

## UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE LIQUEFAÇÃO VISANDO O ADENSAMENTO DE BIOMASSAS

**Larissa Oliveira Rodrigues<sup>1</sup>; Nicole Silva Gomes <sup>2</sup>; Brenno Santos Leite <sup>3</sup>; Sibe  
Augusta Ferreira Leite<sup>4</sup>**

### Resumo

A utilização da biomassa como matéria-prima para a produção de produtos químicos denominados “bioprodutos”, passíveis de substituir os diversos derivados sintéticos na produção de biomateriais ou biocombustíveis, com menor impacto ambiental, tem-se tornando cada vez mais importante. Neste contexto, a liquefação surge como um processo de transformação da matéria orgânica em um composto em potencial, denominado polioli. O presente trabalho investigou o processo de adensamento de carga orgânica de três resíduos lignocelulósicos (casca de mandioca, bagaço de limão e casca de arroz), mediante o uso da tecnologia de liquefação a temperaturas moderadas (100, 150 e 200 °C) e em três intervalos de tempo (30, 60 e 90 minutos). Os polióis foram sintetizados a partir da liquefação de biomassa, nas condições 2:1 entre solvente (glicerol) e biomassa e 7 % m/m de ácido sulfúrico concentrado (agente catalisador). Os valores de rendimentos do bagaço de limão foram superiores a 80 % m/m, em condições moderadas de temperatura. A casca de mandioca atingiu valores superiores a 77 % m/m nas corridas experimentais a 100 °C e nos três intervalos de tempo e a casca de arroz obteve valores superiores a 53 % m/m a 150 °C e 60 minutos. De acordo com a caracterização, observou-se que o bagaço de limão, que possui maior teor de carbono fixo, e a casca de mandioca, maior teor de sólidos voláteis e menores de lignina, obtiveram os maiores rendimentos. A casca de arroz obteve menores valores de rendimento devido a quantidade de cinzas e lignina. Sendo assim, as biomassas em estudo possuem potencial para a produção do polioli.

**PALAVRAS-CHAVE:** Valorização; Polioli; Bioprodutos; Lignocelulose.

---

<sup>1</sup>Estudante de graduação no curso de Engenharia de Alimentos, UFV – Campus Florestal, [larissa.o.rodrigues@ufv.br](mailto:larissa.o.rodrigues@ufv.br); <sup>2</sup>Estudante de graduação no curso de Tecnologia em Gestão Ambiental, UFV – Campus Florestal; <sup>3</sup>Docente curso de Química Licenciatura, UFV – Campus Florestal, Florestal, MG; <sup>4</sup>Docente curso de Tecnologia em Gestão Ambiental, UFV – Campus Florestal, Florestal, MG.

## Introdução

O Brasil possui condições naturais favoráveis à produção de produtos agrícolas e concomitantes resíduos lignocelulósicos. Estes resíduos oriundos da produção agrícola são constantemente investigados, visto ao seu potencial para produção de novos materiais e energia (SOUZA et al., 2010; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015; ACHARYA; BLANCO-CANQUI, 2018).

O beneficiamento está condicionado diretamente à geração de produtos e, conseqüentemente a geração de resíduos. Porém, grandes desafios estão atrelados ao aproveitamento destes resíduos, tais como: logística; custo de beneficiamento; degradabilidade. Para tal fim, diversos estudos investigam as diferentes formas de aproveitamento destes resíduos, visto que, muitas vezes impactam o meio ambiente.

Estudos sobre o uso da biorrefinaria para a valorização deste recurso tem-se tornado cada vez mais importante (CHERUBINI, 2010; RAMBO, SCHMIDT AND FERREIRA, 2015; YANG, (SOPHIA) HE AND YANG, 2019). Exemplo disso é a utilização da biomassa como matéria-prima para a produção de produtos químicos denominados “bioprodutos”, passíveis de substituir os diversos derivados sintéticos (tais como de petróleo) na produção de biomateriais ou biocombustíveis, com menor impacto ambiental.

Dentre estes produtos destacam-se a produção de limão, mandioca e arroz e os respectivos resíduos: bagaço de limão, casca de mandioca e casca de arroz. Estes resíduos lignocelulósicos possuem alto conteúdo orgânico, sendo compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Por serem biomassas consideradas abundantes e versáteis, sua utilização para a produção de produtos

químicos de valor agregado é muito atraente (CAO et al., 2016; LEITE et al., 2018a).

Portanto, para tornar estes resíduos mais atraentes, diversas metodologias estão sendo investigadas para aumentar adensamento de carga orgânica, desta forma, reduzindo os custos operacionais (CHERUBINI, 2010; CELIKBAG et al., 2014; RAMBO; SCHMIDT; FERREIRA, 2015; CHEN; LONG, 2016; ACHARYA; BLANCO-CANQUI, 2018; LEITE et al., 2018a, 2018b).

