INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

LAYLA ULIANA PINHEIRO

ANÁLISE DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO HIDRÓLISE ÁCIDA E BÁSICA

VILA VELHA
2022

LAYLA ULIANA PINHEIRO

ANÁLISE DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO HIDRÓLISE ÁCIDA E BÁSICA

Monografia apresentada à Coordenadoria do Curso de Química Industrial do Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Cristiane Pereira Zdradek.

Co-Orientador: Prof. Msc. Hugo Leonardo Andre Genier

VILA VELHA
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca do Campus Vila Velha)

P654a Pinheiro, Layla Uliana

Análise de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para produção de biogás utilizando hidrólise ácida e básica. / Layla Uliana Pinheiro. Vila Velha, 2022.
86 f. : il. col., 30 cm.
Inclui bibliografia.

Orientadora: Prof. Drª. Cristiane Pereira Zdradek.
Coorientador: Prof Dr. : Hugo Leonardo Andre Genier.
TCC (Graduação) Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, Curso de Química Industrial, 2022.

1. Biocombustíveis . 2. Energia da biomassa. I. Zdradek, Cristiane Pereira. II. Genier, Hugo Leonardo Andre. III.Título IV. Instituto Federal do Espírito Santo.

CDD 23 - 662.88

Valéria Rodrigues de Oliveira CRB6/ES-477

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
VVL - COORDENADORIA DO CURSO DE BACHARELADO EM QUIMICA INDUSTRIAL

ATA DE DEFESA Nº 16/2022 - VVL-CCQI (11.02.34.01.08.02.04)

Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO

Vila Velha-ES, 12 de julho de 2022.

ANEXO III – ATA DE DEFESA DE TCC

Aos 14 dias do mês de julho do ano de 2022, a banca presidida pela professora Cristiane Pereira Zdradek e composta por Hugo Leonardo André Genier, Thiago Rodrigues Dutra e Tatiana Oliveira Costa, reuniu-se para a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado " ANÁLISE DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO HIDRÓLISE ÁCIDA E BÁSICA", apresentado por Layla Uliana Pinheiro, do Curso Superior de Bacharelado em Química Industrial. Após a apresentação do trabalho e arguição, a banca examinadora deliberou concluindo pela **APROVAÇÃO** do Trabalho de Conclusão de Curso, desde que a estudante entregue o Trabalho de Conclusão de Curso corrigido, conforme as considerações realizadas pela Banca Examinadora e sob supervisão do orientador, à Biblioteca Zilma Coelho Pinto do Ifes/Vila Velha, como requisito necessário para solicitação de colação de grau. A banca examinadora, ainda, atribuiu nota 100 ao trabalho.

Vila Velha-ES, 14 de julho de 2022.

Após defesa do TCC, a ata e a ficha de avaliação deverão ser cadastrados pelo professor de TCC no Sistema Integrado de Patrimônio, Administração e Contratos do Ifes (Sipac) e assinado digitalmente pelo orientador, coorientador, estudantes envolvidos com o TCC e membros da banca examinadora.

(Assinado digitalmente em 02/08/2022 13:27)
CRISTIANE PEREIRA ZDRADEK
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO
VVL-CCTQ (11.02.34.01.08.02.06)
Matrícula: 1213803

(Assinado digitalmente em 25/07/2022 14:29)
HUGO LEONARDO ANDRE GENIER
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO
VVL-CCQI (11.02.34.01.08.02.04)
Matrícula: 1961420

(Assinado digitalmente em 26/07/2022 13:07)
TATIANA OLIVEIRA COSTA
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO
VVL-CCTQ (11.02.34.01.08.02.06)
Matrícula: 1283206

(Assinado digitalmente em 26/07/2022 08:53)
LAYLA ULIANA PINHEIRO
DISCENTE
Matrícula: 9999308617

Processo Associado: 23187.003033/2022-90

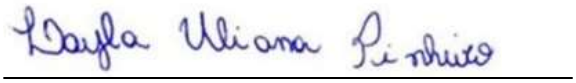
Documento assinado digitalmente
gov.br
THIAGO RODRIGUES DUTRA
Data: 27/10/2022 15:49:18-0300
Verifique em https://verificador.iti.br

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ifes.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu

DECLARAÇÃO DA AUTORA

Declaro, para fins de pesquisa acadêmica, didática e técnico-científica, que este Trabalho de Conclusão de Curso pode ser parcialmente utilizado, desde que se faça referência à fonte e à autora.

Vila Velha, 14 de julho de 2022.



Layla Uliana Pinheiro

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, namorado e amigos, pois sempre me compreenderam, acreditaram em mim, me incentivaram e estiveram comigo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço aos meus pais, aos meus amigos, ao meu namorado e a deus por sempre estarem presentes, por me incentivarem a continuar, por me apoiarem incondicionalmente em todos os momentos, por acreditarem no meu potencial e por todo amor e carinho ao longo desta jornada.

A jornada no Ifes campus vila velha foi longa, exatos 9 anos se passaram desde a minha entrada, formei no Técnico em Química, em Licenciatura em Química e agora estou aqui me formando em Química Industrial, e essa quase década neste lugar foi tão importante por vários motivos, entre eles: meu crescimento pessoal e os amigos tão preciosos que vou levar para minha vida, Renatinha, Jesus, Ana Júlia, Ana Luiza, Junior, Manu, Carol, Popo, Rhayner (o grande amor da minha vida <3), João Carlos, Afonsinho, Zanon, Vannyla, Sthefany, Laiany, Antônio, Gabriel Braga, Elisa, Gabriel Lopes, Ludmila *(obs: se esqueci alguém me perdoem são 9 anos kkkk amo vocês)*.

Essa longa jornada também trouxe os meus mestres e a esses só tenho a agradecer por todo conhecimento que me passaram. Em especial quero agradecer aos meus orientadores Cristiane e Hugo muito obrigada por não desistirem de mim, pelas broncas kkk' e pelo vasto ensinamento, vocês foram essenciais nessa jornada e me acolheram como poucos acolheriam. Ah! um agradecimento mais que especial vai para a Denise, a Cynthia, a Tati e a Cris, vocês se tornaram para além de minhas professoras, se tornaram mulheres que admiro, pessoas que quero ter em minha vida e amigas.

Ao final desse lindo ciclo só tenho a agradecer, foram sim altos e baixos em que tive que aprender não só sobre química nesses anos, mas sobre ética, cidadania, tive que lutar pela educação, pelos estudantes, pelas mulheres e por todos que tinham as vozes veladas, por vezes.... Saio do Ifes com 1 técnico, 2 graduações e nesse meio tempo ainda arrumei um doutorado direto na Ufscar (esse tipo de loucura que só a layla faz kkkk) e se tivesse que dizer algo a aquela menina que entrou com 17 anos no Ifes sem ter certeza que esteva tomando a decisão certa eu diria: "Estou orgulhosa de nós! Ser pesquisadora e levar ciência da academia para sociedade de fato é uma das coisas mais preciosas que fizemos nesses últimos anos. Que possamos fazer nos próximos muito mais."

Para finalizar, só tenho a agradecer a todos que passaram pela minha vida e me ajudaram de alguma forma ao longo desses anos. Sou grata a cada um que conheci e por cada momento que vivi.

“[...] É necessário acreditar que o sonho é possível, que o céu é o limite e você, truta, é imbatível”

Racionais MC’s

“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo.”

Paulo Reglus Neves Freire

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein (1879-1955)

“Science makes people reach selflessly for truth and objectivity; it teaches people to accept reality, with wonder and admiration, not to mention the deep joy and awe that the natural order of things brings to the true scientist.”

Lise Meitner

RESUMO

A população mundial está ficando maior e, como consequência, tem-se aumentado a demanda pelo consumo de combustíveis fósseis, o que pode, em pouco tempo, levar ao esgotamento desse recurso. Logo, a crescente necessidade mundial por energia, associada aos efeitos maléficos, altamente poluentes ao meio ambiente, da combustão de combustíveis fósseis, impõem a urgência no desenvolvimento de tecnologias geradoras de energia limpa e renovável. No espectro de opções de fontes alternativas de energia, estão as matrizes nucleares, eólica, solar, dentre outras. Ademais, a biomassa consta como uma fonte de energia renovável que vem sendo amplamente pesquisada pelo mundo, uma vez que tem sido empregada para a geração de biogás – além da utilização do calor gerado pela sua queima, algo historicamente realizado. Embora seja uma fonte promissora, a biomassa possui estrutura recalcitrante, para ação de micro-organismos responsáveis pela conversão em biogás, sobretudo pela presença de lignina. Assim, com o objetivo de atenuar o problema, os pré-tratamentos da biomassa são de fundamental importância. A partir da necessidade de decompor a lignina a fim de torná-la mais acessível para melhora do processo de biodigestão anaeróbica, este estudo pretendeu comparar os pré-tratamentos de hidrólise ácida e básica de biomassa lignocelulósica para produção de biogás. Posto isto, o presente estudo teve como objetivo comparar os pré-tratamentos de hidrólise ácida e básica para a produção de biogás, tomando-se como base três fontes de biomassa: coco, malte e cana-de açúcar. Tal escolha ocorreu devido à alta disponibilidade dessas matrizes em níveis nacional e regional. Além do referido estudo, foi feita a análise das composições físico-químicas das biomassas lignocelulósicas e também realizada uma avaliação econômica preliminar a respeito dos custos relacionados aos gastos energéticos e de matérias-primas (ácido sulfúrico e hidróxido de sódio). A parte experimental deste trabalho, que determina a composição físico-química das biomassas, demostra os valores de sólidos voláteis (SV) para coco, bagaço de cana e bagaço de malte – respectivamente, 90,07%, 84,08% e 96,64% – e de sólidos fixos (SF) para as mesmas biomassas – respectivamente, 9,93%, 15,92% e 3,35%. O levantamento bibliográfico dos pré-tratamentos ácidos e alcalinos apontam a variedade de condições utilizadas pelos autores e a avaliação de custo demonstrou que a matéria-prima tem maior proporção

no cálculo final de custo, apresentando-se nos cálculos que a hidrólise ácida com o ácido sulfúrico tem custo mais elevado que a hidrólise básica com hidróxido de sódio.

Palavras-chave: Biomassa. Lignocelulósica. Pré-tratamentos. Hidrólise ácida. Hidrólise básica.

ABSTRACT

The world-wide population is getting bigger and, as a consequence, it has increased the demand for fossils fuel consumption, which can, in a short time, lead to the exhaustion of this resource. Therefore, the increasing world-wide necessity for energy, associated with the maleficent effect, highly pollutant to the environment, of the fossil fuel combustion, imposes the urgency in the development of generating technologies of clean and renewable energy. In the specter of options of alternative sources of energy there are the nuclear, aeolian, and solar matrices, amongst others. Moreover, the biomass consists as a renewable energy source that is being widely researched through the world, once it has been used for the generation of biogas - aside from the use of the heat generated for its burning, something historically carried through. Although it is a promising source, the biomass possesss recalcitrant structure, for the action of responsible microrganisms for the conversion in biogas, mainly due to the presence of lignin. Thus, with the objective to mitigate the problem, the daily pretreatments of the biomass are of substantial importance. From the necessity to decompose the lignin in order to make it more accessible for the improvement of the process of anaerobic biodigestion, this study intended to compare the acid and basic hydrolysis daily pretreatments of lignocellulosic biomass for the production of biogas. Therefore, the present study aimed to compare the pretreatments of acid and basic hydrolysis for the production of biogas, based on three sources of biomass: coconut, malt and sugarcane. Such choice occurred due to high availability of these matrices in national and regional levels. In addition to the aforementioned study, it was made the analysis of the physicochemical compositions of the lignocellulosic biomasses and it was also carried out a preliminary economic evaluation regarding the costs related to the energy expenses and to raw materials (sulfuric acid and sodium hydroxide). The experimental part of this work, which determines the physicochemical composition of the biomass, shows the values of volatile solids (VS) for coconut, sugarcane bagasse and malt bagasse – respectively, 90.07%, 84.08% and 96.64% – and fixed solids (FS) for the same biomass – respectively, 9.93%, 15.92% and 3.35%. The bibliographical search of the acid and alkaline daily pretreatments points to the variety of conditions used by the authors and the cost evaluation demonstrated that the raw material has greater ratio in the final calculation of cost, presenting in the calculations that the acid

hydrolysis with the sulfuric acid has a higher cost than basic hydrolysis with sodium hydroxide.

Key-words: Biomass. Lignocellulosic Pretreatments. Acid hydrolysis. Basic hydrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica 21
Figura 2 - Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. 29
Figura 3 - Esquema do Biodigestor de lagoa coberta 34
Figura 4 - Ilustração do Biodigestor tipo UASB 35
Figura 5 - Esquema do biodigestor chinês 36
Figura 6 - Biodigestor Indiano 37
Figura 7 - Rotas da utilização e conversão da biomassa lignocelulósica em biogás 41
Figura 8 - Amostras preparadas para aplicação da metodologia 50
Figura 9 - Aparato experimental I 54
Figura 10 - Aparato experimental II 55

Fluxograma 1 - Parte experimental 49

Gráfico 1 - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte 17
Gráfico 2 - Potencial de exportação da bioeletricidade de bagaço de cana 23
Gráfico 3 - Participação no Consumo do Setor Energético 24
Gráfico 4 - Estrutura do Consumo no Setor Industrial 24

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares da cana-de-açúcar 25
Tabela 2 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares do coco 26
Tabela 3 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares do coco 27
Tabela 4 - Composição do Biogás 28
Tabela 5 - Reações químicas da acetogênese 31
Tabela 6 - Reações acetogênicas e decomposição a elementos de baixo peso molecular 32
Tabela 7 - Classificação dos micro-organismos de acordo com a temperatura 38
Tabela 8 - Relação SVr e SVi 52
Tabela 9 - Pré-tratamentos ácidos 56
Tabela 10 - Pré-tratamentos Alcalinos 58
Tabela 11 - Condições pré-tratamentos 60
Tabela 12 - Valores dos Reagentes 61
Tabela 13 - Valor da tarifa de energia 61
Tabela 14 - Resultado das análises físico-químicas 62
Tabela 15 - Teor de cinzas 63
Tabela 16 - Pré-tratamentos bagaço de malte 66
Tabela 17 - Pré-tratamentos bagaço de cana 67
Tabela 18 - Pré-tratamentos do coco 69
Tabela 19 - Proporção Sólido/líquido (m/v) em um sistema para 1 tonelada 71
Tabela 20 - Quantidades e valores de reagentes 71
Tabela 21 - Estimativa do custo de energia (autoclave 200L) pelo tempo do processo 71
Tabela 22 - Custos de energia total para ácido e base 72
Tabela 23 - Custo final estimado dos pré-tratamentos ácidos e básicos em relação ao tempo 72

Quadro 1 - Pontos para escolha do biodigestão de interesse 33
Quadro 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes pré-tratamentos 42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 REFERENCIAL TEÓRICO 20

2.1 BIOMASSA 20

2.2 BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS 21

2.1.1 Bagaço de Cana 22

2.2.2 Coco 25

2.2.3 Bagaço de Malte 27

2.3 BIOMETANO 28

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA 29

2.4.1 Hidrólise 30

2.4.2 Acidogênese 30

2.4.3 Acetogênese 30

2.4.4 Metanogênese 31

2.5 BIODIGESTORES 32

2.5.1 Biodigestor de lagoa coberta (BLC) 34

2.5.2 Biodigestor tipo UASB 34

2.5.3 Biodigestor CSTR 35

2.5.4 Biodigestor em fase sólida (*dry digestion*) 35

2.5.5 Biodigestor Chinês 36

2.5.6 Biodigestor indiano 37

2.6 PARÂMETROS DE CONTROLE DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO 37

2.6.1Temperatura 38

2.6.2 pH 39

2.6.3 Concentração dos nutrientes: Macronutrientes e Micronutrientes 39

2.6.4 Biodegradação da matéria orgânica 40

2.6.5 Inóculo 40

2.7 PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSAS 41

2.7.1 Pré-tratamentos Físicos 44

2.7.2 Pré-tratamentos Químicos 45

2.7.3 Pré-tratamentos Biológicos 47

2.7.4 Pré-tratamentos Combinados (Físico-químicos) 47

3 METODOLOGIA 49

3.1 PARTE EXPERIMENTAL 49

3.1.1 Coleta das amostras 49

3.1.2 Análises Físico-químicas das amostras 51

3.1.2.1 Sólidos Totais 51

3.1.2.2 Sólidos Fixos e Voláteis 52

3.1.3 Planejamento Experimental 52

3.2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS PRÉ-TRATAMENTOS ÁCIDO E BÁSICO 55

3.2.1 Pré-tratamento 55

3.2.1.1 Pré-tratamento Ácido 56

3.2.1.2 Pré-Tratamento Básico 57

3.2.2 Análise preliminar de custos 59

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 62

4.1 ETAPA EXPERIMENTAL 62

4.1.1 Análises Físico-Química das Biomassas 62

4.1.2 Planejamento Experimental 64

4.2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS PRÉ-TRATAMENTOS ÁCIDO E BÁSICO 65

4.2.1 Análise do pré-tratamento ácida e básica 65

4.2.2 Análise preliminar de custos 71

5 CONCLUSÕES 74

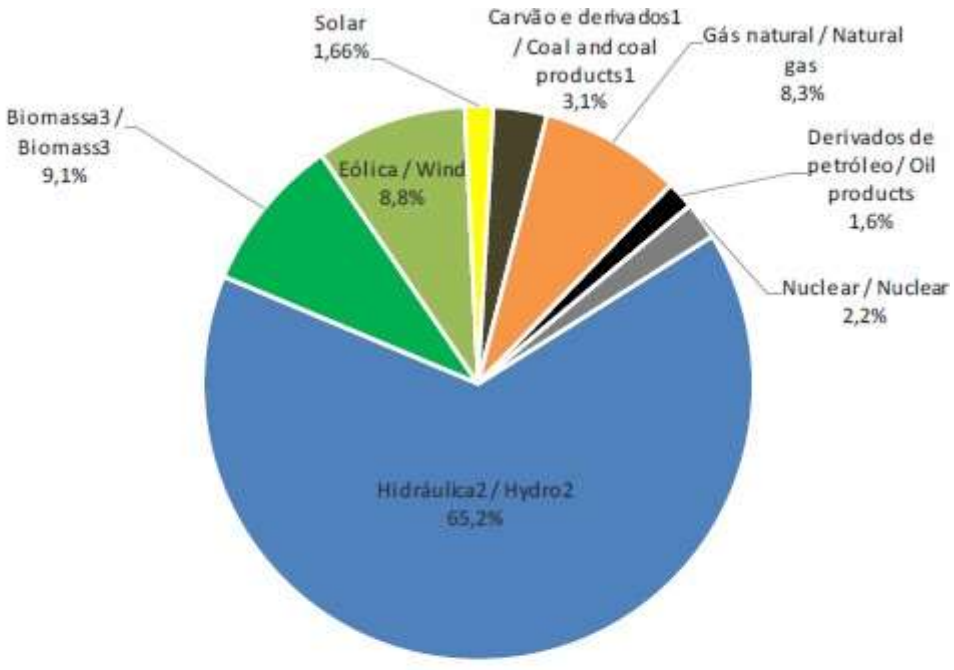
6 REFERÊNCIAS 76

1 INTRODUÇÃO

A necessidade mundial de produção de fontes limpas e alternativas de energia cada vez se mostra mais latente com o aumento da população mundial, associada à escassez dos combustíveis fósseis e às consequências climáticas e ambientais da sua utilização. Essa necessidade foi mais uma vez destacada na 26ª edição da Conferência das Nações Unidas sobre mudanças no clima (Cop26), em que foi colocada, aos países participantes, a urgência da redução do uso de combustíveis fósseis e, como acordo da conferência, foi posto como alternativa a essa problemática o investimento e estímulo em fontes de energia limpa.

