

AVALIAÇÃO DA CASCA BIOMASSA (*Vigna unguiculata* (L.) walp) PARA A SUBSEQUENTE GERAÇÃO DE BIOCÁRVÃO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA – CARACTERIZAÇÃO, COMPORTAMENTO TÉRMICO E OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS

Herbert P. Barbosa¹, Cesário F. das Virgens^{1,2}

¹Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Licenciatura em Química, CEP 41195-001, Salvador, BA, Brazil

²Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, CEP 41195-001, Salvador, BA, Brazil

Palavras-Chave: Sustentabilidade, Bioenergia, Resíduo agrícola.

Introdução

A iminente escassez de combustíveis fósseis e as preocupações com as mudanças climáticas têm impulsionado a busca por fontes de energia renováveis e sustentáveis. A biomassa, em particular, tem se destacado como uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis, bioquímicos e materiais biodegradáveis (ABBI, 2022). A conversão da biomassa em produtos de alto valor agregado como bioplásticos e biocombustíveis, oferece uma alternativa sustentável aos produtos derivados do petróleo, além de contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa (ABBI, 2022), (RODRIGUES, 2017). A casca da *Vigna unguiculata* (L.) Walp, conhecida como feijão-caupi, é uma fonte emergente de biomassa devido ao seu rápido crescimento, alta produtividade e descarte excessivo por falta de aproveitamento culinário. Originária em regiões tropicais e subtropicais, como o norte e nordeste do Brasil, essa biomassa é amplamente cultivada em países em desenvolvimento devido à sua rica composição nutricional e facilidade de cultivo, promovendo o desenvolvimento econômico local. A *Vigna unguiculata* possui uma casca rica em celulose, hemicelulose e lignina, características que a tornam valiosa para a produção de biocombustíveis e outros bioprodutos. A valorização desse resíduo pode contribuir para a redução da dependência de combustíveis fósseis, geração de empregos e desenvolvimento de tecnologias limpas, além de promover a economia circular (ABBI, 2022).

Segundo dados da ANEEL, a geração de energia no Brasil a partir de biomassa equivale a 8,89% da matriz energética primária, com 578 empreendimentos instalados, gerando em torno de 12 GW de energia (ANEEL, 2021). Este cenário é favorecido por programas governamentais como a Lei 12.305, que promove a conversão de resíduos em produtos de alto valor agregado, e o PROINFA, que incentiva o financiamento de projetos para produção de energia a partir de fontes renováveis (BRASIL, 2010).

A reutilização de resíduos de biomassa é uma estratégia promissora para a transição para um modelo energético mais sustentável, com a pirólise se destacando como um processo eficaz devido à sua simplicidade operacional e menores emissões. Neste processo, a biomassa é decomposta em ambiente com atmosfera inerte, gerando biocárvão, gases pirolíticos e bio-óleo (BRASIL, 2004), (TAHIR et al., 2019).

A otimização do processo de pirólise, considerando variáveis como temperatura, tempo de residência e atmosfera do reator, é essencial para obter produtos de alto valor agregado, como bio-óleo, fenóis e compostos aromáticos, além de resultados mais promissores na produção do biocarvão. A complexidade do processo e a influência das propriedades da biomassa no rendimento e na qualidade dos produtos destacam a importância de uma análise detalhada do material a ser utilizado, partindo de caracterizações convencionais do estado sólido (BRASIL, 2004).

A *Vigna unguiculata* é amplamente cultivada no Brasil como uma importante fonte de proteína vegetal. Contudo, embora os grãos sejam amplamente consumidos, as vagens, que correspondem a aproximadamente 30-40% da massa total da planta, são frequentemente descartadas após a colheita. Por tanto, essas vagens apresentam grande potencial para diversas aplicações, como a obtenção de compostos bioativos e geração de bioenergia.

A priori, conhecendo sua estrutura e comportamento, a casca da *Vigna unguiculata* torna-se uma possível alternativa para a geração de biocombustíveis, alinhando-se com a política de redução de resíduos sólidos e carbono zero adotada por diversos países. A biomassa lignocelulósica, composta principalmente por celulose (30% a 50%), lignina (10% a 30%) e hemicelulose (15% a 35%) (TAHIR et al., 2019), (SHRIVASTAVA et al., 2020). Algumas das principais caracterizações para o desenvolvimento do estudo são as análises térmicas, descritas como TGA (análise termogravimétrica), DTG (Termogravimetria Derivada), e DTA (Análise Térmica Diferencial). Visto que, não há informações suficientes acerca das propriedades físico-químicas da biomassa *Vigna unguiculata* (L.) Walp.

