes nos agroresíduos de soja em estudo está relacionada às características agrônômicas. O Brasil dispõe de uma grande variedade e disponibilidade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento desperta um grande interesse econômico e social. Em relação a sojinocultura, a casca e o farelo apresentam teores elevados de (homo) celulose em relação a lignina, com potencial para aplicabilidade em rotas tecnológica de conversão de materiais lignocelulósicos., e conseqüentemente produção de biocombustíveis (CGEE, 2010).

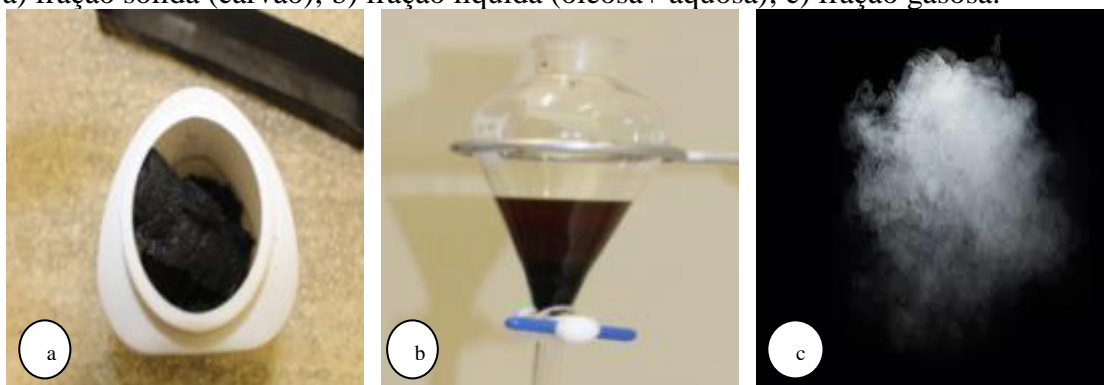
#### 5.4 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA (PIRÓLISE)

Os principais produtos obtidos durante a pirólise foram o bio-óleo (líquido), o carvão (sólido), provenientes dos agroresíduos de casca e farelo de soja (Figura 42), ademais, a fração gasosa também foi produzida neste processo. Estas frações obtidas tendem a possuir maior densidade energética e melhores propriedades do que àquelas da biomassa inicial. Devido a seus poderes energéticos, esses materiais obtidos possuem utilizações potenciais diversas, podendo ser utilizado no seu próprio processo e para o setor industrial, além de contribuir para a diversificação do plano energético brasileiro (PEDROZA et al., 2010).

Os rendimentos percentuais das frações foram qualificados e quantificados por meio das respostas do comportamento da biomassa residual. Para a análise da casca de soja foi aplicada pirólise em triplicata, com e sem ativação, no entanto para o farelo da soja foi utilizado planejamento experimental estatístico já mencionado em matérias e métodos.

**Figura 42.** Produtos Renováveis do Processo Termoquímico:

a) fração sólida (carvão); b) fração líquida (oleosa+ aquosa); c) fração gasosa.



Fonte: (AUTOR, 2018 – LARSEN/IFTO)

Os rendimentos sólidos dos produtos gerados no reator de leito fixo foram analisados de acordo com a massa que não foi arrastada pelo gás nitrogênio e permaneceu no interior do tubo de quartzo, os rendimentos líquidos são contabilizados a partir da massa condensada que permaneceu no Kitassato. Os rendimentos gasosos compõem-se nos gases que também foram arrastadas pelo nitrogênio, mas não foram condensados durante o processo, e, portanto, foram expelidos juntamente com o gás de arraste. Os gases não condensáveis não foram

analisados para fins de rendimento, no entanto eles foram contabilizados partir da diferença dos produtos sólidos e líquidos.

Os resultados dos produtos renováveis estudados foram obtidos por meio dos ensaios de pirólise da casca e farelo de soja, conforme Tabela 15 e Tabela 16 respectivamente.

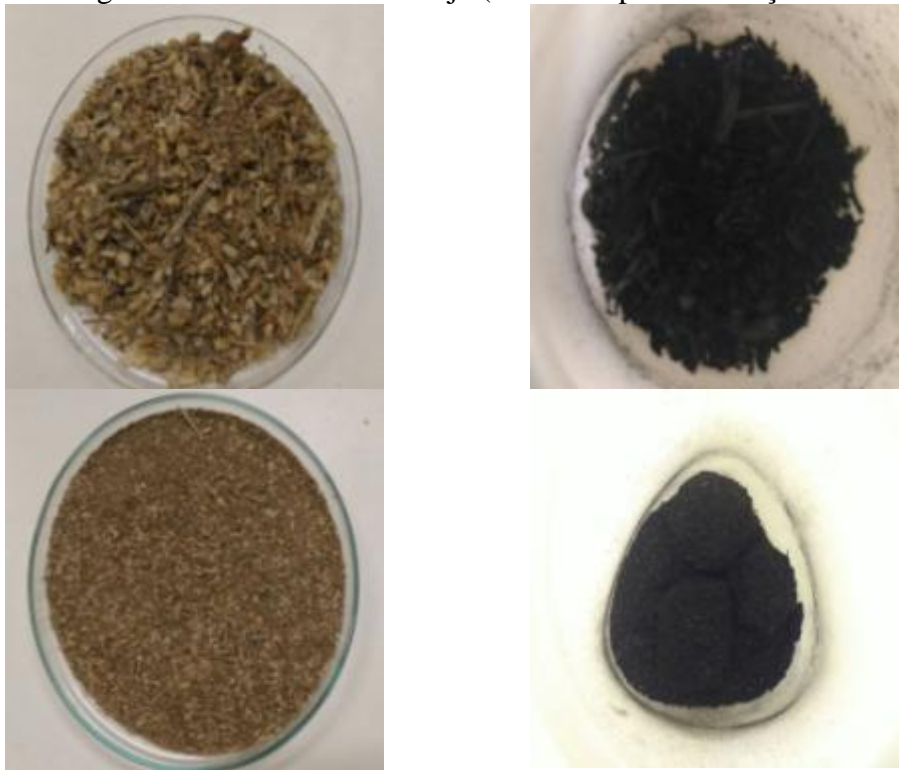
**Tabela 15.** Rendimento Pirolítico da Casca de Soja (Ativado)

Ensaio/ Produto	Rendimentos (%)		
	Bio-óleo + Extrato	Carvão	Gases
1	46,74	29,86	23,40
2	40,94	32,00	27,06
3	53,89	28,22	17,89
<b>Média</b>	<b>47,19</b>	<b>30,03</b>	<b>22,78</b>

Fonte: (AUTOR, 2018)

A Figura 43 mostra o agrosíduo de casca de soja na forma *in natura* e a fração sólida gerada por meio do sistema de reator termoquímico com ativação física.

**Figura 43.** Agrosíduos de Casca de Soja (Antes e Após a Ativação Termoquímica)



Fonte: (AUTOR, 2018)

O potencial de produtos líquidos e gasosos variou significativamente nos ensaios de pirólise da casca da soja. Os rendimentos dos produtos líquidos (bio-óleo) e material volátil lignocelulósico (extrato-ácido) obteve média de 47,19%; a fração gasosa apresentou média de 22,78%, independente do parâmetro.

Considerando os rendimentos sólidos que compõem-se do teor de cinzas e matéria orgânica não degradada (carvão), o resultado apresentou uma média de 30,03%, com os rendimentos semelhantes e praticamente constantes durante os ensaios de pirólise.

#### 5.4.1 Planejamento Experimental do Farelo de Soja ( $2^{4-1}$ )

Os resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial  $2^{4-1}$  são apresentados na Tabela 16. Nesse planejamento foram investigados os seguintes fatores: temperatura do reator, taxa de aquecimento, tempo e vazão de gás inerte e realizado.