A energia limpa de maior oferta no Brasil é a oriunda das biomassas, representando cerca de 9,1% segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2021, conforme se pode observar no gráfico 1:

Gráfico 1 - Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte



Notas / *Notes:*

1. Inclui gás de coqueria / *Includes coke oven gas*
2. Inclui importação de eletricidade / *Includes electricity imports*
3. Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações / *Includes firewood, sugarcane bagasse, black-liquor and other primary sources*

Fonte: Balanço Energético Nacional – BEN (2021).

Dentre as três biomassas lignocelulósicas escolhidas nesse estudo (cana, malte e coco), a cana e o coco se destacam há alguns anos em relação à produção no estado do Espírito Santo. O Boletim Técnico da Agricultura Capixaba de 2013-2015 aponta que a cana de açúcar é a terceira maior produção agrícola do estado, com 78.915 hectares, estando presente em 1,71% do território capixaba e apresentando a maior produção anual do estado, com cerca de 3.693.517 toneladas em 2015.

Já o coco-da-baía ocupa a sétima posição, abrangendo uma área de 10.899 hectares, estando presente em 0,24% do território e apresentando uma das maiores produções anuais do estado em 2015 com cerca de 140.680 toneladas. Segundo o mesmo estudo, a cana-de-açúcar é responsável por 4,29% do valor de produção agrícola do estado em 2013, quarto lugar no ranking agrícola capixaba, tendo sua produção concentrada nas microrregiões Nordeste (cerca de 60%), Rio Doce (cerca de 20%) e Litoral Sul (cerca de 15%). Em relação ao coco-da-baía, o estado fica na quinta posição no ranking da produção nacional, com 7,57%.

A importância da produção de cana-de-açúcar e de coco-da-baía no estado do Espírito Santo também está destacada no estudo da Produção Agrícola dos Municípios Capixabas 2015-2016, o qual mostra que Vila Velha produziu cerca de
5.400 toneladas de cana-de-açúcar e 578 toneladas de coco-da-baía. Logo, é notória a importância dessas biomassas não só para produção agrícola do estado, mas também para a economia.

Já nos últimos anos, outra biomassa vem ganhando destaque no nosso estado. Segundo uma publicação do portal de notícias G1, a fabricação de cerveja artesanal tem crescido no Espírito Santo e já representa 5% do mercado da bebida (2016). O anuário cervejeiro de 2020, confeccionado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), mostrou que o crescimento no número de registros de estabelecimentos cervejeiros no Espírito Santo entre 2017 a 2020 foi de 58,4%, sendo este o 7º estado da federação com o maior crescimento no país. Devido ao crescimento da produção de cerveja artesanal no estado em 2017, o governo do estado sancionou uma lei que cria nova regra tributária para as cervejarias artesanais

capixabas, com a redução do Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS).

Tendo em vista a importância dessas biomassas no Espírito Santo e sabendo-se que a indústria agrícola, de acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), produziu, ainda em 2013, cerca de 1,3 toneladas por ano de resíduos agroindustriais, é necessária a busca ideias alternativas para o uso destes resíduos, sendo uma saída a produção de energia oriunda dessas biomassas.

Posto isso, este estudo pretendeu comparar os pré-tratamentos de hidrólise ácida e alcalina, bem como descrever, a partir do levantamento da literatura, as condições utilizadas por diferentes autores para esse processo. Pelas análises em laboratório da composição físico-química das biomassas, foi possível comparar os dados com a literatura. Ao final, é realizada a análise de custo, comparando-se o pré-tratamento com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para um sistema de cálculo de 1 tonelada.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIOMASSA

O crescimento da demanda energética mundial, a escassez de combustíveis fósseis e consequências da utilização de energias não renováveis resultando-se no aumento dos gases do efeito estufa colocam um grande desafio para a humanidade: o desenvolvimento de fontes de energias alternativas. Existem diversas opções de fontes alternativas de energia como a nuclear, biomassa, eólica, solar, entre outras. A energia das biomassas consta como uma energia renovável que vem sendo amplamente pesquisada pelo mundo e que utiliza a matéria orgânica biodegradada com a finalidade de produzir energia.

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), do Governo Federal brasileiro, demostrou que, em 2018, no Brasil, a energia renovável já representava cerca de 82% – vale ressaltar que o alto valor é devido à grande produção de energia advinda de hidrelétricas no Brasil, causadoras de grande impacto ambiental. No mundo, a utilização de energias renováveis representava cerca de 25% apenas, o que mostra o destaque, no âmbito mundial, que o Brasil possui relação às energias renováveis. Dentre as energias renováveis utilizadas no Brasil em 2021, o Balanço Nacional de Energia (BNE) destacou que a energia advinda das biomassas representou cerca de 9,1% da oferta de energia elétrica.

Ao analisar a matriz energética brasileira, nota-se o destaque da energia das biomassas, sendo boa parte dela derivada dos resíduos das agroindústrias, a qual produz toneladas de resíduos anualmente. Segundo dados de 2013 da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), estima-se que a produção mundial de resíduos agroindustriais atinja 1,3 bilhão de toneladas por ano. Boa parte desses resíduos agroindustriais são de biomassas lignocelulósicas e, de acordo com Eicler *et al.* (2015, p. 828),

> [...] a energia proveniente da biomassa lignocelulósica tem sido muito investigada, especialmente pelo seu potencial de produzir biocombustíveis, que equivalem a uma fração significativa do volume de petróleo hoje extraído no mundo.

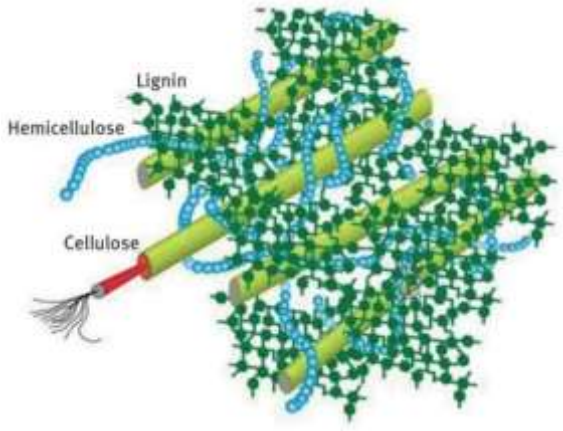
Conforme demonstrado, as biomassas, principalmente as lignocelulósicas, possuem importância no cenário energético nacional. Logo, no próximo tópico, serão abordadas mais informações sobre as biomassas lignocelulósicas, escolhidas para o trabalho aqui apresentado.

2.2 BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Embora boa parte do planeta conviva com a escassez de cobertura florestal devido à ação do homem, ainda é possível encontrar pontualmente resíduos e rejeitos de matéria orgânica de origem vegetal. Anualmente, a sociedade produz grande quantidade de biomassa lignocelulósica não comestível, a qual apresenta potencial de ser convertida em diversos produtos, inclusive biocombustíveis. Portanto, há a possibilidade de desenvolvimento de uma indústria alternativa à tradicional produção à base de petróleo (VAN MEERBEEK; MUYS; HERMY, 2019; WANG *et al.,* 2017; YING *et al.*, 2010).

Segundo Wang (2017), a biomassa lignocelulósica possui estrutura rígida e fibrosa, dividida em três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com a literatura, a quantidade de cada um desses componentes na fração lignocelulósica pode variar. Contudo, cerca de 30 a 45% dessa biomassa é composta por celulose. Já as porcentagens de hemicelulose e a lignina oscilam entre 30 e 35% e entre 11 e 25%, respectivamente (ENARI, 1984; KOTARSKA, SWIERCZYNSKA, DZIEMIANOWICZ, 2015; WANG *et al.*, 2017). A seguir, a figura 1 representa a constituição da biomassa lignocelulósica.

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: Wang (2017 apud DE GRUYTER, 2017).

O principal constituinte da fibra vegetal e a matéria orgânica mais abundante da terra é a celulose ($C_6H_{10}O_5$), a qual apresenta uma longa cadeia que varia de 1 mil a 15 mil unidades de glicose (KOTARSKA, SWIERCZYNSKA, DZIEMIANOWICZ, 2015; WANG *et al.,* 2017).

As hemiceluloses, conforme discutido por Silva (2012), Kotarska, Swierczynska e Dziemianowicz (2015), Szebgyel (2000), e Wyan *et al.* (2005), são estruturas complexas, e a ligação entre a celulose e a lignina podem ser classificadas de acordo com o resíduo de açúcar principal, como as xilanas, mananas e glucanas.

Outro constituinte das biomassas lignocelulósicas é a lignina, formada por uma estrutura de macromoléculas tridimensionais fenilpropanóicas que garante a impermeabilidade e imunidade contra ataques de micro-organismos às plantas (ABREU; OERTEL, 1999; KOTARSKA; SWIERCZYNSKA; DZIEMIANOWICZ, 2015; FENGEL; WEGENER, 1991 apud SANTOS, 2012).

Devido à grande produção de resíduos agroindustriais no nosso país, foram escolhidos para estudo, no trabalho aqui apresentado, as seguintes biomassas: bagaço de cana, coco e o bagaço de malte. Nos próximos tópicos, serão mostradas as características lignocelulósicas de cada uma.

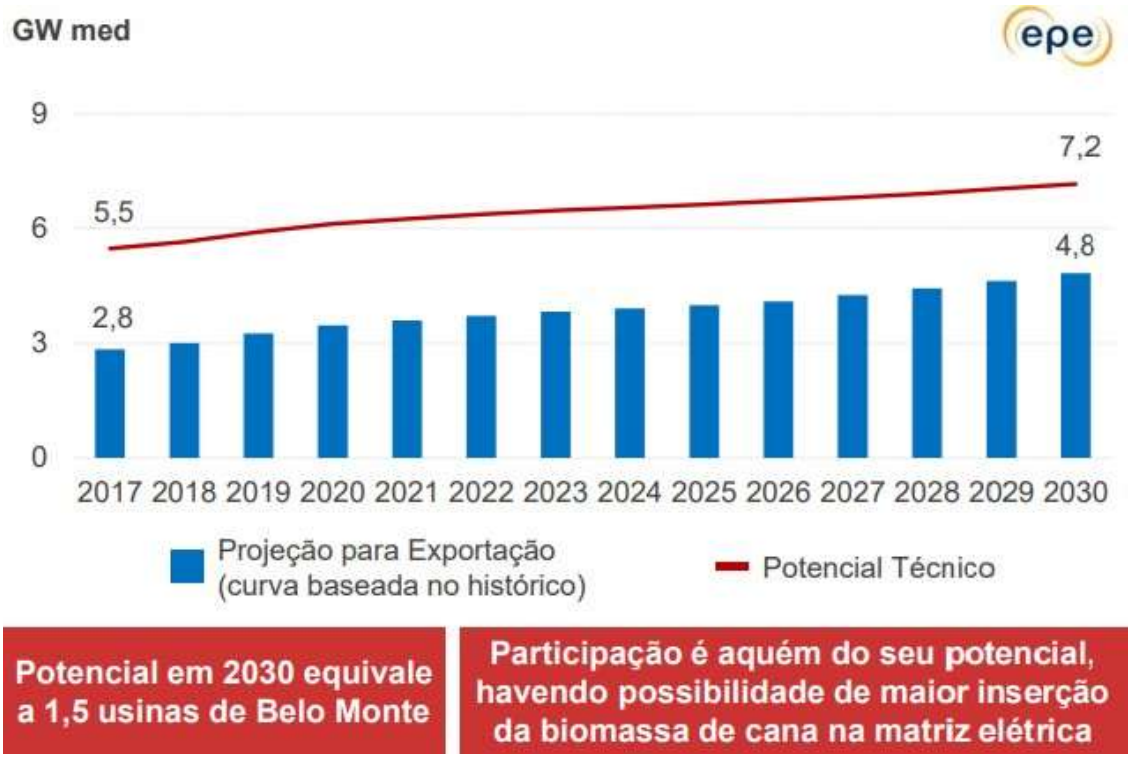
2.1.1 Bagaço de Cana

O Brasil detém o título de maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, de acordo com o Instituto de Economia Agrícola (IEA), do governo do estado de São Paulo. Seu principal passivo, o bagaço de cana, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), no relatório da safra 2015/2016, obteve uma estimativa de produção para 1000 toneladas de 178.302 – ou seja, 178,32 toneladas –, representando, em 2020, cerca de 82,24% da produção de energia advinda de bioeletricidade no Brasil, de acordo com os dados do Sistema Interligado Nacional (SIN) e Câmara de Comercialização de Energia Elétrica (CCEE).

Do ponto de vista energético, o bagaço de cana tem um potencial considerável e, de acordo com dados de 2020 do portal da Globo (G1), 39,08% da energia elétrica consumida em Mato Grosso do Sul era gerado pelo bagaço de cana (2020).

Em relação ao cenário nacional, a energia gerada pelo bagaço de cana tem contribuição significativa quando comparado a outras fontes de energia, representando, em 2020, pouco mais de 3 gigawatt médio (GWméd) de exportação do excedente de energia das usinas sucroenergéticas para o Sistema Interligado Nacional (SIN), como pode-se verificar no gráfico 2.

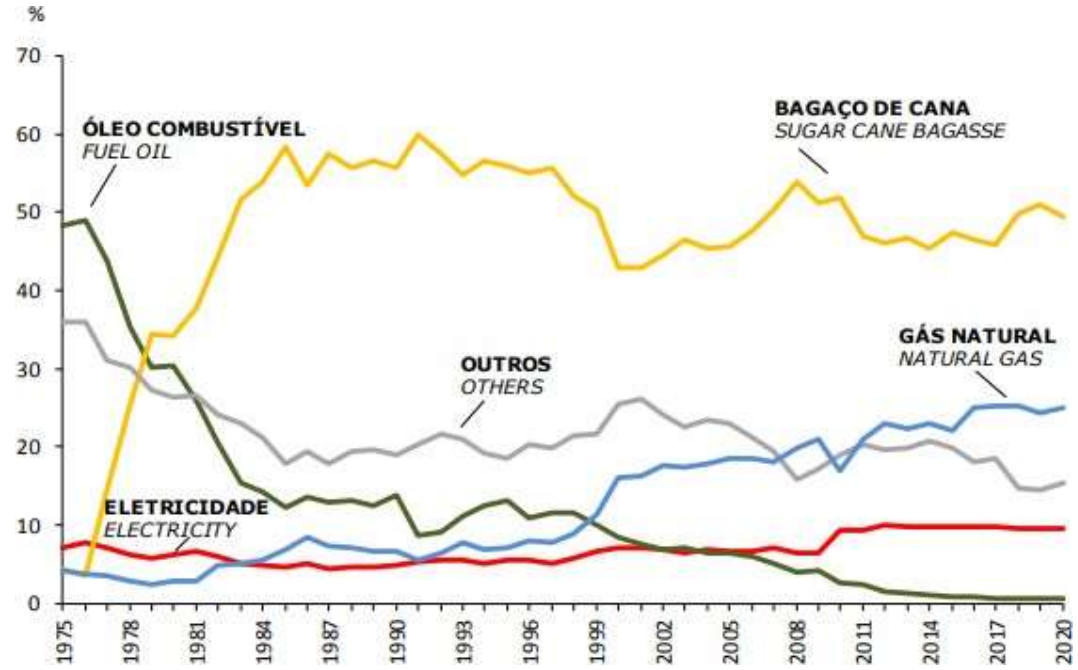
Gráfico 2 - Potencial de exportação da bioeletricidade de bagaço de cana



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética - EPE (2017).

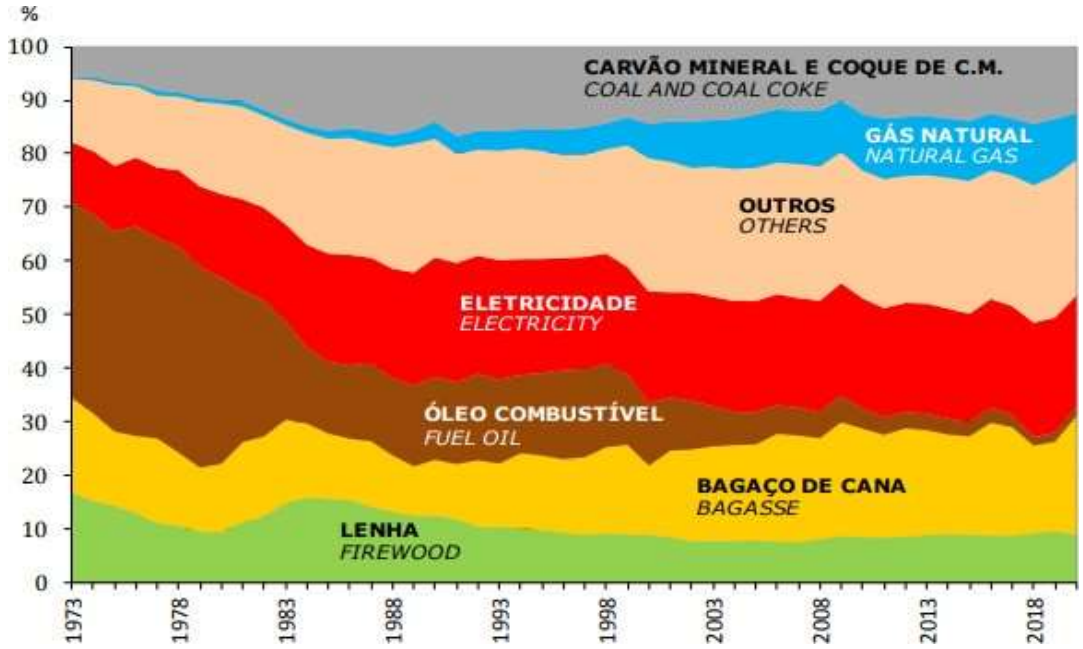
Como se pode verificar no gráfico 3 a participação da biomassa de cana na geração de energia elétrica representou, em 2020, cerca de 49,3% de participação no consumo do setor energético e, no setor industrial, representou, em 2020, cerca 22,1% da estrutura do consumo deste setor, conforme se observa no gráfico 4. Assim, a biomassa mostra-se uma opção de energia renovável.