Estas técnicas utilizam-se de tratamentos termoquímicos (liquefação, gaseificação, pirólise, hidrólise, solvólise, hidrogenação, desoxigenação, esterificação, entre outros), que apresentam resultados satisfatórios na conversão de biomassa em “bioprodutos”. Permitindo a deslignificação das cadeias poliméricas e a disponibilização das moléculas poliméricas. Dentre as técnicas utilizadas, destaca-se a liquefação.

A liquefação é um processo termoquímico no qual a biomassa sólida é convertida em produtos liquefeitos por meio de uma sequência de transformação físico e químicas, resultando em moléculas pequenas. Ocorre a pressões (1-200 atm) e temperaturas variadas (125-400 °C). Sendo eficiente na degradação de compostos orgânicos e produção de produtos líquidos que são extraídos por meio de solventes orgânicos (CELIKBAG et al., 2014; YE et al., 2014; DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017).

Diante das características citadas, o presente trabalho investigou o processo de adensamento de carga orgânica de três resíduos lignocelulósicos (casca de mandioca, bagaço de limão e casca de arroz), mediante o uso da tecnologia de liquefação a temperaturas moderadas (100, 150 e 200 °C) e em três intervalos de tempo (30, 60 e 90 minutos). A eficiência do adensamento foi avaliada a partir da determinação do rendimento liquefação, mediante a quantificação do biopolíol obtido.

## Metodologia

### A. Local do trabalho

Todas as análises e experimentos foram realizadas na UFV - *campus* Florestal. As amostras de bagaço de limão, casca de mandioca e casca de arroz foram coletadas na região de Florestal – Minas Gerais.

### B. - Análise Imediata

Esta etapa foi composta por seis tipos de análises (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades e respectivas metodologias

| Propriedade                           | Técnica e equipamento utilizados  | Referência                      |
|---------------------------------------|---|---------------------------------|
| <b>Percentual de Umidade</b>          | Metodologia analítica de desidratação em atmosfera controlada, a 62 °C ± 0,5 °C por 12 horas        | ASTM D 3173-87<br>ABNT NBR 8112 |
| <b>Percentual de Cinzas</b>           | Metodologia analítica de degradação térmica em atmosfera controlada, a 600 °C ± 0,5 °C por 1 hora   | ASTM D 3174                     |
| <b>Percentual de Sólidos Voláteis</b> | Secagem de uma massa conhecida em temperatura controlada (100 °C) até massa constante               | ASTM D E 872 e<br>ABNT NBR 8112 |
| <b>Percentual de Carbono Fixo</b>     | Calculado a partir da soma das porcentagens de umidade, cinza e matéria volátil, subtraído de 100 % | ASTM D 3173                     |
| <b>Lignina</b>                        | Método Klason modificado  | (LÓPEZ et al., 2010)            |

### C. Liquefação

O processo de liquefação consistiu na reação entre as biomassas, solvente e agente catalítico (LEE et al., 2016). As corridas experimentais foram realizadas utilizando a razão solvente/biomassa de 2:1, sendo empregado o glicerol como solvente, e 7 % m/m de ácido sulfúrico concentrado (agente catalisador). O processo foi conduzido em um bloco digestor, em duplicata para todas as condições aplicadas. Para determinação da eficiência do processo (adensamento da matéria orgânica), o produto obtido (biopolíol) foi filtrado para separação do resíduo e lavado com etanol 90 %. Em seguida, a fração líquida obtida foi seca em uma estufa operando a 105 ± 1 °C durante 24 horas, e o sólido resultante foi utilizado para o cálculo do rendimento (Equação 1).

$$\text{Rendimento liquefação} = \frac{\text{massa da amostra (g)} - \text{massa final da amostra (g)}}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \quad (1)$$

A partir do rendimento do processo pode-se avaliar a eficiência na liquefação da matéria sólida, isto é, a eficiência do adensamento de carga orgânica.

### D. Caracterização dos biopolíolis

A caracterização baseou-se na determinação do acréscimo de viscosidade e massa específica devido à incorporação das frações lignocelulósicas oriunda das amostras de biomassa ao glicerol utilizado como solvente no processo de liquefação.

## Resultados e Discussões

A composição química da biomassa (Tabela 2) é uma informação de grande importância para o processo de liquefação, indicando como os parâmetros influenciam no processo. Analisando os resultados do teor de sólidos voláteis obtidos, pode-se afirmar que a casca de mandioca e a casca de arroz apresentam altos valores de material volátil. No entanto, o bagaço de limão apresentou baixos valores de material volátil. Ressalta-se que os sólidos voláteis contribuem muito para o

adensamento visto que, estes componentes apresentam cadeias curtas e com ponto de ebulição relativamente moderados ( $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que liquefazem quando submetidos ao aquecimento (LEITE, et. al, 2018).

