

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA
ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIAS DA CADEIA PRODUTIVA DO BIOGÁS

RENATA ATHANÁSIO SILVA

**COMPARAÇÃO DE ALTERNATIVAS DE PRÉ-TRATAMENTOS EM BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA**

MONOGRAFIA

MEDIANEIRA

2019

RENATA ATHANÁSIO SILVA

**COMPARAÇÃO DE ALTERNATIVAS DE PRÉ-TRATAMENTOS EM
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Monografia apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dr. Janaina Camile Pasqual Lofhagen

MEDIANEIRA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

COMPARAÇÃO DE ALTERNATIVAS DE PRÉ-TRATAMENTOS EM BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

por

RENATA ATHANÁSIO SILVA

Esta Monografia foi apresentada em 3 de maio de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás. O(a) candidato(a) foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Janaina Camile Pasqual Lofhagen
Prof.(a) Orientador(a)

Prof. Laercio Mantovani Frare

Membro titular

Prof. Thiago Edwiges

Membro titular

RESUMO

SILVA, Renata Athanásio. **Comparação de alternativas de pré-tratamentos em biomassa lignocelulósica**. 2019. 18 páginas. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

A busca por sustentabilidade tem gerado a preocupação de se encontrar uma solução eficaz para os resíduos afim de minimizar os problemas ambientais. Entre os resíduos mais gerados no Brasil anualmente estão os oriundos da agroindústria, na sua maioria de composição lignocelulósica. Neste trabalho foi realizada uma revisão de literatura a respeito da utilização de diferentes pré- tratamentos em biomassa lignocelulósica, com o objetivo de realizar uma comparação baseada em três pilares importantes para a indústria: tempo, custo e rendimento. Com base na análise dos artigos, foi possível perceber que os resíduos lignocelulósicos quando pré-tratados, independente da técnica utilizada mostraram que podem alcançar resultados mais satisfatórios do que os resíduos na sua forma “in natura”, ou seja, todos os pré-tratamentos foram eficientes.

Palavras-chave: Biogás. Lignina. Hemiceloluse. Celulose. Biodigestor.

ABSTRACT

SILVA, Renata Athanásio. **Comparison of lignocellulosic biomass treatment alternatives**. 2019. 18 páginas. Monografia (Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

The search for sustainability has generated the concern of finding an effective solution for waste in order to minimize environmental problems. Among the most generated residues in Brazil annually are those from the agroindustry, mostly lignocellulosic composition. In this work a literature review was carried out regarding the use of different pre-treatments in lignocellulosic biomass. The objective was to carry out a comparison based on three important pillars for the industry: time, cost and income. Based on the analysis of the articles, it was possible to see that lignocellulosic residues when pretreated, regardless of the technique used, showed that they can achieve more satisfactory results than the residues in their "in natura" form, ie, all pre-treatments were efficient.

Keywords: Biogas. Lignin. Hemicelluloses. Cellulose. Biodigester.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Modelo estrutural da biomassa lignocelulósica.....	9
Figura 2 – Representação da celulose em diferentes arranjos.....	10
Figura 3 – Representação da ação de pré-tratamentos em matérias lignocelulósicos.....	14
Figura 4 – Desenvolvimento da metodologia.....	15

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 DESENVOLVIMENTO.....	9
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
2.1.1 Biomassa lignocelulósica.....	9
2.1.2 Pré-tratamentos.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
5 CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS.....	24

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por fontes renováveis de energia e combustíveis têm tornado a questão do desenvolvimento sustentável um assunto em destaque. Segundo o IBGE (2018), a produção agrícola no Brasil atingiu o patamar de mais de 225 mil toneladas de insumos produzidos. Como quase tudo na indústria, em parte desse processo, há a geração de resíduos que, na sua maioria, não possuem um destino final certo, causando problemas ambientais e, conseqüentemente, econômicos.

Diferente dos resíduos orgânicos, as fibras vegetais apresentam o problema de difícil degradação por conta da presença de materiais lignocelulósicos. Uma técnica que tem se tornado objeto de diversas pesquisas nesse campo é a biodigestão de biomassas lignocelulósicas por meio de biodigestores anaeróbios, cujo produto final é o biogás. O biogás é uma mistura gasosa, composta por metano, dióxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio, gás sulfídrico entre outros. Ele é gerado por meio de um processo fermentativo produzido pela digestão anaeróbia que pode ser utilizada como biocombustível ou também para produção de energia elétrica, térmica e mecânica em propriedades rurais (SOUZA *et al*, 2010).

Os resíduos vegetais se apresentam como um obstáculo na produção do biogás por conta da característica recalcitrante da celulose e da alta proteção que a lignina confere a estrutura celulósica. Essa barreira física não permite a hidrólise dos componentes (celulose, hemicelulose e lignina), e a sua transformação em açúcares fermentáveis, componente indispensável no processo de digestão anaeróbia. Por essa razão é necessário o uso de tratamentos prévios que auxiliam na remoção da lignina e hemicelulose causando o aumento da porosidade a fim de tornar a celulose mais suscetível à etapa da hidrólise, transformando a biomassa em um produto degradável. (RABELO, 2010)

Existem diferentes métodos que tornam isso possível, podendo ser classificados em três principais grupos: físicos, químicos, biológicos e também uma combinação entre eles (COSTA *et al*, 2014). O artigo tem como objetivo apresentar uma explanação e comparação literária acerca dos pré- tratamentos

de biomassa lignocelulósica, para que se possa sugerir e considerar melhorias nos processos.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica consiste principalmente em três diferentes tipos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. Por apresentar rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques aos tecidos vegetais, a digestão anaeróbia desses componentes lignocelulósicos se tornam um fator limitante na produção de biogás (COSTA *et al*, 2014).

