

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

HUGO NAKAEMA

ESTRATÉGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO DE
BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA MELHORAR A
PRODUÇÃO DE BIOGÁS E BIOQUÍMICOS EM
BIORREFINARIAS

SÃO CARLOS -SP

2021

HUGO NAKAEMA

ESTRATÉGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA
MELHORAR A PRODUÇÃO DE BIOGÁS E BIOQUÍMICOS EM BIORREFINARIAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção do
título de bacharel em engenharia química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Paula Rúbia
Ferreira Rosa

São Carlos-SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Departamento de Engenharia Química

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Hugo Nakaema, realizada em 29/06/2021:

Prof. Dr. Edson Luiz Silva

DEQ/UFSCar

Prof^a. Dr^a. Janaina Fernandes Gomes

DEQ/UFSCar

Prof^a. Dr^a. Paula Rúbia Ferreira Rosa

DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar gostaria de agradecer meus pais, Akio Nakaema e Elisa Seiko Nakaema, que sempre me apoiaram a voltar para o Brasil após mais de 10 anos de Japão em busca do sonho de me tornar engenheiro. Eu amo muito vocês e queria muito que estivessem aqui comigo.

Aos meus tios, Tomoko Serikawa Nakaema e Mitsuo Serikawa, por terem me acolhido e dado todo o suporte desde que cheguei em São Carlos.

Agradeço à minha orientadora Prof^a. Dra. Paula Rúbia Ferreira Rosa, que foi uma grande mentora, por toda paciência, suporte e disponibilidade. Um exemplo de professora e ser humano. Agradeço também à Prof^a. Dra. Janaina Fernandes Gomes por ter aceitado o convite para compor a banca examinadora.

Agradeço também aos professores que tive o prazer de conhecer durante a graduação, em especial o prof. Dr. André Bernardo, prof. Edson Luiz Silva e prof. Dr. Wu Hong Kwong que me ajudaram no momento mais difícil da minha vida. Obrigado por me ouvirem e me apoiarem!

Agradeço aos meus amigos que, em São Carlos, tornaram-se minha segunda família e sempre estiveram comigo durante esta jornada.

Serei eternamente grato a Estela Manfrin, que foi minha psicóloga por quatro anos, e que também me ajudou no momento mais difícil de minha vida. Se cheguei onde estou hoje e sou quem eu sou, devo muito a você, Estela!

RESUMO

A busca por sustentabilidade e por fontes alternativas que minimizem os impactos ambientais associados às fontes convencionais de energia e produtos químicos vem crescendo e ganhando cada vez mais espaço no atual cenário mundial. Estudos referentes à busca por soluções rentáveis e eficazes para o reaproveitamento de resíduos estão em alta nos últimos anos, principalmente os que utilizam da biomassa lignocelulósica oriunda da agroindústria. Esses resíduos podem ser tratados através da digestão anaeróbia como forma de reduzir os impactos ambientais e aproveitamento energético. No entanto, devido a complexidade das interações existentes na estrutura lignocelulósica, faz-se necessário a utilização de pré-tratamentos que realizem a dissociação ou rompimento dos constituintes (celulose, lignina e hemicelulose) da biomassa lignocelulósica. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar os métodos de pré-tratamento desenvolvidos para as principais matérias-primas em biorrefinarias, que é uma etapa crucial para desencadear e viabilizar a produção de biogás resultantes da digestão anaeróbia, destacando a eficácia, limitações e desafios dessas técnicas. Dentre as técnicas existentes, o pré-tratamento por microondas, ultrassom e combinados são promissores, principalmente pela alta efetividade em uma variedade de biomassa lignocelulósica. Para um mesmo substrato, a palha de trigo, o método de explosão a vapor resultou no maior rendimento de metano ao proporcionar um aumento de 94,5% na produção do gás. Em relação ao hidrogênio, o pré-tratamento por microondas apresentou maior produção comparado a outros métodos, produzindo um total de 131.7 mL de H₂/g substrato. Apesar dos estudos relatados nesta revisão mostraram o aumento no rendimento do biogás quando utilizado os pré-tratamentos, a utilização destas técnicas em escala industrial ainda é um desafio devido aos obstáculos referentes ao processo e à estrutura da biomassa lignocelulósica.

Palavras chaves: Ácidos carboxílicos, Biogás, Digestão anaeróbia, Biomassa lignocelulósica, Pré-tratamento.

ABSTRACT

The search for sustainability and for alternative sources that minimize the environmental impacts associated with conventional sources of energy and chemicals has been growing and gaining more and more space in the current world scenario. Studies regarding the search for profitable and effective solutions for the reuse of waste have been on the rise in recent years, especially those that use lignocellulosic biomass from agribusiness. These wastes can be treated through anaerobic digestion as a way to reduce environmental impacts and energy use. However, due to the complexity of the existing interactions in the lignocellulosic structure, it is necessary to use pretreatments that perform the dissociation or disruption of constituents (cellulose, lignin and hemicellulose) of lignocellulosic biomass. In this context, this work aims to evaluate the pretreatment methods developed for the main feedstocks in biorefineries, which is a crucial step to trigger and enable the production of biogas resulting from anaerobic digestion, highlighting the effectiveness, limitations and challenges of these techniques. Among the existing techniques, microwave, ultrasonic and combined pretreatment are promising, mainly for their high effectiveness on a variety of lignocellulosic biomass. For the same substrate, wheat straw, the steam explosion method resulted in the highest methane yield by providing a 94.5% increase in gas production. Regarding hydrogen, the microwave pretreatment showed higher production compared to other methods, producing a total of 131.7 mL of H₂/g substrate. Although the studies reported in this review show the increase in biogas yield when the pretreatments are used, the use of these techniques on an industrial scale is still a challenge due to the obstacles concerning the process and the structure of the lignocellulosic biomass.

Keywords: Carboxylic acids, Biogas, Anaerobic digestion, Lignocellulosic biomass, Pretreatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Conceito de biorrefinaria. | 17 |
| Figura 2 - Possibilidades de produtos de uma biorrefinaria utilizando-se biomassa lignocelulósica | 18 |
| Figura 3 - Estrutura da lignocelulose nas paredes das células de plantas. | 20 |
| Figura 4 - Estrutura representativa da macromolécula de lignina encontrada em angiospermas, contendo ligações com hemiceluloses. | 22 |
| Figura 5 - Fragmento de uma cadeia de celulose. | 23 |
| Figura 6 - Estrutura representativa de uma molécula de hemicelulose. | 24 |
| Figura 7- Diagrama da digestão anaeróbia. | 25 |
| Figura 8 - Etapas da fermentação no escuro. | 26 |
| Figura 9 - Diferentes tipos de matéria-prima utilizadas na co-digestão. | 29 |
| Figura 10 - Conversão da biomassa lignocelulósica em biogás. | 30 |
| Figura 11 - Impacto do pré-tratamento sobre o processo da digestão anaeróbia. | 31 |
| Figura 12 - Métodos de pré-tratamento. | 31 |
| Figura 13 - O potencial médio de produção de biometano de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos antes e depois do pré-tratamento. | 33 |
| Figura 14 - Inibição da etapa de metanogênese. | 48 |
| Figura 15 - Diagrama representando os pré-tratamentos para produção de hidrogênio. | 49 |
| Figura 16 - Digestão anaeróbia tradicional e modificada. | 50 |
| Figura 17 - Porte e volume de biogás produzido nas plantas em operação no Brasil em 2019. | 53 |
| Figura 18 - Distribuição das plantas de biogás com fim energético em operação no Brasil em 2019. | 54 |
| Figura 19 - Distribuição do volume de biogás produzido no Brasil pelas plantas em operação em 2019. | 55 |
| Figura 20 - Quantidade de plantas em operação e volume de biogás produzido no Brasil entre 2003 e 2019. | 56 |
| Figura 21 - Frequência de artigos por país de publicação entre 2013 e 2021. | 58 |
| Figura 22 - Frequência de artigos por ano de publicação. | 59 |
| Figura 23 - Gráfico do aumento da produção de metano em função do pré-tratamento utilizando palha de trigo como substrato. | 62 |

Figura 24 - Comparação na produção de metano antes e após o pré-tratamento. 63

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição lignocelulósica de resíduos agrícolas e outros resíduos. | 21 |
| Tabela 2 - Visão geral dos pré-tratamentos mais utilizados, biomassa e condições. | 34 |
| Tabela 3 - Resumo de alguns estudos envolvendo co-digestão. | 36 |
| Tabela 4 - Pré-tratamento combinado de material lignocelulósico. | 37 |
| Tabela 5 - Comparação dos métodos de pré-tratamento para melhorar a produção de biogás. | 46 |
| Tabela 6 - Principais pré-tratamentos observados. | 61 |
| Tabela 7 - Principais desafios no pré-tratamento. | 64 |

LISTA DE SIGLAS

ACCC - Ácidos Carboxílicos de Cadeia Curta
ACCM - Ácidos Carboxílicos de Cadeia Média
AFEX - Expansão da Fibra de Amônia
BTU - Unidade Térmica Britânica
DA - Digestão Anaeróbia
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
LC - Lignocelulose
MW - Megawatt
PH - Potencial Hidrogeniônico
RSU - Resíduo Sólido Urbano
SV - Sólidos Voláteis
UEL - Universidade Estadual de Londrina
UFC - Universidade Federal do Ceará
UFPE - Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

β Beta

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 CONCEITO DE BIORREFINARIA | 16 |
| 2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 19 |
| 2.3 ESTRUTURA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS | 21 |
| 2.3.1 Lignina | 21 |
| 2.3.2 Celulose | 22 |
| 2.3.3 Hemicelulose | 23 |
| 2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA | 24 |
| 2.4.1 Fermentação no Escuro | 26 |
| 2.4.2 Co-Digestão | 27 |
| 2.5 PRÉ-TRATAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS | 29 |
| 2.5.1 Pré-tratamento Físico | 38 |
| 2.5.1.1 Moagem | 38 |
| 2.5.1.2 Cavitação | 39 |
| 2.5.1.3 Microondas | 39 |
| 2.5.2 Pré-Tratamento Químico | 39 |
| 2.5.2.1 Ácido | 40 |
| 2.5.2.2 Alcalino | 40 |
| 2.5.2.3 Oxidativo | 41 |
| 2.5.3 Pré-tratamento Físico-Químico | 41 |
| 2.5.3.1 Explosão a Vapor | 41 |
| 2.5.3.2 Hidrotérmico | 42 |
| 2.5.4 Pré-tratamento Biológico | 42 |
| 2.5.4.1 Microbiano | 42 |
| 2.5.4.2 Enzimático | 43 |
| 2.5.5 Pré-tratamento Combinado | 43 |
| 2.5.6 Vantagens e Desvantagens | 44 |
| 2.5.7 Problemas Existentes nos Pré-Tratamentos | 44 |
| 2.6 HIDROGÊNIO | 47 |
| 2.7 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS | 49 |
| 2.8 BIOGÁS | 51 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 57 |
| 4.1 ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 57 |
| 4.2 IMPLEMENTAÇÃO DOS MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO EM LARGA ESCALA | 65 |
| 4.3 FUTURA ÁREA DE PESQUISA PARA MATÉRIAS-PRIMAS A BASE DE LIGNOCELULOSE | 66 |

| | |
|------------------------------|----|
| 4.4 DISCUSSÕES | 67 |
| 5 CONCLUSÕES | 68 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas e o conceito de sustentabilidade muito visado nos últimos anos estão relacionados à substituição das fontes não renováveis por fontes renováveis de energia como alternativa de minimizar os impactos ambientais associados às fontes convencionais de energia (Atelge et al., 2020). Neste cenário, o termo biorrefinaria corresponde à produção integrada de energia, produtos químicos e biomateriais. Com isso, ocorre a produção de energia e produtos químicos, além de ocorrer utilização de vários tipos de matérias-primas e tecnologias de processamento para criar uma variedade de produtos industriais que têm demandas na sociedade (Patel and Shah, *in press*).