Gráfico 3 - Participação no Consumo do Setor Energético



Fonte: Balanço Energético Nacional – BEN (2021).

Gráfico 4 - Estrutura do Consumo no Setor Industrial



Fonte: Balanço Energético Nacional – BEN (2021).

O bagaço é um subproduto fibroso da moagem da cana de açúcar e, apesar de, durante a moagem, acontecer a extração da sacarose, o bagaço ainda contém matéria

orgânica relevante (FONSECA, 2009). O bagaço é composto por cerca de 45% de fibras lignocelulósicas (PANDEY *et al.*, 2000), e há cerca de 33-41,40% de celulose, entre 24,32-34,08% de hemicelulose e de 10-29,90% de lignina de acordo com os dados dos autores pesquisados. A tabela 1 apresenta uma comparação entre os dados de alguns autores acerca da composição de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e outros.

Tabela 1 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares da cana-de-açúcar

Material	**Composição g/100g(%)**					**Referências**
	Celulose	**Hemicelulose**	**Lignina**	**Cinzas**	**Outros**	
Bagaço de cana	33-36	28-30	18,4	2,4	3	Sarkar *et al.* (2012)
	40,0	27,0	10,0	-	-	Mussatto e Teixeira (2010)
	41,40	34,08	29,90	7,91	12,20	Carvalho *et al.* (2014)
	38,10	29,20	24,20	2,50	5,90	Oliverira *et al.* (2014)
	34,75	24,32	20,17	8,75	10,22	Pratto (2015)
	33,77	27,38	21,28	6,23	7,02	Sczzerbowski *et al.* (2014)

Fonte: Adaptado de Santos (2018).

2.2.2 Coco

O Brasil está entre os 5 maiores países produtores de coco no mundo, com cerca de 3,7% da produção mundial. Quando essa comparação é feita entre os países da América do Sul, essa produção se sobressai significativamente (FAO, 2014). Dados de 2021 do Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste (ETENE), demonstram que o nordeste se destacou como o maior produtor de coco regional do Brasil em 2020, equivalendo a 73,48% da produção do país. No sudeste, a cidade de

São Mateus, no Espírito Santo, destaca-se como sendo o maior produtor e é a 7ª maior cidade produtora do país (IBGE, 2021).

Em relação às variedades o coco, há a divisão em 3 grupos: o coqueiro gigante (typica Nar.), o coqueiro anão (nana Griff) e o coqueiro híbrido (anão-gigante) (IPA; ARAÚJO, 2017). No que tange à sua constituição, o coco verde, bem como o maduro, é constituído por frações de fibras caracterizadas pela sua dureza e durabilidade devido ao alto teor de lignina e frações de pó (SILVA, 2006 apud ROSA; PALADIN; MATTOSO, 2009).

Sobre a composição do coco, verificou-se, nas literaturas estudadas, apenas uma referência de cinzas, com cerca de 2,56%. Em relação à concentração celulose, houve variação entre 23-48,3%, já a hemicelulose de 3-22%. A lignina apresentou alta concentração quando feita a relação das literaturas estudadas de bagaço de malte e bagaço de cana, apresentando variação entre 32,8-40,10%. Essas relações podem ser observadas na tabela 2:

Tabela 2 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares do coco

Material	**Composição g/100g(%)**					**Referências**
	Celulose	**Hemicelulose**	**Lignina**	**Cinzas**	**Outros**	
Coco	24,70	12,26	40,10	2,56	2,63	Cabral *et al.* (2017)
	48,3	14,7	39	-	-	Tomczak (2010)
	23-43	3-12	35-45	-	-	Aragão *et al.* (2002)
	44,2	12,1	32,8	-	-	Abdual *et al.* (2006)
	43,5	22,0	38,2	-	-	Agopyan *et al.* (2005)

Fonte: Adaptado de Morbeck (2017).

2.2.3 Bagaço de Malte

O malte advém de vários cereais, sendo o mais famoso deles a cevada. O malte é obtido por meio do processo de malteação, que ocorre em 3 etapas: etapa de maceração, em que os grãos são umidificados; etapa de germinação, em que o embrião utiliza amido como fonte de alimento; e a etapa final de secagem (IFBM, 2014; KUNZE, 2006; MUZZOLON *et al.*, 2020).

Em relação à composição do bagaço de malte, foi feito um levantamento na literatura (Tabela 3) que mostrou uma variação de 12-26% de celulose, de 40,2-22% de hemicelulose e de 11,5-27,8% de lignina.

Tabela 3 - Valores referentes aos teores das substâncias macromoleculares do coco

Material	**Composição g/100g(%)**					**Referências**
	Celulose	**Hemicelulose**	**Lignina**	**Cinzas**	**Outros**	
Bagaço de malte	15,99	29,92	20,80	3,76	29,49	Massardi, Massini, Silva (2020)
	26,0	22,2	-	1,1	33,1	Walters *et al.* (2012)
	17-22	22-29	13-17	-	23-33	Robertson *et al.* (2010)
	12,0	40,2	11,5	3,3	27,5	Xiros *et al.* (2009)
	16,8	28,4	27,8	4,6	22,5	Mussato e Roberto (2006)

Fonte: Adaptado de Massardi, Massini e Silva (2020) e Dias (2017).

De acordo com os dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), em 2020, o Brasil chegou a um total de 1.383 cervejarias registradas, o que representa um aumento de 14,4% em relação a 2019. O Sindicato Nacional de Industriais de Cervejas (SINDICERV), coloca que o Brasil é o terceiro maior fabricante mundial, com 13,3 bilhões de litros e que houve um faturamento de 77 bilhões, equivalente a 2% do PIB nacional, contribuindo com cerca de 25 bilhões em impostos.

2.3 BIOMETANO

Um dos desafios atuais da sociedade é garantir a produção de energias renováveis para um futuro mais sustentável. O biogás é uma alternativa para isso, pois realiza o processo já conhecido para tratamento de resíduos e geração de energia por meio da digestão anaeróbia de materiais orgânicos (ARRHENIUS, 2017; ZAK *et al.*, 2018).

O biogás é constituído principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Fazem parte também de sua constituição, ainda que em pequenas quantidades, a água (H_2O), o sulfeto de hidrogênio (H_2S), siloxanos, hidrocarbonetos halogenados (VOC), amônia (NH_3), oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N_2) (RYCKEBOSH; DROUILLON; VERVANEREN, 2011). A tabela 4 demonstra a relação da composição do biogás para diferentes autores.

Tabela 4 - Composição do Biogás

Referências	**CH_4**	**CO_2**	**H_2O**	**H_2S**	**NH_3**	**N_2**
Zak *et al.* (2018)	55-60 vol%	38-40 vol%	1-2 vol%	-	-	-
Ryckebosh, Drouillon, Vervaneren (2011)	40-75%	15-60%	5-10%	0.005-2%	< 1%	0-2%
Magalhães (1986)	55-65%	35-45%	-	0-1%	-	0-3%

Fonte: Adaptado de Ryckebosh, Drouillon, Vervaneren (2011) e Zak *et al.* (2018).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020), o Biometano é um biocombustível obtido após as etapas de purificação do biogás.

A diferença da utilização entre biogás e biometano se dá devido ao fato de o biogás, após remoção de impurezas, poder ser utilizado como energia elétrica e térmica. Já o biometano é um produto de enriquecimento do biogás, no qual há a remoção de dióxido de carbono e elementos traços, e ele pode ser um substituto do gás natural veicular (GNV) (MIKI, 2017).

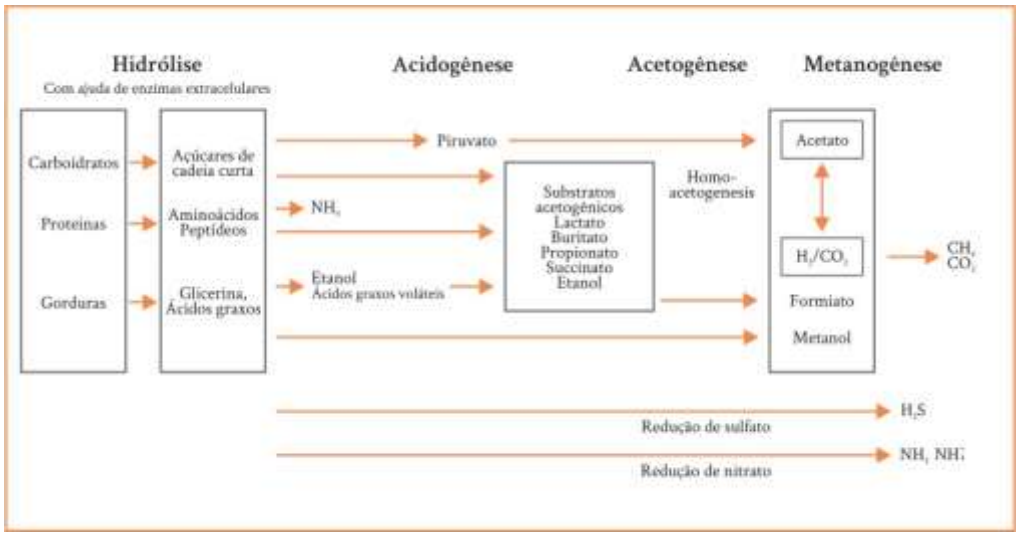
No Brasil, as especificações do biometano são regulamentadas pelas resoluções: ANP nº 685/2017, que estabelece as regras para aprovação do controle da qualidade e a especificação do biometano oriundo de aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto destinado ao uso veicular e as instalações residenciais, industriais e comerciais; e ANP nº8/2015, acerca do biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos e comerciais destinados ao uso veicular e às instalações residenciais e comerciais.

O próximo tópico descreve a digestão anaeróbica que converte resíduos orgânicos em biogás.

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão é um processo metabólico complexo, com diversas condições. Para que seja efetiva, depende de uma atividade conjunta de micro-organismos com a finalidade de converter resíduos orgânicos em biogás. Neste processo, existem quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, conforme demonstrado na figura 2.

Figura 2 - Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.



Fonte: Embrapa, 2019.

2.4.1 Hidrólise

Nesta primeira etapa, macromoléculas como polissacarídeos, proteínas e lipídios são degradadas em moléculas menores. De acordo com Chernicharo (2007) os materiais particulados são convertidos em materiais dissolvidos pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Essa etapa possui tempo de duração variado, de acordo com as características do substrato, as quais podem influenciar no tempo e na taxa de hidrólise. Vale destacar que a lignocelulose e lignina são as hidrolisadas mais lentamente e, por vezes, essa hidrólise pode ser incompleta (AMARAL *et al.*, 2019).

2.4.2 Acidogênese

Na etapa de hidrólise, ocorre a formação de moléculas menores (monômeros) e, em seguida, estes são utilizados como substrato por bactérias anaeróbias e facultativas. Os produtos excretados pelas bactérias durante essa etapa são compostos orgânicos simples (ou seja, de cadeia curta) como: açúcares, aminoácidos, ácidos graxos e álcoois (AMARAL *et al.,* 2019).

Uma curiosidade posta por Chernicharo (2007) é que, dentre os diversos grupos de bactérias fermentativas que participam desta etapa, existem bactérias da família *Bacteroidaceaea*, comumente encontradas no trato digestivo, participando da degradação de açúcares e aminoácidos.

2.4.3 Acetogênese

As bactérias acetogênicas desta etapa são responsáveis por transformar os ácidos de cadeia longa em ácidos (fórmico e acético) com apenas um ou dois átomos de carbono, com a concomitante produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

Essa etapa é considerada crítica, tem reações endotérmicas (Tabela 5) e as bactérias acetogênicas envolvidas no processo produzem substrato para micro-organismos metanogênicos, sendo assim parte de um metabolismo intermediário (CHERNICHARO, 2007).

Tabela 5 - Reações químicas da acetogênese

Nome	Ácido Conjugado	Reação Química/Composto Químico	∆G (kJ.mol^{-1})
Dióxido de carbono/ hidrogênio		$2CO_2 + 4H_2\ CH_3 \rightleftarrows COOH + 2H_2O$	-104,6
Formiato	Ácido fórmico	HCOOH	
Acetato	Ácido acético	CH_3COOH	
Propionato	Ácido propiônico	$CH_3(CH_2)COOH + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$	+76,1
Butirato	Ácido butírico	$CH_3(CH_2)_2COOH + 2H_2O \rightleftarrows 2CH_3COOH + 2H_2$	+48,1
Lactato	Ácido lático	$CH_3CHOHCOOH + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HCO_3 + H^+ + 2H$	-4,2
	Etanol	$CH_3(CH_2)OH + H2O \rightleftarrows CH_3COOH + 2H_2$	+9,6

Fonte: Amaral *et al.* (2019).

2.4.4 Metanogênese

Esta é a última etapa da biodigestão e é realizada pelas *archeas* metanogênicas, organismos que toleram e crescem em ambientes considerados inóspitos para vida. A característica específica que as *archeas* possuem é o metabolismo metanogênico, que tem a finalidade de converter o carbono presente na biomassa em metano e dióxido de carbono por meio de reação exotérmica. Os micro-organismos metanogênicos são divididos em dois grupos: os que utilizam ácido acético ou metanol (metanogênicas acetoclásticas) para formar metano e os que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono (metanogênicas hidrogenotrógicas) (AMARAL *et al.*, 2019; CHERNICHARO, 2007).

Segundo Chernicharo (2007), existem dois gêneros das metanogênicas acetoclásticas responsáveis pela produção de metano: as *Methanoseata* e as *Methanosarciana*. Em comparação, as *Methanosarciana* possuem maior taxa de crescimento, porém as *Methanoseata* podem operar em concentrações mais baixas

de acetato. É necessário ressaltar que as *Methanoseata* são mais sensíveis ao pH, o que gera menor rendimento. Já em relação aos micro-organismos metanogênicos hidrogenotrógicos, nestes quase todas os gêneros são capazes de produzir metano proveniente de hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros mais conhecidos são: *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*.

Tabela 6 - Reações acetogênicas e decomposição a elementos de baixo peso molecular

Reação química	**ΔG (kJ.mol^{-1})**	**Nome**
$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows CH_4 + 3H_2O$	-135,4	Várias espécies
$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$	-131,0	
$4HCOO^- + H_2O + H^+ \rightleftarrows CH_4 + 3HCO_3^-$	-130,4	Várias espécies
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_4 + HCO_3^-$	-30,9	Algumas espécies
$4CH_3OH \rightleftarrows 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$	-314,3	
$CH_3OH + H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$	-113,0	Methanobacterium, Methanospirillum
$2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightleftarrows CH_4 + 2CH_3COOH$	-116,3	Methanosarcina

Fonte: Amaral *et al.* (2019).

2.5 BIODIGESTORES

O sistema utilizado para produzir o gás natural é conhecido como biodigestor. Esse equipamento possui estrutura hermética e impermeável, ou seja, sem a presença de oxigênio, com objetivo de ajudar na liberação dos gases gerados pela degradação de uma biomassa através da digestão anaeróbia.

Em levantamento de literatura, Amaral *et al.* (2019, p. 42) descrevem que os biodigestores são descritos de acordo com o

> regime de alimentação: batelada ou contínuo, concentração de sólidos no reator: digestão sólida > 20%, semissólida 10 a 15% e úmida <10%, forma de alimentação: ascendente e laminar e sistema de agitação: Mistura completa, parcial ou sem mistura.

Apesar de existirem diferentes tipos de biodigestores, os componentes básicos que formam a maioria são divididos em duas partes principais: um recipiente (tanque), para a digestão de biomassa, e o gasômetro (campânula), que tem como finalidade armazenar o biogás (BEZERRA *et al.*, 2014).

A escolha do tipo de biodigestor pode se dar por diferentes pontos, dentre eles: sistema de alimentação; temperatura do reator; número de fases; sistema de agitação; e o principal ponto é o tipo de substrato disponível. No quadro 1, demonstram-se os pontos importantes para escolha do sistema.

Quadro 1 - Pontos para escolha do biodigestão de interesse

Tecnologia	Pontos-chave	Opções
Sistema de alimentação	Tipo de biodigestor e de matéria-prima para alimentação	Alimentação descontínua para biodigestores de batelada. Alimentação contínua ou semicontínua para fluxo em pistão/digestores CSTR Sistema de alimentação sólido ou líquido, dependendo do conteúdo da matéria seca do substrato.
Temperatura do reator	Risco para patógenos*	Temperatura mesofílica quando não há risco de patógenos. Temperatura termofílica quando houver risco de patógenos (ex.: lixo orgânico doméstico).
Número de fases	Composição de substratos, risco de acidificação	Sistemas de uma fase quando não há risco de acidificação. Sistema de duas fases para substratos com um elevado teor de açúcar, amido, proteínas ou de difícil degradação.
Sistema de agitação	Matéria-prima seca para alimentação	Agitadores mecânicos para alta concentração de sólidos no biodigestor. Sistemas de agitação mecânica, hidráulica ou pneumática para baixa concentração de sólidos no biodigestor.

Fonte: Amaral *et al.* (2019).

Notas: (*) - Uma alternativa pode ser a utilização do processo de tratamento térmico (como a pasteurização).

Os modelos mais famosos de biodigestores no mundo são o chinês, o indiano e o canadense (ARAUJO, 2017; BEZZERA, 2014; SILVA, 2017). Já no Brasil, os mais utilizados são Biodigestor de Lagoa Coberta (BLC) (conhecido também por canadense), Biodigestor tipo UASB, Biodigestor CSTR e Biodigestor em fase sólida (dry digestion) (AMARAL *et al.,* 2019).

2.5.1 Biodigestor de lagoa coberta (BLC)

O biodigestor de lagoa coberta também é conhecido como “canadense” ou “biodigestor de lona”. Por ser de fácil operação, é utilizado amplamente no meio rural com a finalidade de tratar efluente animal. Sua constituição é basicamente composta por uma câmara de digestão escavada e um gasômetro inflável. O seu regime de alimentação é semicontínuo, tendo fluxo laminar e pistonado e não possui sistema de aquecimento nem de agitação.

Em comparação aos outros modelos de grande uso mundial, uma vantagem se destaca: a grande quantidade de resíduos que pode receber em comparação ao modelo indiano (ARAÚJO, 2017).