Analisando-se a Figura 1, é possível observar que as cadeias de celulose, através das pontes de hidrogênio, são compactas promovendo a rigidez e estrutura das plantas. Paralelamente, a lignina envolve as hemiceluloses e celulose, juntando assim os componentes e formando uma barreira física para o ataque de elementos exteriores, enquanto a hemicelulose interliga a lignina e a celulose através da rede fibrosa constituída por ela (RABELO, 2010).

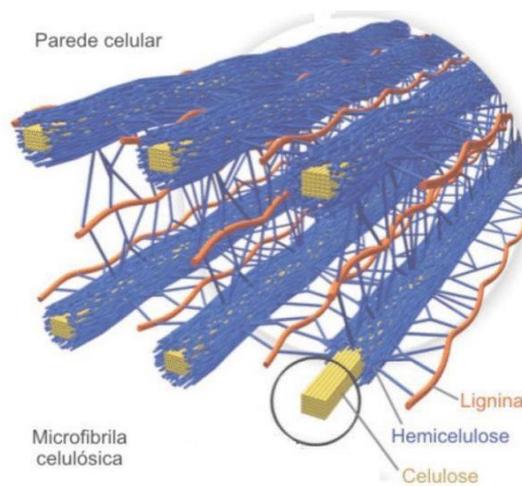


Figura 1. Modelo estrutural da biomassa lignocelulósica.

Fonte: SANTOS *et al*, 2012.

As proporções entre esses componentes podem variar dependendo da espécie e da camada da parede em questão, pois em termos de ultraestrutura, a parede de uma célula vegetal pode ser dividida em diversas camadas: parede primária, parede secundária externa, parede secundária média e parede secundária interna (CARVALHO *et al*, 2009).

A celulose é um homopolissacarídeo linear, formado somente por moléculas de glucose conectadas por ligações glicosídicas do tipo Beta (1-> 4), ela é considerada o principal composto constituinte dos resíduos lignocelulósicos, sendo responsável pelas propriedades mecânicas das fibras vegetais (CARVALHO *et al*, 2009).

Elas podem ser encontradas em diferentes arranjos, com pontos em que as moléculas se encaixam muito próximas e em longos segmentos, denominadas de regiões cristalina, e em regiões menos organizadas, chamadas de amorfas (Figura 2) (TOMCZAK, 2010). Ambas as formas são encontradas em proporções diferentes dependendo da espécie, e apresentam características que tornam cada uma delas especial para um tipo de tratamento. As regiões amorfas oferecem maior susceptibilidade a reações de degradação, pois apresenta maior grau de flexibilidade. Já as regiões cristalinas possuem maior resistência a tração, alongamento e a solvatação apresentando dificuldade na penetração de solventes (TOMCZAK, 2010).

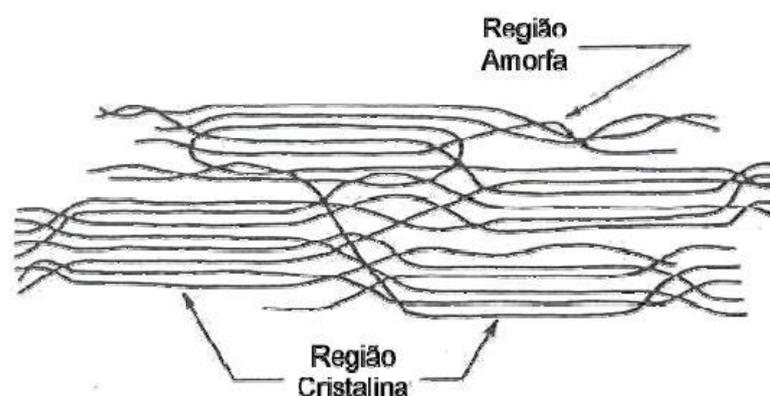


Figura 2. Representação da celulose em diferentes arranjos.

Fonte: TOMCZAK, 2010.

Já a hemicelulose é o elo químico entre a celulose e a lignina, encontrada principalmente nas camadas primária e secundária, mas estão presentes em todas as camadas da parede celular. É formado por diferentes polissacarídeos compostos por pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose. Manose e galactose) ácidos urônicos e grupos acetila. Dentre estes, a xilana é o polissacarídeo mais presente das hemiceluloses, constituído de ligações Beta-1,4 de resíduos de D-xilanopiranosil (RABELO, 2010).