Os processos que caracterizam uma biorrefinaria podem ser agrupados em quatro grupos: Processos Mecânicos, Bioquímicos, Químicos e Termoquímicos (Cherubini et al., 2009). A digestão anaeróbia é uma das rotas bioquímicas de bioconversão mais promissoras para a produção de bioenergia, podendo ser integrada a uma biorrefinaria em que, após o pré-tratamento da biomassa, obtém-se bioenergia e bioquímicos (Ribeiro, Fernanda Resende, 2016).

O Brasil se enquadra numa posição privilegiada para assumir o destaque no aproveitamento das biomassas, justamente pelo fato de apresentar grande potencial de cultivo das matérias-primas renováveis e demais vantagens tais como a grande extensão territorial, condições climáticas favoráveis as biorrefinarias, além de cumprir seu papel com a sustentabilidade (CGEE, 2010). A biomassa lignocelulósica pode ser vista como uma matéria-prima adequada para a produção de biocombustíveis e bioprodutos devido a sua alta abundância e presença em resíduos agroindustriais e florestais. Em biomassa lignocelulósica, as fibras de celulose são protegidas por lignina de hidrólise, e isso subsequentemente resulta em hidrólise incompleta seguido por menor rendimento de energia. A fim de superar a natureza recalcitrante da biomassa, uma forma eficiente e econômica técnica de pré-tratamento é necessária. Várias abordagens para o pré-tratamento, como físico, químico, biológico e métodos de pré-tratamento combinados têm sido extensivamente investidos (Panigrahi et al., 2020).

Métodos de pré-tratamento físico, tais como ultrassom e micro-ondas são geralmente preferidos em relação aos outros pré-tratamentos devido principalmente pela alta efetividade em uma variedade de biomassa lignocelulósica (Haldar, Purkait, 2021). Em particular, o pré-tratamento biológico é um processo ecologicamente correto em comparação com processos físicos ou químicos e também devido ao menor consumo de energia (Shrestha et al., 2017). As estratégias de pré-tratamento biológico são mais compatíveis com a digestão anaeróbia, já que não se formam subprodutos tóxicos durante o processo que pode afetar a digestão (Wagner et al., 2018).

Assim, esta revisão tem como objetivo mostrar um panorama dos vários métodos de pré-tratamento disponíveis para biomassas lignocelulósicas existentes para investigar seu potencial no rendimento da produção de biogás após uma etapa de pré-tratamento, além de avaliar como estes métodos podem ser aplicados em escalas reais e integrados em plantas de digestão anaeróbia existentes, levando em consideração custo econômico e energético, digestibilidade da matéria-prima pré-tratada e aplicabilidade dos métodos para diferentes substratos lignocelulósicos. A revisão, além de detalhar os diferentes métodos de pré-tratamento, também busca comparar um grande número de resultados experimentais neste campo, a fim de dar uma visão geral do potencial de produção de biogás de diferentes materiais lignocelulósicos antes e depois do pré-tratamento, assim como a seleção do pré-tratamento mais eficaz para várias categorias de matéria-prima.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

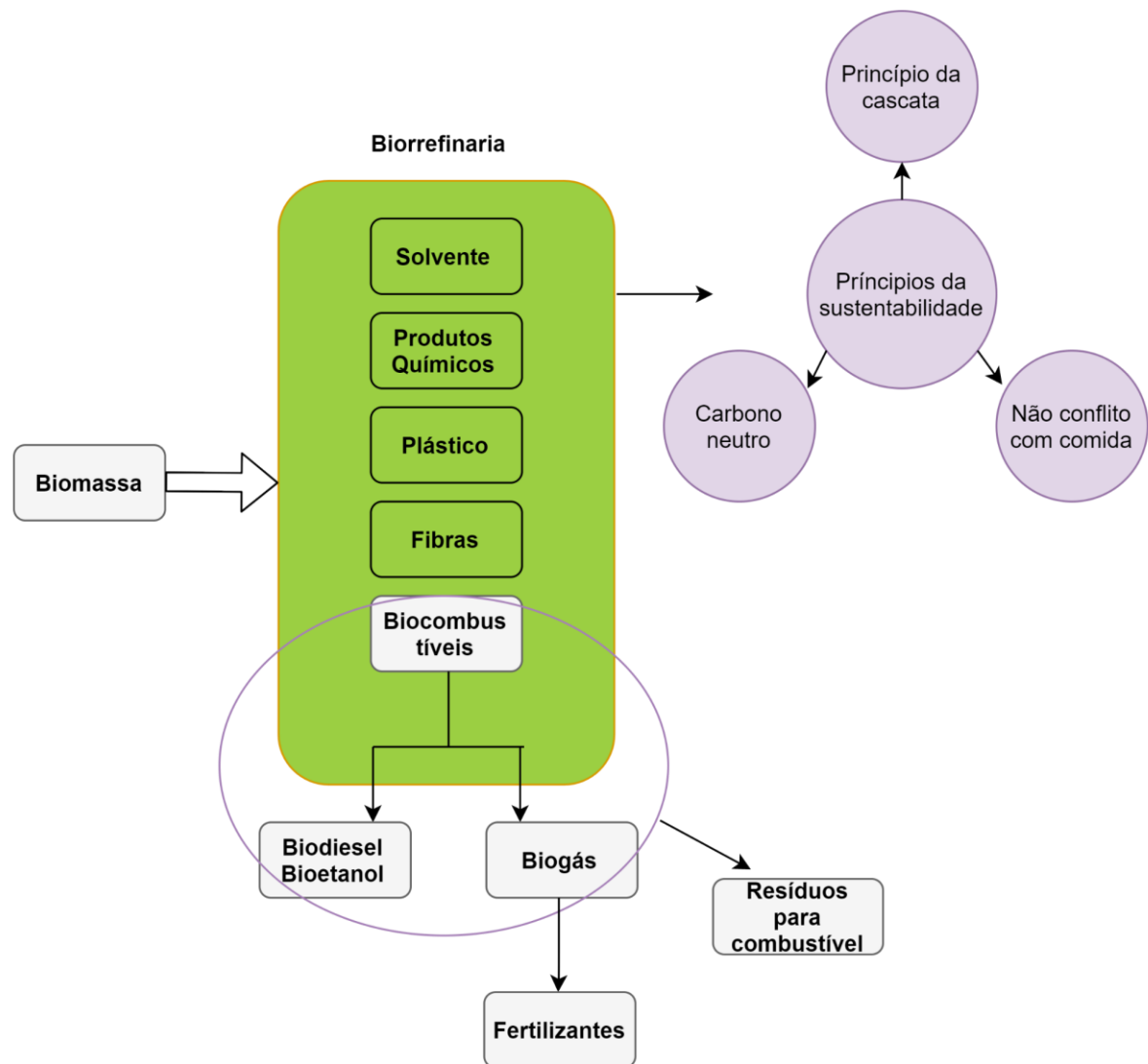
2.1 CONCEITO DE BIORREFINARIA

Com o aumento da população mundial, estima-se que o consumo global de energia, que em 2017 atingiu 600 quadrilhões de Btu, aumente aproximadamente para 739 quadrilhões Btu em 2040. Esse crescimento populacional, a crescente demanda por energia, preocupações relacionadas ao aquecimento global e segurança energética têm inspirado a humanidade a repensar o uso eficiente dos recursos naturais, e neste contexto, têm-se ouvido cada vez mais o termo biorrefinaria como opção para otimização de recursos e minimizar os efluentes (Capuano, 2018; Nghiemet al., 2017). O termo biorrefinaria pode ser descrito como uma unidade onde os produtos e processos que utilizam matérias-primas não renováveis podem ser substituídos por produtos e processos que utilizam biomassa como matéria-prima para produzir bioprodutos e biocombustíveis de forma ambientalmente correta (Canal Bioenergia, 2016).

Diante de problemas de esgotamento dos recursos fósseis e o aumento da geração de resíduos, cadeias alternativas de produção envolvendo o uso de recursos renováveis são necessárias para reduzir a dependência do petróleo e reduzir os impactos ambientais. Neste contexto, as biorrefinarias são fundamentais como sistemas de conversão de recursos. Assim, várias tecnologias são empregadas para separar as fontes de biomassa em carboidratos, proteínas, triglicerídeos, e outros que podem depois ser convertidos em biocombustíveis e outros produtos de alto valor agregado (Coma et al., 2017; Chandra et al., 2018).

Ao produzir bioenergia e químicos de valor agregado a partir de resíduos, uma biorrefinaria fornece a melhor solução para o fluxo de resíduos orgânicos. (Atelge et al., 2020). A Figura 1 representa um conceito de biorrefinaria e seus princípios.

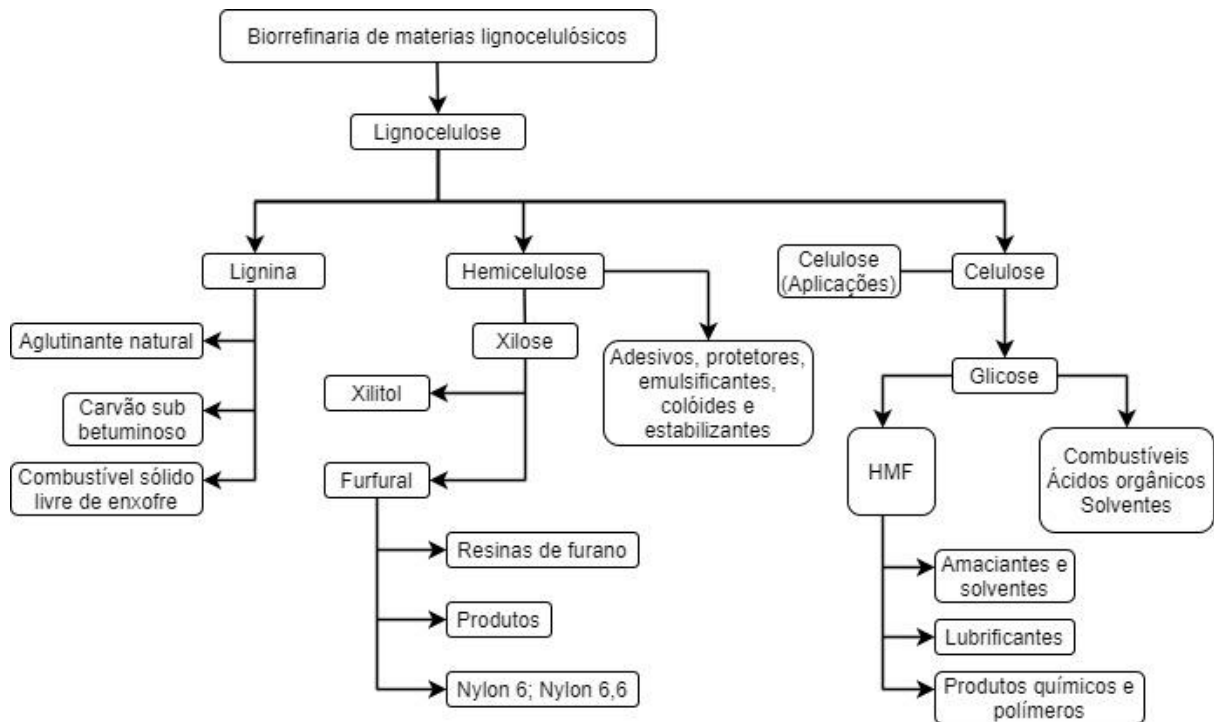
Figura 1 - Conceito de biorrefinaria.