Figura 3 - Esquema do Biodigestor de lagoa coberta

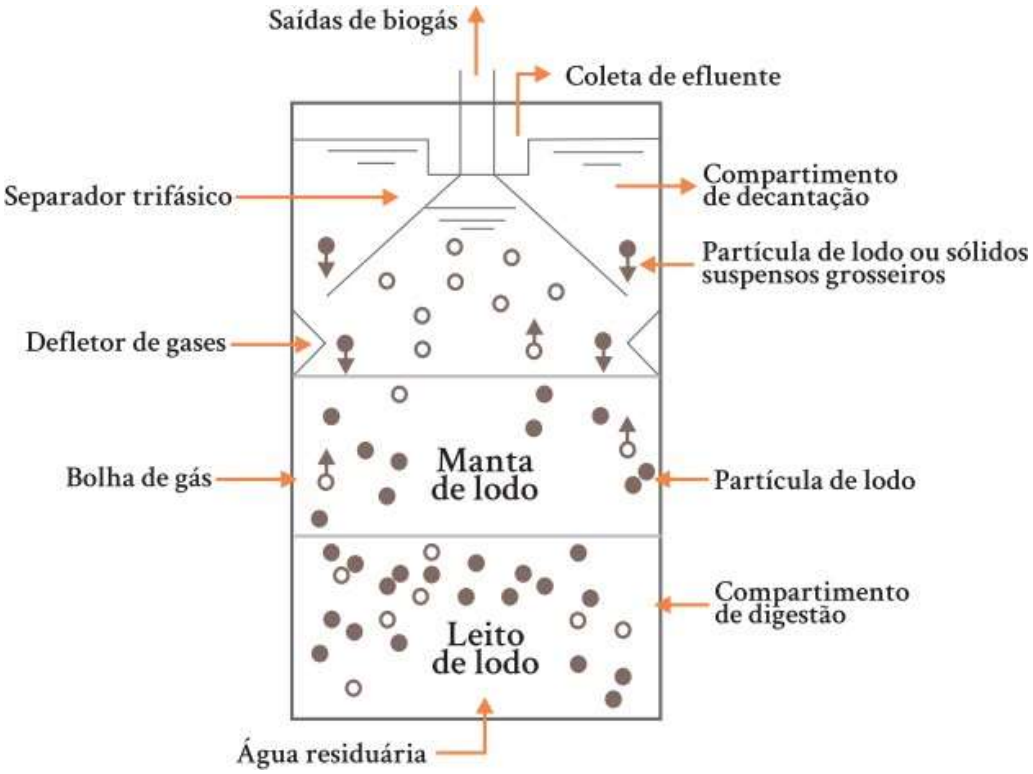
Fonte: Amaral *et al.* (2019).

2.5.2 Biodigestor tipo UASB

Esse biodigestor também é conhecido por *Upflow Anaerobic Sludge Blancket*, reator anaeróbico de fluxo ascendente de alta eficiência. No Brasil, recebe diversos nomes, como RAFA, DAFA, RAFAALL, RALF. Esse biodigestor pode receber grande quantidade de biomassa. Em seu funcionamento, ocorre a sedimentação de sólidos suspensos de esgoto, que ficam retidos no manto de lodo espesso (CAÑOTE, 2018).

Como esse biodigestor apresenta baixa concentração de sólidos totais, é recomendado um pré-tratamento quando for usado para tratamento de efluentes da produção animal (AMARAL, 2019).

Figura 4 - Ilustração do Biodigestor tipo UASB



Fonte: Amaral *et al.* (2019).

2.5.3 Biodigestor CSTR

Os biodigestores CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor* ou Reator de Tanque Agitado Contínuo) é um modelo de grande tecnologia agregada quando comparado aos demais e é utilizado para sistemas maiores, ou seja, elevadas cargas orgânicas. Ele é automatizado e de fluxo semicontínuo, sendo um dos mais utilizados na Europa e representando cerca de 90% dos reatores construídos no continente (AMARAL *et al.,* 2019).

2.5.4 Biodigestor em fase sólida (*dry digestion*)

O biodigestor em fase sólida (*dry digestion*), possui um sistema de separação líquida e sólida e é um dos mais comuns com operação em batelada, fazendo com que o substrato, o inóculo e o percolado recirculem sobre a fração sólida (MARCHIORO, 2017).

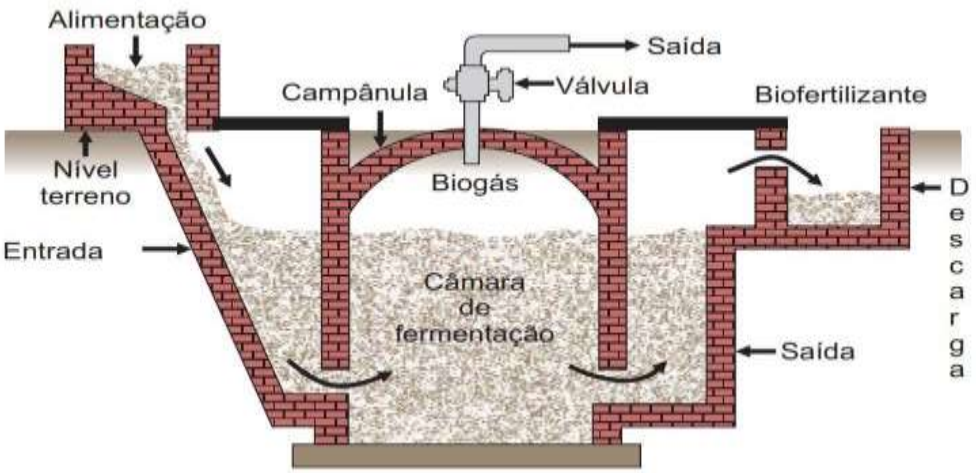
De acordo com Amaral *et al.* (2019), o tempo de digestão varia entre 2 a 4 semanas, de acordo com o substrato, e, dentre as características citadas por estes autores, vale destacar que esse biorreator não necessita de grandes diluições ao substrato e que a alimentação do biorreator é descontínua.

2.5.5 Biodigestor Chinês

Juntamente com o biodigestor indiano, esse é um dos biodigestores mais conhecidos no mundo e se caracteriza por ser constituído basicamente por alvenaria, sendo feito dentro da terra, com teto abobado e é impermeável (BEZERRA, 2014; DEGANUTTI *et al.,* 2002; FRIGO *et al.,* 2015).

Gaspar (2003) relata que, no biodigestor chinês, existe uma necessidade da utilização de câmara de regulagem de pressão, pois esse biodigestor normalmente funciona em alta pressão. Porém, isso pode ser relativo em função da produção e consumo. Já Deganutti *et al.* (2002) mencionam que, nesse modelo, acontece uma redução da pressão interna do gás, pois uma parte do gás formado na caixa de saída é liberado para a atmosfera.

Figura 5 - Esquema do biodigestor chinês



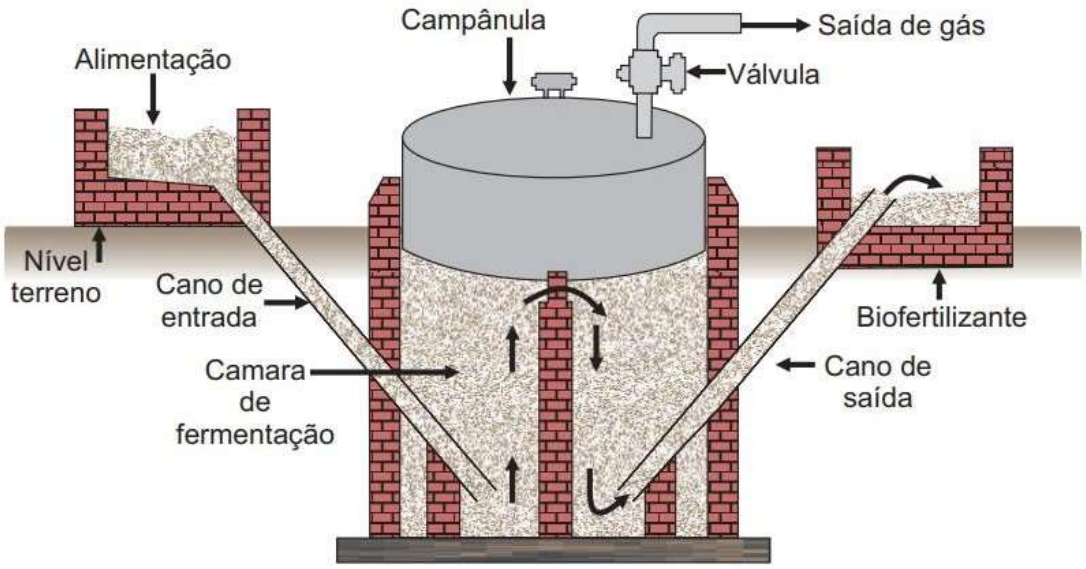
Fonte: ANP, Cassini, Coelho e Garcilasso (2013).

2.5.6 Biodigestor indiano

Devido à sua funcionalidade e fácil construção, esse modelo é amplamente utilizado. Uma das vantagens, citadas por Deganutti et. al (2002), do biodigestor indiano em relação ao biodigestor chinês é que aquele não apresenta limitação em relação à característica do solo, além de manter a pressão de escape de biogás estável.

A sua construção é em formato de um poço onde acontece a biodigestão anaeróbia e onde há uma campânula como gasômetro. Em sua estrutura, observa-se a presença de uma parede central/divisória, fazendo com que o material circule por toda câmara de fermentação (DEGANUTTI *et al.,* 2002; FRIGO, 2015; GASPAR, 2003; JUNQUEIRA, 2014).

Figura 6 - Biodigestor Indiano



Fonte: ANP - Cassini, Coelho e Garcilasso (2013)

2.6 PARÂMETROS DE CONTROLE DO PROCESSO DE BIODIGESTÃO

O processo de biodigestão é um processo biológico complexo, podendo ser afetado por diversos fatores que influenciam na velocidade de crescimento e metabolismo microbiano. Por isso, é necessário que vários parâmetros sejam seguidos para que se tenha um bom processo fermentativo.

No livro *Biomethanation II* (2003), o autor Scherer destaca que as bactérias têm interdependência por alguns fatores do processo. Ou seja, a mudança de parâmetros, como temperatura, pH, concentração de nutrientes e biodegradabilidade da matéria orgânica, pode causar instabilidade no processo de produção do biogás. A seguir estão listados alguns destes parâmetros e suas influências na produção de biogás.

2.6.1Temperatura

Um dos parâmetros frequentemente citados na literatura é a temperatura, pois essa tem influência direta durante a digestão anaeróbia (AMARAL *et al.*, 2019; ARAÚJO, 2017; MALIOWSKY, 2016; MAYER, 2013). Essa influência ocorre desde velocidade de crescimento até o metabolismo microbiano, devido principalmente ao fato de que as *archeas* metanogênicas são sensíveis à variação de temperatura e, por isso, se torna necessário que a faixa de temperatura seja adequada e constante durante o processo. Em consonância com o livro *Biomethanation II* (2003), de Scheper, a temperatura também tem influência em parâmetros físicos como viscosidade, tensão superficial e propriedades de transferência de massa.

Pode-se classificar os micro-organismos (*archeas* metanogênicas) em três grandes grupos de acordo com a temperatura (conforme apresentado na tabela 7): Psicrofílicos (15ºC), Mesofílicos (35-37ºC) e Temofílicos (50-60ºC).

Tabela 7 - Classificação dos micro-organismos de acordo com a temperatura

Classificação	**Temperatura ótima de crescimento (ºC)**
Mesofílicos	35-37
Temofílicos	50-60
Psicrofílicos	15

Fonte: Adaptado de Amaral et. al (2019), Barreira (2003) e Araújo (2017).

Percebe-se, nas literaturas estudadas, que, em relação à velocidade de digestão anaeróbia, esta será maior em temperaturas termofílicas e a menor velocidade de crescimento ocorre entre as psicrofílicas. Isso se dá devido ao fato de que, quanto

maior a temperatura, maior a atividade bacteriana e, consequentemente, maior produção de metano. Mas, devido às temperaturas mais elevadas das termofílicas, é necessário um processo de aquecimento, o que pode aumentar os custos.

2.6.2 pH

Outro parâmetro essencial na biodigestão é o pH, pois cada micro-organismo possui uma faixa de pH ótimo e um pH fora deste intervalo pode levar ao desequilíbrio. As literaturas estudadas trazem valores aproximados das faixas ótimas de pH. Segundo Chernicharo (2007), as bactérias que produzem metano têm, no pH entre 6,0 e 8,0, seus melhores valores de crescimento, sendo esta, portanto, sua faixa ótima. Já para Amaral (2019), as *archeas* metanogênicas possuem valor ótimo de pH na faixa entre 6,5 e 7,5. Ainda segundo o autor, valores baixos de pH têm como principais produtos o ácido acético e butírico; já em pH próximo a 8,0, os produtos principais são o ácido acético e propiônico (AMARAL, 2019).

O autor Scheper (2003) destaca, em seu livro *Biomethanation II*, que, em pH próximo a 7,0, os metanogênicos e acetogênios têm crescimento ideal; para os acidogênios, o pH ideal é próximo de 6,0. Ele ainda explica, em sua obra, que alguns fatores influenciam no pH, destacando os ácidos orgânicos e dióxido de carbono como fatores de diminuição do pH, enquanto a amônia consta como um fator que aumenta o pH (SCHEPER, 2003).

2.6.3 Concentração dos nutrientes: Macronutrientes e Micronutrientes

A concentração de nutrientes é fundamental para o processo de biodigestão, pois o desenvolvimento das *archeas* metanogênicas tem relação direta com macronutrientes como nitrogênio, fósforo e enxofre (12, 2 e 1% de matéria seca) e alguns micronutrientes como minerais, vitaminas e aminoácidos. Logo, por estarem ligados diretamente ao crescimento, esses nutrientes precisam estar em concentrações ideais.

O macronutriente nitrogênio é essencial e considerado como um dos mais importantes para o crescimento microbiano, regulando a velocidade de decomposição e a

atividade microbiana. A relação de C:N é um fator extremamente importante. Segundo Bohrz (2010, p. 33), citando Monnet (2003),

> Uma relação alta C:N é um indicativo de rápido consumo de nitrogênio pelas bactérias produtoras de metano, resultando em baixa produção de gás; pelo outro lado, uma baixa relação de C:N causa acúmulo de amônia no meio e a elevação do pH para valores excedentes a 8,5, o qual é tóxico as metanobactérias.

Em relação aos micronutrientes, suas concentrações ideais são difíceis de determinar, pois podem precipitar devido à presença de sulfeto no meio.

2.6.4 Biodegradação da matéria orgânica

Micro-organismos podem usar determinada matéria orgânica como fonte de energia. Ou seja, há a possibilidade de decomposição da matéria orgânica pela ação de micro-organismos, demonstrando-se, assim, sua biodegradabilidade. Neste sentido, Amaral *et al.* (2007, p. 39) citam Field et. al (1988) e Rozzi *et al.* (2004) ao apontarem que a biodegradabilidade anaeróbia pode ser definida como: “a fração máxima de matéria orgânica que será eliminada, por digestão anaeróbia, durante determinado período de tempo e em determinadas condições operacionais, em comparação a frações teórica estequiometricamente convertida”.

Ou seja, a biodegradabilidade da matéria orgânica irá considerar o percentual de material degradado e convertido em biogás em um determinado período de tempo, sendo medido pelos sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), carbono orgânico total (COT) e a relação entre DQO/DBO_5.

2.6.5 Inóculo

O inóculo é um dos fatores que influencia diretamente na eficiência durante o processo de biodigestão. Esse material fornece ao novo substrato uma nova população de micro-organismos característicos da digestão anaeróbia, tendo como principal objetivo acelerar o processo de biodegradabilidade.

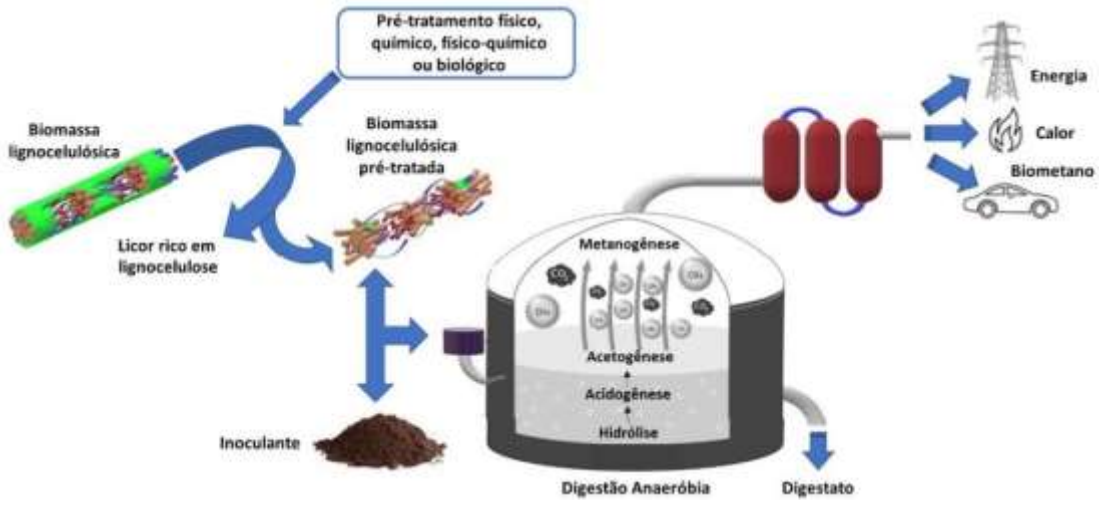
Um dos materiais utilizados como inóculo é o lodo, que é um sólido produzido durante o tratamento de efluentes na ETE. O lodo, segundo Queiroz, Paes e Fernandes (2018) e Lima (2015) é dividido entre primário e secundário e possui altos teores de matéria orgânica. Dados do IBGE apontam que, em 2017, 5548 municípios no Brasil possuíam serviço de abastecimento de água por rede geral de distribuição, mas somente 3359 possuíam serviço de esgotamento sanitário por rede coletora. Logo, no Brasil, muitas vezes são necessárias alternativas para utilização do lodo gerado pelo tratamento de efluentes, e uma ótima alternativa é a utilização do lodo como inóculo em processos de biodigestão.

2.7 PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSAS

Devido à estrutura altamente cristalina da celulose, a qual dificulta o acesso do substrato aos sítios ativos durante o processo de hidrólise da celulose à glicose, são necessários os pré-tratamentos (PETRI, 2010).

Os pré-tratamentos são realizados com o objetivo de decompor a lignina que protege a celulose, tornando-a mais acessível, como se é observado na Figura 7. Logo, é uma etapa chave para viabilizar tecnologias de aproveitamento de variadas frações da biomassa celulósica (CASSOL, 2017; MOOD, *et al.* 2013; MORO, 2015).

Figura 7 - Rotas da utilização e conversão da biomassa lignocelulósica em biogás



Fonte: Simões *et al.* (2020).

Observa-se, no quadro 2, os tipos de pré-tratamentos que podem ser utilizados, e há a possibilidade de agrupá-los em: Pré-tratamentos Físicos, Pré-tratamentos Químicos, Pré-tratamentos Biológicos e Pré-tratamentos Combinados (Físico-químicos).