Em comparação com a lignina, a hemicelulose é estruturalmente mais próxima à celulose, mas com regiões totalmente amorfas o que resulta em uma maior susceptibilidade a hidrólise ácida (SANTOS *et al*, 2012). Algumas das diferenças entre a celulose e a hemicelulose estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Diferenças entre celulose e hemicelulose

Celulose	Hemicelulose
Unidades glicose ligadas entre si	Unidades variadas de açúcares
Grau de polimerização elevado	Grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
É atacado lentamente por ácido mineral diluído a quente	É atacada rapidamente por ácido mineral diluído a quente
É insolúvel a quente	É solúvel em álcali
Foram regiões amorfas e cristalinas	Foram somente regiões amorfas

Fonte: RABELO, 2010.

A lignina está concentrada principalmente na lamela média e na parede secundária, e é a macromolécula mais abundante depois da celulose. É formada por três diferentes unidades de fenilpropanos: álcool *p*-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (SANTOS *et al*, 2012). Sua composição e organização variam entre as espécies e tem a função de dar rigidez à parede das células proporcionando resistência ao impacto, compressão e dobra (RABELO, 2010).

Por apresentar uma estrutura mais complexa a lignina produz uma barreira à ação dos ataques enzimáticos, mas essa proteção pode ser alterada pelo uso de lignina peroxidases que deixam a estrutura mais vulnerável a ação das enzimas (FERREIRA, 2010).

2.1.2 PRÉ-TRATAMENTOS

A produção de biogás por meio da biomassa lignocelulósica apresenta a necessidade da realização de pré-tratamentos para que as fibras de celulose se tornem acessíveis para o processo de digestão anaeróbia (RABELO, 2010). Essas técnicas representam uma das etapas operacionais que mais influenciam o custo do processo, sendo, portanto, indispensável uma análise e a busca pelo melhor pré-tratamento para que se obtenha uma ótima eficiência, seletividade, funcionalidade, simplicidade operacional e segurança durante o processo.

O principal objetivo dos pré-tratamentos pode ser observado na Figura 3. De maneira simplificada, a massa lignocelulósica sofre alteração na sua estrutura, aumentando a área de superfície da celulose permitindo assim a ação das enzimas hidrolíticas na etapa da hidrólise.

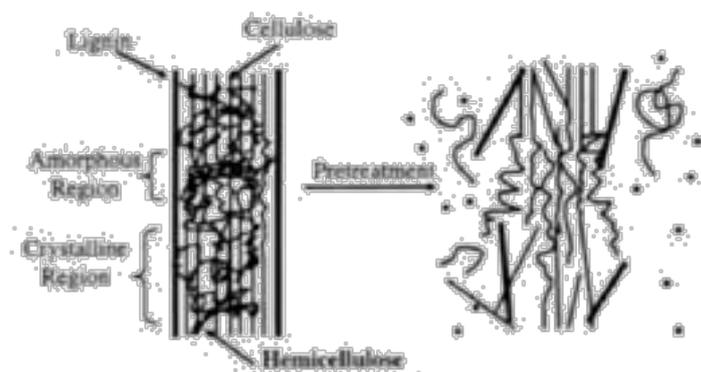


Figura 3. Representação da ação de pré-tratamentos em matérias lignocelulósicas.

Fonte: RABELO, 2010

Existem diferentes métodos que tornam isso possível, podendo ser classificados em três principais grupos: físicos, químicos, biológicos e ainda uma combinação entre eles. Algumas dessas técnicas estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos de pré-tratamentos para biomassa lignocelulósica.

Métodos	Operações (fatores) que ocasionam mudança na estrutura do substrato	Tipo de mudança	Referências
Físico	Moagem e trituração (bola, energia vibratória, rolo duplo, pressão, martelo); radiação (raios de elétrons, raios γ , micro-ondas); altas temperaturas (pirólises, explosão a vapor).	Aumento da área superficial e tamanho dos poros da partícula, diminuição do grau de polimerização.	AZUMA <i>et al.</i> (1985), KOULLAS <i>et al.</i> (1992), RAMOS <i>et al.</i> (1993b).
Químico	Bases, ácidos, gases, agentes oxidantes e redutores, solventes orgânicos.	Deslignificação, diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada com o inchaço da amostra, aumento da porosidade.	FARID <i>et al.</i> (1983), SZCZODRAK <i>et al.</i> (1986), BES <i>et al.</i> (1989).
Biológico	Bolor branco (<i>Pleurotus</i> , <i>Pycnoporus</i> , <i>Ischnoderma</i> , <i>Phlebia</i> , etc.).	Deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose.	ROLZ <i>et al.</i> (1986), MES-HARTREE <i>et al.</i> (1987)
Combinado	Tratamento alcalino associado com explosão a vapor, moagem acompanhada com tratamento alcalino ou tratamento ácido.	Degradação da hemicelulose, deslignificação, aumento da área superficial e tamanho dos poros.	PURI e PEARCE (1989).

Fonte: RABELO,2010.