Fonte: Atelge et al., 2020 - Adaptado.

A Figura 2 abaixo, de modo geral, exibe os produtos obtidos por uma combinação de tecnologias e pela utilização de variadas fontes de biomassa lignocelulósica em uma biorrefinaria.

Figura 2 - Possibilidades de produtos de uma biorrefinaria utilizando-se biomassa lignocelulósica



Fonte: Alvim et al., 2014 - Adaptado.

A biomassa lignocelulósica pode ser convertida em diversos materiais. Alguns dos principais produtos obtidos são fibras, plásticos sintéticos, borracha, além de diversos gases obtidos através do processo de gaseificação (Demirbas, 2009b). Pode-se citar também a produção de ácido succínico, um ácido amplamente utilizado em aditivos alimentares, plásticos e tintas e, por este motivo, apresenta alto valor agregado (Lyko, 2009).

Em vista das preocupações acima mencionadas, o biocombustível ganhou enorme atenção para resolver esses problemas devido a suas baixas emissões de carbono e produção sustentável. Com as biorrefinarias, o biocombustível de segunda geração, em que são utilizadas todas as formas de biomassa lignocelulósica, pode reduzir em até 90% as emissões de CO₂ na atmosfera em comparação aos combustíveis fósseis (CETESB, 2016). Com vários caminhos bioquímicos, estes resíduos são utilizados para produzir vários biocombustíveis, como o hidrogênio, bioalcool, biodiesel, biogás e também outros produtos com alto valor agregado, tais como os ácidos carboxílicos. Todos estes biocombustíveis podem substituir os

combustíveis fósseis convencionais sem a eliminação de dióxido de carbono no meio ambiente (Chandra et al., 2012).

No Brasil, os resíduos gerados pelo agronegócio são destaques como fonte de biomassa lignocelulósica para a produção do etanol de 2ª geração (etanol 2G), tradicionalmente mais estudado e produzido a partir da palha e do bagaço da cana de açúcar.

2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é a fonte natural renovável mais abundante e utilizada no mundo. Os materiais lignocelulósicos têm sido categorizados em cinco classes principais:

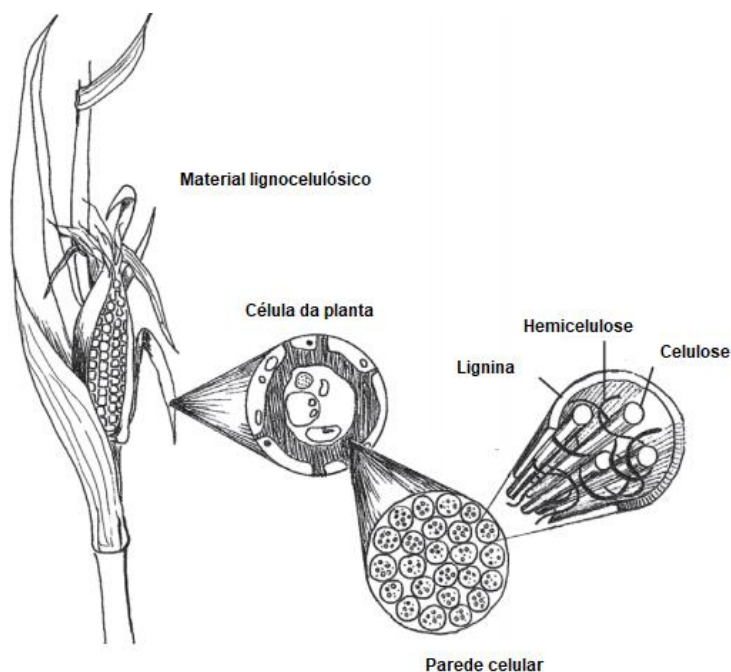
1. Subprodutos e resíduos agrícolas (palhas, fogões, bagaços);
2. Subprodutos florestais e resíduos de madeira (ramos, raízes, cascas, cavacos de madeira);
3. Resíduos da indústria de madeira (serragem, cavacos de madeira, resíduos de madeira);
4. Subprodutos da indústria de papel e celulose e de sementes oleaginosas;
5. Materiais lignocelulósicos à base de gado (principalmente esterco) e gramíneas, folhas, plantas, flores, peles e cascas de frutas.

A valorização dos resíduos lignocelulósicos gerados após atividades industriais, agrícolas e florestais para a produção de biocombustíveis e produtos químicos em biorrefinarias está se tornando um dos campos de pesquisa mais estudados e importantes atualmente. O valor econômico da biomassa pode ser maximizado pela conversão em biomateriais úteis e também portadores de energia de forma integrada, reduzindo os fluxos de resíduos que são produzidos (Thomsen, 2005).

Além de sua abundância e fácil disponibilidade, o fato de 75% de sua composição ser formada por polissacarídeos faz desta biomassa matéria-prima altamente procurada para a produção de biocombustíveis, energia e produtos químicos de elevado valor agregado, tais como os ácidos carboxílicos (Sun e Cheng, 2002; Yi Zheng, 2014; Barros, 2020).

A biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por três tipos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 3). Os componentes dos carboidratos (celulose e hemicelulose) são fermentáveis após a hidrólise, o que torna a biomassa lignocelulósica uma matéria-prima adequada para a produção de bioenergia (Yi Zheng, 2014). No entanto, as características inerentes à biomassa lignocelulósica, tais como propriedades estruturais e químicas, faz com que ela seja resistente à biodegradação por enzimas e microrganismos. Esta resistência do material lignocelulósico é chamada de recalcitrância. A conversão rentável da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e produtos com alto valor agregado é altamente desafiadora devido à estrutura complexa e a essa recalcitrância da lignocelulose (Vinzant et al., 2005).

Figura 3 - Estrutura da lignocelulose nas paredes das células de plantas.



Fonte: IEA Bioenergy (2014) - Adaptado

Em geral, o conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina em uma lignocelulose está na faixa de 30-60, 20-40 e 15-25% respectivamente (Dahadha et al., 2017). No entanto, a composição desses componentes principais varia de acordo com sua fonte (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição lignocelulósica de resíduos agrícolas e outros resíduos.

| Substrato | Lignina | Hemicelulose | Celulose | Referência |
|-----------------------------|------------|--------------|-----------|--------------------------------|
| Jornal | 21 | 21,7 | 64,4 | TNO, 2019 |
| Resíduos de papel | 33.55-40.9 | 13.24-16.3 | 45.12-4.6 | TNO, 2019 |
| Casca de azeitona | 45-48.5 | 21-33 | 22-24 | TNO, 2019 |
| Caroço de azeitona | 25.3-31.2 | 37,2 | 28,1 | TNO, 2019 |
| Bétula | 40,1 | 17,5 | 24,2 | Luo et al., 2019 |
| <i>Miscanthus</i> | 36,3 | 22,16 | 22,55 | Thomas et al., 2019 |
| Palha de trigo | 43,4 | 26,9 | 22,2 | Shah et al., 2019 |
| Gramma de prado | 41,28 | 28,14 | 30,14 | Tsapekos et al., 2018 |
| Cedro do japão | 33,5 | 13,8 | 52,7 | Hassan et al., 2018 |
| Bagaço de azeitona extraído | 40 | 22 | 19 | Álvarez et al., 2018 |
| Talo de milho | 36,4 | 30,3 | 6,9 | Dong et al., 2018 |
| Palha de sorgo | 26,93 | 32,57 | 10,16 | Hernández-Beltrán et al., 2018 |
| Bagaço de cana | 46,1 | 20,1 | 20,3 | Nosratpour et al., 2018 |
| Palha de cevada | 6.3-13.1 | 24-33 | 36-43 | Liu et al., 2017 |

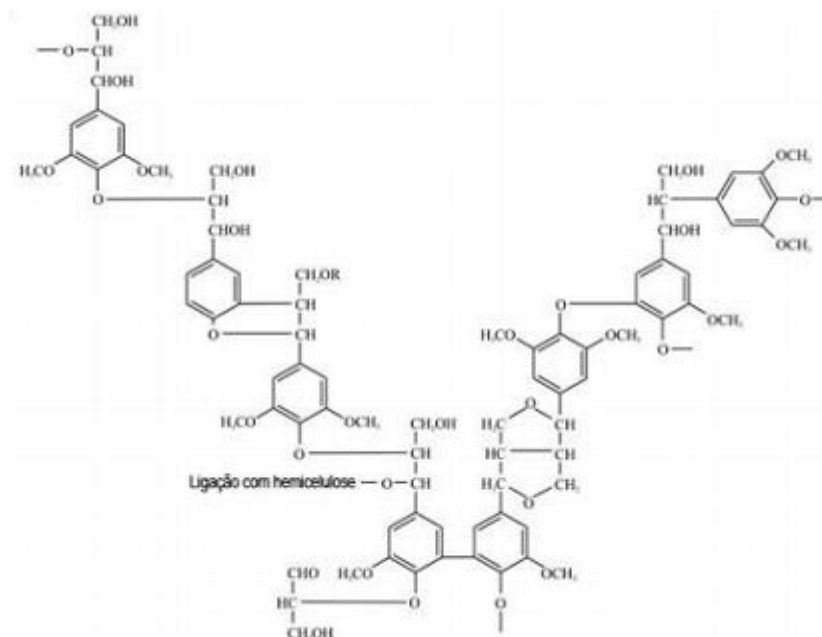
2.3 ESTRUTURA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

2.3.1 Lignina

A lignina é a segunda macromolécula mais abundante na superfície terrestre, ficando apenas atrás de celulose e hemicelulose (Bragatto, 2010). Ela chega a ocupar entre 6.3 a 48.25 % da massa de um material lignocelulósico, segundo autores da Tabela 1. É uma complexa macromolécula tridimensional constituída de unidades fenilpropanóides que se liga à hemicelulose e envolve parcialmente os polissacarídeos e as microfibrilas de celulose na parede celular de plantas (Figura 4). A lignina é um heteropolímero amorfo que não é solúvel em água, formado por várias combinações de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil (Hatakeyama et al., 2009; Dashtban et al., 2010).

A lignina é mais abundante em plantas menos lenhosas, garantindo maior resistência a ataques contra sua integridade estrutural. Essa resistência é um dos maiores obstáculos para o aumento da acessibilidade à celulose, pois a lignina atua como barreira em todas as soluções e ataques enzimáticos (Lu et al., 2002; Palonen, 2004).

Figura 4 - Estrutura representativa da macromolécula de lignina encontrada em angiospermas, contendo ligações com hemiceluloses.



Fonte: Moore et al., 2011

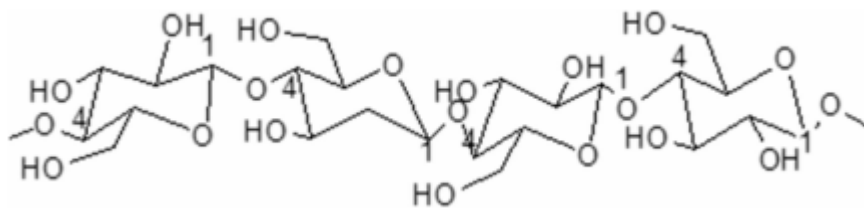
A lignina pode ser utilizada na produção de aditivos de cimento, antioxidantes, nanotubos de carbono, resinas, aditivos de combustíveis, lubrificantes, emulsificantes, floculantes, dispersantes, tintas, corantes e graxas (Guerriero et al., 2016).