**Tabela 16.** Resultados do Planejamento  $2^{4-1}$  obtidos para as frações sólida e líquida durante a pirólise do farelo da indústria da soja

Ensaio	Fatores				Rendimento (%)		
	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Inerte (mL/min)	Tempo (min)	Carvão	Líquidos	Gasoso
1	500	10	1	30	28,22	43,48	28,30
2	550	10	1	60	28,86	46,33	24,81
3	500	20	1	60	28,62	57,09	14,05
4	550	20	1	30	27,19	53,71	19,01
5	500	10	4	60	28,40	66,58	5,02
6	550	10	4	30	28,13	42,19	29,68
7	500	20	4	30	28,76	32,92	38,32
8	550	20	4	60	28,48	41,13	30,39
<b>Média</b>					<b>28,33</b>	<b>47,92</b>	<b>23,69</b>

\*Fração Gasosa: cálculo por diferença

Fonte: (AUTOR, 2018)

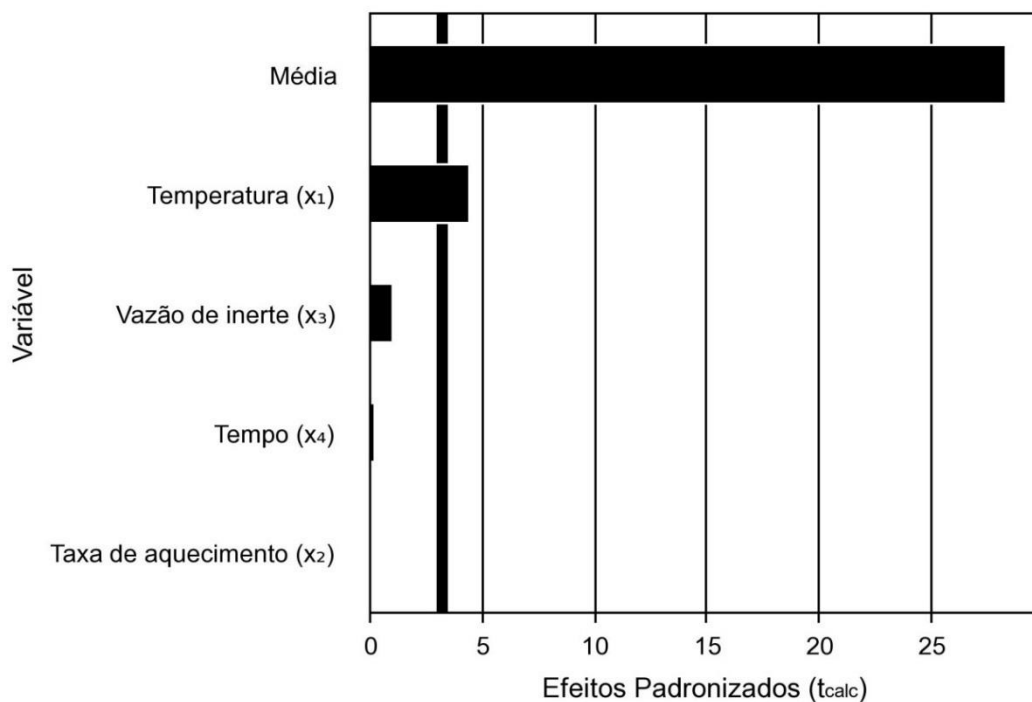


O maior rendimento líquido (do farelo) foi observado no ensaio 5 (66,6%), sendo esse operado nas condições: temperatura do reator 500°C; vazão de inerte 4 mL/min; tempo de reação de 60 min; taxa de aquecimento de 10°C/min. O menor rendimento líquido (32,92%) foi observado no ensaio 7, obtido com as condições experimentais: temperatura do reator de 500°C; vazão de gás de 4 mL/min; tempo de reação de 30 min; taxa de aquecimento de 20° C/min. A média do rendimento do carvão foi de 28,33% e a média da fração gasosa foi 23,69%.

Os diagramas de Pareto gerados a partir dos dados do planejamento fatorial  $2^{4+1}$  indicam que a temperatura teve efeito negativo para frações líquida (-16,07) e sólida (-4,84), conforme Figura 44 e Figura 45. Esses dados mostram que, o aumento da temperatura de 500 para 550 °C favoreceu a diminuição das frações sólida e líquida. Para as frações sólidas e líquidas a temperatura foi o único efeito significativo.

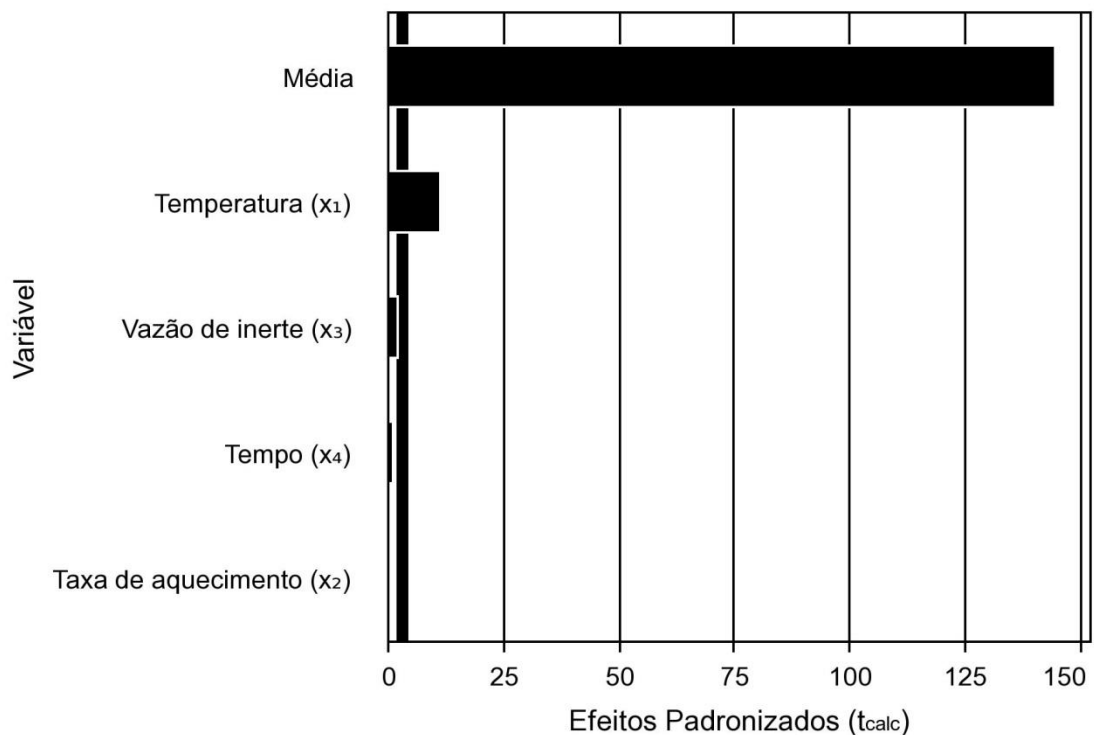
A escolha por um planejamento fracionário permitiu obter informações de efeitos principais já que dessa forma se entende que algumas das interações não são úteis ao experimento por tratar somente de uma saturação ocorrida no processo.

**Figura 44.** Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial  $2^{4+1}$  para a obtenção de líquidos a partir da pirólise de farelo da soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

**Figura 45.** Representação do Diagrama de Pareto obtido do planejamento fatorial  $2^4$ <sup>1</sup> para a obtenção de carvão a partir da pirólise de farelo da soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

A redução no rendimento de sólidos com o aumento da temperatura pode ser atribuído à devolatilização dos compostos orgânicos sólidos (hidrocarbonetos e proteínas) e gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas. A devolatilização é o primeiro passo para a produção do carvão por processos térmicos. O comportamento dos compostos da biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais do agrosólidos em estudo: celulose, hemicelulose, lignina, ácidos húmicos, hidrocarbonetos sólidos.

As Tabela 17 e Tabela 18 mostram os efeitos das variáveis estudadas na obtenção de líquidos e carvão durante a pirólise de farelo da soja em reator de leito fixo. Foram desconsiderados os efeitos de interação entre as variáveis. Os efeitos significativos foram destacados em negrito (a um nível de 95% de confiança).