A escolha do pré-tratamento ideal para o sistema irá depender de fatores como a natureza do material lignocelulósico e da aplicação do material hidrolisado.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes pré-tratamentos

Tipo de tratamento	Método	Vantagens	Desvantagens
Físico	Moinho ou Vibração – seca ou úmida	• Diminui o tamanho da partícula, aumentando a área superficial • Em alguns casos, reduz o grau de polimerização e a cristalinidade • Tempo curto de processo	• Não é suficiente para aumentar a taxa de conversão de açúcar • Não remove lignina
Físico	Micro-ondas	• Alta seletividade e uniformidade • Menor Consumo de energia	• Ainda não é suficiente para aumentar a taxa de conversão de açúcar
Químico	Ácido diluído	• Menos problemas com corrosão quando comparado ao ácido concentrado • Método de duas etapas: bom rendimento de glicose e de açúcares de hemicelulose	• Difícil recuperação do ácido • Formação de produtos de degradação • Necessidade de reatores mais sofisticados para obtenção de altos rendimentos • Concentração baixa de

		• Condições médias • Alta produção de xilose	açúcares no fluxo de saída
Químico	Ácido concentrado	• Alto rendimento de glicose • Pouca formação de inibidores • Realizado à temperatura ambiente	• Alto custo do ácido ou na sua recuperação • Equipamento caro devido aos problemas de corrosão
Químico	Hidróxido de Sódio	• Remoção efetiva de ésteres	• Reagente caro • Recuperação Alcalina
Químico	Hidróxido de Cálcio	• Baixo custo • Efetiva remoção de lignina e acetil	• Menor efetividade devido a pouca solubilidade da cal
Químico	Ozonólise	• Efetiva deslignificação em condições suaves	• Alto custo • Necessidade de mais ozônio
Químico	Organosolv	• Solubiliza ligninas e hemiceluloses (dependendo do solvente utilizado) • Aumenta a digestibilidade da biomassa celulósica • Alta produção de xilose • Efetiva deslignificação	• Recuperação de solvente cara • Alto custo na recuperação dos subprodutos
Biológico	Uso de fungos (White rot basidiomycete) ou bactéria (Actinomicetes)	• Remover quantidade considerável de lignina • Pré-tratamento	• Maior tempo de residência • Bactérias/fungos consomem um pouco do carboidrato

		brando (ótimo para materiais com alto conteúdo de carboidratos)	disponível - menor rendimento de açúcar
Combinado (Físico-químico)	Explosão a vapor	• Formação mínima de inibidores • Remoção eficiente de lignina • Processo exotérmico: pouca energia necessária para o processo	• Degradação da xilana como produto inibitório • Formação de produtos de degradação • Uma etapa adicional é necessária para remoção da lignina
Combinado (Físico-químico)	Explosão da fibra com amônia (AFEX)	• Menor perda de xilanas • Poucos gastos de energia: pré-tratamento realizado a temperaturas de 60-140ºC • Não formação de inibidores	• Recuperação da amônia • Não é efetivo para alta concentração de lignina
Combinado (Físico-químico)	Oxidação úmida alcalina	• Formação mínima de inibidores • Remoção eficiente de lignina • Processo exotérmico: pouca energia necessária para o processo	• Custo do oxigênio e catalisador alcalino (Na_2CO_3)

Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2012), Costa, Rangel e Meneghetti (2020) e Petri (2010).

2.7.1 Pré-tratamentos Físicos

Os pré-tratamentos físicos geralmente estão associados à redução do tamanho das partículas, gerando, assim, um aumento na acessibilidade das enzimas à

celulose. Alguns estudos demonstram que a utilização do pré-tratamento físico alinhado com outros tipos de pré-tratamento tem aumentado a eficiência na etapa de hidrólise e consequentemente melhoria dos custos globais (CARVALHO, 2018; MORO, 2015). Alguns exemplos de pré-tratamentos físicos serão descritos a seguir.

- Moinhos ou Vibração – A moagem é um pré-tratamento físico dos mais conhecidos. Aumenta a eficácia das próximas etapas. Com esse método, consegue-se a redução/uniformização das partículas, consequente aumento na área superficial e diminui também o grau de polimerização. (RODRIGUES *et al.,* 2017, citado por Melo (2020)).
- Micro-ondas – O método de irradiação por micro-ondas utiliza-se da alta eficiência do aquecimento de um forno e pode ser utilizado posteriormente a pré-tratamentos químicos e enzimáticos com a finalidade de preparar o resíduo lignocelulósico (CHEMMÉS *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2017). Em Zhu *et al.* (2006a), citados por Magalhães (2011), demonstra-se que este método reduz em até 50% do tempo na obtenção de açúcares redutores por meio de hidrólise em alguns pré-tratamentos de biomassa.

2.7.2 Pré-tratamentos Químicos

De todos os pré-tratamentos, a literatura demonstra o químico como o mais estudado e com as principais tecnologias. Esse maior interesse pode ser justificado pelo fato de o pré-tratamento químico remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica, ou seja, acontece a degradação parcial da hemicelulose (CARVALHO, 2018; MORO, 2015; PETRI, 2010).

Os pré-tratamentos químicos podem ser do tipo ácidos, alcalinos ou oxidativos. Nos pré-tratamentos catalisados por base, parte da lignina é removida; quando o pré-tratamento é catalisado por ácido, a camada hemicelulose é hidrolisada (MORO, 2015; PETRI, 2010).

- Pré-tratamentos ácidos – Ácidos concentrados e diluídos vêm sendo usados para pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. Ambos processos vêm de

modo a auxiliar no aumento da digestibilidade enzimática da celulose, e isso ocorre por meio da quebra das ligações covalentes, Van der Walls e de hidrogênio presentes na biomassa. De acordo com Nakaema (2021, p. 40), “Este tratamento provoca desintegração da biomassa, resultando na eliminação da porção de hemicelulose da biomassa lignocelulósica”. Os ácidos concentrados podem ter como desvantagem a corrosão de equipamentos, além de serem mais tóxicos e perigosos. Sendo assim, tem-se investido mais em hidrólises com ácidos diluídos. Fatores como concentração do ácido, da razão sólido/líquido e da temperatura podem interferir na eficiência do pré- tratamento (BEHERA *et al.*, 2014).

- Pré-tratamentos básicos – Conhecido também como hidrólise alcalina, o pré-tratamento básico atua extraindo grupos acetil e de ácido urônico da cadeia das hemiceluloses, ou seja, remove principalmente a lignina ou a hemicelulose, causando, assim, um efeito na maior degradabilidade em baixas temperaturas, sendo essa uma vantagem no uso desse pré-tratamento. Outra vantagem é a baixa corrosão aos equipamentos. A principal desvantagem, de acordo com citados por Silva (2017, p. 29), citando Kumar *et al.* (2009) e Xu e Sun. (2016), “consiste no tempo de reação, que pode levar de horas a dias”.

- Ozonólise – Sendo um tipo de método oxidativo, a ozonólise vem se mostrando um eficiente agente na degradação da lignina e da hemicelulose nas biomassas lignocelulósicas, além de não produzir substâncias tóxicas e compostos inibidores. Adarme (2016), em seu trabalho, destaca que o processo da ozonólise é feito em meio ácido com finalidade de garantir a proteção das cadeias de celulose e a sua degradação. Já Silva (2013) coloca que este processo irá formar produtos de baixa massa molecular. Ainda, segundo Nakaema (2021, p. 41), “O conteúdo de lignina também pode ser reduzido de 29% para 8%, e o rendimento da hidrólise enzimática pode ser aumentado em 57%.”.

- Organosolv – É considerado um pré-tratamento químico que faz uso de solventes orgânicos com o objetivo de degradar a biomassa lignocelulósica. É considerado como inovador e, de acordo com a Embrapa Agroenergia (2020),

> O processo organosolv permite o fracionamento de biomassa vegetal em celulose, hemicelulose e lignina com grau de pureza relativamente elevado. Este processo organosolv inovador, utilizando etanol e água como solvente e um reator batelada, permite a obtenção das frações da biomassa com elevado grau de pureza e custo reduzido quando comparado a processo organosolv tradicional.

2.7.3 Pré-tratamentos Biológicos

No pré-tratamento biológico, utilizam-se micro-organismos, normalmente fungos e bactérias. Sem a necessidade de tratamentos químicos ou físicos, o pré-tratamento biológico, através da secreção de enzimas, remove a lignina da biomassa, favorecendo, assim, a hidrólise. Vale falar que o tratamento biológico fornece taxas muito baixas de hidrólise (CARVALHO, 2018; PETRI, 2010).

2.7.4 Pré-tratamentos Combinados (Físico-químicos)

No geral, segundo as literaturas estudadas neste trabalho, os pré-tratamentos físico-químicos ou combinados geram um aumento da área superficial e também aumento da eficiência energética. Porém, existem algumas desvantagens, como: a necessidade de equipamentos resistentes, o uso de altas pressões, a exigência de um alto controle das variáveis do processo, além de ser fundamental uma etapa adicional para remoção de lignina. (ASSUMPÇÃO, 2015; OGEDA e PETRO, 2010; SUN e CHENG, 2002).

A explosão a vapor é um dos principais pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos. Esse processo ocorre devido a uma mudança brusca de pressão, gerando uma “explosão”, fazendo assim que aconteça um aumento de porosidade e redução do tamanho das partículas.

- Método de Explosão com fibra de amônia (AFEX) - Os materiais lignocelulósicos são submetidos à amônia líquida em altas temperaturas (60-180°C), pressão de cerca de 9-7 bar e tempo de 10 a 30 minutos. Rapidamente a pressão é reduzida, fazendo com que haja um aumento da acessibilidade de polissacarídeos e enzimas para a hidrólise (Cabral, 2015; MOOD *et al.,* 2013).

- Oxidação Úmida alcalina - Esse pré-tratamento, também conhecido como *wet oxidation*, é um processo físico-químico que pode ser utilizado para tratar resíduos líquidos. Possui vantagem de permitir o alto rendimento na conversão da biomassa em monossacarídeos. Essa tecnologia é destrutiva e é baseada na oxidação da matéria orgânica em fase líquida sob alta temperatura e pressão (TAKEMOTO, 2006). As condições para esse pré-tratamento, segundo Jorgensen, Kristensen e Felby (2007), é que este seja realizado com uma matéria seca de 5 a 20%, em tempo inferior a 30 minutos, temperatura acima de 120ºC e pressão entre 0,5 e 2MPa de O_2, utilizando o oxigênio como catalisador.

- Explosão a vapor - Segundo o comunicado técnico da Embrapa, ISSN 1679-6535, o pré-tratamento a vapor consiste em um tratamento em que:

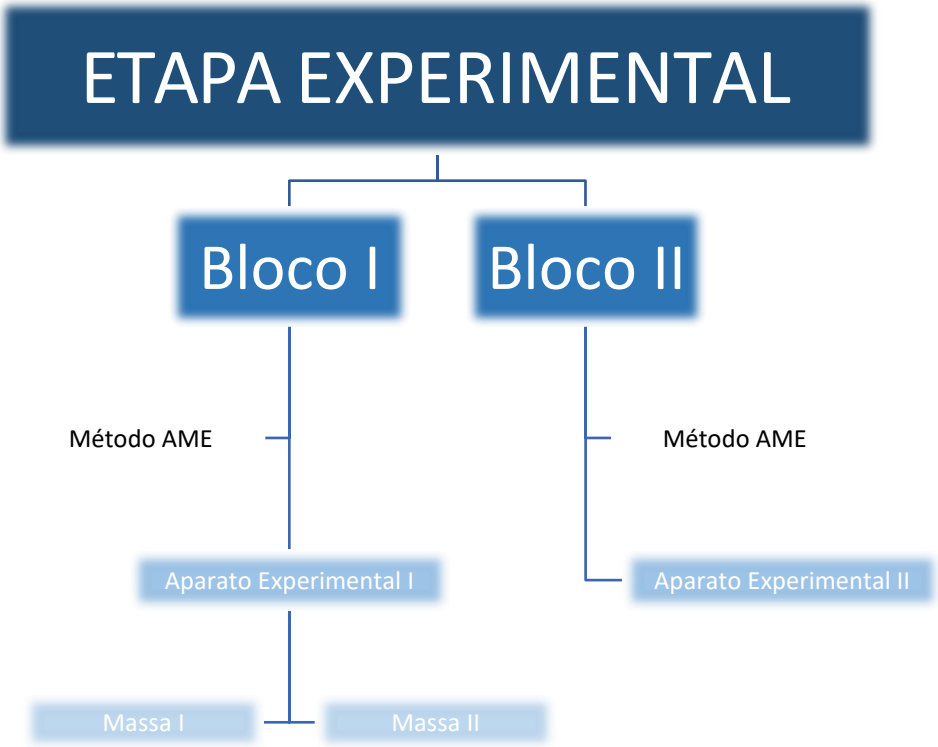
> [...] a biomassa é saturada com vapor, em pressão de até 40 bar por alguns segundos ou minutos e é descomprimida em fração de segundos (GRAVITIS *et al.,* 2010) [...] Após a explosão, a biomassa é transformada em uma mistura dos seus principais componentes. Esse processo leva a abertura das estruturas lignocelulósicas e quebra das ligações.

Dentre as vantagens deste pré-tratamento citadas na literatura, destacam-se a não necessidade de gasto com tratamento de efluentes e a não necessidade de moer previamente a biomassa (MARTINS, 2018).

3 METODOLOGIA

Na pesquisa aqui apresentada, a metodologia está dividida entre a parte experimental e o levantamento bibliográfico acerca dos pré-tratamentos. Na parte experimental, foram realizados dois blocos com diferentes aparatos experimentais, porém seguindo a mesma metodologia: a Atividade Metanogênica Específica (AME). A parte experimental está esquematizada a seguir no fluxograma 1:

Fluxograma 1 - Parte experimental



Fonte: Elaboração própria (2020).

O levantamento bibliográfico dos pré-tratamentos ácido e alcalino traz uma breve comparação de informações advindas de diferentes autores com os principais reagentes utilizados, metodologia e alguns resultados.

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 Coleta das amostras

As biomassas lignocelulósicas foram coletadas no município de Vila Velha. O malte foi obtido por meio de doação do Laboratório de Análises de Cerveja e Matérias-Primas (LACEMP), do Ifes *campus* Vila Velha. O coco seco foi coletado na residência de um discente do *campus* e o bagaço da cana foi coletado de uma venda de caldo-de-cana.

Após a coleta das biomassas lignocelulósicas, as amostras foram secas na estufa com finalidade de retirar a umidade presente para posterior realização dos experimentos. O preparo do bagaço da cana ocorreu por meio do corte em pequenos pedaços da fibra; o mesmo processo foi utilizado no coco seco, como se pode verificar nas amostras preparadas e expostas na figura 8.

Figura 8 - Amostras preparadas para aplicação da metodologia

Fonte: Elaboração própria (2020).

O inóculo utilizado foi parte do esgoto da Estação de Tratamento de Efluentes, localizada no município de Vila Velha, tendo sido coletado na saída do reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) e armazenado em garrafas.

3.1.2 Análises Físico-químicas das amostras

Com as amostras preparadas, foram feitas as análises físico-químicas pelos testes de Sólidos Totais (ST), os quais, na pesquisa aqui apresentada, tiveram o objetivo de verificar a umidade das biomassas e Sólidos Voláteis (SV), e neste está relacionado a análise de cinzas.

O *U.S. Environmental Protection Agency* - EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos usa, como fonte do método para sólidos totais, fixos e voláteis o *Standard Methods for examination of water and wasterwater*, que determina os seguintes cálculos (equações 1, 2, 3) para ST, SV e SF:

$$\% \text{ Sólidos Totais} = [(A - B)/(C - B)] \times 100 \quad (1)$$

$$\%\text{Sólidos Fixos} = [(D - B)/(A - B)] \times 100 \quad (2)$$

$$\%\text{Sólidos Voláteis} = [(A - D)/(A - B)] \times 100 \quad (3)$$

Sendo:
A = peso final do resíduo seco (pós estufa) + cadinho
B = peso do cadinho
C = peso amostra + cadinho
D = peso final do resíduo (pós mufla) + cadinho

A seguir, serão descritos os procedimentos para as análises.

3.1.2.1 Sólidos Totais

A metodologia utilizada seguiu o *Standard Methods for examination of water and wasterwat* (2017), que determina inserir os cadinhos com a amostra na estufa a 103-105ºC por cerca de 1 hora. Com o tempo esgotado, resfriam-se as amostras em um

dessecador em temperatura ambiente. Para determinação da umidade, é necessário pesar após retirada do dessecador.

3.1.2.2 Sólidos Fixos e Voláteis

Para os sólidos voláteis e fixos, a metodologia seguida foi a exposta em *Standard Methods for examination of water and wasterwat* (2017), segundo a qual, após a retirada das amostras da estufa e posterior pesagem, essas devem ser inseridas na mufla a 550 ± 50ºC por cerca de 1 hora. Com o tempo esgotado, resfriam-se as amostras em um dessecador em temperatura ambiente. Para o cálculo de cinzas, é necessário pesar após a retirada do dessecador.

3.1.3 Planejamento Experimental

O planejamento iniciou-se com a relação feita entre sólidos voláteis no resíduo e o inóculo em diferentes proporções. Para o bloco I, considerou-se a massa I total de 50g e a massa II 250 g. A tabela 8 demonstra as relações entre SV_r e SV_i:

Tabela 8 - Relação SVr e SVi

Proporção SV_r x SV_i	**Bloco I**		**Bloco II**	
	SV_r (g)	SV_i (g)	SV_r (g)	SV_i (g)
1:1	25	25	125	125
1:2	16,65	33,3	83,3	166,7
1:4	10	40	50	200
3:2	30	20	150	100
4:2	33,3	16,65	166,7	83,3
0:1	0	50	0	250

Fonte: Elaboração própria (2020).

Onde:

SV_r – massa de sólidos voláteis no resíduo (g)

SV_i – massa de sólidos voláteis no inóculo (g)

Posterior ao planejamento experimental, calculou-se a massa total por meio da equação 4 com a finalidade de se corrigirem os valores de massa.

$$\%m_{real} = SV(g) \times 100/\%SV \quad (4)$$

Sendo:

m_{real} – massa real de inóculo ou resíduo a ser inserido no frasco;

SV – massa de sólidos voláteis de inóculo ou resíduo a ser inserido no frasco;

%SV - teor de sólidos voláteis do inóculo ou resíduo.

Para montagem do bloco I, foi utilizado o método atividade Metanogênica Específica (AME), que, segundo Aquino *et al.* (2007):

> "A atividade metanogênica específica (AME) pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás."

Nas massas I e II, utilizou-se a metodologia de Aquino *et al.* (2007) de medição direta de volume de metano. Foi montado o Aparato experimental I, em que as duas garrafas de plástico são interligadas com uma mangueira de látex, conforme se pode visualizar na figura 9. Na primeira garrafa, estavam presentes os resíduos e o inóculo, e, na garrafa lateral, estava uma solução de NaOH (15%). Na segunda garrafa, havia uma seringa para aferir o volume de gás produzido. Ambas garrafas foram tampadas e vedadas com fita isolante e silicone nos encaixes para evitar vazamentos.