2.3.2. Celulose

A celulose, principal componente da parede celular vegetal, é um polímero de cadeia linear não ramificada, possui regiões amorfas e cristalinas, formadas por microfibrilas, que são arranjos paracristalinos de dezenas de cadeias de (1,4) β -D-glicose unidas por ligações de hidrogênio ao longo do seu comprimento, formando uma cadeia de glicose melhor organizada que as regiões amorfas. As fibras celulósicas são estabilizadas por ligações de hidrogênio que ficam entre grupos hidroxil e produzem cadeias lineares (Laureano-Perez et al., 2005, Caliari et al., 2017).

A natureza cristalina da celulose aumenta sua resistência à degradação biológica (Karimi e Taherzadeh, 2016).

Figura 5 - Fragmento de uma cadeia de celulose.



Fonte: Perez S, Samain D., 2010.

A celulose, além de ser empregada na produção de biocombustíveis, também é utilizada na (Guerriero et al, 2016):

- Indústria alimentícia;
- Indústria de cosméticos;
- Aglomerados de madeira;
- Membranas de papel;
- Adesivos, plásticos, tintas para impressão;
- Revestimentos;
- Nano materiais.

2.3.3 Hemicelulose

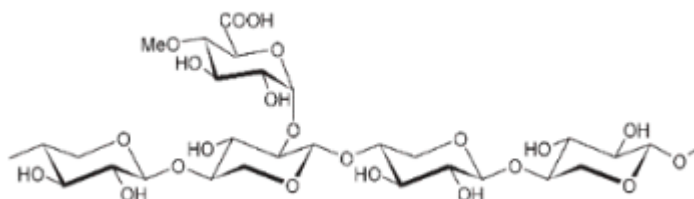
Representando até 35 % da massa do material lignocelulósico (Trajano et al., 2013), a hemicelulose é um polímero curto, heterogêneo e altamente ramificado e pode conter D-xilose, D-rabinose, D-manose, D-glicose, D-galactose e alguns ácidos orgânicos como ácido acético e glucurônicos. As hemiceluloses são ligadas à celulose por ligações de hidrogênio e a lignina por ligações covalentes (Sun et al., 2014).

Além das diferenças na composição química, a hemicelulose também difere da estrutura da celulose em outros aspectos:

- Tamanho da cadeia, que é muito menor (contém aproximadamente 50-300 unidades de açúcar);
- Presença de ramificações nas moléculas principais da cadeia;

A estrutura amorfa e menor grau de polimerização da hemicelulose faz com que ela seja mais suscetível à degradação física, química e biológica comparado à celulose (Li et al., 2015a).

Figura 6 - Estrutura representativa de uma molécula de hemicelulose.



Fonte: Ebringerová, 2005

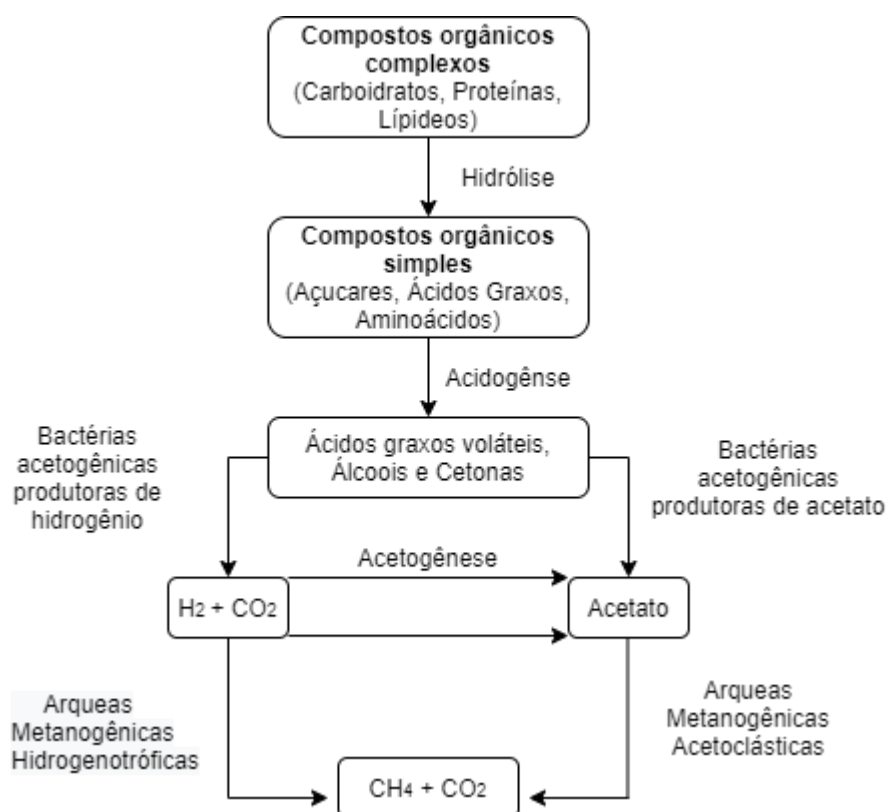
Hemiceluloses são utilizadas na produção de enzimas, produtos de fermentação como solventes, ração para animais, revestimentos, adesivos, remédios, aditivos plásticos, impressões têxteis e nano partículas (Guerriero et al., 2016).

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo biológico que permite o tratamento de resíduos com alta carga orgânica com a finalidade de produzir dióxido de carbono e metano na ausência de oxigênio. Diferentes substratos podem ser utilizados para sua produção e a quantidade de biogás obtida depende principalmente da tecnologia empregada na digestão e do substrato (EPE, 2020; Dincer, 2012).

A rota metabólica da digestão anaeróbia é dividida em quatro etapas (Figura 7), cada uma realizada por diferentes grupos de microrganismos e que podem requerer diferentes condições ambientais.

Figura 7- Diagrama da digestão anaeróbia.



Fonte: Moraes; Zaiat; Bonomi, 2015 - Adaptado.

Hidrólise: Primeira etapa do processo em que as bactérias hidrolisadoras atacam a matéria orgânica particulada mais complexa (polímero), ou seja, transformando-a em materiais dissolvidos mais simples (aminoácidos e ácidos graxos). Quando o material orgânico é complexo e de difícil degradação, a hidrólise tem grande importância na velocidade global de degradação, sendo considerada a etapa limitante da reação.

Acidogênese: Segunda etapa da digestão anaeróbia realizada por bactérias acidogênicas e consiste na transformação dos produtos da hidrólise em ácidos orgânicos de cadeia curta (fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico), álcoois, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e hidrogênio.

Acetogênese: Etapa crítica ao processo, sendo conduzida por bactérias acetogênicas. Nesta fase da digestão anaeróbia os ácidos de cadeia maior são transformados em ácidos fórmico e acético com concomitante produção de dióxido de carbono e hidrogênio.

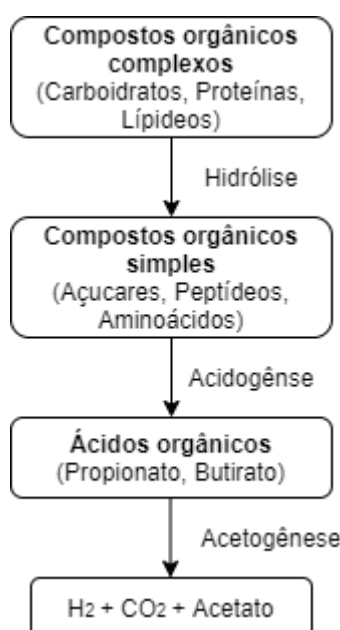
Metanogênese: Última etapa do processo, onde os microrganismos metanogênicos produzem metano a partir de acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, produtos de etapas anteriores.

De acordo com Appels e colaboradores (2011), na digestão anaeróbia a matéria orgânica é transformada pela ação dos micro-organismos em 65% de CH₄, 35% de CO₂, e traços de elementos como H₂S, H₂ e N₂. Já para a Cetesb (2020), a proporção dos gases presente no biogás resultante da digestão anaeróbia varia em 50-70% de CH₄, 25-50% de CO₂ e 0-1 % H₂. Há vários fatores que afetam o processo de digestão e esses fatores também afetam a produção de biogás. Assim, a produção de biogás depende de vários fatores tais como: temperatura, pH, relação C/N, tempo de retenção hidráulico (Manish Saraswat et al., 2019).

2.4.1 Fermentação no escuro

A fermentação no escuro pode ser realizada quando se deseja obter somente hidrogênio, sendo necessário bloquear a fase metanogênica da digestão anaeróbia, controlando pH e tempo de retenção para evitar o consumo do hidrogênio pelas arqueas metanogênicas (Kim; Lee, 2011). A fermentação no escuro pode ser descrita como sendo as três primeiras etapas da digestão anaeróbia (Figura 8).

Figura 8 - Etapas da fermentação no escuro.



Fonte: Moraes; Zaiat; Bonomi, 2015 - Adaptado

2.4.2 Co-digestão

A co-digestão é um processo em que dois substratos são anaerobiamente digeridos para a produção de bioenergia. Além de melhorar a confiabilidade da matéria-prima, a co-digestão também pode oferecer os seguintes benefícios (Brown e Li, 2013; Kuczman et al., 2018):

1. Diluição de substâncias tóxicas;
2. Balanço de nutrientes;
3. Aumento da carga de matéria orgânica biodegradável;
4. Menos efeito de inibição;
5. Melhorias na relação C/N;
6. Melhoria do processo de estabilidade devido a um melhor equilíbrio na relação C/N;
7. Maior produção de metano por unidade de volume de digestor;

Os resíduos lignocelulósicos são um enorme grupo de biomassas que tem potencial de produção de hidrogênio e biogás. A aplicação da biomassa lignocelulósica no processo de co-digestão está em constante crescimento, especialmente como resultado de uma grande disponibilidade de material (Zou et al., 2018). Os resíduos agrícolas como fonte de resíduos lignocelulósicos são amplamente utilizados em estudos de produção de hidrogênio. Há um potencial para aumentar a produção de biogás a partir de biomassa lignocelulósica de alta relação C/N se ela for codificada com substratos de baixa relação C/N. A co-digestão de biomassa lignocelulósica com outros substratos, tais como resíduos animais, pode equilibrar a relação carbono e nitrogênio e otimizar a produção de biogás em nível comercial (Abouelenien et al., 2014; Alemahdi et al., 2015).