Este trabalho objetiva apresentar uma avaliação abrangente das características físico-químicas da casca da biomassa *Vigna unguiculata*, dito isso, conhecendo sua estrutura e comportamento, a biomassa torna-se uma possível alternativa para geração de bioprodutos, com frações para aplicações futuras (CASTRO; VIRGENS, 2019a).

Material e Métodos

A coleta das cascas da *Vigna unguiculata* (L.) Walp foram realizadas no primeiro semestre de 2023 em feiras públicas da cidade de Salvador, Bahia, Brasil, dentro da feira de São Joaquim (-12.950838336719983, -38.50166740350904) como o ponto vermelho e UNEB – Universidade do Estado da Bahia (-12.952494679457162, -38.45935221515376) como o ponto verde, na estação de outono, durante os meses de março a maio, como apresentado na figura 1.

Pontos de coleta de amostras (Sample collection points)

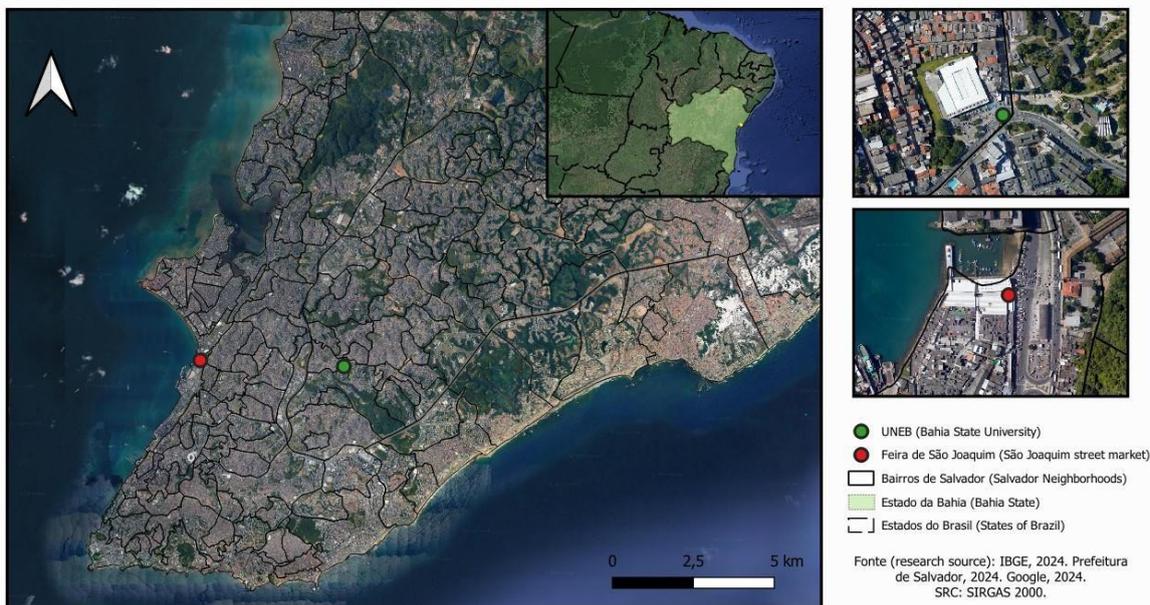


Figura 1. Pontos de coleta das amostras de biomassa *Vigna unguiculata* (L.) walp

Fonte: Autor 2024

Logo após a coleta o material foi lavado com água corrente com intuito de remover as impurezas associadas ao descarte, manuseio, transporte e armazenamento e em seguida, o material foi lavado com água ultrapura, assegurando a remoção de quaisquer contaminantes residuais que possam não terem sido completamente removidos pela lavagem inicial. Após todo o tratamento, a biomassa foi seca em estufa com circulação de ar modelo (SL102/408 SOLAB), por 72 horas a 50 °C garantindo a manutenção dos componentes que se degradem a baixas temperaturas, e por fim, moído e tamisado (granulometria de 30 mesh) em moinho de facas modelo (Marconi MA-680), gerando a amostra CV (Casca *Vigna unguiculata*) para obter uma granulometria uniforme da biomassa além de aumentar a área superficial disponível para reações químicas, importante para o processo de pirólise, tal como apresentado o esquema visto na figura 2.



Figura 2. Moagem e tratamento da biomassa.