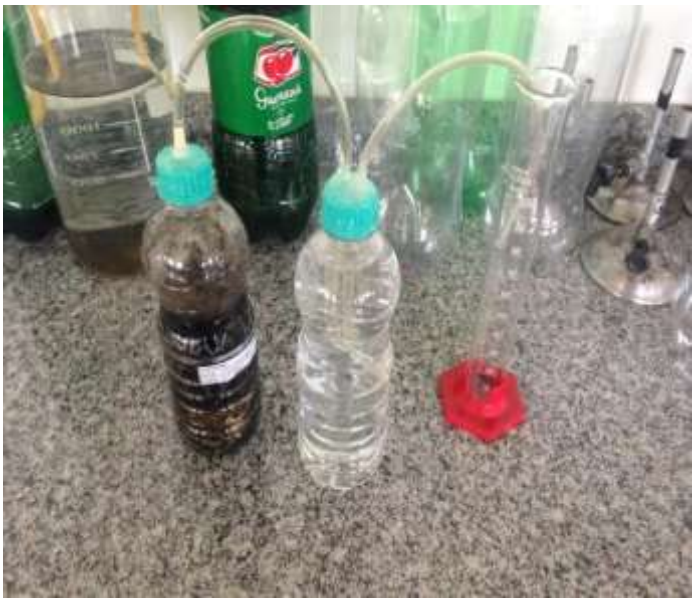
Figura 9 - Aparato experimental I

Fonte: Elaboração própria, 2020.

O experimento do Bloco I, com a massa I, foi realizado durante 7 dias em uma incubadora Shaker, modelo SL-221, Solab Científica, a uma temperatura de 30º com uma agitação constante de 125 rpm. Já no Bloco I, com a massa II, o experimento foi realizado durante 4 dias nas mesmas condições de temperatura e agitação do Bloco I.

O bloco II foi baseado na metodologia de Aquino *et al.* (2007). Utilizaram-se as mesmas proporções de relações entre SVr e SVi do planejamento experimental do bloco I para 250 g. Neste bloco, montou-se o aparato experimental II. Porém, diferentemente do aparato experimental I, em que conectou-se a garrafa de incubação à garrafa de NaOH, no aparato II, a mangueira conectou a garrafa de incubação à garrafa de NaOH e “a despressurização do frasco de incubação será seguida da expulsão da solução de NaOH, que corresponde ao volume deslocado pelo metano”(AQUINO *et al.*, 2007).

Figura 10 - Aparato experimental II



Fonte: Elaboração própria, 2020.

3.2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS PRÉ-TRATAMENTOS ÁCIDO E BÁSICO

A seguir serão apresentadas as metodologias para realização dos pré-tratamentos por hidrólise em meio ácido, básico ou ácido-básico da biomassa lignocelulósica. Cabe salientar que essa fase é um levantamento teórico, pois os experimentos práticos não puderam ter continuidade devido ao início da pandemia de Covid-19 e do consequente isolamento social.

3.2.1 Pré-tratamento

Apesar de existirem diversos pré-tratamentos, conforme visto anteriormente, os que se destacam e são mais estudados são os pré-tratamentos químicos. Esse interesse é justificado devido ao fato de o pré-tratamento químico remover a lignina sem degradar a cadeia celulósica, ou seja, nesses métodos, acontece uma degradação parcial da hemicelulose.

Dentre os pré-tratamentos químicos, existem alguns tipos, e os que foram estudados no trabalho aqui exposto são os pré-tratamentos ácidos e os básicos.

3.2.1.1 Pré-tratamento Ácido

O objetivo principal do pré-tratamento ácido, também conhecido como pré-hidrólise, é promover a hidrólise da hemicelulose, principalmente das xilanas e glicanas, pois, assim, a celulose é melhor acessada. Esse é o tipo de pré-tratamento químico mais utilizado devido à sua alta eficiência e por ser economicamente mais viável.

Uma problemática do pré-tratamento ácido em altas temperaturas é a degradação principalmente da hemicelulose em derivados do furano, que, neste caso, é inibidor da fermentação. A fim de diminuir a formação desses inibidores, geralmente são utilizados ácidos diluídos, pois, nos ácidos concentrados, acontece a maior formação de compostos inibidores.

No trabalho aqui exposto, foi feita uma análise dos pré-tratamentos ácidos e básicos para as biomassas: bagaço de cana, coco e bagaço de malte. Foi realizado um levantamento na literatura dos tipos de ácidos utilizados, principais condições e alguns resultados desse tratamento para as biomassas, como pode ser observado na tabela 9.

Tabela 9 - Pré-tratamentos ácidos

Referências	Pré-tratamento	Biomassa	Condições
Wilkinson *et al.* (2016)	Ácido	Bagaço de Malte	HCl (1%), 121°C, 30 minutos
Silva (2012)	Ácido	Bagaço de Malte	H_2SO_4 (0,34-11,65%), temperatura 120°C e 1 atm (autoclave), tempo (7,53-92,42 minutos)
Rezende *et al.* (2019)	Ácido	Bagaço de Cana	H_2SO_4 (7% e 9%), temperatura (121°C) e 1 atm (autoclave), tempo (30,45,60), proporção sólido líquido (1:20)

Nascimento (2011)	Ácido	Bagaço de Cana	Durante a remoção das xilanas pelo H_2SO_4, obteve-se um resultado de 94% de remoção
Binod (2012)	Ácido	Bagaço de Cana	H_2SO_4 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)
Cabral, Almeida e Abud (2014)	Ácido	Coco	H_2SO_4 (0%, 5%, 10%), temperatura 121 °C e 1 atm (autoclave), tempo (20,40, 60 min)
Cabral *et al.* (2017)	Ácido	Coco	H_2SO_4 (5%), temperatura 121 °C e 1 atm (autoclave), tempo (40min)
Teixeira *et al.* (2018)	Ácido	Coco	H_2SO_4 (1,45%, 2,15%), temperatura (90°C, 105°C), tempo (45 minutos), proporção biomassa/ácido (1:20), rotoevaporador (60 rpm)

Fonte: Elaboração própria (2020).

3.2.1.2 Pré-Tratamento Básico

Diferentemente do pré-tratamento ácido, que está ligado à hidrólise da hemicelulose, no pré-tratamento básico, a finalidade é a deslignificação da biomassa celulósica, na qual acontecem rupturas nas ligações éter entre as unidades de fenil propano, gerando grupos fenólicos e aumentando a reatividade da fibra.

Esse pré-tratamento varia de acordo com as condições utilizadas e o substrato; porém, fica notório pelas literaturas estudadas, que, em geral, o pré-tratamento básico

é mais efetivo em biomassas que contenham um alto teor de lignina, como madeira dura e resíduos agrícolas (NASCIMENTO, 2011; ROLDÁN, 2014; VIEIRA, 2014).

Os reagentes mais utilizados nesse método são: hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_3), hidróxido de cálcio ($CaOH_2$) (DETROY *et al.*, 1981 apud NASCIMENTO, 2011). Observa-se, na tabela 10, construída por meio do levantamento bibliográfico, que, nas biomassas agroindustriais pesquisadas (bagaço de cana, bagaço de malte e coco), o reagente mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH).

Tabela 10 - Pré-tratamentos Alcalinos

Referências	Pré-tratamento	Biomassa	Condições
Xiros e Chistakopoulos (2009)	Alcalino	Bagaço de Malte	NaOH (10% $m.v^{-1}$), 121°C (autoclave), 30 minutos, RLS 8$mL.g^{-1}$
Lobo *et al.* (2017)	Alcalino	Bagaço de Malte	NaOH (4,6 e 8%), temperatura 121°C e 1atm (Autoclave), tempo (30, 60, 90 min)
Rezende *et al.* (2019)	Alcalino	Bagaço de Cana	NaOH (4% e 7%), temperatura (121°C) e 1 atm (autoclave), tempo (30,45,60), proporção sólido líquido (1:10)
Nascimento (2011)	Alcalino	Bagaço de Cana	NaOH (1-7% v/v), temperatura 121°C e 1 atm (autoclave), tempo (15-90 minutos), proporção sólido líquido(1:10(m/v))
Roldán (2014)	Alcalino	Bagaço de Cana	NaOH (1%(m/v)), temperatura (100°C) na chapa, tempo (1h) /NaOH (8%(m/v)), temperatura (ambiente), tempo (24h)

Binod (2012)	Alcalino	Bagaço de Cana	NaOH 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)
Cabral, Almeida e Abud (2014)	Alcalino	Coco	Em concentração de 5% após 40 min obteve-se 44,72g/100 de concentração média
Cabral *et al.* (2017)	Alcalino	Coco	Após o resultado final restou apenas 7,80% de remoção de hemicelulose, ou seja, a taxa de degradação foi de cerca de 80%. Em relação a degradação da lignina e celulose essas foram respectivamente 78% e 40%
Ramalho (2019)	Alcalino	Coco	H_2O_2 (2,7%, 5,4%,8,1%), temperatura (70,80,90°C), tempo (2h, 2,5h,3h). Baseia-se no método de Brígida *et al.* (2010)
Brígida *et al.* (2010)	Alcalino	Coco	Solução de H_2O_2 em meio básico (0,05g de NaOH e 18 mL de H_2O_2 30%, v/v, para 100 mL de solução), a 85°C por 2h

Fonte: Elaboração própria (2020).

3.2.2 Análise preliminar de custos

Com o objetivo de avaliar os custos das hidrólises ácida e básica, a seguir, serão apresentados dados de custos em condições baseadas em informações advindas dos autores levantados. Entre as variáveis de condições que interferem no pré-tratamento estão: temperatura, tempo, proporção sólido/líquido, concentração e pressão.

Em relação à variável temperatura, os autores Cabral *et al.* (2017), Wilkinson *et al.* (2016), Lobo *et al.* (2017), Rezende *et al.* (2019) e Nascimento (2011) destacam a temperatura de 121ºC para os processos de pré-tratamento ácido e básico das biomassas estudadas.

O tempo é uma condição bem variável entre os autores pesquisados, porém as faixas de 15, 30, 45 e 60 minutos estão entre algumas das estudadas pelos autores Wilkinson *et al.* (2016), Lobo *et al.* (2017), Rezende *et al.* (2019), Binod (2012) e Ramalho (2019). Já a pressão citada pela maioria das literaturas e utilizada neste estudo é de 1atm.

A relação de sólido/líquido é variável na maioria dos autores, pois tem relação com o produto de interesse. Neste trabalho, destacam-se Rezende *et al.* (2019) e Teixeira *et al.* (2018), que usam a proporção do ácido 1:20 (m/v), e os autores Rezende *et al.* (2019) e Nascimento (2011), que utilizam a proporção de base 1:10 (m/v).

Por fim, a concentração varia entre 1% a 10% na maioria dos autores levantados, como se pode verificar nas tabelas 9 e 10. Após a análise da bibliografia, foram decididas, para este trabalho, as seguintes condições inseridas na tabela 11:

Tabela 11 - Condições pré-tratamentos

Condições	**Valores**			
Temperatura	121ºC			
Tempo	15min	30min	45min	60min
Pressão	1 atm			
Proporção S/L(Ácido)	1:20 (m/v)			
Proporção S/L(Base)	1:10 (m/v)			
Concentração%(Ácido)	5%			
Concentração%(Base)	5%			

Fonte: Elaboração própria (2020).

A análise de custo foi feita com base em 1 tonelada. Para isso, serão usadas autoclaves com capacidade de 200L e potência 18kW, modelo 39209 da marca Luferco. Os custos foram calculados considerando-se a quantidade de reagentes necessárias para 1 tonelada somada ao custo da tarifa de energia.

Os reagentes utilizados foram ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH). Os valores utilizados como referência da tarifa de energia e a bandeira tarifária foram fornecidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Anaeel) entre os dias 12 de maio de 2022 e 10 de junho de 2022. Nessas datas, a bandeira tarifária estava verde – segundo a Anaeel, a bandeira verde representa “condições favoráveis de geração de energia. A tarifa não sofre nenhum acréscimo”. Os valores utilizados nos cálculos referentes aos reagentes e valor de energia são dados nas tabelas 12 e 13:

Tabela 12 - Valores dos Reagentes

Reagentes	**Densidade**	**Quantidade**	**Valor**
H_2SO_4	1,83 (g/cm^3)	1 L	R$ 114,78
NaOH	2,13 (g/cm^3)	1 Kg	R$ 68,87

Fonte: Elaboração própria (2020).

Tabela 13 - Valor da tarifa de energia

Energia	
Tarifa	R$ 0,61051

Fonte: Elaboração própria (2022).

No próximo item, serão demonstrados os resultados da análise experimental da composição físico-química de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis, bem como comparação destes com os da literatura. O item também abordará a comparação entre as hidrólises ácido e básica por diferentes autores, além da análise preliminar de custos dos pré-tratamentos estudados com condições definidas a partir da literatura de referência.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ETAPA EXPERIMENTAL

Como o objetivo inicial deste projeto era caracterizar, na etapa experimental, as amostras das biomassas de bagaço de cana, bagaço de malte e coco para a posterior produção de biogás – viabilizando-se, assim, dimensionar um biodigestor com os parâmetros necessários para utilização dessas biomassas –, a seguir, são expostos os resultados alcançados até antes do início da pandemia.

4.1.1 Análises Físico-Química das Biomassas

As análises físico-químicas das amostras foram realizadas com a finalidade de se obterem os teores de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis para a posterior comparação com a literatura. Os resultados estão demonstrados na tabela 14.

Tabela 14 - Resultado das análises físico-químicas

Amostra	P_c(g)	P_a (g)	P_e(g)	P_m(g)	%ST	%SF	%SV
C_1	35,4708	0,8412	35,6916	35,4923	26,25	9,74	90,26
C_2	39,4486	0,8495	39,6821	39,4692	23,96	10,12	89,88
BC_1	40,1156	0,8299	40,5470	40,1885	51,98	16,90	83,10
BC_2	38,7187	0,8288	39,1839	38,7882	56,13	14,94	85,06
BM_1	36,7613	0,8322	36,9647	36,7681	24,44	3,35	96,65
BM_2	40,5437	0,8318	40,7611	40,5510	26,14	3,36	96,64
IB_1	40,7101	2,1325	41,1888	40,7171	22,45	1,46	98,54
IB_2	39,5473	2,0014	40,0807	39,5498	26,65	0,47	99,53

Fonte: Elaboração própria (2020).

Onde:
P_c - Peso do cadinho
P_a - Peso da amostra úmida
P_e - Peso após estufa
P_m - Peso após mufla
C_1 - Coco
C_2 - Coco
BC_1 - Bagaço de cana
BC_2 - Bagaço de cana
BM_1 - Bagaço de malte
BM_2 - Bagaço de malte
IB_1 – Inóculo Bruto

IB_2 – Inóculo Bruto
%ST – Sólidos Totais
%SF – Sólidos Fixos
%SV – Sólidos Voláteis

Ao comparar os valores do teor de cinzas obtidos com os dados da literatura (tabela 15), nota-se que os valores do teor de cinza do coco, segundo Van Dam (2006), variam de 2,7-10%; Cabral (2017) coloca este valor sendo de 2,56%; Bronzato (2021) e Ferreira (2016) encontraram valores de 4,56% e 5,03%, respectivamente, e o valor médio aproximado encontrado na caracterização deste trabalho foi de 9,93%.

Já os valores de cinzas do bagaço de cana de diferentes autores demonstram uma faixa entre 2,20-18,64%, e os resultados da caracterização do bagaço de cana deste trabalho obteve um valor médio de cinzas de 15,92%, valor dentro da faixa descrita. Em relação ao bagaço de malte, Walters (2012) e outras bibliografias que encontraram valores entre 1,1-4,6%, e, nas análises da pesquisa aqui descrita, verificou-se o valor médio aproximado de 3,35%.

Tabela 15 - Teor de cinzas

Biomassa	**Cinzas (%)**	**Referências**
Coco	2,7 - 10	Van Dam *et al.* (2006)
Coco	2,56	Cabral *et al.* (2017)
Coco	4,56	Bronzato (2021)
Coco	5,03	Ferreira *et al.* (2016)
Bagaço de cana	2,4	Sarkar *et al.* (2012)
Bagaço de cana	7,91	Carvalho *et al.* (2014)
Bagaço de cana	18,64 ± 1,49	Nunes *et al.* (2017)
Bagaço de cana	15,40	Ponte *et al.* (2019)
Bagaço de cana	2,50	Oliveira *et al.* (2014)
Bagaço de cana	8,75	Pratto (2015)
Bagaço de cana	6,23	Szczerbowski (2011)
Bagaço de cana	3,80	Rabelo *et al.* (2014)
Bagaço de cana	2,20	Rocha *et al.* (2011)
Bagaço de malte	3,76	Massardi, Massini e Silva (2020)

Bagaço de malte	1,1	Walters *et al.* (2012)
Bagaço de malte	3,3	Xiros *et al.* (2009)
Bagaço de malte	4,6	Mussatto e Roberto (2006)
Bagaço de malte	3,33	Endler (2021)

Fonte: Elaboração própria (2020).

Em relação aos sólidos voláteis da casca do coco, os autores Vale *et al.* (2012), Ferreira *et al.* (2016) e Miola *et al.* (2020) obtiveram, respectivamente, os seguintes valores: 71,56%, 87,09% e 92,05%. Isso demonstra que os valores encontrados na análise (90,07%) estão em acordo com a bibliografia.

Os autores Endler (2021) e Silva, Nascimento, Elizário (2019) apontam os valores de sólidos voláteis na faixa de 96-96,67%. Quanto ao bagaço de malte, a média encontrada foi de 96,64%. Por final, o bagaço de cana teve uma média de sólidos voláteis de 84,08%, enquanto Arantes (2014), Resende (2003), Ponte *et al.* (2019) e Nunes *et al.* (2017) apontam valores, respectivamente, de 79,29%, 88,67%, 69%, 67,14 ± 1,49 %.

Comparando-se os valores obtidos das análises com os valores de referência da literatura, percebe-se que os valores estão dentro do esperado.

4.1.2 Planejamento Experimental

Em relação aos resultados do planejamento da etapa experimental, foram calculados os teores (%) de sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis com os dados gerados nos experimentos de caracterização físico química do bloco II (feitos antes da pandemia).

Os teores de gás produzido não foram mensurados em nenhuma das etapas do bloco I, pois, na massa I (incubação de 7 dias) e na massa II (incubação de 4 dias), após a finalização dos dias de incubação necessários, verificou-se que, em ambas, não estava havendo produção de gás, uma vez que os êmbolos das seringas estavam em na posição inicial colocada ao fim dos dias. Logo, constatou-se que havia vazamento de gás pelo material das garrafas, e foi encontrada, como solução, a utilização de

garrafas com material de polímero termoplástico, Polietileno tereftalato (PET). Sendo assim, foi montado um bloco II utilizando-se as mesmas proporções de relações entre SVr e SVi do planejamento experimental do bloco I para 250 g.