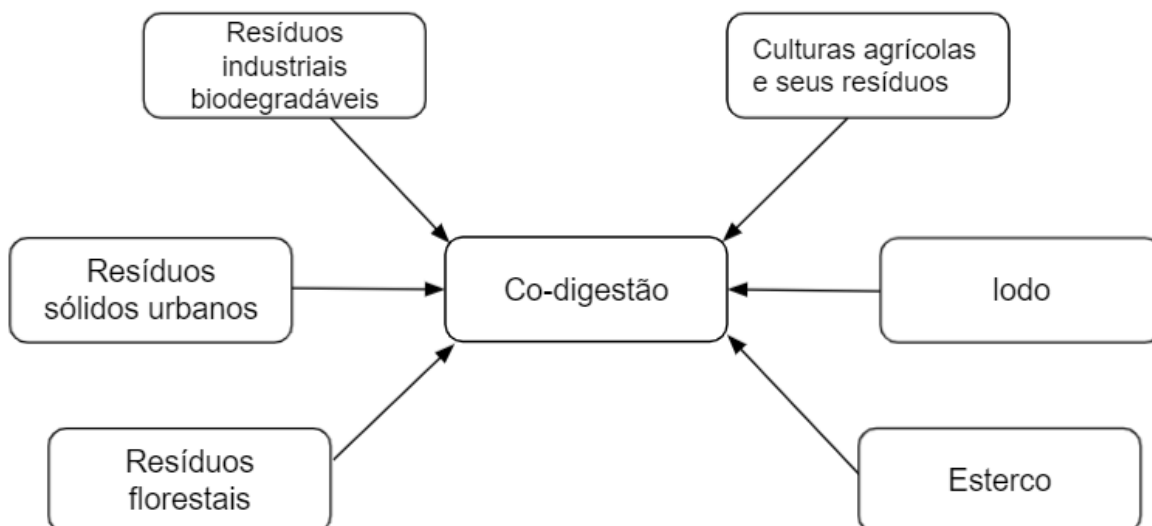
A utilização de substratos lignocelulósicos com resíduos alimentares também mostrou ser vantajosa em termos de produção de biogás. Os resíduos alimentares são conhecidos por possuírem algumas propriedades que não são favoráveis ao processo de digestão anaeróbia, incluindo baixo valores de pH, alto teor de nitrogênio e baixa relação C/N (Zhang et al., 2014). Neste sentido, a co-digestão com resíduos de jardim (biomassa lignocelulósica) tem sido o tema de vários estudos, devido à possibilidade de melhorar a relação C/N do sistema e as condições para o

desenvolvimento de microrganismos anaeróbicos e, como consequência, o aprimoramento da produção de biogás (Oleszek et al., 2014). Perin et al. (2020) estudaram a influência dos resíduos de jardim sobre a digestão anaeróbia de resíduos alimentares com foco na melhoria do biogás e do metano. A melhoria da produção de biogás (86 L d⁻¹), rendimento específico de metano (0,47 L g SV⁻¹) e metano (67%) da co-digestão de alimentos e resíduos de jardim, em comparação apenas a digestão anaeróbica de resíduos alimentares (17 L d⁻¹ 0,06 L g SV⁻¹ e 43%, respectivamente) indicaram a possibilidade de otimizar o processo. Além disso, ao substituir em 20% a taxa de carregamento orgânica do resíduo alimentar por substrato lignocelulósico, a acidificação do sistema foi atrasada. Sattar et al. (2016) compararam o potencial de produção de hidrogênio com palha de arroz pré-tratada em co-digestão com lodo sob efeito de três pré-tratamentos. Os resultados mostraram que o pré-tratamento com NaOH obteve uma redução experimental do teor de lignina, celulose e hemicelulose e aumento na produção de hidrogênio a partir da palha de arroz em co-digestão com lodo.

Alguns autores mostraram que a produção e o processo de produção de metano foi significativamente melhorado quando as culturas energéticas foram co-digestadas com esterco (Cavinato et al., 2010), em contraste com o fraco rendimento de metano quando as culturas foram digeridas sozinhas (Pobeheim et al., 2010).

Diferentes tipos de resíduos são co-digestados para a otimização do processo de digestão anaeróbia, conforme apresentado na Figura 9 abaixo:

Figura 9 - Diferentes tipos de matéria-prima utilizadas na co-digestão.



Fonte: F.A. Shah et al, 2015 - Adaptado

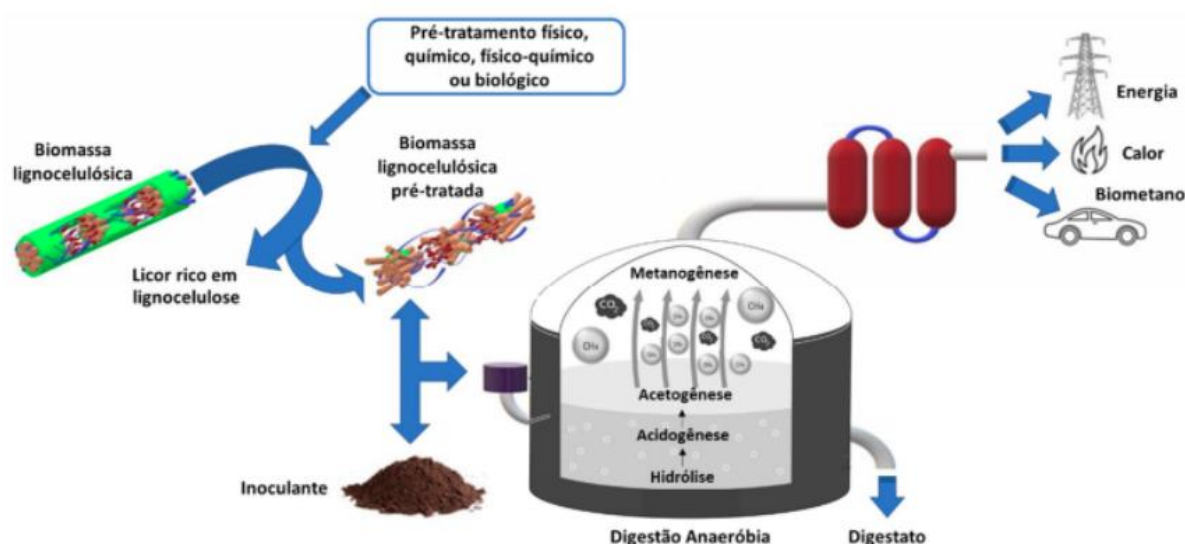
Recentemente, a produção de energia a partir da co-digestão de vários substratos orgânicos ganharam popularidade (Abudi et al., 2016). Numerosos estudos relataram sobre a co-digestão de diferentes biomassas aumentarem o rendimento do metano e do hidrogênio. Dependendo da concentração do substrato e de outros parâmetros do processo, a co-digestão pode aumentar a produção dos gases em até 25 e 400%. No entanto, para que os processos de biodigestão apresentem eficiência relevante, faz-se necessário a realização de um pré-tratamento visando a quebra de polissacarídeos compostos em substâncias mais simples (Sha et al., 2015).

2.5 PRÉ-TRATAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

A etapa de pré-tratamento é um dos processos mais importantes na biorrefinaria lignocelulósica, ela é responsável por promover a desorganização do complexo lignocelulósico, viabilizando a separação das três frações (celulose, hemicelulose, lignina) presentes nos substratos para aumentar a disponibilidade para a digestão anaeróbia (cuja etapa limitante é a hidrólise) de açúcares e outras pequenas moléculas em substratos de biogás e produtos de alto valor agregado (Figura 10). Faz-se necessário então a utilização de pré-tratamentos para aumentar a biodegradabilidade e acelerar o processo da hidrólise (Sun e Cheng, 2002; Taherzadeh e Karimi, 2008). Estas as tecnologias de pré-tratamento têm como objetivo (IEA Bioenergy, 2015):

- Tornar a digestão anaeróbia mais rápida,
- Potencialmente aumentar o rendimento do biogás,
- Fazer uso de substratos novos e/ou disponíveis localmente, e evitar problemas de processamento, como altas exigências de eletricidade para mistura ou formação de camadas flutuantes.

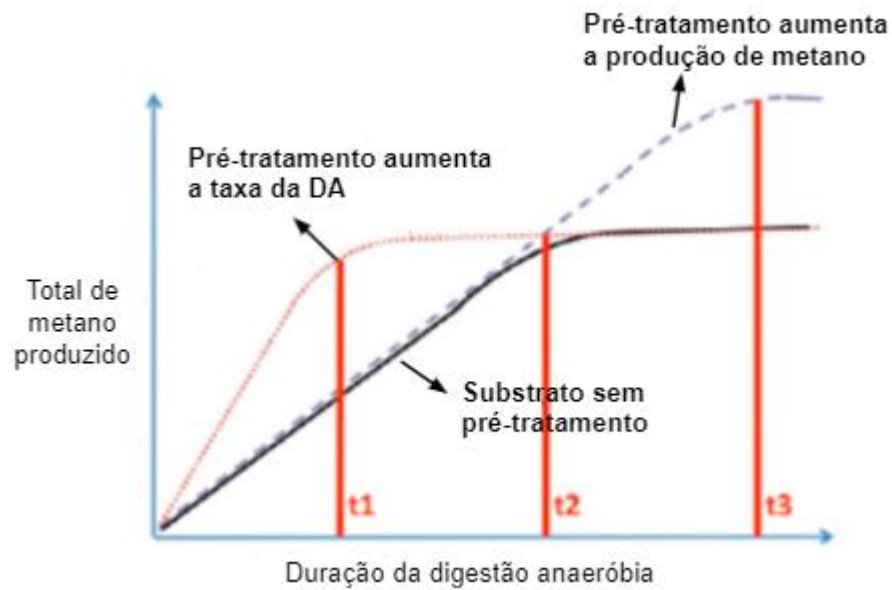
Figura 10 - Conversão da biomassa lignocelulósica em biogás.



Fonte: Abraham et al., 2020 - Adaptado.

O pré-tratamento é o passo crucial na conversão de energia da lignocelulose, que proporciona a separação ou solubilização dos componentes complexos da lignocelulose. A principal função do pré-tratamento de substratos lignocelulósicos é a quebra da estrutura da lignina; portanto, a celulose e a hemicelulose tornam-se disponíveis para digestão anaeróbia. Vários métodos de pré-tratamento foram estabelecidos para este fim. A Figura 11 mostra o impacto do pré-tratamento sobre o processo da digestão anaeróbia, mostrando que é possível aumentar a taxa de digestão anaeróbia e/ou pode aumentar também a produção de metano. Ambos efeitos melhoram o funcionamento de uma usina de biogás, a partir da escolha de um pré-tratamento adequado, e devem considerar a compatibilidade de matérias-primas, enzimas e organismos (IEA Bioenergy, 2014; Patinvoh, 2017).

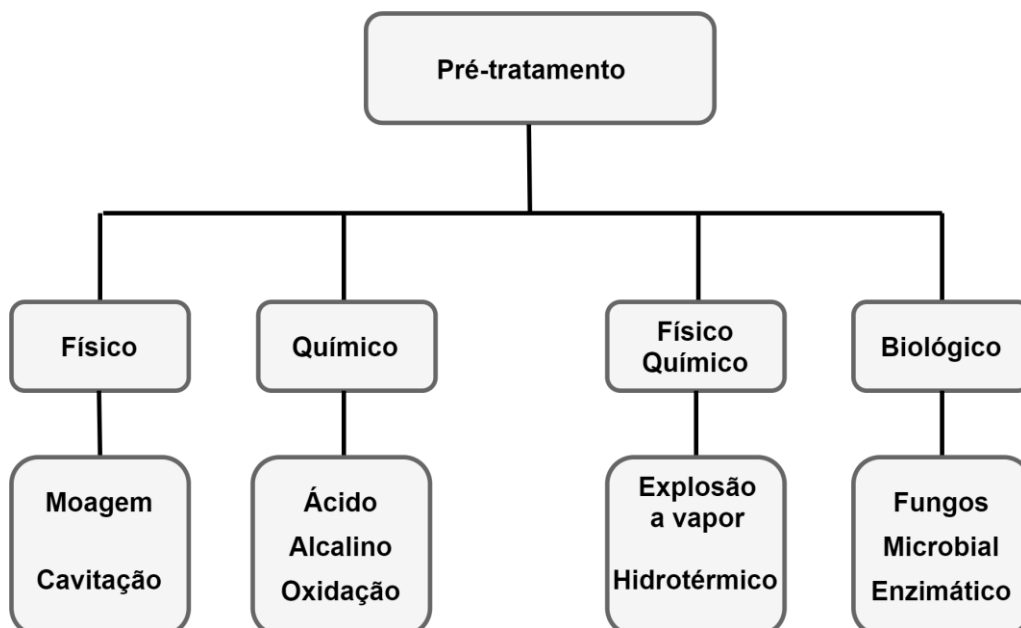
Figura 11 - Impacto do pré-tratamento sobre o processo da digestão anaeróbia.