O pré-tratamento físico da biomassa lignocelulósica se baseia na redução do tamanho das partículas (SANTOS *et al*, 2012). Alguns dos principais métodos físicos empregados são: moagem, irradiação, cisalhamento, esmagamento e pirólise. Para a escolha do método, deve se levar em conta a finalidade a que se destinará o material resultante e o custo envolvido no processo. Segundo Costa *et al*, 2014, a moagem é a mais usada na produção de biogás, podendo diminuir o tamanho do material lignocelulósico a dimensões entre 0,2 e 2mm. Mesmo com tantas vantagens é imprescindível que se leve em consideração a energia exigida para a redução do tamanho do material e as características deles (COSTA *et al*, 2014).

O pré-tratamento químico emprega algum tipo de substância química que interage com as fibras tornando maior a interação entre os constituintes. Alguns produtos químicos têm sido observados como uma possibilidade para pré-tratamentos, sendo as bases os mais populares, pois degradam menos a celulose e são mais viáveis economicamente (ALBINANTE *et al*, 2013). Segundo RABELO (2010) o processo físico que acontece durante a ativação da celulose é

o inchamento e a diminuição da cristalinidade tornando mais fácil para o reagente químico penetrar.

A base de pré-tratamentos biológicos é a inoculação de microrganismos (bactérias e fungos basidiomicetos) que degradam a lignina e hemicelulose e parte da celulose, já que é a mais resistente a ataques biológicos. Diversos fatores devem ser levados em consideração no momento da aplicação da técnica, como: o tipo e a umidade relativa do substrato, temperatura de incubação, da oxigenação e o pH (SCHMIDT *et al*, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho realizou uma pesquisa bibliográfica que, segundo Gil (2008), define como uma pesquisa desenvolvida com base em material já elaborado, principalmente livros e artigos científicos renomados. O levantamento bibliográfico foi realizado através de estudos direcionados aos processos de geração de biogás a partir de biomassa lignocelulósica com o uso de pré-tratamentos, publicados recentemente, sendo eles tanto internacionais como nacionais. O instrumento utilizado para a pesquisa das publicações foi a base de dados fornecida pela CAPES. O desenvolvimento da pesquisa seguiu as etapas demonstradas na Figura 4.



Figura 4. Desenvolvimento da metodologia. Fonte: autora.

Para essa pesquisa, foram definidas algumas palavras-chaves usadas para a busca dos artigos relacionados com o tema, sendo elas: “biomassa lignocelulósica”, “pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica”, “pré-tratamentos biogás”, “biogás a partir de biomassas lignocelulósicas”, com o período específico

“Desde 2015”. A fim de crivar os artigos apresentados como resultado das pesquisas na base de dados foi estipulado alguns critérios de inclusão e exclusão dos estudos, com o intuito de selecionar apenas os que apresentavam informações que pudessem ser relevantes à pesquisa. Na primeira triagem, foi feita a exclusão dos artigos que não possuíam data de publicação, que não se encaixavam como textos de cunho científico e/ou que não trouxessem dados que fossem relevantes a esta pesquisa. Com a finalidade de uma melhor seleção do referencial teórico para a produção deste artigo e de modo a garantir a qualidade dos estudos avaliados, fez-se uma segunda triagem, em que foi efetuada a leitura de todos os artigos considerados relevantes a fim de selecionar as pesquisas que possuíam informações mais concisas e completas para serem examinadas nesta pesquisa. Os trabalhos selecionados foram dissertações de mestrado, pois apresentavam uma melhor discussão acerca dos resultados, para o pré-tratamento químico a dissertação analisada foi de Santos, (2017) com o tema “Tratamento oxidativo de cascas de café com ozônio com vistas à produção de biogás e etanol 2G”. Já para o pré-tratamento físico-químico foi a dissertação de mestrado de Ribeiro, (2016) “Produção de biogás a partir de hidrolisados gerados no pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar”, e para o pré-tratamento biológico se observou duas dissertações a de Silva, (2015) e Barbosa, (2015), ambas produzidas na Universidade de Lisboa, com os respectivos temas, “Produção de biogás a partir de resíduos de espaços verdes” e “Avaliação da potencialidade de produção de biogás de ensilados de sorgo doce”, respectivamente.

Após a escolha dos trabalhos, foi realizada novamente a leitura integral de todo o material, com foco em três pontos: tempo de pré-tratamento, rendimento de biogás e custo do processo. Dessa forma se estabeleceu uma base para avaliação e análise entre os diferentes pré-tratamentos de biomassa lignocelulósica considerados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais lignocelulósicos são encarados atualmente como uma matéria prima alternativa para a produção de energia, e também como uma possibilidade de se reduzir o uso de combustíveis fósseis, agregando assim valor à resíduos agrícolas, e agroindustriais. Algumas dessas fontes de biomassas lignocelulósicas que possuem grande potencial para a produção de

biocombustíveis e energia, segundo COSTA (2013), são: as provenientes de biomassa de culturas agrícolas e produção florestal e extrativa vegetal.