Fonte: Autor 2023

Caracterizações

Após a obtenção da amostra, o material foi tamisado novamente à uma granulometria de 80 mesh, facilitando uma análise mais homogênea da biomassa, o sólido é então submetido aos testes de caracterização, evitando qualquer contaminação externa, para que não venha a interferir nos resultados dos testes. O material foi submetido a caracterizações por espectroscopia no Infravermelho, em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, Difração de Raios X com fonte $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e varredura de 10° a 80° no equipamento XRD 6000 da Shimadzu e a Análise termogravimétrica (TG/DTG) foram realizados sob pressão atmosférica utilizando um termo analisador TG/DTA (modelo Shimadzu TA/60) empregando cerca de $8,000 \text{ mg} \pm 0,001 \text{ mg}$ da amostra em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo constante de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mantendo a atmosfera inerte e taxa de aquecimento entre $5/10/15/20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Rota de pirolise por pirolise lenta

Os testes de pirolise na unidade de bancada da universidade no DCET – Prédio especial foram conduzidos com o gás Argônio a vazão de $200 \text{ mL}/\text{min}$. Posteriormente, 10 grama da amostra foi submetida à pirolise lenta, nas seguintes condições: 170 minutos , até $700 \text{ }^\circ\text{C}$, resfriando novamente depois. Gerando assim, a amostra BCv (T- $700 \text{ }^\circ\text{C}$) (Biocarvão *Vigna*) representado na figura 4, sendo esse de cor preta. No qual também foi submetido à análises de DRX e FT-IR. Contudo, a fim de garantir a remoção de alcatrão tratou-se 1 g do biocarvão com 10 mL de álcool etílico $92,8\%$ por 10 min em uma placa de agitação, com o objetivo de desobstruir os poros do material que retém alcatrão após o processo de pirolise, gerando outra amostra, denominada de BCv (Álcool $92,8\%$) representado na figura 3.



Figura 3. BCv (Álcool 92.8%)



Figura 4. BCv (T- 700 °C)

Fonte: Autor 2024

Resultados e Discussão

Resultados da análise de FT-IR

Espectro no Infravermelho - *Vigna unguiculata*.

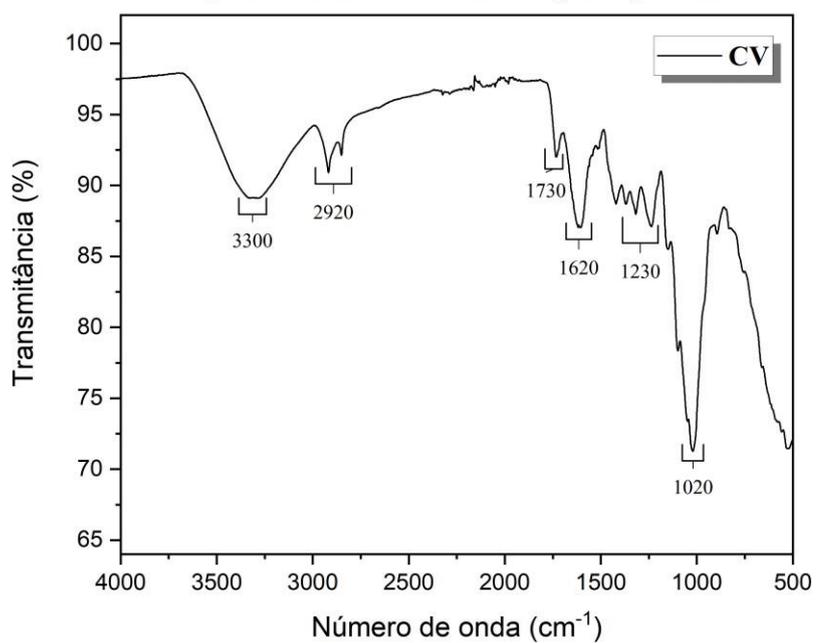


Figura 4. Espectro no FT-IR amostra CV

Fonte: Autor 2023

Tabela 1: Análise do Espectro no Infravermelho amostra CV

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO
3300	Atribuída à deformação axial do O-H, presentes na celulose, hemicelulose e lignina.
2920	Estiramento C-H alifático, grupos metileno (-CH ₂) e metil (-CH ₃) ligados a cadeias alifáticas.
1730	Vinculado ao estiramento C=O, da hemicelulose.
1620	Estiramento C=C, atribuído a presença de hemicelulose e lignina.
1230 e 1020	C-O, estiramento de polissacarídeos.