Fonte: IEA Bioenergy 2014.

Os métodos de pré-tratamento geralmente podem ser classificados em físico, químico, métodos físico-químicos, biológicos e suas combinações (Figura 12).

Figura 12 - Métodos de pré-tratamento.



Fonte: Acervo pessoal.

Em geral, os resultados dos pré-tratamentos físicos e químicos são relativamente bons, mas a exigência de equipamento é rigorosa e ligada à poluição severa. O método biológico consome menos energia e causa menos poluição do que outros métodos, mas é caro e precisa de muito tempo, e as atividades enzimáticas na decomposição da lignocelulose são baixas

Alguns requisitos devem ser cumpridos para que a fase de pré-tratamento seja considerada adequada, dentre os principais estão (Sun e Cheng, 2002):

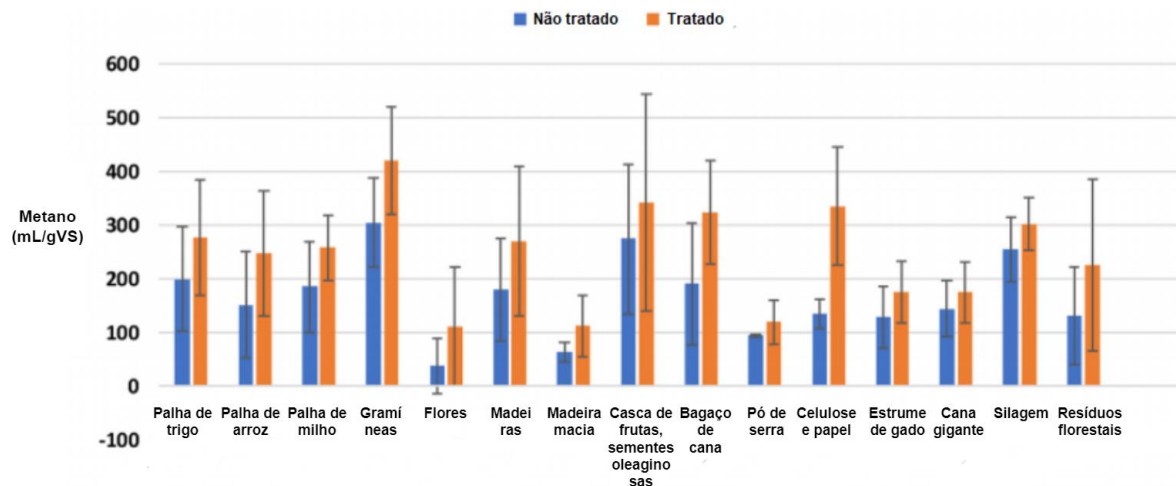
- Resultar em alta recuperação de todos os carboidratos;
- Permitir alta digestibilidade da celulose, após subsequente hidrólise enzimática;
- Evitar a formação de produtos inibitórios para a hidrólise e fermentação;
- Exigir baixa energia ou que a energia empregada seja reutilizada em outras etapas do processo na forma de calor;
- Resultar em elevada concentração de sólidos e açúcares liberados na fração líquida;
- Ter baixos custos operacionais.

Com base nas características físicas e químicas pré-tratamento, a escolha de métodos adequados é crucial para atender estas exigências.

O pré-tratamento físico é manifestado pela redução do tamanho da partícula da biomassa mediada através de forças externas geradas a partir de diferentes equipamentos (Lee and Park, 2020; Mohapatra et al., 2020). O processo químico de pré-tratamento é conduzido usando diferentes produtos químicos, como ácidos e bases (de Araújo Padilha et al., 2019). A desconstrução da lignocelulose usando processo físico-químico é realizada com a liberação repentina de alta pressão que leva a quebrar a complexa rede de biomassa em um curto período de tempo. Finalmente, o pré-tratamento biológico é conduzido utilizando a enzima particular de origem biológica (Rai et al., 2019)

A Figura 13 abaixo relaciona o potencial médio de produção de metano de diferentes tipos de substratos lignocelulósicos antes e após o pré-tratamento. A produção de metano pode mudar significativamente por método de pré-tratamento, tipo de substrato, condição de digestão. Essa mudança é mostrada pelas barras de erro no gráfico.

Figura 13 - O potencial médio de produção de biometano de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos antes e depois do pré-tratamento.



Fonte: Hashemi et al., 2021 - Adaptado.

Gramíneas e folhas, desperdícios e resíduos agrícolas (isto é, trigo, palhas, de milho), sementes oleaginosas, casca de frutas/ resíduos, bagaço de cana e madeiras duras têm um potencial médio de metano de mais de 190 mL/gSV quando não realizam o pré-tratamento. Quando é usado o pré-tratamento, pode-se aumentar a média para mais de 250 mL/gSV para estes tipos de substratos. Para alguns substratos com maior teor de celulose e hemicelulose (por exemplo, gramíneas e folhas), o potencial médio de metano pode chegar a mais de 400 mL/g SV. De acordo com as informações da figura acima, a polpa e o papelão foram os mais beneficiados com o pré-tratamento. Flores e sementes locais, madeiras macias e serragem da indústria madeireira têm o potencial médio de metano mais baixo antes e depois do pré-tratamento (Hashemi et al., 2021).

A Tabela 2 abaixo apresenta uma visão geral dos pré-tratamentos mais utilizados, condições, produção de biogás, custos relacionados ao processo e o estágio de desenvolvimento.

Além disso, um outro produto de alto valor e promissor, que pode obter um melhor rendimento após a etapa de pré-tratamento, é o hidrogênio, um produto da digestão anaeróbia, que será detalhado no decorrer do trabalho.

Tabela 2 - Visão geral dos pré-tratamentos mais utilizados, biomassa e condições.

| Pré-Tratamento | Condições do pré-tratamento | Substrato | Condições | Efeito na produção de bioenergia/bioquímicos | Referências | |
|----------------|---|--|---|--|---|--|
| Físico | Moagem | Moinho de facas 300 µm e tamanho da partícula de 1200 µm | Palha de trigo | Batelada, 37 °C, 28 dias | 49% de aumento na produção de metano | Tsapekos et al., 2018 |
| | | Mecânico | Capim-elefante, girassol mexicano, erva daninha do Sião | Batelada, 37 °C, 30 dias | 22% de aumento na produção de biogás | Dell'Omo e La Froschia, 2018 |
| | Microondas | As matérias-primas acima mencionadas foram cortadas em um moinho de facas para um comprimento médio de cerca de 20 mm. | Caule de cana e palha de trigo | Condições mesófilas durante 28 dias | Ganho de rendimento de 137% para o caule de cana e 49,3% para a palha de trigo. | Dell'Omo e Spena, 2020 |
| | | 36 C, inóculo de esterco de vaca irradiado por microondas | Talo de milho | - | 131.7 mL de H ₂ /g substrato | Song et al., 2012 |
| | | Cavitação | Tamanho da partícula de 0.4 mm | Casca de banana | Batelada 5L, 37°C | 10,8% de aumento na produção de biogás |
| - | Palha de trigo | | Batelada 37°C | 29,8% de aumento na produção de biogás | Patil et al, 2016 | |
| Químico | Ácido | Diluir H ₂ SO ₄ , HCl, CH ₃ COOH e H ₂ O ₂ | Palha de milho | Batelada, 37 °C, 35 dias | 115% de aumento na produção de metano | Song et al., 2014 |
| | | Diluir H ₂ SO ₄ (1%), 121 °C, 10-120 min | Palha de trigo | Batelada, 37 °C, 30 dias | 16% de aumento na produção de metano | Taherdanak et al., 2016 |
| | | HCl | Palha de soja | - | 72.21mL de H ₂ /g substrato | Han et al., 2012 |
| | Alcalino | HCl | Gramíneas | - | 72.21mL de H ₂ /g substrato | Cui et al., 2012 |
| | | 20% g NaOH/g TS, 24 h | Cana | Escala laboratorial, 37°C | 28% de aumento na produção de metano | Jiang et al., 2017 |
| | | 4% w/w NaOH, 37 C, 120 h | Palha de trigo | Escala laboratorial, 37°C | 11,7% de aumento na produção de metano | Chandra et al., 2016 |
| | | NaOH | Talo de milho | - | 45.7 mL de H ₂ /g substrato | Cheng et al., 2012 |
| Oxidação | Fenton, ozônio, e ozônio combinado com Fe(II) e H ₂ O ₂ | Resíduos agrícolas | Batelada, semi-batelada, 35°C, 20 dias | 23-30% de aumento na produção de metano | Almomani et al., 2019 | |

Tabela 2 - Visão geral dos pré-tratamentos mais utilizados, biomassa e condições (continuação).

| Pré-Tratamento | Condições do pré-tratamento | Substrato | Condições | Efeito na produção de bioenergia/bioquímicos | Referências | |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------|--|--|-------------------------|
| Físico-Químico | Explosão a vapor | Explosão de vapor, 1-4 min | Palha de arroz | Batelada, 37 °C, 21 dias | 51% de aumento na produção de biogás | Zhou et al., 2019 |
| | | 220 °C, 10 min | Madeira de bétula | Escala laboratorial, 37°C | 84,5% de aumento na produção de metano | Vivekanand et al., 2013 |
| | Hidrotérmico | Hidrotérmico, 150 C, 15 min | Sida hermaphrodita | Escala laboratorial, 35°C | 55% de aumento na produção de metano | Zielinski et al., 2019b |
| | | Hidrotérmico, 200°C, 10 min, 1.55MPa | Palha de trigo | Escala laboratorial, batelada, 37°C | 16% de aumento na produção de metano | Chandra et al.(2012c) |
| | | Hidrotérmico, 120-180 °C, 30-50 min | Palha de açafreão | Batelada, 37 °C, 45 dias | 70% de aumento na produção de biogás | Hashemi et al., 2019 |
| Biológico | Fungos | <i>Trametes versicolor</i> | Silagem de milho | Semi-contínuo, 37°C, 21 dias | Taxa de geração de metano 0,236 m ³ CH ₄ kgVS ⁻¹ (Controle 0,167 m ³) | Tisma et al., 2018 |
| | Microbial | Consórcio microbiano | Serragem em pó | Batelada, Mesofílica, 28 dias | 25,6% maior produção de biogás | Alia et al., 2017 |
| | | Consórcio TC-5, 12 dias | Palha de trigo | Batelada, escala laboratorial, 30°C | 36% de aumento na produção de metano | Kong et al (2018) |
| | Enzimático | Celulase + Celobiase | Gramíneas | Batelada, 50 °C, 30 dias | Rendimento de metano 274,28 mL g ⁻¹ (VS), (Controle 197,39 mL g ⁻¹ (VS)) | El-Mashad, 2015 |
| Celulase (T.viride) | | Talo de milho | - | 90.6 mL de H ₂ /g substrato | Zhao et al., 2013 | |

A Tabela 3 abaixo mostra um resumo de estudos envolvendo a co-digestão com utilização da biomassa lignocelulósica e outras também contendo esterco animal sob efeito de pré-tratamento físico e químico:

Tabela 3 - Resumo de alguns estudos envolvendo co-digestão.