No ano de 2010 a Agência Nacional de Energia Elétrica do Brasil (ANEEL) informou que cerca de 5,52% da produção energética no Brasil provêm de resíduos, sendo que estes são divididos entre: bagaço de cana de açúcar (4,14%), licor negro (1,03%), resíduos madeireiros (0,28%), biogás (0,04%) e casca de arroz (0,03%). No ano de 2017, a energia sustentável no Brasil apresentou apenas 2,5% de participação na potencia instalada, contra 44% de participação de outras fontes elétricas não renováveis, conforme nos mostra a Tabela 3. Esses dados nos confirmam que o Brasil se mostra ainda muito dependente de usinas hidrelétricas para a geração de energia e também de que há espaço, e uma necessidade, de se realizar estudos e pesquisas para a criação de alternativas de fontes renováveis, dentre elas a produção de biogás através de resíduos lignocelulósicos.

Tabela 3. Relação das 10 maiores agentes de capacidade instalada no Brasil.

N°	Agente do setor	Potência Instalada (kW)	% em relação ao total nacional
1°	Companhia Hidro Elétrica do São Francisco	10,613,131	7.2%
2°	Furnas Centrais Elétricas	9,411,200	6.4%
3°	Centrais Elétricas do Norte do Brasil	9,222,104	6.2%
4°	Engie Brasil Energia	7,323,818	5.0%
5°	Itaipu Binacional	7,000,000	4.7%
6°	Petróleo Brasileiro	6,239,225	4.2%
7°	CEMIG Geração e Transmissão	5,310,277	3.6%
8°	Rio Paraná Energia	4,995,200	3.4%
9°	Copel Geração e Transmissão	4,921,216	3.3%
10°	Energia Sustentável do Brasil	3,750,000	2.5%
Total		68,786,170	46.5%

Fonte: ANEEL, 2017.

Apesar das vantagens de se gerar biogás através do uso de resíduos lignocelulósicos, essa biomassa apresenta uma estrutura complexa que torna a degradação química e/ou biológica muito lenta, havendo a necessidade da etapa de pré-tratamento, ou seja, o rompimento em porções menores das moléculas existentes no complexo lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina). Porém, a escolha do melhor método de pré-tratamento depende muito do tipo de biomassa e sua composição. Entre as diversas técnicas de pré-tratamentos, elas podem ser divididas em três categorias: físicos, químicos e biológicos (SANTOS 2017).

Segundo Costa (2013) os pré-tratamentos físicos mais conhecidos e empregados em biomassas lignocelulósicas são: a moagem, secagem, irradiação, cisalhamentos, esmagamento e pirólise. Sendo dentre essas, a técnica de moagem a mais utilizada, nela o material lignocelulósico chega a ser reduzido ao tamanho de 0,2 e 2 mm, essa redução de tamanho pode proporcionar um aumento de até 25% no rendimento da hidrólise total e reduzir o tempo de digestão em até 59%. Isso acontece porque com a diminuição do tamanho das partículas há também uma diminuição da resistência de transferência de massa e o aumento da área externa, proporcionando desta forma um melhor desempenho da hidrólise da celulose. Além das técnicas tradicionais de pré-tratamentos, há a possibilidade de se conjugar duas técnicas em uma só, como o pré-tratamento físico-químico, e entre os mais conhecidos estão: o hidrotérmico, hidrólise com ácido, hidrólise alcalina, explosão a vapor e a AFEX (explosão de fibra com amônia) (COSTA, 2013).

O artigo analisado se encaixa na categoria de pré-tratamento físico-químico, em que a técnica utilizada foi o hidrotérmico. Nesse pré-tratamento a biomassa é solubilizada em água quente para a liberação de ácido acético derivado da quebra dos radicais acetil presentes na hemicelulose. Esse ácido tem a função de catalisar a etapa da hidrólise permitindo um maior acesso a celulose e o aumento da despolimerização. Uma das vantagens desse procedimento é a baixa produção de compostos tóxicos que podem interferir na etapa de fermentação, e também, por não requerer o uso de reagentes químicos, não possui a necessidade de se trabalhar com reatores resistentes à corrosão, resultando em menores custos para o processo. Porém, assim como todos os

outros pré-tratamentos sua eficiência depende do material que compõe a biomassa, sua composição química e suas propriedades (RIBEIRO, 2016).

O resíduo utilizado como matéria prima no estudo foi o hidrolisado hemicelulósico, proveniente do pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de cana-de-açúcar. Para a produção desse material o bagaço foi submetido ao pré-tratamento de auto-hidrólise, que consistiu em deixar o bagaço nas condições de 178,6°C por 43 minutos e 0,24g/mL de razão sólido-líquido (RSL). Após essa etapa, o bagaço, já pré-tratado, foi prensado sob uma prensa hidráulica, com uma força de 9 toneladas, para obter por fim o hidrolisado. Os ensaios de produção de biogás foram realizados em um reator anaeróbio do tipo UASB com alimentação contínua. A produção máxima de metano constatada na pesquisa foi de 184 NmL CH₄/DQOremovida, quando o reator foi alimentado com 100% de hidrolisado e com uma carga orgânica volumétrica de 1,3g DQO/L.d (RIBEIRO, 2016).

Os pré-tratamentos químicos têm como finalidade a alteração de características físicas e químicas da biomassa lignocelulósica e a utilização de agentes químicos no processo. Alguns desses pré-tratamentos foram descritos por SANTOS (2017) e inclui o uso de ácidos diluídos, álcali, solventes orgânicos, sais metálicos, sulfito, líquidos iônicos, explosão supercrítica de dióxido de carbono e processos oxidativos empregando ozônio, peróxido de hidrogênio ou oxidação úmida.