Fonte: Autor 2024

A análise de FT-IR é uma ótima técnica para o estudo de propriedades físico-químicas de materiais lignocelulósicos. Analisando os resultados previstos no espectro de FT-IR, foi possível identificar a composição da casca biomassa, a amostra demonstra uma absorção intensa na banda de 3300 cm⁻¹ atribuída à deformação axial da ligação O-H presentes na celulose, hemicelulose e lignina (ADEL et al., 2010), os espectros de FT-IR de materiais lignocelulósicos são destacados por seus três principais biopolímeros, sendo estes, lignina, hemicelulose, e α - celulose (ADEL et al., 2010), a tabela 1 e figura 4 demonstram as bandas e intensidades relativas correspondentes e sua devidas atribuições ao material lignoceluloso. Esses materiais apresentam sua composição principalmente por alcanos, alcenos, aromáticos, álcoois, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio. O espectro de FT-IR apresentado na Figura 5 mostra diferenças claras nas bandas de absorção, tanto em termos de intensidades de absorbância quanto em suas posições, corroborando com um padrão visto em materiais lignocelulósicos.

A banda em 3300 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de alongamento da ligação O-H, características de grupos hidroxila presentes na celulose e hemicelulose. Essa banda reflete a ligação de hidrogênio típica de seus componentes majoritários; Um pico de absorção em 2920 cm⁻¹ corresponde às vibrações de alongamento C-H em grupos metila e metileno, comumente encontrados nas cadeias alquilas das hemiceluloses e lignina; A banda em 1730 cm⁻¹ está relacionada às vibrações de alongamento C=O em grupos carbonila, provavelmente provenientes de grupos funcionais de éster ou ácido carboxílico nas hemiceluloses.; A banda de absorção observada em 1620 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento C=C aromático, indicativo da presença de lignina; Os picos em torno de 1230 cm⁻¹ estão associados às vibrações de alongamento C-O em éteres, componentes presentes nas estruturas da lignina; Por fim, a banda em 1020 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento C-O em álcoois primários. Essas bandas confirmam a presença e a estrutura dos principais constituintes da casca biomassa *Vigna unguiculata*.

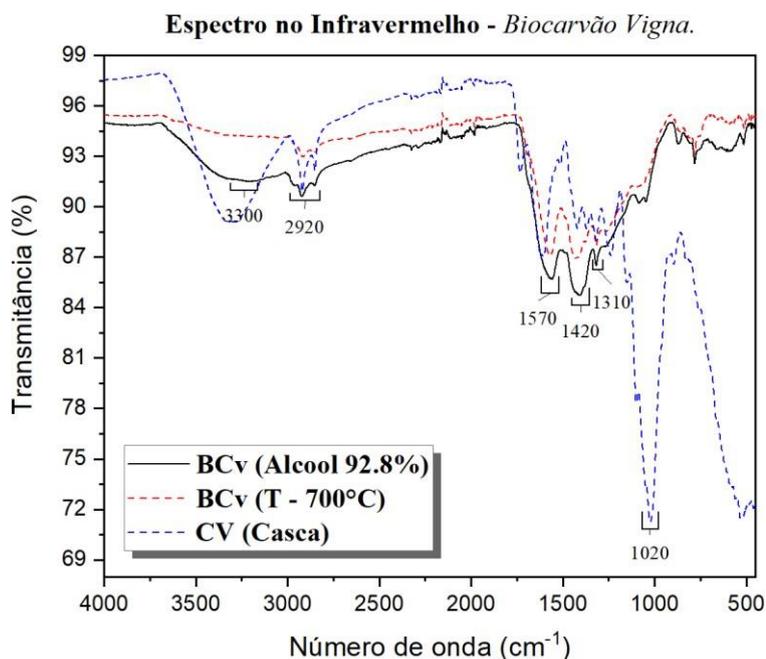


Figura 5. Espectro no FT-IR amostras BCv's e CV

Fonte: Autor 2024

Tabela 2: Análise do Espectro no Infravermelho amostra BCv

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ATRIBUIÇÃO
3300	Estriamento das ligações O-H característicos de Álcoois e fenóis associados por ligação de hidrogênio.
2920	Tem-se a banda da ligação CH_3 e CH_2 de alcanos, comum em cadeias carbônicas saturadas.
1570	Estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ (aromáticos, indicativo de estruturas aromáticas mais estáveis formadas após pirólise).
1420	Estiramento $\text{C}=\text{C}$ (alcenos ou anéis aromáticos).
1310	Estiramento C-O, típica de éteres, álcoois, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos.