| Substrato | Pré-Tratamento | Razão de mistura | pH | Rendimento de CH ₄ (mL/gVS) | Autor |
|---|----------------|------------------|---------|--|---|
| Gramas, folhas secas e aparas de madeira; arroz, legumes cozidos, pão e carne | Físico | 1:3 | 6.8-7.2 | 431 | Panigrahi et al., 2020 |
| Resíduos alimentares + resíduos de jardim | Físico | - | 4,3 | 470 | Perin et al., 2020 |
| Resíduos agrícolas + esterco de vaca | Químico | 60:40 | 8,1 | 386,3 | Almomani, F.; Bhosale, R. 2020 |
| Bagaço de cana + esterco de vaca | Químico | 1:2 | 6,8 | 386 | Kaur, M.; Verma, Y.P.; Chauhan, S. 2020 |
| Bagaço de cana + esterco de vaca | Químico | 1:2 | 6,8 | 334 | Kaur, M.; Verma, Y.P.; Chauhan, S. 2020 |

Panigrahi et al., 2020, realizaram uma abordagem combinada para a produção de biogás através do pré-tratamento por micro-ondas dos resíduos de jardim, seguido pela co-digestão anaeróbica com resíduos alimentares. Resultou em uma melhoria no rendimento do biogás para 431 mL/gSV em comparação com os resíduos não tratados (335 mL/gSV). Embora o pré-tratamento tenha um certo efeito sobre a hidrólise e a produção de biogás, algumas tecnologias de pré-tratamento têm desvantagens. Exigências técnicas, fatores inibidores, efeitos tóxicos de subprodutos e fatores econômicos limitam a aplicação de pré-tratamentos. Uma tecnologia de pré-tratamento adequada para resolver tais problemas não foi encontrada até o momento. Mesmo o metano adicional produzido como resultado de pré-tratamentos foi, em alguns casos, insuficiente para compensar os custos adicionais do processo.

Um outro método de aumentar o rendimento da digestão anaeróbia e ao mesmo tempo superar os desafios impostos por um pré-tratamento unitário é a utilização de técnicas combinadas de pré-tratamento, uma vez que um único método tem sempre fraquezas que impedem sua aplicação em projetos industriais em escala real. Em termos de pré-tratamento biológico, por exemplo, as principais barreiras para a implementação de tais métodos em escala industrial são o lento crescimento da

taxa das bactérias degradantes da lignocelulose e longo tempo de retenção. Nas últimas décadas, os métodos combinados de pré-tratamento têm atraído muita atenção (Zheng et al., 2014b). A Tabela 4 apresenta uma visão geral das realizações do pré-tratamento combinado.

Tabela 4 - Pré-tratamento combinado de material lignocelulósico.

| Método Combinado | Substrato | Processo | Condições de Operação | Produção de metano e ácidos carboxílicos | Autor |
|--|--------------------|------------------------------------|--|--|------------------------------|
| Físico-químico-biológico | Palha de trigo | 7% amoníaco, 55°C | Escala laboratorial | 84 mL/g VS | D. Wang et al., 2019 |
| | Espiga de milho | - | Batelada, mesofílica | 50 mL/g VS | Perez-Rodriguez et al., 2017 |
| AFEX | Bagaço de cana | 10% amônia, 50% etanol, 70°C, 24 h | Escala laboratorial | 194 mL/g VS | Hashemi et al., 2019 |
| Físico-biológico | Palha de trigo | Corte/enzimático/silagem. | Batelada, mesofílica | 65 mL/g VS | Gallegos et al., 2017 |
| Termoquímico | Caules de girassol | Cortador e NaOH a 55°C | Batelada | 69 mL/g VS 7.3g ácido acético/l; 1.3g ácido propiônico /l; | Monlau et al., 2013 |
| Físico-Químico combinado com 1% (v/v) H ₂ SO ₄ /HCl/NaOH/(CaOH) ₂ | Resíduos vegetais | Condições de pH igual a 6 | Batelada, 10 ciclos com 48h de tempo de retenção | 2.6g ácido butírico/l; 2.2g ácido valérico/l 6.6g ácido acético/l; | Kumar e Mohan 2018 |
| Físico-Químico combinado com 1% (v/v) H ₂ SO ₄ /HCl/NaOH/(CaOH) ₂ | Resíduos vegetais | Condições de pH igual a 10 | Batelada, 10 ciclos com 48h de tempo de retenção | 1.47g ácido propiônico /l; 1.9g ácido butírico/l; 0.89g ácido valérico/l | Kumar e Mohan 2018 |

A expansão da fibra de amônia (AFEX) é conduzida de forma semelhante ao pré-tratamento de explosão de vapor. Os substratos secos são manchados com uma quantidade específica de amônia líquida (1 e 2 kg de amônia por kg de biomassa), e aquecidos até 50 e 100 °C sob pressão elevada (10,1 e 20,2 bar) por um tempo de residência especificado. A pressão é então realizada à pressão atmosférica resultando na recristalização da celulose e na ruptura da estrutura da fibra. Estas

variações na estrutura levam a um aumento da superfície acessível (Dupont, 2009; Holtzaple et al., 1991). As principais vantagens do método de pré-tratamento AFEX são (Olsson et al., 2004):

- 1) baixa entrada de energia em comparação à explosão de vapor (a temperatura máxima para AFEX é 100 °C);
- 2) a eficiência do método não depende do tamanho da partícula;
- 3) menor produção de inibidores.

2.5.1 Pré-tratamento físico

Com pré-tratamento físico, não há compostos adicionais tais como produtos químicos, enzimas ou fungos adicionados e é um conhecido método para melhorar o rendimento do produto desejado. O pré-tratamento físico aumenta a área de superfície do substrato e melhora o contato entre o substrato e os microrganismos. O tamanho pequeno das partículas dos substratos causa uma diminuição positiva da viscosidade para uma melhor mistura e redução das camadas flutuantes no reator. (Singh, 2016)

O pré-tratamento físico é também relatado para fornecer celulose do substrato com maior acesso a atividade microbiana aumentando sua área de superfície. Entretanto, o principal inconveniente deste método é seu alto consumo de energia. Mesmo que o pré-tratamento físico tenha um efeito positivo na produção de biogás, a porcentagem de aumento do rendimento varia dependendo dos tipos de substratos devido a suas estruturas únicas (Singh, 2016).

2.5.1.1 Moagem

A moagem é uma técnica de redução de tamanho utilizada para o pré-tratamento de biomassa que aumenta a reatividade e não libera nenhum efluente. O tamanho da amostra é preliminarmente reduzido em corte e trituração. O pó ultrafino é coletado através do uso de uma peneira. A escolha da peneira depende da redução do tamanho final da partícula que se pretende alcançar. Os efeitos de trituração incluem alterações no grau de polimerização, porosidade, área de superfície e cristalinidade. O tamanho final da partícula depende principalmente das condições e da intensidade da moagem (Silva et al., 2012).

Tsapekos et al. (2015) investigaram os resultados de pré-tratamento mecânico em gramíneas utilizando diferentes chapas comerciais (lixa, placa de rede), resultando em um aumento máximo de produção de metano de 25% do que as

condições não tratadas. O pré-tratamento mecânico de seis lignocelulósicos diferentes biomassas foi realizada por Dahunsi (2019), que observou um aumento de produção de metano até 22%. Foi investigado um moinho de duplo estágio, em escala industrial, para pré-tratamento de caules gigantes de cana e palha de trigo. O rendimento de metano dos caules pré-tratados foi aumentado em 137% em comparação com o material não tratado. Para a palha pré-tratada, o ganho de rendimento foi de 49,3% (Dell'Omo e Spena, 2020).

2.5.1.2 Cavitação

A cavitação ocorre pela rápida formação, crescimento e colapso de bolhas cheias de gás ou vapor. O método ultrassônico é um dos principais tipos de processos de cavitação. As bolhas fornecem ondas de choque que levam a efeitos mecânicos como a erosão das partículas, resultando na redução de tamanho e recristalização da celulose (Patil et al., 2016). A cavitação ultrassônica tem mostrado melhores resultados em termos de produção de biogás (Islam et al., 2019; Lamb et al., 2019).

O tamanho das partículas é um parâmetro importante em digestores que operam com resíduos agrícolas ou florestais. O tamanho de partícula de 0,088 e 0,40 mm produziram uma quantidade quase igual de biogás. A maior quantidade de metano (362 litros kg⁻¹ de TS) foi produzida por partículas de 0,088 mm.

2.5.1.3 Micro-ondas

Quando a radiação de micro-ondas é aplicada ao substrato, os componentes intracelulares da biomassa absorvem as micro-ondas e começam a vibrar, levando à geração de um enorme calor. Como resultado, as paredes das células são rapidamente rompidas (Chaturvedi, 2013). Assim, o aquecimento do substrato via radiação de microondas solubiliza mais biopolímeros. Entretanto, nos substratos com elevados componentes lignocelulósico, temperaturas acima de 160°C solubilizam ambos, hemiceluloses e componentes de lignina, levando a uma liberação de inibidores, tais como compostos fenólicos que afetam a taxa de digestão anaeróbica (Hendriks e Zeeman, 2009).

2.5.2 Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico é um método amplamente utilizado não apenas para decompor estruturas complexas em pequenas estruturas, mas também reduzir o

tempo de retenção hidráulica. Diferentes tipos de ácidos, alcalinos e bases são usados para pré-tratamento químico sob várias condições para melhorar a biodegradabilidade. O pré-tratamento alcalino elimina a estrutura de acetato da matéria-prima, de modo que o material se torna mais fácil para as enzimas hidrolíticas. Portanto, ele aumenta a biodegradabilidade do substrato e a digestibilidade (Zhou et al., 2012; Karp et al., 2012).

2.5.2.1 Ácido

O pré-tratamento ácido causa a ruptura de Van der Waals, hidrogênio e ligações covalentes que são unidas na biomassa. Este tratamento provoca desintegração da biomassa, resultando na eliminação da porção de hemicelulose da biomassa lignocelulósica. Os principais agentes ácidos envolvidos no pré-tratamento da biomassa incluem ácido sulfúrico, clorídrico, fórmico e nítrico (Taherdanak et al., 2016).

A palha pré-tratada com 3% de H_2O_2 obteve o maior rendimento de metano de 216,7 mL CH_4 g SV-1, que é 115,4% maior do que a palha não tratada, respectivamente. H_2O_2 é econômico e efetivamente superior aos outros pré-tratamentos. Portanto, H_2O_2 é recomendado como pré-tratamento para melhorar o rendimento de metano proveniente da palha (Song et al., 2014). No estudo de Cui et al. (2012), HCl e NaOH foram usados para pré-tratar a grama para aumentar a produção de hidrogênio. Descobriu-se que apenas H_2 e CO_2 estavam presentes no produto de biogás, sem CH_4 detectável durante o curso da produção de hidrogênio. A eficiência da sacarificação e a produção de hidrogênio a partir de grama pré-tratada por ácido e álcali eram mais altas do que os não pré-tratados, indicando que o pré-tratamento era necessário para melhorar o rendimento do hidrogênio.

2.5.2.2 Alcalino

O pré-tratamento alcalino funciona, principalmente, removendo a lignina ou a hemicelulose presente na biomassa, permitindo a deslignificação e causa mais porosidade, área de superfície e redução do grau de polimerização da biomassa lignocelulósica. Para este método, hidróxido de sódio e amônia são comumente usados (Chandra et al., 2012).