**Tabela 17.** Efeitos obtidos durante a produção de líquidos em processo de pirólise do farelo da soja

<b>Nome</b>	<b>Efeito</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>p-valor</b>
Média	51,32	1,81	28,30	0,0001
Temperatura ( $x_1$ )	-16,07	3,63	-4,43	0,0213
Taxa de aquecimento ( $x_2$ )	-0,17	3,63	-0,05	0,9655
Vazão de inerte ( $x_3$ )	-3,50	3,63	-0,97	0,4057
Tempo ( $x_4$ )	0,87	3,63	0,24	0,8253

Fonte: (AUTOR, 2018)

**Tabela 18.** Efeitos obtidos durante a produção de carvão em processo de pirólise de resíduos da soja

<b>Nome</b>	<b>Efeito</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>p-valor</b>
Média	30,85	0,21	144,51	0,0000
Temperatura ( $x_1$ )	-4,84	0,43	-11,35	0,0015
Taxa de aquecimento ( $x_2$ )	0,20	0,43	0,48	0,6670
Vazão de inerte ( $x_3$ )	0,77	0,43	1,81	0,1683
Tempo ( $x_4$ )	0,36	0,43	0,84	0,4622

Fonte: (AUTOR, 2018)

## 5.5 ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

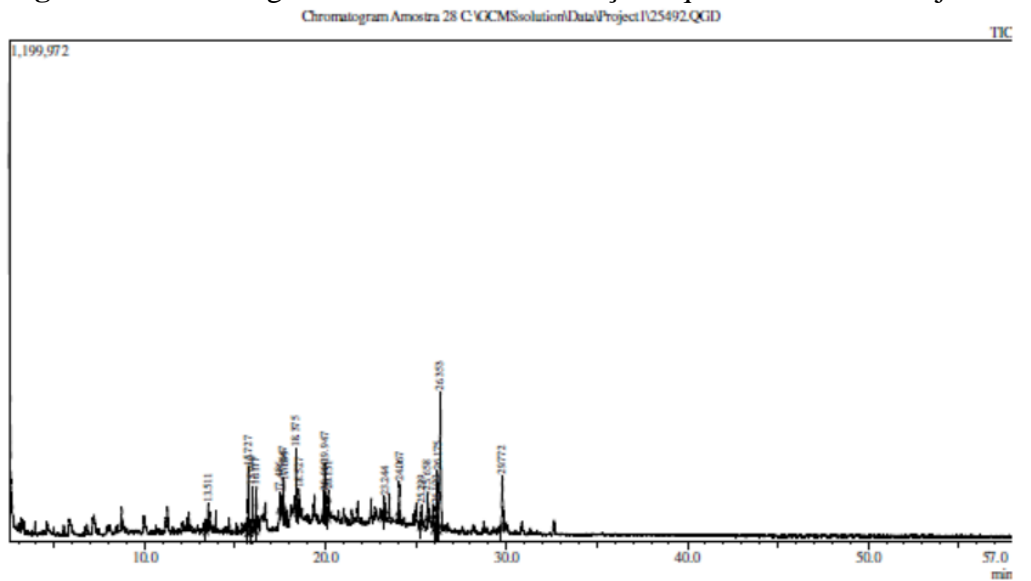
### 5.5.1 Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG-EM)

A presença dos compostos identificados pode estar relacionada às características intrínsecas. Os compostos aromáticos e os éteres encontrados no lodo estão associados à presença de substâncias húmicas, resultado do processo de decomposição da matéria orgânica, sendo em geral divididas em: ácidos fúlvicos, formados por anéis aromáticos com um grande número de cadeias laterais, possuem oxigênio na forma de grupos funcionais (COOH, OH e C=O), ácidos húmicos, compostos químicos de alto peso molecular, que podem formar ligações de hidrogênio, contém oxigênio como componente estrutural (éter e acoplamentos de

éster), e humina, fração pobremente definida, insolúvel em ácidos devido à firmeza da sua ligação a fração mineral (LEAL, 2010).

A Figura 46 apresenta o cromatograma de íons totais da fração líquida (bio-óleo) da casca de soja gerado a partir do cromatógrafo e a Tabela 19 relaciona os principais compostos químicos detectados pelo equipamento.

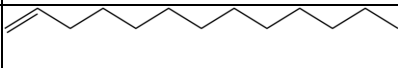
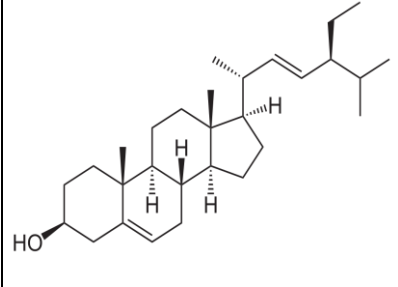
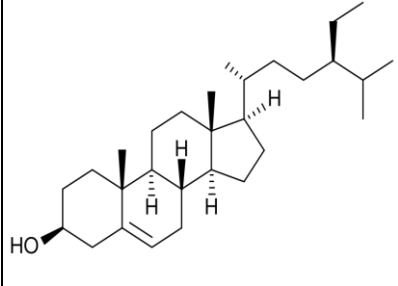
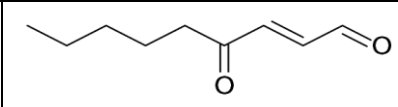
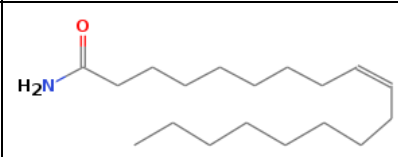
**Figura 46.** Cromatograma de íons totais da fração líquida da casca de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

Ainda segundo Stevenson (1994) e Schnitzer (1999), os ácidos carboxílicos benzênicos identificados nas amostras estão associados à fração de ácidos fúlvicos formados no processo de decomposição da matéria orgânica, na qual se incluem a lignina e os ácidos graxos de baixo peso molecular.

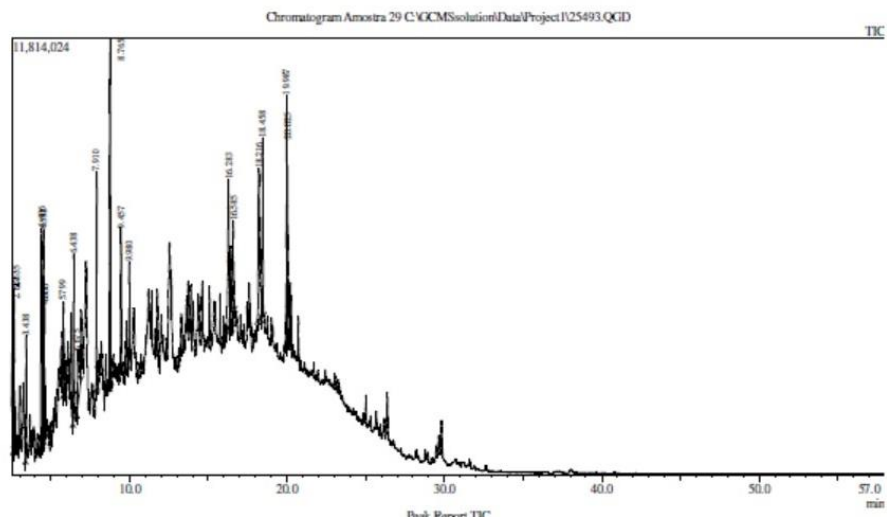
**Tabela 19.** Principais Compostos da Casca da Soja Detectados no Cromatógrafo

Principais Compostos - GCMS - Casca da Soja						
Ordem do Pico	Pico Base	Tempo de Retenção (min)	Fórmula	Função	Fórmula Estrutural Química	Composto Detectado
1	42,95	13,51	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>			1-Trideceno
16	81,05	25,66	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	Esterol		Estigmasterol
20	42,95	29,78	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	Esterol		β-sitosterol
5	40,95	17,48	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O			(E)-2-Nonenal
10	59,00	19,95	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	Amida		Oleamida

Fonte: (AUTOR, 2018)

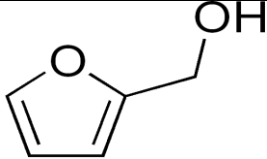
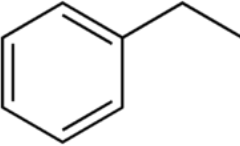
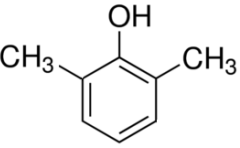
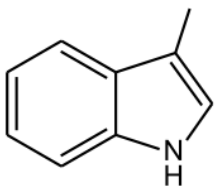

A Figura 47, por sua vez, apresenta o cromatograma de íons totais da fração líquida (bio-óleo) do farelo de soja gerado a partir do cromatógrafo e a Tabela 20 relaciona os principais compostos químicos detectados pelo equipamento.