Fonte: Autor 2024

Os perfis de FT-IR mostram alterações nos seus espectros de forma significativas entre a casca da *Vigna unguiculata* e o biocarvão produzido a 700 °C, evidenciados nas tabelas 1 e 2 de maneira comparativa, tal como uma melhora significativa nos resultados da análise após o tratamento do biocarvão com álcool. O processo de pirólise reduz a presença de grupos carbonila e promove a formação de estruturas aromáticas mais estáveis, previstas no FT-IR. As mudanças nas bandas de C-O também indicam transformações químicas devido ao fornecimento de energia por calor. Essa análise sustenta a conversão térmica da biomassa em biocarvão, modificando seus grupos funcionais e composição estrutural.

Resultados da análise do DRX

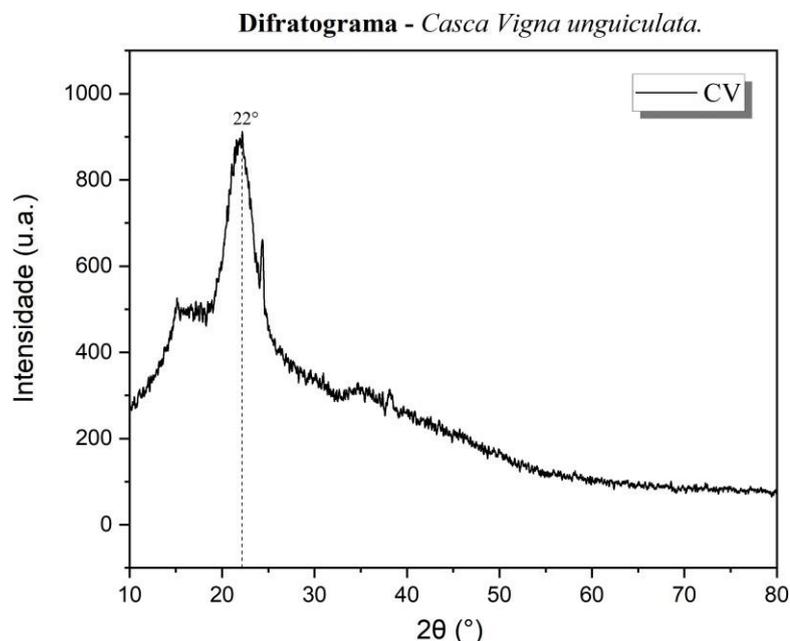


Figura 6. Difratograma amostra CV

Fonte: Autor 2023

O difratograma da casca *Vigna unguiculata* é apresentado na figura 6. Observa-se que a amostra exibe um perfil cristalográfico associado à celulose, com um pico proeminente em $2\theta = 22^\circ$ e $15,9^\circ$ (RAMOS; VIRGENS, 2024), que corresponde à celulose I. Pode-se notar que à medida que avançamos em 2θ há uma queda gradual da intensidade e isso sugere a presença de uma fase amorfa no material, característica comum em biomassas, devido à predominância de componentes amorfos como hemicelulose e lignina. O difratograma da biomassa reforça os dados obtidos na análise de FT-IR destacando os principais componentes do material (CASTRO; VIRGENS, 2019b). A intensidade máxima do pico em 22° com cerca de 900 unidades arbitrárias (u.a.) sugere uma quantidade significativa de material cristalino correspondente a essa fase.