O ozônio, por ser um dos mais fortes agentes oxidantes conhecidos, demonstra capacidade de degradar a lignina e parte das hemiceluloses presentes na biomassa lignocelulósica, e por essa razão muitos estudos estão sendo realizados nesse campo. Essa técnica também é bem utilizada nas indústrias de papel e celulose na etapa de branqueamento das fibras de celuloses. Por ser altamente reativo, o ozônio forma compostos solúveis, como o ácido fórmico e acético, fazendo com que o pH do meio diminua contribuindo para a hidrólise da hemicelulose. Segundo SANTOS (2017) essa técnica tem baixa produção de compostos inibitórios como o 2-furfuraldeído e o 5-hidroximetil-2-furfural, ácidos considerados tóxicos a digestão anaeróbia. Um fator que deve ser levado em consideração nesse tipo de pré-tratamento é o modelo de reator, por ser o responsável em promover o contato entre o ozônio e o substrato, alguns reatores utilizados para este fim, são: leito fixo, leito rotatório, reator contínuo de mistura completa e batelada.

SANTOS (2017) investigou o uso de pré-tratamento oxidativo com ozônio em cascas de café com objetivo de produção de biogás e etanol de segunda geração. Nesse estudo, a autora tinha como principal objetivo solubilizar as hemiceluloses e ligninas, resultando assim em uma fração sólida rica em celulose, destinada à produção de etanol de segunda geração, e uma fração líquida residual que seria utilizada na produção de biogás. Para o pré-tratamento a concentração de ozônio foi fixada em 45mg/L, o fluxo em 0,75L/min, e a massa de casca de café em 25g sendo que o tempo variou de 5 a 60 minutos. A amostra foi submetida à oxidação em um reator de mistura completa, operado em batelada com alimentação contínua e ozônio. Após o pré-tratamento foram observadas as porcentagens de remoção de lignina, celulose e hemiceluloses, demanda química de oxigênio no hidrolisado (DQO), concentração de açúcares C5 e C6 e o potencial de produção de metano (DQOaplicada). Os ensaios realizados indicaram que as condições que mais favorecem a remoção de lignina, celulose e hemicelulose foram as que empregaram RLS de 15 mL/g, pH 11 e COEA de 19,14mg O₃/g cascas. A digestão anaeróbia do hidrolisado foi analisada em dois experimentos: em fase única, em que as fases acidogênica e metanogênica não foram separadas, e o em duas fases, em que houve a separação espacial das fases. Na fase única o autor chegou ao resultado de 36 NmL CH₄/g cascas e em contrapartida na digestão em duas fases a produção foi de 48,96 NmL CH₄/g cascas.

O pré-tratamento biológico, quando comparado ao físico e químico, exige menor gasto de energia pois são conduzidos em condições mais suaves visto que envolve a utilização de microrganismos durante o processo, como por exemplo os fungos. Porém, apresenta a desvantagem de ser um processo considerado lento quando aplicado em uma escala industrial, também a quantidade de lignina/hemicelulose extraída é baixa, e outro fator que atrapalha o processo é a falta de seletividade dos microrganismos, que além de degradarem a hemicelulose e lignina, podem acabar degradando a celulose (RODRIGUES, 2016; SANTOS, 2013).

Os procedimentos mais comuns para o pré-tratamento biológico são: a digestão em duas etapas, em que são utilizados dois tanques em condições anaeróbias, no primeiro há a hidrólise e produção de ácido, e no segundo tanque

é concentrada a produção de metano. Esse método é vantajoso, pois permite que cada etapa utilize as condições favoráveis tanto para as enzimas responsáveis pela digestão da biomassa, que trabalham melhor em pH 4 a 6, quanto para as bactérias metanogênicas, que preferem um pH de 6,5 – 7,5, favorecendo a produção de metano. Outro procedimento é pela adição de determinadas enzimas no digestor anaeróbio, tanto de fase única, como no de duas etapas (SILVA, 2015). Segundo Silva (2015) melhores resultados foram observados em digestores de duas etapas devido a um aumento da solubilização do substrato na primeira fase, aumentando o rendimento de biogás se comparado ao substrato sem o pré-tratamento enzimático.

Barbosa (2015) realizou um estudo de avaliação da potencialidade de produção de biogás com ensilados de sorgo doce, em que o sorgo foi submetido a pré-tratamentos físicos, de baixa e alta temperatura, e com a adição de enzimas, sem e com pré-tratamentos prévios. As enzimas usadas foram a Celluclast 1,5L, produzida pelo fungo *Trichoderma reesei*, e a Novozym 188, *Aspergillus niger*. O pré-tratamento que apresentou o melhor resultado comparado aos outros, foi o enzimático, com o percentual de 76,7% de CH₄ produzido. Já Silva (2015) analisou a produção de biogás a partir de resíduos de espaços verdes, em que todas as amostras foram submetidas a pré-tratamentos físicos, e em algumas, além deste foi aplicado o pré-tratamento enzimático. As enzimas utilizadas foram as mesmas da pesquisa de BARBOSA (2015). Além dos diferentes pré-tratamentos aplicados na biomassa, o estudo também analisou a influência da temperatura sobre o processo, testando as técnicas em regiões termofílicas (55°C) e mesofílicas (35°C), sendo que nos ensaios termofílicos os valores foram mais satisfatórios para o substrato úmido com enzimas, 1913 mL, já na faixa mesofílica, o resultado não foi tão animador, apenas 392 mL produzidos. Com relação ao tempo de retenção, os termofílicos também apresentaram melhores resultados, cerca de 15 dias a frente dos ensaios mesofílicos.