**Figura 47.** Cromatograma de íons totais da fração líquida do farelo de soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

**Tabela 20.** Principais Compostos - GCMS – Farelo da Soja

Principais Compostos - GCMS - Farelo da Soja						
Ordem do Pico	Pico Base	Tempo de Retençã o (min)	Fórmula	Função	Fórmula Estrutural Química	Composto Detectado
1	98,00	2,64	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Álcool		2-furilmetanol
2	91,00	2,67	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Benzeno		Etilbenzeno
9	107,1	6,68	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	Fenol		2,6-Dimetilfenol
13	130,1	9,98	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N			Indole, 3-metil-
16	43,00	16,58	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	Ácido graxo		Ácido eicosanoico

Fonte: (AUTOR, 2018)

### 5.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores do pH encontrados nas amostras do bio-óleo da casca e do farelo foram na média de 4,5. Figueiredo (2011) relata valores de pH de bio-óleos, produzidos a partir de fibra de coco em reator do tipo cilindro rotativo, entre 3,12 – 3,80. O pH de bio-óleo proveniente de materiais lignocelulósicos é baixo devido a presença de ácidos carboxílicos, principalmente o acético e o fórmico (Zhang et al., 2011). Fontes et al. (2009) obtiveram bio-óleos de lodos de esgotos com pH em torno de 8 situado na alcalinidade. Valores de pH do bio-óleo próximo da neutralidade são explicados pela presença significativa de compostos fenólicos no líquido.

## 5.6 ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS DOS PRODUTOS SÓLIDOS OBTIDOS PELO SISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

O uso potencial do carvão pirolítico depende de suas características físicas e químicas.

### 5.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Carvão de Casca e Carvão de Farelo de Soja

A análise morfológica permite a obtenção de informações estruturais e químicas dos agrosíduos em estudo. O feixe fino de elétrons de alta energia incidiu na superfície das amostras em que, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal na imagem de elétrons retroespalhados, ou seja, nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (MOCELIN, 2007).

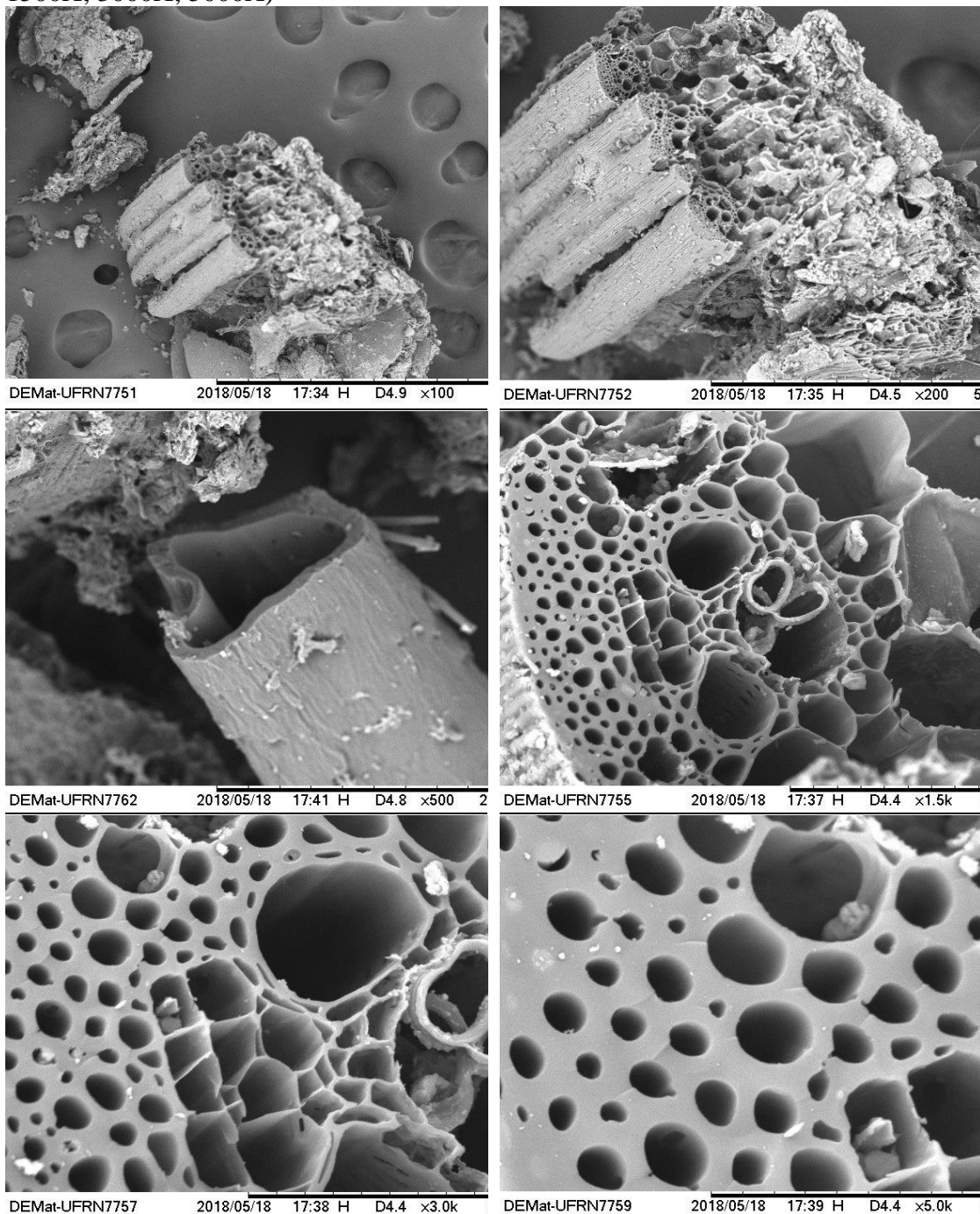
Quanto ao tamanho os poros podem ser classificados segundo a União Internacional de Química pura Aplicada- IUPAC em microporos que possui dimensões moleculares inferiores a 2nm (0 a 20 Å), mesoporos com dimensões entre 2 a 50nm (20 a 500 Å), macroporos o qual possui dimensões entre 50 a 7500 nm

(0,05 a  $7,5\mu\text{m}$ ), e megaporos aqueles com dimensões superiores a  $7500\text{nm}$  ( $> 7,5\mu\text{m}$ ).

As micrografias revelam que a morfologia das amostras possui superfície com aspecto irregular, com vazios e aberturas. Não há presença evidente e em grande quantidade de partículas com diâmetros definidos, havendo a presença de elementos de composição química variada (PEDROZA, 2010). Nas imagens das amostras de carvão de casca e farelo de soja são visualizadas estruturas fibrosas associadas à presença de biomassa vegetal composta por lignina, celulose e hemicelulose, como pode se observar nas imagens a seguir. Na amostra de carvão de casca de soja verifica-se maior presença de macroporos, que indica ser morfologicamente interessante para degradação de matéria orgânica em processos termogravimétricos como a pirólise devido a disseminação de calor (Figura 48).