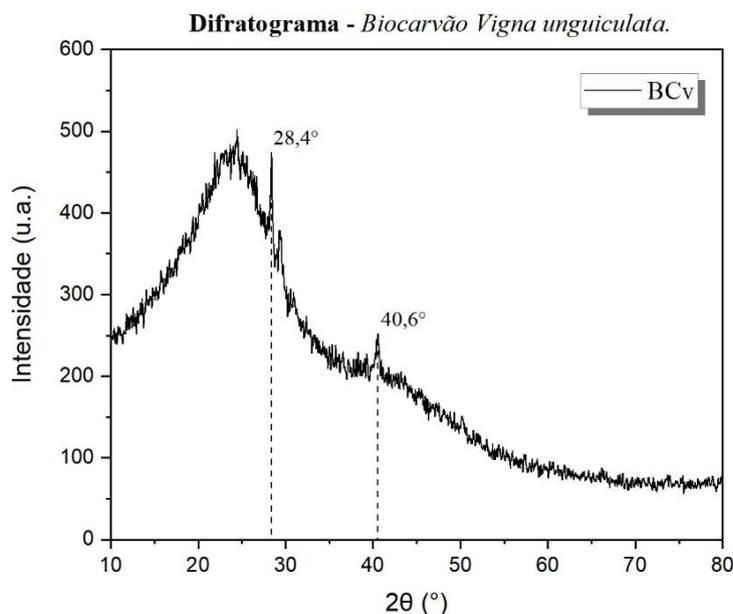


Figura 7. Difratograma da amostra BCv

Fonte: Autor 2023

Observa-se na figura 7, de maneira comparativa, diferença entre os picos evidenciados anteriormente no difratograma da amostra CV, evidenciando as mudanças no material, ocasionado pelas reações presentes no processo de termo conversão. Os picos vistos em $2\theta = 28,4^\circ$ e $40,6^\circ$ podem se referir à estrutura do carbono grafite com base na ficha cristalográfica RRUFF ID: R090047.

Resultados da análise de TG/DTG

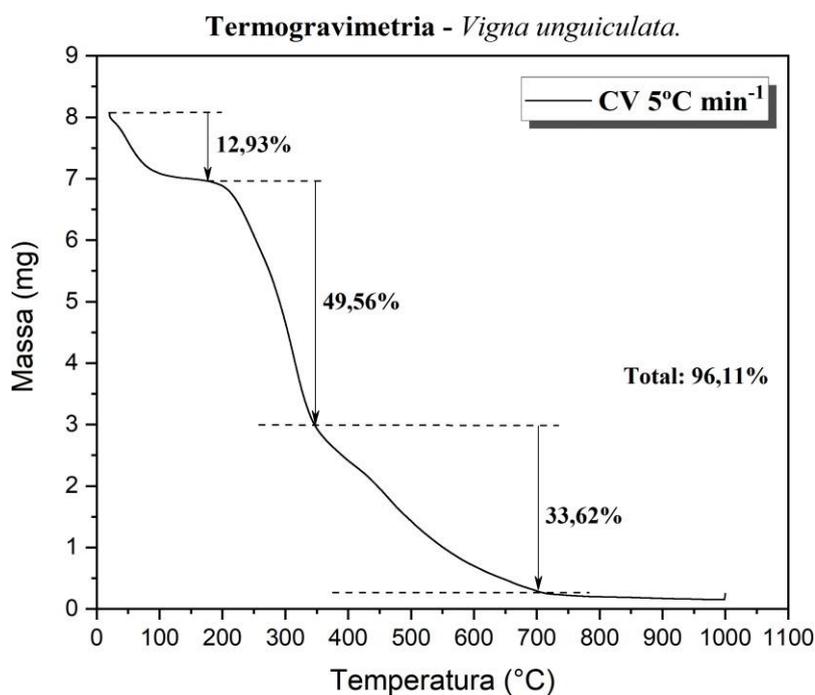


Figura 8. Termogravimetria amostra CV $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com perda de massa

Fonte: Autor 2023

Tabela 3: Análise da Termogravimetria amostra CV 5°C.min⁻¹

DECOMPOSIÇÃO	TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)
Inicial	0 a ~200	12,93
Intermediária	~200 a 500	49,56
Final	~500 a 800	33,62
Estabilidade Residual	Após 800	Massa residual 3,89

Fonte: Autor 2024

A análise termogravimétrica (TG) *Vigna unguiculata* com taxa de aquecimento a 5 °C.min⁻¹ apresenta um perfil comum entre as demais taxas estudadas, descritas na figura 10, revelando três distintas etapas de perda de massa ao longo do aumento de temperatura até 1.000 °C. Inicialmente, entre 0 °C e 200 °C, como visto na tabela 3, ocorre uma perda de massa de 12,93%, associada à desidratação e eliminação de produtos voláteis e/ou água adsorvida na superfície da biomassa. Logo após, na etapa intermediária, a maior perda de massa ocorre nessa faixa, indicando a decomposição das macromoléculas que compõem a amostra, como a celulose e a hemicelulose. Entre 380 °C e 700 °C, uma nova perda de 33,62% é observada, relacionada à decomposição da lignina e outros componentes mais resistentes à temperatura. Por fim, na estabilidade residual, após 700 °C o material restante tende a ser principalmente cinzas inorgânicas, óxidos e sais formados após o processo de termo decomposição, e são termicamente estáveis.