Tabela 2 – Caracterização química das biomassas: Bagaço de limão (B.L.), Casca de mandioca (C.M.) e Casca de Arroz (C.A.)

| P.   | B.L.       | C.M.       | C.A.       |
|------|------------|------------|------------|
| S.V. | 28,57±8,28 | 93,19±0,82 | 74,08±0,63 |
| C.   | 7,17±2,72  | 2,91±0,06  | 12,75±0,08 |
| C.F. | 68,71±9,79 | 3,31±0,84  | 13,77±0,45 |
| N.   | 1,34±0,02  | 0,93±0,08  | 0,38±0,02  |
| U.   | 4,55±0,06  | 8,30±0,03  | 5,6±1,7    |
| L.I. | 15,55±0,01 | 11,13±0,03 | 31,0±2,9   |
| L.S. | 1,60±0,22  | 0,87±0,47  | 2,26±0,03  |

**Legenda:** Sólidos Voláteis (S.V), Cinzas (C.), Carbono Fixo (C.F.), Nitrogênio (N.), Umidade (U.), Lignina Insolúvel (L.I.) e Lignina Solúvel (L.S).

Ainda avaliando os resultados apresentados pode-se afirmar que o bagaço de limão apresenta elevado teor de sólidos fixos. Estes componentes tendem a possuir cadeira carbônicas extensas e representam a fração de celulose presente da estrutura das biomassas. Ressalta-se que, o adensamento energético consiste na elevação da quantidade de carbono vinculado ao bioproduto e conseqüentemente, elevação do poder calorífico do produto. Estes perfis de produtos são de grande interesse, visto o uso para a produção de energia por combustão direta ou por cogeração (PAULA et al., 2011; GARCÍA et al., 2012).

O rendimento é uma medida muito importante para avaliação do processo de liquefação. Estudos mostram que normalmente o rendimento do produto da liquefação pode proporcionar um adensamento de matéria orgânica variando entre 10 a 60 % em peso. Em alguns casos, os rendimentos do processo

podem ultrapassar 80% em peso, deste modo proporcionando um excelente resultado no adensamento (CELIK BAG et al., 2014). Os rendimentos e desvios padrões do processo de liquefação para as três biomassas investigadas são apresentados nas Tabelas 3,4 e 5.

Tabela 3 – Rendimento da liquefação do bagaço de limão (%)

| Temp<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tempo (minutos) |            |            |
|--------------------------------|-----------------|------------|------------|
|                                | 30              | 60         | 90         |
| 100                            | 71,92±3,47      | 72,21±4,67 | 74,78±2,32 |
| 150                            | 80,86±3,17      | 88,46±3,70 | 81,65±3,48 |
| 200                            | 56,71±21,37     | 34,96±3,21 | 35,07±5,84 |

Avaliando os resultados obtidos nas corridas experimentais do bagaço de limão (Tabela 3), foi observado que nas condições moderadas ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) obteve valores de rendimentos superiores a 80 % m/m. Os tempos e as temperaturas utilizadas proporcionaram uma excelente eficiência no adensamento.

Tabela 4 – Rendimento da liquefação da casca de mandioca (%)

| Temp<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tempo (minutos) |             |             |
|--------------------------------|-----------------|-------------|-------------|
|                                | 30              | 60          | 90          |
| 100                            | 82,06±0,83      | 80,87±0,74  | 77,97±5,42  |
| 150                            | 62,19±0,63      | 63,49±0,96  | 21,50±24,42 |
| 200                            | 21,73±3,21      | 86,56±20,83 | 47,22±44,52 |

Quando avaliado o rendimento da liquefação da casca de mandioca (Tabela 4), observou-se que o processo de adensamento atingiu valores superiores a 77 % m/m nas corridas experimentais a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e nos três intervalos de tempo. Considerando as condições utilizadas no tratamento térmico químico, pode-se afirmar que os resultados foram excelentes, visto que, estes

resultados foram obtidos nas condições mais brandas.

Tabela 5 – Rendimento da liquefação da casca de arroz (%)

| Temp<br>(°C) | Tempo (minutos) |             |             |
|--------------|-----------------|-------------|-------------|
|              | 30              | 60          | 30          |
| 100          | 48,49±12,44     | 38,92±3,09  | 38,19±0,90  |
| 150          | 53,71±5,40      | 52,31±17,51 | 22,83±5,78  |
| 200          | 47,43±5,74      | 51,78±18,47 | 26,39±16,77 |

Quando avaliado os resultados obtidos para a casca de arroz (Tabela 5), pode-se afirmar que, o adensamento foi atingido, considerando que, foi obtido valores superiores a 53 % m/m a 150 °C e 30 minutos de tratamento. Este resultado, deve-se as características da biomassa de casca de arroz, sua estrutura baixa quantidade de carbonos voláteis.