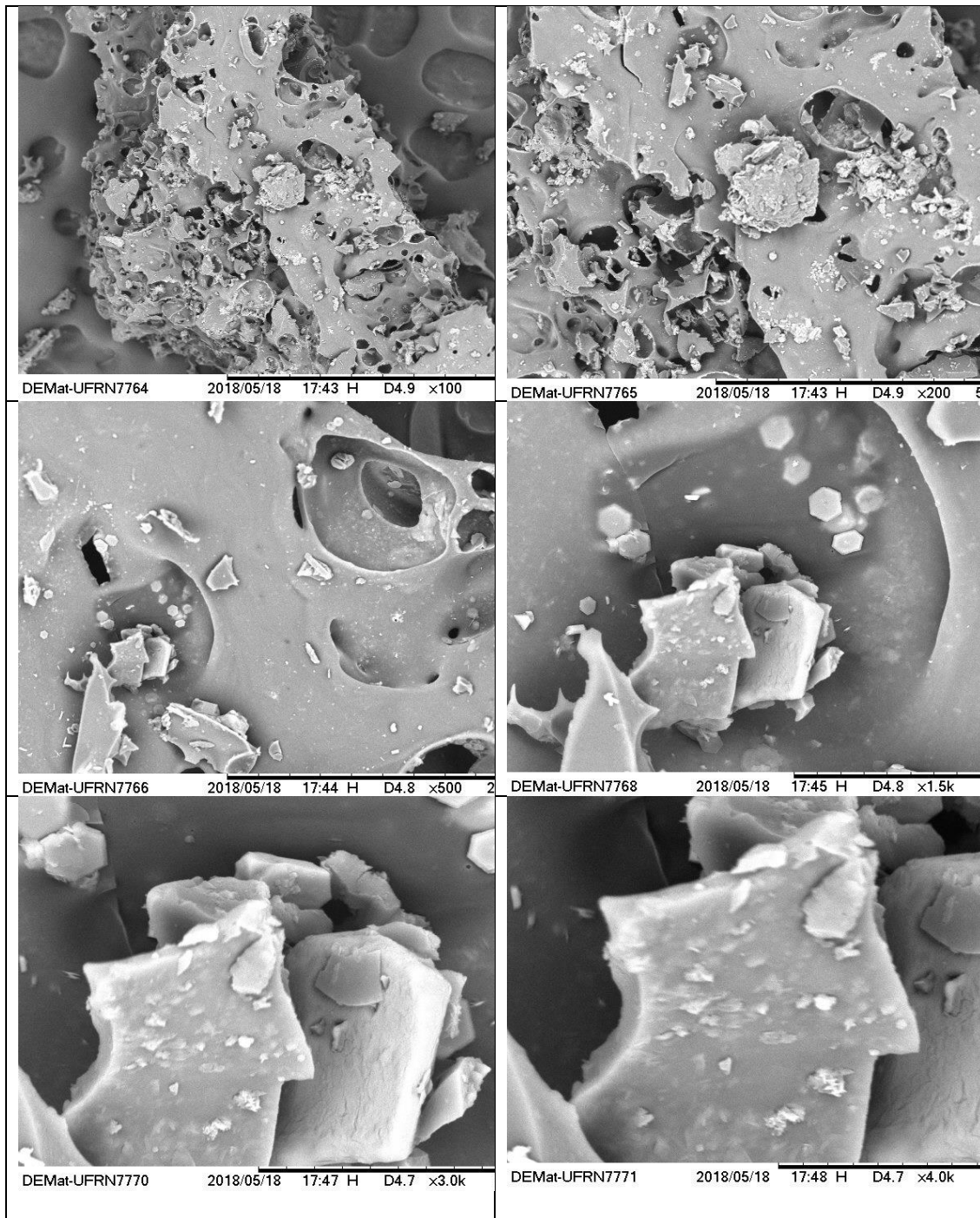
**Figura 48.** Morfologia Estrutural do Carvão da Casca de Soja (100X; 200X; 500X; 1500X; 3000X; 5000X)



Fonte: (AUTOR, 2018)

Contudo, observa-se que a o carvão de farelo de soja apresenta-se com um aspecto mais denso, com maior presença de microporos, que pode indicar interesse e resultados mais relevantes em relação a remoção de poluentes em efluentes diversos por meio de processo de filtração (Figura 49).

**Figura 49.** Morfologia Estrutural do Carvão da Farelo de Soja (100X; 200X; 500X; 1500X; 3000X; 5000X)



Fonte: (AUTOR, 2018)

### 5.6.2 Análise Elementar (CNH) do Carvão da Casca e Farelo de Soja

Os teores (%) de carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados nas amostras dos agroresíduos em estudo forma realizadas em duplicata e estão apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Análise Elementar (CNH) da Fração Sólida da Casca e do Farelo de Soja

Amostra	% Carbono	% Nitrogênio	% Hidrogênio
Casca	31,42	0,86	1,14
Farelo	52,89	6,90	1,95

Fonte: (AUTOR, 2018)

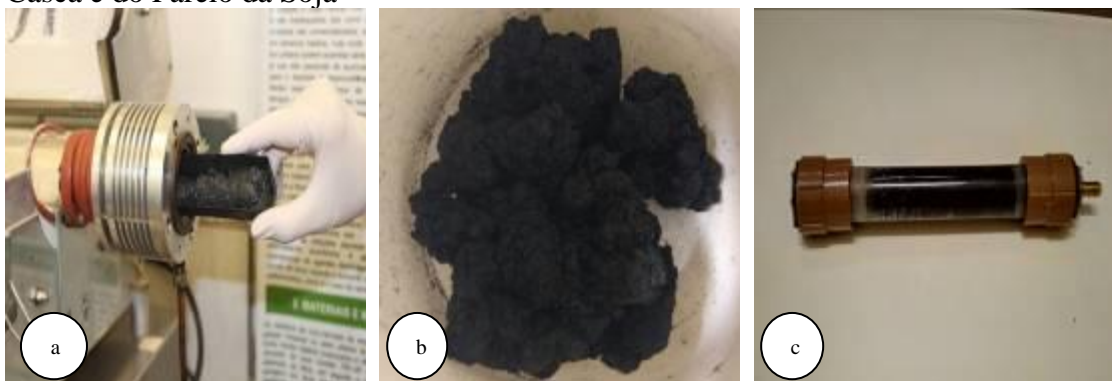
É possível observar que os valores encontrados na análise para o carvão são interessantes para aplicabilidade desta fração sólida (carvão para filtro) correlacionado com estrutura de poros encontrada na análise de microscopia eletrônica de varredura. Em relação ao nitrogênio, o farelo se destaca com uma porcentagem similar à esta biomassa *in natura*.

## 5.7 FILTROS DE CARVÃO ATIVADO REMOÇÃO DE POLUENTES

Os resíduos gerados nas mais variadas atividades industriais vêm se tornando um problema com a crescente produção de produtos e serviços. Cada vez mais o setor industrial é pressionado a adotar técnicas de manejo dos resíduos, buscando benefícios energéticos e ambientais (CORREIA, 2013). A

Figura 50 apresenta as etapas de construção de filtro feito com a fração sólida produzida no processo termoquímico (pirólise).

**Figura 50.** Processo de Construção de Filtro Sustentável com Carvão Ativado da Casca e do Farelo da Soja



Fonte: (AUTOR, 2018)

Os gráficos a seguir apresentam o monitoramento de eficiência de remoção de poluentes de filtros construídos com a fração sólida (carvão) do processo termoquímico de casca de soja (Figura 51) e farelo de soja (

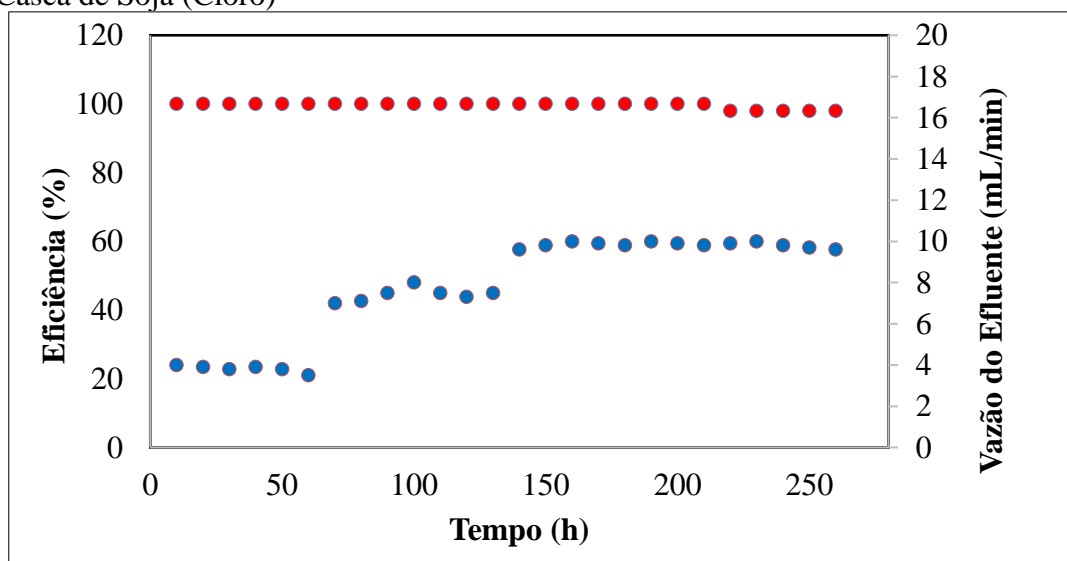
Figura 52).