Levando em consideração todos os três tipos de pré-tratamentos analisados, o que se pode observar primeiramente é que existem fatores além da própria composição da biomassa que interferem direta e indiretamente na produção do biogás, e também que cada tipo de técnica possui suas vantagens e desvantagens. Por isso se frisa tanto em cada estudo, que sempre antes de se

aplicar um pré-tratamento, devem-se levar em conta todos os fatores e desafios que englobam a esfera da produção de biogás para determinada biomassa. De maneira geral, a biomassa lignocelulósica se mostrou extremamente mais eficiente quando submetida a algum pré-tratamento, em nenhum estudo foi observado que a produção de biogás em substratos lignocelulósicos foi mais eficiente sem o devido tratamento prévio.

É difícil também analisar de maneira a eleger um pré-tratamento exclusivamente mais bem sucedido, pois como já discutido, todos possuem suas particularidades e infinitas variações, tanto em relação à composição da biomassa como na forma da aplicação dos pré-tratamentos. O que é possível de se constatar é que a eficiência dos pré-tratamentos é comprovada por meio destas pesquisas e que ainda há muito espaço para pesquisas nessa área. A ANEEL divulgou em março de 2017 uma lista de projetos de pesquisa e desenvolvimentos, e dentre 21 projetos, apenas um se referia a utilização de resíduos para a geração de energia elétrica (Tabela 4).

Tabela 4. Relação dos Projetos de Pesquisa e Desenvolvimento.

Projetos de P&D de temas estratégicos regidos pela Resolução Normativa n°316/2008		
Chamada	Título	Valor (R\$)
001/2008	Modelo de Otimização do Despacho Hidrotérmico	21,271,615.92
002/2008	Metodologia de Elaboração da Função de Custo de Déficit	5,973,450.00
003/2008	Metodologia para Alocação dos Custos do Sistema de Transmissão	1,043,761.06
004/2008	Ensaio de Transmissão de Energia Elétrica em Longas Distâncias	2,301,404.99
005/2008	Alternativas não convencionais para transmissão de energia elétrica em longas distâncias	2,769,432.08
006/2008	Aplicações de novas tecnologias em sistema de transmissão	11,715,621.00
007/2008	Metodologia para Determinação de Estratégia Ótima de Contratação Uso do Sist. de Transmissão (MUST)	0.00
008/2008	Metodologia para estabelecimento de estrutura tarifária	6,544,008.53
009/2008	Monitoramento das Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios de Usinas Hidrelétricas	23,128,073.35
010/2008	Efeitos de Mudanças Climáticas no Regime Hidrológico de Bacias Hidrográficas e na Energia Assegurada de Aproveitamentos Hidrelétricos	13,719,039.92
011/2010	Rede Elétrica Inteligente (Smart Grid)	8,700,632.43

012/2010	Arranjos Técnicos e Comerciais para um Mercado Sulamericano de Energia Elétrica	14,609,325.80
013/2010	Arranjos Técnicos e Comerciais para Inserção da Geração Solar Fotovoltaica na Matriz Energética	396,219,366.60
014/2012	Arranjos Técnicos e Comerciais para Inserção da Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás oriundo de Resíduos e Efluentes Líquidos na Matriz Energética Brasileira	422,621,143.72
015/2013	Gestão dos Impactos de Eventos Climáticos Severos no Setor de Energia Elétrica	10,000,000.00
016/2013	Sistema de Monitoramento da Qualidade da Energia Elétrica	9,486,988.43
017/2013	Desenvolvimento de Tecnologia Nacional de Geração Elétrica	253,226,771.94
018/2013	SIASE-Sistema de Inteligência Analítica do Setor Elétrico	2,049,700.98
019/2015	Desenvolvimento de Tecnologia Nacional de Geração Heliotérmica de Energia Elétrica	256,180,920.78
020/2016	** Aprimoramento do Ambiente de Negócios do Setor Elétrico Brasileiro	30,100,000.00
021/2016	*** Arranjos Técnicos e Comerciais para a Inserção de Sistemas de Armazenamento de Energia no Setor Elétrico Brasileiro	540,694,232.00

Fonte: ANEEL, 2017.