De acordo com a figura 8, onde evidencia o termograma (TG) da amostra CV, o material apresentou uma perda processual de massa dentro uma faixa de temperatura com início a aproximadamente 30 °C até 700 °C, demonstrando três estágios de decomposição da biomassa onde o primeiro estágio entre 0-200 °C está relacionado à perda de água e materiais voláteis presentes na biomassa, podendo ser associadas às bandas de 2920 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹ vistas no FT-IR, neste estágio está compreendido ao primeiro pico identificado no DTG (figura 9) como 70 °C, evidenciando a perda máxima de massa, para este estágio, nesta temperatura; no segundo estágio de 200-380 °C a decomposição térmica dos componentes majoritários, celulose, hemicelulose e lignina (parcialmente) em gases condensáveis como alcatrão e metanol, além também na formação de gases não condensáveis como CH₄, H₂, CO e CO₂, tal como visto na banda de 1310 cm⁻¹ dialogando com os resultados adquiridos pelo FT-IR, essa região compreende o segundo pico de DTG em 350 °C; O terceiro estágio ocorre aproximadamente entre 380-700 °C, e está associado à decomposição mais lenta de componentes lignocelulósicos remanescentes e à carbonização, onde os materiais carbonosos se quebram e se convertem em carvão, além da adsorção dos produtos gasosos na superfície do material carbonoso. As curvas de DTG e TG não apresentaram variações de eventos térmicos significativos, isso indica na reação completa do material, proporcionando o resultado de uma estabilidade térmica do material produzido.