A fim de analisar os pontos de saturação significativas do meio filtrante, avaliando a eficiência nos filtros construídos, foi realizado um monitoramento dos filtros provando sua capacidade de remover poluentes industriais e domésticos. O monitoramento consistiu em avaliar os filtros em operação contínua, ou seja, sem interrupções e com variação crescente na variação da vazão do efluente.

Os pontos em vermelho da Figura 52 e Figura 51 representam a porcentagem remoção do efluente, os pontos em azul representam a vazão do efluente no meio filtrante.

A eficiência de remoção mais significativa foi observável com os filtros construídos com a casca de soja, pois o processo de remoção dos poluentes foi mais duradouro em relação às taxas de vazões crescentes até a sua saturação. É importante lembrar que o filtro construído com casca de soja foi com o carvão já ativado.

**Figura 51.** Monitoramento de Eficiência de Remoção de Poluentes de Filtro de Casca de Soja (Cloro)



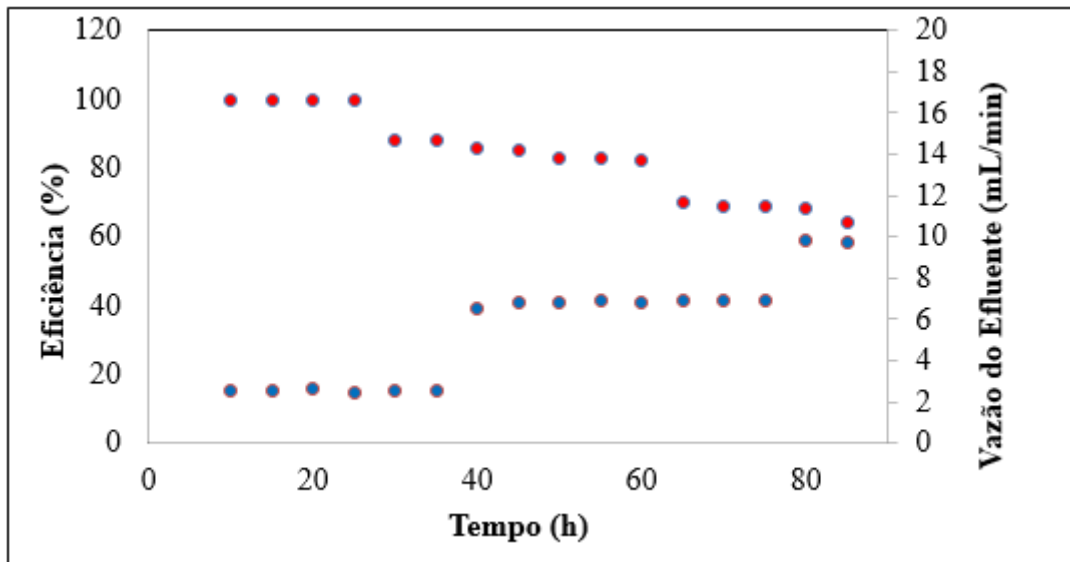
Fonte: (AUTOR, 2018)

**Já na**

Figura 52 foi possível constatar que o filtro de carvão de farelo de soja atingiu eficiência inferior a 80% depois de 60 horas, apontando que em seu material filtrante atingiu-se uma saturação mais antecipadamente em relação ao filtro de casca de soja

que teve redução significativa em sua eficiência somente após de 210 horas de operação.

**Figura 52.** Eficiência de Remoção de Poluentes de Filtro de Farelo de Soja (Azul de metileno)



Fonte: (AUTOR, 2018)

## 6 CONCLUSÕES

A disponibilidade de resíduos da agroindústria da soja como a casca e o farelo possibilita a utilização em processos de conversão termoquímica (pirólise) para obter combustíveis de carácter renovável, bem como materiais inovadores.

As tecnologias de conversão que utiliza biomassas oriundas de agroindústrias são fundamentalmente importantes para o incremento na matriz energética renovável, e conseqüentemente nas indústrias tanto para fins energéticos para desenvolvimento de inovações tecnológicas. As agroindústrias de processamento de grãos da soja, que produzem em grande escala resíduos que são descartados, tem oportunidades expressivas de complementar seus rendimentos através do aproveitamento da biomassa residual, e através disso, contribuem para um desenvolvimento sustentável no meio de produção.

Além de serem utilizados como combustíveis os produtos como o carvão apresentaram uma promissora alternativa para a fabricação dos filtros de diversos efluentes, permitindo sua aplicação em diversos ramos industriais para o tratamento de poluentes.

Neste estudo observou-se que cada etapa de processamento da agroindústria da soja gera um agroresíduo, a qual estudos as características físicas, químicas e tecnológicas da casca e do farelo desta biomassa, realizadas por meio das análises laboratoriais e por meio da aplicação do sistema de conversão termoquímica. Com a degradação desta rota tecnológica, o reator é capaz de gerar três frações (líquida, sólida e gasosa) de combustíveis e materiais renováveis.

Com a fração sólida (carvão ativado fisicamente) proveniente do processo termoquímico da casca e do farelo da soja foi possível, o carvão foi possível fabricar filtros capaz de remover poluentes diversos, tendo aplicabilidade doméstica (cloro) e industrial (pigmentos e corantes) e, até mesmo o tratamento de água para fabricação de produtos alimentícios, tais como em indústrias de cervejas e refrigerantes, que precisam de remoção efetiva de compostos químicos, tais como o cloro, para a fabricação de seus produtos.

É de extrema importância a exploração e pesquisa de recursos energéticos em um país, pois com isso ele torna-se menos vulnerável a problemas futuros com suprimento de energia e suas respectivas de cadeias de produção.

## **7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS**

- Análise da política agrícola brasileira reconsiderando e resignificando o valor do aproveitamento dos resíduos agroindustriais na cadeia produtiva dos produtos agrícolas;
- Desenvolver materiais renováveis aplicando rotas tecnológicas promissoras;
- Fortalecimento da interação instituição-empresa com foco em científica, pesquisa e tecnológica para incrementar atividades de inovação para desenvolvimento da pesquisa aplicada;
- Incentivo privado e público para desenvolvimento de patentes verdes e consequente transferência de tecnologia de processo e produto;
- Produção de materiais com poder calorífico e/ou poder adsorvente utilizando outros subprodutos e/ou agrosíduos da cadeia produtiva da soja.

## REFERÊNCIAS

AGEITEC. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Soja**, 2017 Disponível em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3vtdl7vi.html>>. Acessado em: 04 ago. 2018.

AGROLINK. **Características da Soja (*Glycine max*)**, 2017. Disponível em <[https://www.agrolink.com.br/culturas/soja/informacoes/caracteristicas\\_361509.html](https://www.agrolink.com.br/culturas/soja/informacoes/caracteristicas_361509.html)>. Acessado em: 01 set. 2018.

AGUIAR, D. R. D.; MATSUOKA, B. P. Mudanças na pauta de exportações e a primarização do complexo soja. **Revista de Política Agrícola**, São Paulo, p 20-34, 2016.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para misturar com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 36 , n. 1, p.114-122, 201.

ALMEIDA, J.R. Elaiotecnia - Parte Teórica, Piracicaba. **Tipografia do Jornal de Piracicaba**, p.453, 1950

ANA. Agência Nacional das Águas. **Bacias Hidrográficas**. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/default.aspx>>. Acessado em: 19 jun. 2018.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Rede Hidrográfica do Matopiba**. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/area.cfm?id\\_area=104](http://www.aneel.gov.br/area.cfm?id_area=104)>. Acessado em: 19 jun. 2018.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria ANP nº 240 de 25/08/2003**. Dispõe sobre a autorização prévia da Agência Nacional do Petróleo para a utilização de combustíveis não especificados no País.

APROSOJA Brasil. **Produtores Rurais e Indústrias não chegam a Consenso sobre Tributação de Grãos em Goiás**. Disponível em: <<https://aprosojago.com.br/produtores-rurais-e-industrias-nao-chegam-a-consenso-sobre-tributacao-de-graos-em-goias/>> Acessado em: 10 jun. 2018.

ARAÚJO, I. I.; et al. Aproveitamento do resíduo do processamento do café na composição de painéis MDP. Proceedings of the III Workshop do PGR em Gestão de Resíduos da Unesp: **Annual Meeting**, 2014.