5. CONCLUSÕES

Após análise realizada durante esta pesquisa verificou-se que os pré-tratamentos de maneira individual se mostraram eficazes quando aplicados para melhorar a geração de biogás, produzido através do uso de biomassas lignocelulósicas. Não foi possível encontrar todas as bases estabelecidas como critério de comparação entre os pré-tratamentos, como o custo, tempo de retenção e produção total de biogás em todas as pesquisas. Também não foi possível determinar de maneira sólida que um pré-tratamento é o mais eficiente em comparação com os outros, por não se conseguir encontrar pesquisas que utilizassem o mesmo tipo de substrato lignocelulósico, o que acarretou em não se ter parâmetros comparativos idênticos como a composição da biomassa, tempo de degradação do resíduo, quantidade dos componentes lignocelulósicos. Esses fatores que afetam diretamente todo o processo de produção.

Mas de maneira geral, na maior parte das pesquisas, o biodigestor, em conjunto com os pré- tratamentos mostrou-se eficiente em atender as exigências

de tratamentos dos resíduos lignocelulósicos. E que quando implantada em uma propriedade rural, por exemplo, resulta em vantagens como geração de energia, reciclagem de nutrientes para as plantas, saneamento ambiental e também agrega mais valor à propriedade rural.

Este trabalho também chegou a conclusão da enorme necessidade de incentivo a pesquisa neste campo, para que possa compreender de uma maneira mais eficaz todo o processo que envolve a biomassa lignocelulósica e como obter resultados satisfatórios com os pré-tratamentos, proporcionando um melhor custo benefício na aplicação da técnica.

A sugestão estabelecida é que se realizem pesquisas mais pontuais com relação aos maiores resíduos agroindustriais encontrados no Brasil, visto que é um dos principais países presentes neste setor. E com base nisso, se desenvolva uma metodologia capaz de se seguir e se aplicar com a segurança de ser competente para aquele resíduo.

REFERÊNCIAS

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*, Vol. 36, No. 1, 114-122, 2013.

ASSIS, T. Obtenção de enzimas lignolíticas visando à hidrólise enzimática da fração lignocelulósica de bagaço de cana pré-tratado hidrotermicamente. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2015, 91p. Dissertação (Mestrado).

BARBOSA, J.P.A. Avaliação da potencialidade de produção de biogás de ensilados de sorgo doce. Lisboa: Departamento de engenharia geográfica, geofísica e energia, Universidade de Lisboa, 2015, 54p. Dissertação (Mestrado).

CARVALHO, W., CANILHA, L., FERRAZ, A., MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, 2191-2195, 2009.

COSTA, A. Estratégias de pré-tratamentos para a produção de metano a partir dos resíduos lignocelulósicos dos biocombustíveis. Fortaleza: Programa de Pós-graduação em engenharia Civil área de concentração: saneamento ambiental, Universidade Federal do Ceará, 2013, 135p. Tese de doutorado.

COSTA, A. G., PINHEIRO, F. G. C., PINHEIRO, G. C., SANTOS, A. B., SANTAELLA, S. T.,

LEITÃO, R. C. Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção do biocombustível: revisão. *Revista DAE*, nº 194, 36-51, 2014.

FERREIRA, V. Produção de β -glucosidase em *Saccharomyces cerevisiae* recombinante e avaliação de seu emprego no processo de hidrólise enzimática simultânea à fermentação para a produção de etanol de segunda geração. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010, 155p. Dissertação (Doutorado).

GIL, C.A. Métodos e técnicas de pesquisa social: 6. ed. São Paulo: Editora Atlas, 2008.

RABELO, S. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 447p. Dissertação (Doutorado).

RIBEIRO, F. Produção de biogás a partir de hidrolisados gerados no pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar. Ouro Preto: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2016, 101p. Dissertação (Mestrado).

RODRIGUES, P.O. Ação sinérgica de celulasas e hemicelulasas fúngicas na hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento alcalino. Uberlândia: Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia, 2016, 77p. Dissertação (Mestrado).

SANTOS, F. A., QUEIROZ, J. H., COLODETTE, J. L., FERNANDES, S.A., GUIMARAES, V. M.,

REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 5, 1004-1010, 2012

SANTOS, F. A., QUEIROZ, J. H., COLODETTE, J. L., MANFREDI, M., QUEIROZ, M. E. L. R.,

CALDAS, C. S., SOARES, F. E. F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 1, 56-62, 2014.

SANTOS, L. Tratamento oxidativo de cascas de café com ozônio com vistas à produção de biogás e etanol 2G. Ouro Preto: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2017, 139p. Dissertação (Mestrado).

SCHIMDT, P., WECHSLER, F.S., NASCIMENTO, J.S., JUNIOR, F.M.V. tratamento do feno de

branquiária pelo fungo *Pleurotus ostreatus*. R. Bras. Zootec., v.32, n.6, p.1866-1871, 2003 (Supl. 2)

SILVA, A.C.S. Produção de biogás a partir de resíduos de espaços verdes.

Lisboa: Departamento de engenharia geográfica, geofísica e energia,

Universidade de Lisboa, 2015, 95p. Dissertação (Mestrado).

SOUZA, O., FEDERIZZI, M., COELHO, B., WAGNER, T.M., WISBECK, E. Biodegradação de

resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para produção de biogás. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.14, n.4, p.438–443, 2010 Campina Grande, PB, UAEEA/UFPA.

TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. Curitiba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2010, 150p. Dissertação (Doutorado).