Com base nos resultados apresentados foi possível afirmar que a diferença de rendimentos foi influenciada pela composição química das matérias, sendo que, o adensamento do bagaço de limão e a casca de mandioca apresentaram melhores resultados quando comparado a casca de arroz. É importante enfatizar que, embora a casca de mandioca e o bagaço de limão apresentem altos teores de sólidos voláteis, a quantidade de cinzas e lignina pode ter reduzido o rendimento. Portanto, mais testes são necessários para a confirmação desta característica.

Considerando que, o teor de cinzas representa os compostos inorgânicos que não foi solubilizado na liquefação. A presença desses sais pode causar afetar o processo de liquefação devido à formação de complexos inorgânicos (BRIONES et al., 2011). Ainda, avaliando a composição de resíduos lignocelulósicos, tem-se que a lignina é um

composto complexo com diversos grupos funcionais que durante a liquefação, podem afetar o processo concorrendo com o ataque do solvente (DEMIRBAŞ, 2000).

Na Tabela 6, pode-se observar que o aumento da massa específica e da viscosidade da biomassa, comparado ao solvente puro (glicerol bruto), é uma das evidências do adensamento de carga orgânica.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do solvente e dos biopolíois (Bagaço de limão (B.L.), Casca de mandioca (C.M.) e Casca de Arroz (C.A.))

| Amostra        | Massa Específica (g/mL) | Viscosidade (MPa s <sup>-1</sup> a 30°C) <sup>1</sup> |
|----------------|-------------------------|---|
| Glicerol Bruto | 1,29 ± 0,03             | 115 ± 0,23  |
| B.L.           | 1,38 ± 0,04             | 150 ± 0,01  |
| C.M.           | 1,33 ± 0,038            | 160 ± 0,02  |
| C.A.           | 1,31 ± 0,02             | 140 ± 0,58  |

## Conclusão

As biomassas analisadas são adequadas para produção de “bioprodutos”. A partir dos resultados apresentados, observou-se que a composição da biomassa lignocelulósica influencia no rendimento do processo de adensamento e as características dos produtos gerados. Portanto, o poliál é um produto viável tanto no âmbito ambiental, pela valorização dos resíduos lignocelulósicos, quanto no âmbito econômico, por apresentar condições de temperatura mais amena e consequentemente, menores valores envolvidos no processo. Observou-se também que os resultados do processo de liquefação foram eficientes para a realização do adensamento da matéria orgânica. Deste modo, pode se afirmar que a técnica é promissora para este fim.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Universidade Federal de Viçosa (UFV Florestal); Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais – Fapemig e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

## Referências

- ACHARYA, B. S.; BLANCO-CANQUI, H. Lignocellulosic-based bioenergy and water quality parameters: a review. **GCB Bioenergy**, v. 10, n. 8, p. 504–533, 2018.
- BRIONES, R. et al. Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 169–175, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.090>>.
- CAO, L. et al. Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 471–478, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.110>>.
- CELIK BAG, Y. et al. Effect of liquefaction temperature on hydroxyl groups of bio-oil from loblolly pine (*Pinus taeda*). **Bioresource Technology**, v. 169, p. 808–811, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.075>>.
- CHEN, Z.; LONG, J. Organosolv liquefaction of sugarcane bagasse catalyzed by acidic ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 16–23, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.089>>.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept Using biomass instead of oil for producing energy.pdf. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.
- DEMIRBAŞ, a. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, 2000.
- DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANNI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. May 2016, p. 113–125, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032116306347>>.
- GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.
- LEE, J. H. et al. Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 157–164, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.007>>.
- LEITE, S. A. F. et al. Characterization of biomass residues aiming energy and by-Products generation. **Chemical Engineering Transactions**, v. 65, 2018a.
- LEITE, S. A. F. et al. Biopolyol and Foam Production From Lemon Bagasse Liquefaction. v. 65, p. 376–381, 2018b. Disponível em: <[http://https://www.congressobiomassa.com/site/cibio2018\\_anais.pdf](http://https://www.congressobiomassa.com/site/cibio2018_anais.pdf)>.
- LÓPEZ, M. et al. Approaching compost stability from Klason lignin modified method: Chemical stability degree for OM and N quality assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 2, p. 171–181, 1 dez. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910002065>>. Acesso em: 3 ago. 2018.
- PAULA, L. E. de R. e et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, v. 17, n. 2, p. 237–246, jun. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-77602011000200012&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-77602011000200012&lng=en&tlng=en)>. Acesso em: 3 ago. 2017.
- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>>.
- SOUZA, O. et al. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 438–443, 2010.
- YANG, J.; (SOPHIA)HE, Q.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, n. May, p. 926–945, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.033>>.
- YE, L. et al. Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 147–153, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.070>>.