ARRIEL, Nair Helena Castro. Oleaginosas, Fibrosas e Leguminosas. 49 pag. Disponível em <https://www.scielo.br/pdf/bjft/v20/1981-6723-bjft-1981-67233016.pdf>> Acessado em: 10 jun 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2415-66. **Standard Test Method for ash Determination**. United States, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3173-85. **Standard Test of Humidity**. United States ,1985.



AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5373. **Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.** United States, 2002.

BARBIRATO, G.; et al. Painel aglomerado híbrido de casca de amendoim reforçado com partículas de madeira itaúba. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 3, 2014.

BAYER E.; MAURER A.; BECKER G.; KUTUBUDDIN M; Recovery of Activated Carbon from Waste Via Low Temperature Conversion – Part I: Preparation and Determination of Pore Structure, **Fresenius Env. Bul.**, v. 4, p. 533-538, 1980.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil 1988.** Brasília, 05 de out.1988.

BRASIL. **Resolução Conama nº 316, de 29 de outubro de 2002.** Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Brasília, 29 de out. 2002.

BRASIL. **Resolução Conama nº 375, de 29 de agosto de 2006.** Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasília, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>.

BRASIL. Lei nº 11.445 de 5 de janeiro de 2007. **Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico, cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico, altera a Lei nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979, a Lei nº 8.036, de 11 de maio de 1990, a Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993, e a Lei nº 8.987, de 13 de fevereiro de 1995, e revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978.** Brasília, 5 jan. 2005.

BRASIL. Lei nº 11.107 de 6 de abril de 2005. **Dispõe sobre normas gerais de contratação de consórcios públicos e dá outras providências.** Brasília, 6 abr. 2005.

BRASIL - Lei nº 12.187, de 29 de dezembro de 2009. **Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima.** Brasília, 29 dez. 2009.

BRASIL. Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Brasília, 2 ago. 2010.

BRASIL. **Informações das culturas permanentes e temporárias do Brasil.** Brasília: Mapa, [s.d.]b. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal>>. Acesso em: 27 abr. 2011.

BRASIL. Congresso. Senado. Decreto Nº 8.447. Dispõe sobre o Plano de Desenvolvimento Agropecuário do Matopiba e a criação de seu Comitê Gestor. **Plano de Desenvolvimento Agropecuário do Matopiba (PDA)**, Brasília, DF, 6 maio 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Serviço florestal brasileiro**. Brasília: MMA, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=95>>. Acesso em: 6 maio 2016.

BREULMANN, M. et al., Hydrochars derived from sewage sludge: effects of pre-treatment with water on char properties, phytotoxicity and chemical structure. **Journal Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-13, 2017.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, Birmingham, v. 38, p. 68-94, Mar. 2012

BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. In: **Thermochemical Processing of Biomass**. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

CARDOSO, C.R; ATAÍDE, C.H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 99, p. 49-57, 2013.

CASSALES A., SOUZA-CRUZ P. B. D., RECH R., AYUB M.A.Z. Optimization of soybean hull acid hydrolysis and its characterization as a potential substrate for bioprocessing. **Biomass & Bioenergy**, 2011.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Metodologia - PIB do Agronegócio Brasileiro – Base e Evolução, 2010.

COLEN, A. G. N. **Caracterização físico-química e química do lodo de esgoto para aplicação como fonte de energia em processo de pirólise**. 2011. 159 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Conab: Safra de grãos supera recorde e pode chegar a 234 milhões de toneladas**, 2017. Disponível em: <<https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/graos/193177-safra-de-graos-supera-recorde-e-pode-chegar-a-234-milhoes-de-toneladas.html#.WTlpOOvyupo>>. Acessado em: 30 jun. 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **Resumos Expandidos da XXXIV Reunião de Pesquisa de Soja**, Paraná, ago. 2014. Produção de Soja no Estado do Tocantins: percepções iniciais sobre o sistema produtivo. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>. Acesso em: 02 jun. 2018.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos. V2. Safra 2014/2015. N°9. **Nono Levantamento**, 2015.

CORREIA L. A. R. **Estudo do processo de pirólise para aproveitamento sustentável do lodo digerido doméstico**. Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013. Dissertação de Mestrado em Agroenergia. 2013. 159 f.

CRAVO, J. C. M.; et al. Painel aglomerado de resíduos agroindustriais. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 3, 2015.

DA SILVA, Vinícius Fernandes Nunes. **Estudos de pré-tratamentos e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico**. 2009. 116p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena– Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

D'ARCE, Marisa A. B. R., Gil M. S. Câmara, Oswaldo P. Godoy, Júlio Marcos Filho, "**Soja - Produção, Pré-Processamento e Transformação Agroindustrial**", Série Extensão Agroindustrial, Governo do Estado de São Paulo, 1982.

D'ARCE, M. A. B. R. **Pós colheita e armazenamento de grãos**. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Armazenamentodegraos.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

DERMIBAS, A. Biorefineries: For Biomassa Upgrading Facilities. **Springer Science & Business Media**, 2009.

DICKERSON, T.; SORIA, J. Catalytic fast pyrolysis: review. **Energies**, v. 6, p. 514-538, 2013.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílicocarbonoso absorvente**. 2005. 185 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Santa Maria– RS, 2005.

DWECK, J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by Thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Rio de Janeiro, v. 92, n. 1, p. 129-135, Jan. 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa da Soja. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**, 2001. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN 1516-781X. Londrina, Paraná.

EMBRAPA-SOJA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Soja e Números (safra 2016/2017)**, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acessado em 10 out. 2017.

FERRER A, SALAS C, ROJAS OJ. Physical, thermal, chemical and rheological characterization of cellulosic microfibrils and microparticles produced from soybean hulls. **Industrial Crops and Products**, 2016.

FERRER, A.; SALAS, C.; ROJAS, O. J. Dewatering of MNFC containing microfibrils and microparticles from soybean hulls: Mechanical and transport properties of hybrid films. **Cellulose**, 2015.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós de coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bio-óleo**. 2011. 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FONTES, I., AZUARA, M., GEA, G., MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 85, p.184–191, 2009.

FONTES, I., KUOPPALA, E., OASMAA, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. **Energy & Fuels**, 23, p.4121–4128, 2009.

FREITAS, M. de C. M. A cultura da soja no Brasil: O crescimento da produção brasileira e o surgimento de uma nova fronteira agrícola. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, N.12, 2011.

FREITAS, T. F. S.; SILVA, P. R. F. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível**. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, jun. 2008.

CGEE (2010). **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. *Quím. Nova* [online]. 2010, vol.33, n.4, pp. 781-786. ISSN 0100-4042.

GERMÁN F. G. et.al.,. Soybean hulls, an alternative source of bioactive compounds: Combining pyrolysis with bioguided fractionation. **Industrial Crops & Products**, 2017.

GIL-LALAGUNA, N., SÁNCHEZ, J.L., MURILLO, M.B., ATIENZA-MARTÍNEZ, M., GEA, G., 2014. Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char. **Energy** 76, 652–662.

GITE/EMBRAPA. **Grupo de Inteligência Territorial Estratégica**, 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/gite/projetos/matopiba/>>. Acessado em: 01 jun. 2017.

GOLDEMBERG J.; LUCONO. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. São Paulo: Universidade de São Paulo; p.129. 2008. GOES, R. H. T. B.; et al. Composição bromatológica e degradabilidade ruminal de resíduos da pré-limpeza de soja utilizados na alimentação de ovinos. **Revista PUBVET**, v.5, n. 30, 2011.

GOMES, M. S. **Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise**. 2010. 53 f. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba.

GOMEZ, E. O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 369p. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 2002.

GUIMARÃES, I. L. **Aproveitamento de Resíduo de Soja para Produção de Painéis MDP (Medium Density Particleboard)**, 2017. Universidade federal de Goiás Regional Jataí. Programa de Pós-Graduação em Agronomia.



KANAUIA, P.K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M.O.; TRIPATHIL, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading os bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical anda Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55-74, 2014.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. **Fuel**, Karlsruhe, v. 85, p. 1.498-1.508, Jan. 2006.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa**. 2009. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

LEAL, E. R. M. **Aplicação do processo de pirólise lenta ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bioóleo combustível**. 2010. 257 f. Dissertação (Mestrado em agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. 2010.

LEÃO RM et al. Composites from coconut fibers with polypropylene and their thermal properties. In: **1st Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1**; 2012.