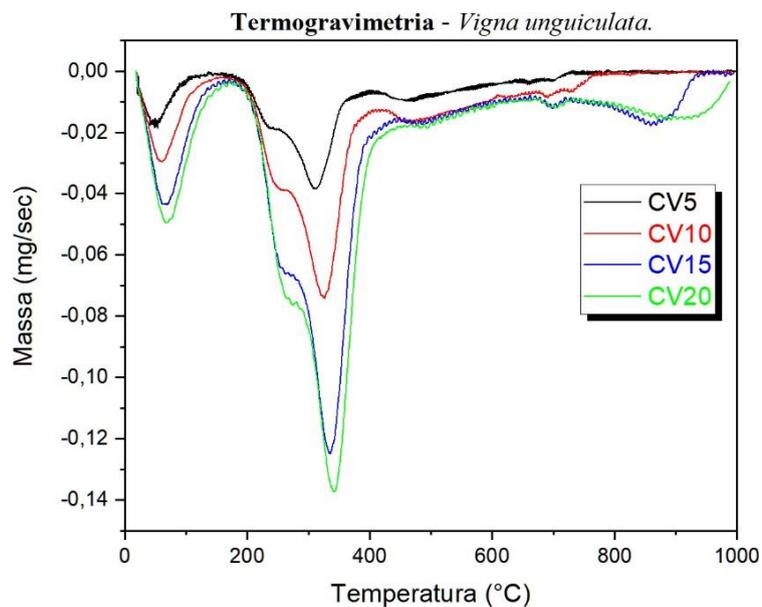


Figura 9. Termogravimetria Derivada amostra CV 5/10/15/20 °C.min⁻¹

Fonte: Autor 2023

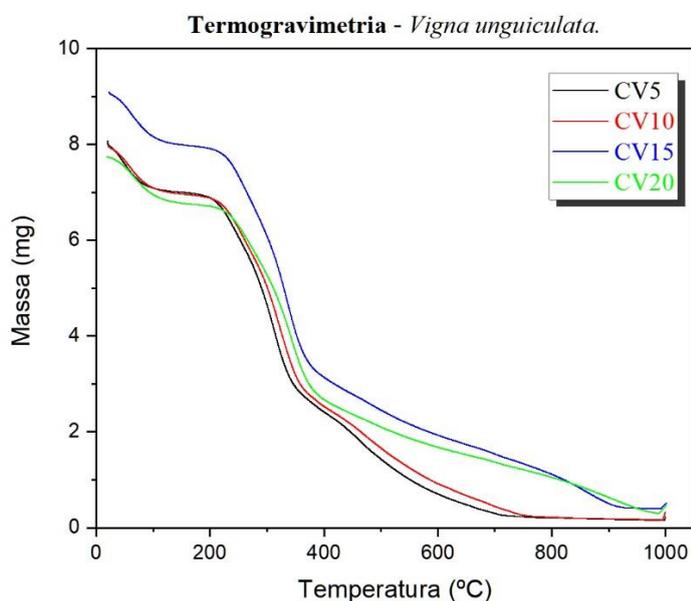


Figura 10. Termogravimetria amostra CV 5/10/15/20 °C.min⁻¹

Fonte: Autor 2023

Conclusões

De maneira conclusiva, ao decorrer da avaliação das características físico-químicas e do comportamento térmico da casca biomassa *Vigna unguiculata* (L.) Walp vistas neste trabalho, conclui-se que a biomassa apresenta potencial significativo para a produção de biocarvão por meio da pirólise lenta. A Análise termogravimétrica (TG) e derivada

termogravimétrica (DTG) indicaram que a amostra CV apresenta maior estabilidade térmica com uma taxa de aquecimento de $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o que possibilitou uma otimização ideal para os ensaios de pirólise já conduzidos. Os dados obtidos pelo FT-IR permitiram identificar grupos funcionais e detalhar a estrutura molecular de cada amostra, confirmando as conclusões em consonância das demais caracterizações e proporcionando um entendimento mais profundo dos materiais. Outrossim, a análise de DRX revelou a presença de estruturas amorfas e cristalinas na biomassa, destacando sua importância na diferenciação das amostras de casca (CV) e biocarvão (BCv). Logo, a formação do material carbonoso como produto de alto valor agregado é proeminente, contribuindo assim para o desenvolvimento de aplicações sustentáveis no contexto bioenergético e da valorização de resíduos agroindustriais/urbanos.

Agradecimentos

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada e CNPq pela concessão da Bolsa.

Referências

- ABBI. Identificação das Oportunidades e o Potencial do Impacto da Bioeconomia para a Descarbonização do Brasil. Embrapa, UFRJ, SENAI/CETIQT. Novembro de 2022.
- ADEL, Abeer M.; ABD EL-WAHAB, Zeinab H.; IBRAHIM, Atef A.; AL-SHEMY, Mona T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, [s.l.], 2010.
- ANEEL, Sistema de informações de geração da ANEEL. 2021.
- BRASIL, DECRETO No 5.025, DE 30 DE MARÇO DE 2004. Regulamenta o inciso I e os §§ 1o, 2o, 3o, 4o e 5o do art. 3o da Lei n. 10.438, de 26 de abril de 2002, no que dispõem sobre o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - PROINFA. 2004.
- BRASIL, Lei 12.305/2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS. 2010.
- CASTRO, João Daniel S.; VIRGENS, Cesário F. das. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel: Influence of chemical pretreatment and evaluation of pseudo-components by Fraser-Suzuki function. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019.
- CASTRO, J.D.S.; VIRGENS, C.F. das. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel. *J Therm Anal Calorim*, 2019.
- DAVI, G.; Constantino, J.; Domenico, M.; Oliveira, D.; Geraldo, J.; Francisco, L. Unlocking the potential of pequi (*Caryocar brasiliense*) residues for bioenergy and renewable chemicals: Multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameter estimation, and characterization of volatile products through TGA and Py-GC/MS experiments. *Industrial Crops and Products*, v. 209, March 2024, 117928.
- DELMER, D.P.; AMOR, Y. Cellulose biosynthesis. *The Plant cell*, 1995.
- JEFFRIES, T.W. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. *Biodegradation*, 1990.
- RAMOS, Jéssica dos S.; VIRGENS, Cesário F. GERAÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA CASCA DO FRUTO DA *Pachira Aquatica* AUBL. PELA AÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO – DESEMPENHO TERMOCINÉTICO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO. Dissertação PGQA, Salvador – BA, 2024.
- RODRIGUES, C. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria*. São Paulo: Blucher, 2017.
- SHRIVASTAVA, P.; KHONGPHAKDI, P.; PALAMANIT, A.; KUMAR, A.; TEKASAKUL, P. Investigation of physicochemical properties of oil palm biomass for evaluating potential of biofuels production via pyrolysis processes. *Biomass Convers Biorefinery*, 2020.
- TAHIR, M.H.; ÇAKMAN, G.; GOLDFARB, J.L.; TOPCU, Y.; NAQVI, S.R.; CEYLAN, S. Demonstrating the suitability of canola residue biomass to biofuel conversion via pyrolysis through reaction kinetics, thermodynamics and evolved gas analyses. *Bioresour Technol*, 2019.