Apesar de se verificar que o aparato II do bloco II estava produzindo gás, não foi possível realizar a medição para dizer se este era eficiente ou não, pois a montagem do bloco II ocorreu na semana do fechamento do Ifes e demais instituições devido ao número de casos da pandemia ter aumentado em nível crítico.

4.2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS PRÉ-TRATAMENTOS ÁCIDO E BÁSICO

Com a paralização das atividades devido à pandemia no início de 2020, este projeto teve que ser dimensionado para uma nova fase. Nessa fase, foi realizado o levantamento teórico dos pré-tratamentos ácido e básico para os substratos bagaço de cana, bagaço de malte e coco e seus resultados, com a finalidade de se obter uma análise entre ambos os tratamentos e também uma análise preliminar de custos desses pré-tratamentos.

4.2.1 Análise do pré-tratamento ácida e básica

Após as análises de literatura e levantamento dos pré-tratamentos, foram montadas as tabelas 16, 17 e 18, que demonstram os tipos de pré-tratamento ácido, básico ou os dois mais utilizados entre as biomassas estudadas.

Na tabela 16, estão os pré-tratamentos ácido, básico ou os dois realizados no bagaço do malte, e, como os resultados demonstram, o pré-tratamento dentre as literaturas pesquisadas foi um dos mais utilizados, sendo responsável por rendimentos de mais de 90% em termos de glicose, redução de até 100% de hemicelulose e 98% do amido. Para os tratamentos alcalinos e ácido/alcalinos, não foi encontrado um número expressivo de literaturas, porém esses conseguem resultados significativos em relação ao bagaço de malte como altas taxas de deslignificação: cerca de 60%.

Tabela 16 - Pré-tratamentos bagaço de malte

Referências	Pré-tratamento	Condições do Processamento	Resultados Obtidos
Wilkinson *et al.* (2016)	Ácido	HCl (1%), 121°C (autoclave), 30 minutos	Rendimento de mais de 90% em termos de glicose
Silva (2012)	Ácido	H_2SO_4 (0,34-11,65%), temperatura 120°C e 1 atm (autoclave), tempo (7,53-92,42 minutos)	Redução de 100% da hemicelulose e 98% do amido
Lobo *et al.* (2017)	Alcalino	NaOH (4,6 e 8%), temperatura 121°C e 1atm (Autoclave), tempo (30, 60, 90 min)	Maior taxa de deslignificação foi cerca 60%
Mussatto *et al.* (2007)	Ácido/Alcalino	H_2SO_4 120°C, 17 minutos, RLS 8g.g^{-1}, 100mg.g^{-1}bsg (bagaço de malte) /NaOH (2% m.v^{-1}), 120°C, 90 minutos, RLS 20g.g^{-1}	Remoção de 81,43% da lignina da biomassa

Fonte: Elaboração própria (2020).

O pré-tratamento ácido no bagaço de cana, como é demonstrado na tabela 17, coloca como principal reagente o ácido sulfúrico em diferentes concentrações, temperaturas e tempos. Em relação ao reagente básico, o principal utilizado foi hidróxido de sódio em diferentes concentrações. Comparando-se ambos pré-tratamentos, nota-se uma maior redução de açúcares no tratamento alcalino, com um resultado de 0,665 g/g (sendo que o ácido obteve 0,249 g/g). Um destaque que deve ser feito sobre a redução de açúcares é que a hidrólise contendo ambos o catalisador teve uma redução maior, apresentando o valor de 0,83 g/g.

Tabela 17 - Pré-tratamentos bagaço de cana

Referências	Pré-tratamento	Condições do Processamento	Resultados Obtidos
Rezende *et al.* (2019)	Ácido	H_2SO_4 (7% e 9%), temperatura (121°C) e 1 atm (autoclave), tempo (30,45,60), proporção sólido líquido (1:20)	Obteve valor de 1,217 g/L de concentração de açúcares redutores. A concentração de glicose não apresentou grandes mudanças
Nascimento (2011)	Ácido	H_2SO_4 (0,13-1,5%v/v), temperatura (83-117°C), tempo (13-47min), proporção sólido líquido(1:2(m/v))	Durante a remoção das xilanas pelo H_2SO_4, obteve-se um resultado de 94% de remoção.
Binod (2012)	Ácido	H_2SO_4 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)	Esse pré-tratamento obteve rendimento de redução de açúcar 0,249 g/g biomassa seca, para 100w
Rezende *et al.* (2019)	Alcalino	NaOH (4% e 7%), temperatura (121°C) e 1 atm (autoclave), tempo (30,45,60), proporção sólido líquido (1:10)	O pré-tratamento básico apresenta os maiores níveis (em todos os tempos) de concentração de açúcares redutores. Para 45 min. tem-se 1,863 (g/L)
Nascimento (2011)	Alcalino	NaOH (1-7% v/v), temperatura 121°C e 1 atm (autoclave), tempo (15-90 minutos), proporção sólido líquido(1:10(m/v))	A maior deslignificação foi 5% de lignina na biomassa, o maior teor de celulose foi 38% e a menor perda de celulose de 2%.

Roldán (2014)	Alcalino	NaOH (1%(m/v)), temperatura (100°C) na chapa, tempo (1h) /NaOH (8%(m/v)), temperatura (ambiente), tempo (24h)	Enquanto no experimento em temperatura ambiente foi demonstrado a presença de celulose alomorfa, no experimento que foi feito a 100°C obteve-se fração rica em celulose (59,59%) e menores teores de lignina (7,51%)
Binod (2012)	Alcalino	NaOH 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)	Esse pré-tratamento obteve rendimento geral de redução de açúcar 0,665 g/g biomassa seca
Binod (2012)	Ácido/Básico	NaOH 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)/ H_2SO_4 1%, 10% de biomassa, micro-ondas (100W-850W), tempo (1-30 min)	Esse pré-tratamento obteve rendimento geral de redução de açúcar 0,83 g/g biomassa seca

Fonte: Elaboração própria (2020).

Nas literaturas levantadas dos pré-tratamentos de hidrólise ácida e básica no coco, visualiza-se que, em meio ácido, as literaturas elencadas neste trabalho são realizadas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações e diferentes temperaturas, assim, é possível verificar que maiores temperaturas removem mais a hemicelulose. Porém, existiu uma maior degradabilidade da celulose. Em relação aos catalisadores básicos, dois utilizados pelos autores e listados a seguir na tabela 18 são o peróxido de hidrogênio e o hidróxido de sódio. Pode-se observar uma alta taxa de quebra, principalmente em relação à lignina.

Tabela 18 - Pré-tratamentos do coco

Referências	Pré-tratamento	Condições do Processamento	Resultados Obtidos
Cabral *et al.* (2017)	Ácido	H_2SO_4 (5%), temperatura 121 °C e 1 atm (autoclave), tempo (40min)	Após o resultado final, restou apenas 1,46% de remoção de hemicelulose, ou seja, a taxa de degradação foi de cerca de 94%. Em relação a degradação da lignina e celulose essas foram respectivamente 28% e 22%
Teixeira *et al.* (2018)	Ácido	H_2SO_4 (1,45%, 2,15%), temperatura (90°C, 105°C), tempo (45 minutos), proporção biomassa/ácido (1:20), rotoevaporador (60 rpm)	Em ambas concentrações a maior temperatura (105°C) foi a que obteve maior solubilidade da hemicelulose, porém nessa condição aconteceu maior degradação de celulose
Cabral *et al.* (2017)	Alcalino	NaOH (5%), temperatura 121 °C e 1 atm (autoclave), tempo (40min)	Após o resultado final, restou apenas 7,80% de remoção de hemicelulose, ou seja, a taxa de degradação foi de cerca de 80%. Em relação a degradação da lignina e celulose essas foram respectivamente 78% e 40%
Ramalho (2019)	Alcalino	H_2O_2 (2,7%, 5,4%,8,1%), temperatura	Comparando a fibra bruta que tinha 5,4% de

		(70,80,90°C), tempo (2h, 2,5h,3h). Baseia-se no método de Brígida *et al.* (2010)	hemicelulose, 35,8% de lignina e 58,8% de celulose, a fibra pré-tratada com H2O2 teve os seguintes resultados: 4,8%, 31%, 64,3%
Brígida *et al.* (2010)	Alcalino	Solução de H_2O_2 em meio básico (0,05g de NaOH e 18 mL de H_2O_2 30%, v/v, para 100 mL de solução), a 85°C por 2h	As fibras de coco tiveram uma redução de 45,93% de celulose no coco natural, para 43,95% de celulose no coco pré-tratado com H_2O_2

Fonte: Elaboração própria (2020).

Quanto à hidrólise ácida, alguns autores, como Rodomski *et al.*, (2012), Rodrigues (2007), Zuniga (2013) e Moraes (2008) apontam diretamente a relação da maior produção de açúcar com influência direta na maior concentração do ácido. Porém, deve ser ressaltado que, nas literaturas consultadas, Sousa (1984) e Rodrigues (2007) citam que as hidrólises ácidas diluídas são preferíveis, pois ácidos mais concentrados geram a corrosão de equipamentos; por isso, uma vez que existe um interesse de produção de larga escala, são necessários ácidos mais diluídos.

Com o levantamento da literatura em relação à hidrólise alcalina, é colocado pela maioria dos autores (BAUDEL, 2006; KIM; LEE; KIM, 2016; XU e SUN, 2016; TAHERZADEH; KARIMI, 2008) e demonstrado pelos resultados que se consegue remover principalmente as frações de lignina sem a maior degradação de outros componentes. Isso consta como uma das vantagens do uso deste catalisador em condições amenas de temperatura e pressão quando comparado com o catalisador ácido, além do fato de ele ser menos corrosivo e colaborar na utilização dos reagentes alcalinos.

Por fim, vale lembrar que o processo de hidrólise ácida ou básica tem como principal objetivo a quebra das ligações glicosídicas e a escolha de qual tipo de catalisador utilizar neste processo vai depender diretamente de alguns fatores, sendo os principais a biomassa, os objetivos e os recursos disponíveis para o desenvolvimento.

4.2.2 Análise preliminar de custos

Para análise de custo, foi primeiro realizado o cálculo da quantidade de ácido e base necessária, levando-se em consideração, nos cálculos, a concentração do ácido comprado de 95% e sabendo-se que a concentração final de ácido e base esperados para os pré-tratamentos é de 5%. Vale mencionar que a base de cálculo considerou 1 tonelada e a proporção do ácido é de 1:20 (m/v), ou seja, 1 tonelada de sólido para 20000 litros de ácido, e a proporção de base é de 1:10, significando, 1 tonelada de sólido para 10000 litros de base (tabela 19). Sendo assim, os resultados constam a seguir na tabela 19.

Tabela 19 - Proporção Sólido/líquido (m/v) em um sistema para 1 tonelada

Ácido	**Sólido (t)**	**Líquido (L)**
1:20	1	20000
Base	Sólido (t)	Líquido (L)
1:10	1	10000

Fonte: Elaboração própria (2020).

Tabela 20 - Quantidades e valores de reagentes

Substância	**Quantidade**	**Valor**
Ácido (5%)	1052 L	R$ 120.821,05
Base (5%)	500 Kg	R$ 34.435,00

Fonte: Elaboração própria (2020).

Em relação ao custo tarifário da concessionária de energia, foi estimado o valor da tarifa e os tempos do pré-tratamento, como verifica-se na tabela 21.

Tabela 21 - Estimativa do custo de energia (autoclave 200L) pelo tempo do processo

Tempo (min)	**Tempo (h)**	**Potência (Kw)**	**Potência (Kwh)**	**Valor (R$)**

15	0,25	18	4,5	2,75
30	0,5	18	91	5,49
45	0,75	18	13,5	8,24
60	1	18	18	10,99

Fonte: Elaboração própria (2020).

Sobre o valor do custo de energia calculado na tabela 21, é necessário frisar que este é estimado para uma autoclave que possui capacidade máxima de 200 litros. Para o processo ácido, seriam necessários 20000 litros; para o básico, 10000 litros. Logo, os valores de custo para esses volumes estão estimados na tabela 22.

Tabela 22 - Custos de energia total para ácido e base

Valor ácido (2000L)	**Valor base (10000L)**
R$ 274,73	R$ 137,36
R$ 549,46	R$ 274,73
R$ 824,19	R$ 412,09
R$ 1098,92	R$ 549,46

Fonte: Elaboração própria (2020).

O custo final se dá pela soma dos valores dos reagentes com os valores do custo de energia total. O custo final está estimado na tabela 23.

Tabela 23 - Custo final estimado dos pré-tratamentos ácidos e básicos em relação ao tempo

Custo Energia + Reagente Ácido	**Custo Energia + Reagente Básico**
R$ 121.095,78	R$ 34.572,36
R$ 121.370,51	R$ 34.709,73
R$ 121.645,24	R$ 34.847,09
R$ 121.919,97	R$ 34.984,46

Fonte: Elaboração própria (2020).

Por meio da finalização dos cálculos, consegue-se observar que o custo final do reagente ácido ficou bem maior que o do básico. Isso ocorreu, principalmente, por dois motivos: o valor mais alto do reagente e a relação da proporção de sólido/líquido ser maior no reagente ácido. Nota-se, também, que o valor do custo tarifário não irá

agregar em alterações em relação a aumentos ou diminuições de valores para ácido e base, uma vez que esse custo é igual para ambos reagentes. Vale ressaltar que o custo tarifário sofre alterações, estipuladas pela Anaeel, de acordo com a bandeira tarifária e a escassez hídrica.

Esses cálculos foram estimativos e baseados em condições específicas para este trabalho. Para afirmar qual reagente é melhor em relação a *"*custo x benefício*"*, outros fatores têm que ser levados em conta, como o tipo de biomassa a ser pesquisada e a necessidade daquele pré-tratamento – uma vez que os reagentes ácidos, conforme já citado, tem como finalidade principal a maior digestibilidade da celulose, enquanto os reagentes básicos agem principalmente da degradação da lignina. Outro ponto importante é que, em escala industrial, opta-se por reagentes alcalinos por esses causarem menor corrosão em equipamentos; mas, se a escolha for pelos reagentes ácidos, esses devem ser mais diluídos.

No item a seguir, serão expostas as conclusões do trabalho aqui apresentado e sugestões para futuros projetos.

5 CONCLUSÕES

Os estudos da etapa experimental feitos antes da pandemia em laboratório demonstraram valores de Sólidos Totais, Sólidos Voláteis e Sólidos Fixos das biomassas de bagaço de cana, malte e coco em acordo com as literaturas levantadas;

Ainda em relação à etapa experimental realizada, os testes se mostram promissores e, apesar das falhas, como o vazamento do gás, essas intercorrências podem ser facilmente corrigidas, chegando-se inclusive ao ponto de estimar a produção de biogás para as biomassas estudas, um dos objetivos deste projeto. Porém, este não pode ser totalmente concluído, pois as atividades presenciais foram suspensas em março de 2020 devido à pandemia de SARS-Cov-2.

O levantamento bibliográfico trouxe a composição das biomassas lignocelulósicas, bem como a descrição dos pré-tratamentos ácidos e básicos para as biomassas estudadas. Por meio da descrição dos processos, condições e resultados postos pelos autores, foi possível comparar os pré-tratamentos. Ao final do levantamento, é possível concluir que a escolha da melhor hidrólise irá depender de alguns fatores como: biomassa de interesse, variáveis de condições, qual maior necessidade: degradação da lignina ou a quebra de celulose, qual orçamento disponível e também se será feito em escala industrial ou não;

Em relação às hidrólises estudas, a estimativa de custos feita demonstrou que, nas condições pré-estabelecidas, o reagente alcalino possui um custo muito menor em relação ao ácido. Porém, é necessário mencionar que o custo irá variar de acordo com as condições de temperatura, pressão, tempo, concentração e relação sólido/líquido estabelecidas.

Como sugestões para pesquisas futuras, há a de a continuidade da pesquisa, realizando-se a análise da produção de biogás das biomassas estudadas por meio deste trabalho, utilizando-se, inicialmente, o aparato experimental II, do bloco II, e a relação da tabela 8 de SV_R e SV_i. Além disso, sugere-se a implementação dos pré-tratamentos ácido e básico em laboratório para comparação dos seus resultados com a literatura. Há também a possibilidade de se estudarem os custos em relação à

implementação real em laboratório dos pré-tratamentos e a realização de outras análises em laboratório com a finalidade de calcular o volume teórico necessário para implementação de um biodigestor para utilização com as biomassas estudadas.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. **Estudo químico da lignina de *paullinia rubiginosa*.** CERNE, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.

ADARME, O.F.H**. "Produção de metano e hidrogênio com hidrolisados gerados no tratamento oxidativo do bagaço de cana-de-açucar"**. Dissertação (Mestrado em engenharia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 685, de 29 de junho de 2017.** Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biometano. Acesso em: 08 de julho de 2022.

AGUIAR, C.M; HASAN, S.D.M; LUCENA, S.L. **Efeito do pré-tratamento alcalino-oxidativo na hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas por *Aspergillus niger*.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.19, n.2, p.123-129, 2017.

AMARAL, M.C.S.; *et.al.* **Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitário**. Artigo Técnico – Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol.13 - Nº 1 - jan/mar 2008, 38-45, p. 38-45.

AMARAL, André Cestonaro do; STEINMETZ, Ricardo Luis Radis; KUNZ, Airton. **O Processo da Biodigestão - Capítulo I. Fundamentos da Digestão Anaeróbia, Purificação do Biogás, Uso e Tratamento do Digestato**. v. 1, n. 1, p. 13-26, 2019.

Airton Kunz, Ricardo Luis Radis Steinmetz, André Cestonaro do Amaral (editores Técnicos). Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1108617/fundamentos-da-digestao-anaerobia-purificacao-do-biogas-uso-e-tratamento-do-digestato. Acesso em: 04 julho 2022.

AQUINO, S.F; CHERNICHARO, C. A. L. **"Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle".** 2005. Artigo técnico. Revista de Engenharia Sanitária Ambiental, vol. 10 - n° 2 - abr-jun, 152-161.

AQUINO, S. F.; *et al.* **"Metodologias para determinação de Atividade Metanogênica Específica (AME) em Lodos Anaeróbios".** Artigo técnico - Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol.12 - N° 2 - abr/jun 2007, p. 192-201.

ARANTE, D.C. **Bagaço de cana-de-açucar: Análise Térmica e Energética de Biomassa.** Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

ARAÚJO, A.P.C. "**Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos utilizando biodigestor anaeróbio**". Departamento de engenharia química – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

ARAÚJO, A.E.F. **Fabricação e Caracterização de um compósito polimérico a base de endocarpo do coco seco como carga e poliamida 6 como matriz**. Dissertação

(Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

ARRHENIUS, K., Y, H., *et.al*. **Suitability of vessels and adsorbents for the short-term storage of biogas/biomethane for the determination of impurities – Siloxanes, sulfur compounds, halogenated hydrocarbons, BTEX.** Biomass and Bioenergy, 2017. p. 127–135. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.025. Acesso em: 04 de julho de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10664: **Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico.** Rio de janeiro, 1989.