LIMA, L. M. Q. **Lixo – tratamento e biorremediação**. São Paulo, Hemus Editora Ltda, 1991.

LORENSINI, C. L. et al. Mapeamento e identificação da época de desmatamento das áreas de expansão da agricultura no MATOPIBA. **Anais XVII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR**, João Pessoa, Paraíba, 2015. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/sbsr2015/files/p0697.pdf>>. Acessado em: 11 ago. 2018.

LIU, J.; LIU, H.; ZHANG, Y.; QIU, L.; SU, F.; LI, F. et al. A simple preparation method of crystals of soybean hull peroxidase. **Applied Microbiology & Biotechnology**, 2007.

MASUDA T, Goldsmith PD. World soybean production: Area harvested, yield, and long-term projections. **International Food and Agribusiness Management Review**, 2009.

MENEDEZ, J. A.; INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 657-667, 2004.

MIELENZ J.R.; BARDSLEY J.S.; WYMAN C.E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. **Bioresource Technology**, 2009.

MIRANDA, E. E. de.; MAGALHÃES, L. A.; CARVALHO, C. A. de. **Proposta de delimitação territorial do MATOPIBA**. Campinas, SP: Embrapa GITE, 2014.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Protocolo de Quioto**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto>> Acessado em: 02 out. 2018.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Engenharia Mecânica e de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MONTOYA, J. L.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F.; GÓMEZ C. A.; BLANCO, A.; MARRUGO, G.; OSORIO, J.; CASTILHO, E.; ARISTÓBULO, J.; ACERO, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: N experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 112, p. 379-875, 2015.

OECD-FAO - Food and Agriculture – Organization on The United States. **OECD-FAO Agricultural Outlook, 2015-2024**. OECD/FAO, 2015.

OLIVEIRA, J. O. A. de. **A Agroindústria da Soja: Um estudo da transformação agroindustrial da soja, numa empresa com capacidade de esmagamento de 50 toneladas por dia**. São Paulo: EAESP/FGV, 1995. 100p. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Administração de Empresas, opção MBA, da EAESP/FGV.

OLIVEIRA T.J.P, CARDOSO C.R., ATAÍDE C.H. Fast pyrolysis of soybean hulls: Analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis & Calorimetry**, 2015.

PARADELA, Filipe Manuel Ramos. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

PARADELA, F. M. R.. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa**. 2012. 322f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 11, p. 147 - 157, jul./dez.2010.

PEDROZA, M. M. et al. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, p.147-157, 2011.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e Biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. 2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

PEDROZA, M. M.; SOUZA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; BEZERRA, M. B. D. **Caracterização dos produtos da pirólise de lodo de esgoto em 1 kg / h em um reator de cilindro rotativo**. J.of Analytical. e Ap. Py., V. 105, p. 108-115 d.;e 2013.

PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 105, p. 108-115, 2014.

PICKLER, A. de C. **Classificação do óleo produzido por conversão térmica de resíduos de petróleo e de xisto**. 2003. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

POLI, D. C. R. et al. Uma Avaliação das Metodologias para Determinação do Poder Calorífico dos Resíduos Sólidos Urbanos. **REVISTA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**, [S.l.], v. 8, n. 8, p. 9-31, jun. 2013. Disponível em: <<http://www.pgsskroton.com.br/seer/index.php/rcext/article/download/2217/2123>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

PROKOPIJEVIC, M.; PRODANOVIC, O.; SPASOJEVIC, D.; STOJANOVIC Z.; RADOTIC K.; PRODANOVIC R. Soybean hull peroxidase immobilization on macroporous glycidyl methacrylates with different surface characteristics. **Bioprocess & Biosystems Engineering**, 2013.

REVELLAME E, HERNANDEZ R, FRENCH W, HOLMES W, ALLEY E. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification **J Chem Technol Biotechnol**; v. 85, p. 614-620, 2010.

ROJAS, M. J.; SIQUEIRA P. F.; MIRANDA, L. C.; TARDIOLI, P.W.; GIORDANO R. L. C. Sequential proteolysis and cellulolytic hydrolysis of soybean hulls for oligopeptides and ethanol production. **Industrial Crops and Products**, 2014

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J. & IMAM, S. H. "Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior". **Carbohydrate Polymers**, 81 (1): 83, 2010.

ROSSI, W. **A sustentabilidade da agricultura brasileira**, 2011. Disponível em: <[http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/visualizar\\_impresao/14/34714](http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/visualizar_impresao/14/34714)> Acessado em 31 jan.2018.

SANCHEZ, M. E.; MENÉDEZ, J. A.; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J. J.; MARTÍNEZ, O.; CALVO, L. F.; BERNAD, P. L. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 33. p. 933-940, 2009.

SANTOS, et al. 2015. **Processamento da Soja (*Glycine max* (L.) Merrill): Um enfoque na qualidade de fabricação do óleo comestível**. Monografia. Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade de Rio Verde, 2015.

SCATOLINO, M. V.; et al. Use of maize cob for production of particleboard. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 4, 2013.

SCHNITZER, M. In: E.A. Ghabbour, G. Davies (Eds.), Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, 1999.

SENESI, N.; LOFFREDO, E. The Chemistry of Soil Organic Matter. In: SPARKS, D.L. (Ed.) Soil physical chemistry. **Boca Raton**: CRC Press. cap.6, p.242-370, 1999.



SENSOZ, S.; ANGIN, D.; YORGUN, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. **Biomass and Bioenergy**, n. 19, p. 271-279, 2000.

SHAFIEE, S., TOPAL E., 2008. When Will Fossil Fuel Reserves Be Diminished? **Energy and Policy**, v. 37, n. 1, p. 181-189, jan.2009.

SILVA, D.J.; QUEIROZ, A.C. **Análises de alimentos (métodos químicos e biológicos)**. 3.ed. Viçosa, MG: Editora UFV, 2002. 235.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions**. John Wiley & Sons, New York, 1994.

SILVA, M.C.; TORRES, J.A.; CHAGAS, P.M.B.; CORRÊA, A.D.; The use of soybean peroxidase in the decolourization of remazol brilliant blue r and toxicological evaluation of its degradation products. **Journal of Molecular Catalysis**, 2013.

SOUZA et al. Potencial de Energia Primária de Resíduos Vegetais No Paraná. **4º Encontro de Energia no Meio Rural**, 2013. Universidade Estadual do Oeste do Paraná-UNIOESTE/CCET Rua Universitária, 2069, Cascavel/PR.

STEEVENSZ, A.; MADUR, S.; ALANSARI, M. M.; TAYLOR, K. E.; BEWTRA, J. K.; BISWAS, N. A simple lab scale extraction of soybean hull peroxidase shows wide variation among cultivars. **Industrial Crops and Products**, 2013.

3RLAB/UFLA. Universidade Federal de Lavras. **Mofo Branco na Cultura da Soja**. Disponível em: <<https://3rlab.wordpress.com/2016/08/02/mofo-branco-na-cultura-da-soja/>>. Acessado em: 2 de ago. 2018.

UNIVERMAQ. Máquinas e Peças Agrícolas. **Armazenagem da safra preocupa agricultores em várias regiões do país**. Disponível em: <<http://univermaq.com.br/armazenagem-da-safra-preocupa-agricultores-em-varias-regioes-do-pais/>>. Acessado em: 11 de dez. 2017.

USDA. United States Department of Agriculture. **Foreign Agriculture Service**, 2017. Disponível em <http://usdabrazil.org.br/pt-br/dados-e-analises/>. Acessado em: 04 set. 2017.

USDA. United States Department of Agriculture. Foreign Agriculture Service. CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. Brasília: **Conab**, 2014. Disponível em: <<http://usdabrazil.org.br/pt-br/dados-e-analises/>>. Acesso em: 02 jun. 2014.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbico de esgotos. Campina Grande: **Epgraf**, 1994.

VIEIRA NETO, D. **Estudo da Pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, SC, 2012.

YANG, S. I.; WU, M. S.; C. Y. **Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products**. Energy, v. 66p. 162-171, 2014.

YOO J.; ALAVI S.; VADLANI P.; AMANOR-BOADU V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, 2011

ZHANG J.; HU B. Solid-state fermentation of *Mortierella isabellina* for lipid production from soybean hull. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, 2012.