ASSUMPÇÃO, S.M.N. **Pré-tratamento químico combinado do bagaço da cana visando a produção de etanol de segunda geração**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

BAIRD, R., & BRIDGEWATER, L. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.

BAUDEL, H. M. **Pré-tratamento e hidrólise.** III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise – Projeto Programa de Pesquisa em Políticas Públicas – Etanol. São Paulo, dez. 2006.

BEZERRA, K. L. P.; et.al. **Uso de biodigestores na suinocultura.** Nutritime, Viçosa, Mg, v. 11, n. 275, p.3714-3722, set/out. 2014. Bimensal. Disponível em: https://nutritime.com.br/artigo-275-uso-de-biodigestores-na-suinocultura/. Acessado em: 08 de julho de 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Anuário da Ceveja 2020.** Brasília, 2021. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf. Acesso em: 04 de julho 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento. **Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil – Edição para Safra 2015/16.** Brasília, 2019.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Nacional Energético-2021**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021. Acesso em: 4 de julho 2022.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **A bioeletricidade e o planejamento energético. Empresa de Pesquisa Energética.** São Paulo, 2017. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/EPE_PUC%20MINAS_PERSPECTIVAS%20SETOR%20SUCROENERG%C3%89TICO_JOS%C3%89%20MAURO_2019_0504.pdf. Acesso em: 5 de julho de 2022.

BINOD, P., et.al. **High temperature pretreatment and hydrolysis of cotton stalk for producing sugars for bioethanol production**. Fuel, Volume *92*, p. 340-345, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.044. Acesso em: 04 de julho de 2022.

BOHRZ. **Geração de metano em lagoa anaeróbia: um estudo de caso em abatedouro de bovinos.** Dissertação (Mestrado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

BORTOLINI, J. **Uso de diferentes inócuos na digestão anaeróbia da cama de aviário.** Dissertação (Mestrado em engenharia agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

BRÍGIDA, A. I. S., CALADO, V. M. A., GONÇALVES, L. R. B. et al., 2010, **"Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber"**, Carbohydrate Polymers, v.79, pp.832–838.

BRONZATTI, F. L.; et al. **"Matrizes energéticas no Brasil: cenário 2010-2030**". In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STO_077_541_11890.pdf. 15 p. 2008. Acesso em: 04 de julho de 2022.

CABRAL, M.M.S; ALMEIDA, R.M.R.G; ABUD, A.K.S. **Estudo do pré-tratamento químico em fibra da casca de coco verde para a produção de etanol.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

CABRAL, M.M.S. **Aproveitamento da casca do coco verde para produção de etanol de segunda geração.** Dissertação (Mestrado – Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

CABRAL, M.M.S; *et.al*. **Composição da fibra da casca de coco verde *in natura* e após pré-tratamentos químicos.** ENGEVISTA, V. 19, n.1, p. 99-108, janeiro 2017.

CAMARA DE COMERCIALIZAÇÃO DE ENERGIA ELETRICA (CCEE). **Produção de bioeletricidade a partir do bagaço da cana-de-açúcar**. 2019-2020.

CARVALHO, D. M. *et al*. Ethanol-soda pulping of sugarcane bagasse and straw.**Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 3-4, p. 355-364, 2014.

CARVALHO, F.B.P. **Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar por autohidrólise, com ênfase na reutilização de água.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2018.

CASSINI, S. T.; COELHO, S. T.; PECORA, V. **Biogás- Biocombustíveis ANP**. In: Carlos Augusto G. Perlingeiro. (Org.). Biocombustíveis no Brasil - Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. C. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2014, v. 1, p. 136-167

CASSOL, G.O. **Modelagem de pré-tratamento e hidrólise enzimática da biomassa de cana-de-açúcar visando à produção de etanol de segunda geração.** Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2017.

CHEMMÉS, S.D; *et.al.* **Estudo de métodos físico-quimicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração**. XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic Reactors - *Biological Wastewater Treatment Series*.** Departamento de Engenharia Sanitaria e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais. Volume 4, 2007.

CONFERENCIA DAS NAÇÕES UNIDAS SOBRE MUDANÇA DO CLIMA (COP26). **A Cop26 explicada**. 2021. Disponível em: https://ukcop26.org/wp-content/uploads/2021/08/A-COP26-Explicada.pdf . Acesso em: 05 de julho de 2022.

CORRADINI, E. *et.al*. **Composição Química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde.** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 31, n. 3, p.837-846, 2009.

COSTA, B. E. B.; *et.al.* **Comparação entre a Hidrólise Química e Enzimática da Biomassa Lignocelulósica para a Produção de Bioetanol: uma Revisão.** *Rev. Virtual Quim.*, 2021.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R.; SANTOS, C. **"Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada"**.UNESP, 2002.

DIAS, H.R.A. **Avaliação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de malte**. Universidade Federal de ouro preto, Ouro Preto, 2017.

EICLER, P.; *et.al*. **Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica.** *Química Nova,* Vol. 38, No. 6, 828-835, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150088. Acesso em: 5 de julho de 2022.

EMBRAPA. **Uso da Biomassa para a Geração de Energia.** ISSN 1678-1953, 2016.

EMBRAPA. **Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e desafios**. ISSN 1678-1953, 2019.

EMBRAPA. Pré-tratamento do Bagaço da Cana-de-açúcar por Explosão a Vapor Visando à Extração de Lignina pelo Processo Acetosolv. Comunicado técnico. ISSN 1679-6535, 2016.

ENARI, T. M., & SUIHKO, M. L. **Ethanol Production by Fermentation of Pentoses and Hexoses from Cellulosic Materials.** *Critical Reviews in Biotechnology,* 1983, p. *229–240.*

ENDLER, I.A. **Avaliação da produção de biogás a partir de resíduo sólido orgânico da indústria cervejeira**. Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2021.

FANG, H.H.P.; *et.al.* **Degradation of phenol in wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket reactor**. *Wat. Re5.* V01. 30, N0. 6, pp. 1353-1360, 1996.

FAO - Food and Agriculture Organization. **Food wastage footprint: Impacts on natural resources.** Organization of the United Nations. Italia, Roma. 2013.

FRIGO, K. D. A.; et.al. **"Biodigestores: seus modelos e aplicações".** Acta Iguazu, Cascavel, v.4, n.1, p. 57-65, 2015.

GASPAR, R. M. B. L. **"Utilização de biodigestores em pequenas e médias propriedades rurais com ênfase na agregação de valor: um estudo de caso na região de Toledo-PR".** Dissertação de mestrado, Florianópolis, 2003.

HUSSAIN, A., DUBEY, S.K. **Specific methanogenic activity test for anaerobic degradation of influents.** Appl Water Sci 7, 535–542 (2017). https://doi.org/10.1007/s13201-015-0305-z.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRÁFIA E ESTATISTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico – 2017**. Rio de janeiro, 2020.

INSTITUTO CAPIXABA DE PESQUISA, ASSISTENCIA TECNICA E EXTENSÃO RURAL. **Produção agrícola dos municípios capixabas 2015-2016**. Documentos nº 248, ISSN 1519-0528, 2017.

INSTITUTO JONES DOS SANTOS NEVES. **Boletim técnico – Agricultura Capixaba 2013-105**. Espirito Santo, 2015. Disponível em: http://www.ijsn.es.gov.br/artigos/4369-boletim-tecnico-agricultura-capixaba-2013-2015. Acesso em: 4 de julho de 2022.

JUNQUEIRA, S.L.C.D. **Geração de energia através de biogás proveniente de esterco bovino: estudo de caso na fazenda aterrado.** Universidade do Rio Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10011533.pdf. Acesso em: 8 de julho de 2022.

KIM, J. S., LEE, Y. Y., & KIM, T. H. **A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, 199, 42–48, 2016. Disponível em:doi:10.1016/j.biortech.2015.08.08. Acesso em: 06 de julho de 2022.

KOTARSKA, K., ŚWIERCZYNSKA, A., & DZIEMIANOWICZ, W. **Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation.** Renewable Energy, 75, 2015, p.389–394. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.10.018. Acesso em: 5 de julho de 2022.

KUMAR, P. et al. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for eficiente hydrolysis and biofuel production. Industrial & Engineering Chemistry Research. v.48, n. 8. p. 3713–3729, 2009.

KUNZE, W. **La cerveza terminada**. In: KUNZE, W. Tecnologia para Cerveceros y Malteros. Berlín: VLB Berlin, 2006. cap. 7, p. 826-885.

LIMA, M.F. **Produção de biogás a partir de lodo de esgoto em condições mesofílicas e termofílicas.** Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

LOBO, C.G.; et.al. **Caracterização e pré-tratamento alcalino do bagaço de malte como potencial matéria-prima para produção de etanol 2G.** 10º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Goiás, 2017.

MAGALHÃES, Agenor P. T. **Biogás: um projeto de saneamento urbano.** São Paulo: Nobel, 1986.

MAGALHÃES, Ticiane da Silva. **Estudo de pré-tratamentos de bagaço de cana para produção de etanol celulósico por hidrólise enzimática.** 2011. 63 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/97760>. Acesso em: 08 de julho 2022.

MARCHIORO, V. **Digestão Anaeróbia em estado sólido de cama de aviário a diferentes razões de substrato/inóculo e intervalos de recirculação**. Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia ambiental) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2017.

MAYER, Mateus Cunha. **"Estudo da influência de diferentes inóculos no tratamento anaeróbio de resíduos sólidos"**. Dissertação de mestrado, Campina Grande/PB, 2013.

MALINOWSKY, Carina. **"Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da UFSC através de biodigestor anaeróbio"**. Dissertação de mestrado, Florianópolis/SC, 2016.

MASSARDI, M.M.; MASSINI, R.M.M; SILVA, D.J. **Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, vol.06, n 01, 2020.

MELO, N.R. **Etanol 2G: Processo produtivo e contexto atual no Brasil**. Universidade Federa de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

MOOD, S. H., *et.al*.**Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, 2013, p. 77–93.

MORAES, C.J.E. **Estudo de Viabilidade Econômica da Produção de Xilitol a partir de Hidrolisado Hemicelulósico de Palha de Cevada**. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2008.

MORO, M.K. **Pré-tratamento de biomassa de cana-de-açucar por extrusão com dupla-rosca.** Dissertação (mestrado em engenharia química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2015.

MORBECK, F.L. **Caracterização de mesocarpo de coco verde e sua aplicação como compósito.** Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers' spent grain, generation, characteristics and potential applications.** Journal of Cereal Science, n. 43, p. 1–14, 2006.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Chemical characterization and liberation of pentose sugars from Brewer's spent grain.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 81, n. 3, p. 268-274, 2006.

MUSSATTO, S.I.; et.al. **Brewers' spent grain as raw material for lactic acid production by lactobacillus delbrueckii.** Biotechnology Letters, v. 29,n. 12, p. 1973-1976, 2007.

MUSSATTO, S.I., & TEIXEIRA, J.A. **Lignocellulose as raw material in fermentation processes.** 2010.

MUZZOLON, E.; *et.al*. **Processamento de cevada para produção malte: parâmetros de qualidade.** Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos , v. 3, p. 205-225, 2020.

MUZZOLON, Eloiza. **Otimização do tempo e da quantidade de água no processo de produção do malte.** 2020. 62 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020.

NAKAEMA, H. **Estratégias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

NASCIMENTO, V.M. **Pré-tratamento alcalino (NaOH) do bagaço de cana-de-açucar para produção de etanol e obtenção de xiloologômeros**. Dissertação (mestrado engenharia química) – Universidade Federal de São Carlos, 2011.

NUNES, J.V.S.; *et.al*. **Análise de viabilidade do bagaço de cana-de-açucar (*Saccharum spp*) para a produção de briquetes**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, Belém, 2017.

ODEGA, T.L.; PETRI, D.F.S. **Hidrolise enzimática de biomassa.** Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, S.F.A. **Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes industrias sucroenergéticas.** Dissertação (mestre em engenharia) - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos campos, 2014.

PANDEY, A.; *et.al.* **Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse.** Bioresource Technology, p. 69-80, 2000.

QUEIROZ, C.K.; PAES, J.L.; FERNANDES, P.L.B.G. **Caracterização da produção de biogás a partir de biodigestão de lodo de esgoto.** VII Congresso Brasileiro de Energia Solar, Gramado, 2018.

RABELO, S. C.; et.al. **Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol.** Fuel, v. 136, p. 349-357, 2014.

RADOMSKI, M.B.; GONZALEZ A.W.; FIAUX, B.S. **Tratamento da biomassa lignocelulósica da cadeia produtiva de dendê (Elaeis guineensis) para produção de glicose por hidrólise ácida.** Artigo Técnico- Universidade Federal Fluminense, Instituto Militar de Engenharia-IME, 2012.

RESENDE, J.F. **Estudo de pré-tratamentos para disponibilização de açúcares redutores a partir do bagaço de cana-de-açúcar.** Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 5, n.10, p. 19219-19227, 2019. Disponível em: DOI:10.34117/bjdv5n10-152. Acesso em: 08 de julho de 2022.

RODRIGUES, A.F. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.

RODRIGUES, C. et al. **Materiais lignocelulósicos comercial, como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial**. In: RESENDE, R. R. (org.). Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: fundamentos e aplicações, Blucher, 2017, p. 284-305.

ROLDAN, I.U.M. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, hidrólise e sua caracterização química e estrutural, visando a produção de etanol de segunda geração.** Tese (doutorado em biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M.; VERVAEREN, & H. **Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass and Bioenergy**, 2011, p.1633-1645.

SANTOS, D. S. **Produção de etanol de segunda geração por Zymomonas mobilis naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica.** 2012. 218 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro - RJ, 2012.

SANTOS, F. A. et al. **Potencial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol.** Química nova, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SANTOS, A. M. **Caracterização química da biomassa: Potencial da palha de cana de açúcar para produção de etanol de segunda geração.** Dissertação (mestrado em energia da biomassa) – Universidade Federal de Alagoas, Rio largo, 2018.

SZCZERBOWSKI, D. **Pré-tratamento a vapor e sacarificação enzimática da palha de cana-de-açúcar para a produção de hidrolisados susceptíveis à fermentação alcoólica.** Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal do Paraná, 2011**.**

SILVA, A.A. **Otimização do pré-tratamento ácido de torta de caroço de algodão e bagaço de malte com farinha de pupunha para produção de bioetanol de segunda geração**. Dissertação (mestrado em química) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha, 2012.

SILVA, B.C. **Ozonólise da biomassa lignocelulósica (bagaço de cana) visando a redução do teor de lignina e do ácido *p*-CUMÁRICO**. Dissertação (mestrado em ciências ambientais e florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, T.A.L. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açucar.** Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2017.

SILVA, M.C.M.F.; NASCIMENTO, M.A.; ELIZÁRIO, S.A. **Produção de biogás a partir dos resíduos de uma cervejaria artesanal.** I Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade, 2019. Disponível em: https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conimas-e-conidis/2019/TRABALHO_EV133_MD1_SA50_ID1309_05112019210647.pdf. Acesso em: 08 de julho de 2022.

SUN, Y.; CHENG, J**. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresour. Technol., 83:1–11, 2002.

SUN, S.; et.al. **The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials.** Bioresource Technology, Volume 199, p. 49-58, 2016.

Taherzadeh, M., & Karimi, K. (2008). **Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review.** International Journal of Molecular Sciences, 9(9), 1621–1651. doi:10.3390/ijms9091621

TEDESCO, L. **Empresários do ES investem na fabricação de cervejas artesanais.** Portal de notícias do Globo G1 – Espirito Santo, 2016. Disponível em: https://g1.globo.com/espirito-santo/noticia/2016/07/empresarios-do-es-investem-na-fabricacao-de-cervejas-artesanais.html. Acesso em: 08 de julho de 2022.

TAKEMOTO, S.Y. **Pré-tratamento de lodos biológicos gerados nos processos de lodos ativados para aumento da sua biodegradabilidade através de hidrólises enzimática, térmica e alcalina.** Tese (doutorado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

TEIXEIRA, G.M. **Análise da eficiência do pré-tratamento ácido na fibra do mesocarpo do coco visando a redução da hemicelulose**. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018.

TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. Tese (doutorado em engenharia e ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, 2010.

VAN DAM, J. E. G.; *et.al.* **Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk**. Industrial Crops and Products. 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.03.003. Acesso em: 05 de julho de 2022.

VAN MEERBEEK, K., MUYS, B., & HERMY, M**. Lignocellulosic biomass for bioenergy beyond intensive cropland and forests.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 102, p. 139–149, 2019. Disponível em: doi:10.1016/j.rser.2018.12.009. Acesso em: 6 de julho 2022.

VIEIRA, R.C; et.al. **Pré-tratamento de bagaço e de palha de cana-de-açúcar visando a deslignificação para produção de etanol**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014. Disponível em: http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0558-24959-175877.pdf. Acesso em: 08 de julho de 2022.

VIEGAS, A. Bagaço de cana já gera quase 40% da energia elétrica consumida em Mato Grosso do Sul. **Portal de notícias do globo G1, 2020.** Disponível em: https://g1.globo.com/ms/mato-grosso-do-sul/noticia/2020/01/16/bagaco-de-cana-ja-gera-quase-40percent-da-energia-eletrica-consumida-em-mato-grosso-do-sul.ghtml. Acesso em: 08 de julho de 2022**.**

Xiros, C., & Christakopoulos, P**. Enhanced ethanol production from brewer's spent grain by a Fusarium oxysporum consolidated system.** Biotechnology for biofuels, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1186/1754-6834-2-4. Acesso em: 08 de julho de 2022.

XU, J.-K.; SUN, R.-C**. Recent advances in alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass**.In: MUSSATO, S. I. Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery. Amsterdam: Elsevier, 2016. ch. 19, p.431-459.

Žák, M., Bendová, H., Friess, K., Bara, J. E., & Izák, P. (2018). **Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading**. *Separation and Purification Technology, 203, 36–40.* doi:10.1016/j.seppur.2018.04.024

Wang, S.; *et.al.* **Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review.** Progress in Energy and Combustion Science, 62, p. 33–86, 2017. doi:10.1016/j.pecs.2017.05.004

WILKINSON, S., SMART, K. A., & COOK, D. J. **A Comparison of Dilute Acid- and Alkali-Catalyzed Hydrothermal Pretreatments for Bioethanol Production from Brewers' Spent Grains**. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 72(2), p. 143–153, 2014.Disponivel em: doi:10.1094/asbcj-2014-0327-02. Acesso em: 8 de julho de 2022.

ZUNIGA, A.; *et.al*. HIDRÓLISE ÁCIDA DA FARINHA DO MESOCARPO DO COCO BABAÇU, VISANDO A OBTENÇÃO DE BIOETANOL. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, *[S. l.]*, v. 9, n. 17, 2013. Disponível em: https://conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/3303. Acesso em: 6 jul. 2022.