2.5.2.3 Oxidativo

O pré-tratamento de oxidação refere-se à degradação da lignocelulose por oxidante. Este processo envolve principalmente ozonólise, oxidação úmida e fotocatalise. O ozônio pode degradar a lignina e a hemicelulose em grande parte devido a sua alta oxidabilidade. O conteúdo de lignina também pode ser reduzido de 29% para 8%, e o rendimento da hidrólise enzimática pode ser aumentado em 57%. Além disso, este processo não produz substâncias tóxicas e compostos inibidores, o que pode afetar a posterior fermentação e hidrólise; também pode remover eficazmente a lignina à temperatura ambiente e à pressão normal (Sun e Cheng, 2002). No entanto, este processo não é economicamente viável por causa de seu alto custo com grande quantidade de ozônio necessária.

2.5.3 Pré-tratamento físico-químico

O pré-tratamento físico-químico é uma abordagem combinada utilizada para decompor a hemicelulose ou polímeros de lignina dentro da biomassa lignocelulósica antes do processo de digestão anaeróbia. Durante o processo, as ligações de hidrogênio entre os polímeros complexos são decompostas pelo calor, aumentando a área de superfície acessível para uma ação enzimática ou microbiana eficiente em relação à biomassa (Rodriguez et al., 2017).

O pré-tratamento físico-químico é realizado a uma ampla faixa de temperatura (de 50 a 250 °C), com um grande número de estudos tendo reportado de 150 a 180 °C de temperatura (Dahadha et al., 2017). A alta temperatura durante o pré-tratamento pode remover os patógenos presentes na biomassa. O tempo de pré-tratamento é um fator crítico na fase de pré-tratamento, pois a exposição prolongada ao calor pode levar a reações inesperadas, tais como reações Millard, que levam à formação de inibidores prejudiciais ao processo de digestão anaeróbia (Fernández-Cegrí et al., 2012).

2.5.3.1 Explosão a vapor

O pré-tratamento com explosão a vapor altera a estrutura da biomassa lignocelulósica com vapor de alta pressão (5-50 bar) a 160-250 °C para diferentes intervalos de tempo (Paudel et al., 2017). A rápida liberação de pressão após um

período de incubação com alta temperatura e pressão causa a destruição da biomassa lignocelulósica.

2.5.3.2 Hidrotérmico

A pressão é empregada para manter a água na fase líquida em uma faixa de temperatura entre 120 e 260 °C para penetrar na biomassa (Mlaik et al., 2019). Em temperaturas elevadas (cerca de 200 °C), a água e os ácidos orgânicos da hemicelulose impulsionam a degradação da hemicelulose nos açúcares monoméricos. Dependendo da temperatura operacional, também pode causar acúmulo de ácido e, posteriormente, um ambiente ácido. Isto resulta em melhorias no acesso à celulose para hidrólise enzimática, bem como fornece líquido rico em orgânicos para maior degradação (Perez et al., 2008; Wan e Li, 2011).

A fim de controlar a concentração de componentes ácidos, é recomendado a utilização de alguns produtos químicos ou uma combinação de pré-tratamento hidrotérmico com outros tipos de pré-tratamento.

2.5.4 Pré-tratamento biológico

Os sistemas de pré-tratamento biológico dependem de agentes biológicos para deslignificar a lignocelulose e fazer o processo de hidrólise enzimática mais conveniente. Ao contrário dos métodos de pré-tratamento físico e químico, os pré-tratamentos biológicos não envolvem alta temperatura e/ou pressão e não requerem ácidos, alcalinos ou qualquer espécie reativa. Além disso, o processo não gera nenhum produto indesejável. Entretanto, a desvantagem do uso de estratégias de pré-tratamento biológico é que há um controle limitado ao longo de todo o processo. Além disso, é um processo lento e, portanto, demorado. No entanto, é possível empregar essas técnicas de pré-tratamento para menores custos de capital e benefícios ambientais (Ravindran; Jaiswal, 2016).

2.5.4.1 Microbiano

A abordagem de pré-tratamento microbiano envolve principalmente o uso de um único ou um consórcio de micróbios para tratar a biomassa antes do processo de digestão anaeróbia. A utilização de fungos é amplamente utilizada como estratégia de pré-tratamento microbiano para biomassa lignocelulósica (Rouches et al., 2016). Os fungos podem ser classificados como espécies celulósicas ou degradantes da

lignina (Wagner et al., 2018). O conteúdo de umidade é um fator crucial afetando a eficiência do pré-tratamento fúngico, com outros fatores principais incluindo características de biomassa, concorrência de microrganismos, disponibilidade de nutrientes, pH e concentração de oxigênio (Wan and Li, 2012). As principais vantagens do pré-tratamento microbiano são as baixas entradas de energia e baixa saída de produtos químicos perigosos. No entanto, uma grande desvantagem deste método é a necessidade de um tempo de incubação mais longo para gerar crescimento microbiano suficiente e também um processo de pré-tratamento mais longo (Maurya et al., 2015). Outra grande preocupação é a perda de carboidratos durante o pré-tratamento microbiano, uma vez que os micróbios utilizam nutrientes da mesma biomassa lignocelulósica para seu crescimento e metabolismo (Rouches et al., 2016).

2.5.4.2 Enzimático

O pré-tratamento enzimático está se tornando mais atraente devido ao tempo curto de reação e uma perda mínima de açúcares durante o processo de digestão. As enzimas têm maior acessibilidade ao substrato e maior taxa de transferência de massa durante o processo de reação (Romero-Güiza et al., 2016). A eficácia do pré-tratamento enzimático é determinada pela atividade da enzima, sua especificidade em relação ao substrato, a quantidade de enzima utilizado para o tratamento, a tolerância da enzima a vários inibidores, o tempo de incubação, o sistema de digestão anaeróbica, estabilidade enzimática a diferentes temperaturas e pH (Kiran et al., 2015; Thomas et al., 2016). A eficácia do pré-tratamento enzimático sobre a biomassa pode ser melhorada por múltiplas enzimas. Embora as enzimas tenham uma série de vantagens, o alto custo é um fator chave no que diz respeito ao desenvolvimento de uma estratégia economicamente viável para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (Romano et al., 2011).

2.5.5 Pré-tratamento Combinado

Um único método de pré-tratamento apresenta sempre pontos fracos que impedem sua aplicação em projetos industriais em larga escala. Em termos de pré-tratamento biológico, as principais barreiras para a implementação de tais métodos em escala industrial são a lenta taxa de crescimento das bactérias degradantes da lignocelulose e o longo tempo de retenção dos materiais. Nas últimas décadas, os

métodos híbridos, ou combinados de pré-tratamento têm atraído muita atenção (Zheng et al., 2014b). A oxidação úmida (um método termofísico) e a explosão da fibra de amônia (um método termo-físico-químico) não apenas degradam a lignina, mas também reduzem a cristalinidade da celulose. Além disso, tem sido observado que alguns métodos combinados podem reduzir a quantidade de utilização de produtos químicos enquanto otimizam o consumo de energia dos métodos de pré-tratamento térmico (Chandra et al., 2012b; Wan et al., 2011). Os pré-tratamento combinados podem beneficiar das vantagens de cada método de pré-tratamento individual, enquanto minimizam seus impactos negativos de custo econômico, complexidade operacional e impactos ambientais.

2.5.6 Problemas Existentes nos Pré-Tratamentos

Como visto anteriormente, o processo de pré-tratamento altera a estrutura e a composição química da lignocelulose. Além disso, também altera a composição natural da estrutura macromolecular da lignocelulose durante a decomposição para se tornar suscetível à degradação microbiana. Neste processo, a lignina e hemicelulose que envolvem a celulose são decompostas, a lignina é removida, a hemicelulose é degradada e a estrutura cristalina da celulose é alterada para melhorar a disponibilidade e a liberação da celulose (An et al., 2015). Neste contexto, cada pré-tratamento possui suas vantagens e desvantagens que deverão ser levadas em consideração na escolha do método a ser utilizado (Tabela 5).

Segundo Chen et al (2017) o processo de pré-tratamento é um sistema de interação de estrutura multi-escala e não-uniforme. A complexa e dinâmica estrutura heterogênea é o fator chave que influencia os processos de transporte e reação, que resultam na grande diferença de resultados dos pré-tratamentos. Muitos problemas ainda existem em cada processo de pré-tratamento, e ele permanece em fase experimental. Os principais problemas nos processos de pré-tratamento são resumidos como a seguir:

(1) Diferentes métodos de pré-tratamento têm diferentes pontos-chave. Portanto, avaliar vários métodos de pré-tratamento diretamente através dos dados de teste não é preciso. Assim, um método de pré-tratamento científico, economicamente viável e altamente produtivo deve ser desenvolvido com base no padrão de avaliação.

(2) As investigações sobre os mecanismos de reação física e química que envolvem a tecnologia de pré-tratamento são deficientes, portanto, é difícil determinar um excelente método de pré-tratamento. Devem ser desenvolvidos estudos para ampliar ideias e compreender melhor a influência da estrutura lignocelulósica durante o processo. O mecanismo deve ser mais estudado para otimizar e melhorar as tecnologias de pré-tratamento existentes.

(3) Muitas tecnologias de pré-tratamento consideram apenas a taxa de enzimólise, taxa de hidrólise, rendimento de açúcar e taxa de remoção de lignina, que não podem explicar teoricamente a físico química envolvida nos processos de transferência e reação sobre o resultado do pré-processamento. Portanto, é necessário um processo inovador que busque explorar esses campos de estudo.

(4) Muitos processos de pré-tratamento requerem condições ótimas de reação e alto custo, e causam poluição ambiental.

Os pré-tratamentos podem ser benéficos para melhorar o rendimento de metano produzido e/ou a taxa de digestão de uma ampla gama de matérias-primas. Entretanto, as técnicas de pré-tratamento devem ser economicamente viáveis e ecologicamente corretas. Levando em conta que todos os pré-tratamentos têm pontos fortes e fracos, os mais apropriados dependerão das características de cada matéria-prima, como descrito acima. A Tabela 5 mostra os pontos fortes e fracos para cada método de pré-tratamento abordado nesta revisão (Carrere et al., 2016).

Tabela 5 - Comparação dos métodos de pré-tratamento para melhorar a produção de biogás.

| Pré-tratamento | | Vantagens | Desvantagens |
|----------------|------------------|---|---|
| Físico | Moagem | Nenhum risco de formação de compostos recalcitrantes e aplicação em escala real para biomassa lignocelulósica | Alta demanda de eletricidade |
| | Ultrassom | Redução dos tamanhos das partículas e escalabilidade | Alta demanda de eletricidade |
| | Microondas | Redução do tamanho das partículas e nenhum risco de formação de compostos recalcitrantes | Alta demanda de eletricidade e escalabilidade |
| Químico | Químico | Baixa demanda energética, Hidrólise da hemicelulose, alteração da estrutura da celulose | Custo, contaminação química e risco de formação de inibidores |
| Físico-Químico | Explosão a vapor | Escalabilidade | Alta demanda de energia e risco de formação de compostos recalcitrantes |
| | Hidrotérmico | Escalabilidade | Alta demanda de energia e risco de formação de compostos recalcitrantes |
| Biológico | Fúngico | Escalabilidade e baixa demanda energética | Alto tempo de exposição |
| | Enzimático | Escalabilidade e baixa demanda energética | Especificidade das enzimas e custo |

Além disso, os pré-tratamento devem seguir alguns padrões, como descritos abaixo (Monlau et al., 2013; Alvira et al., 2014):

1. Evitar as perdas e degradação do açúcar redutor;
2. Desenvolver a hidrólise da fermentação do açúcar lignocelulósico;
3. Evitar os subprodutos nocivos, que não são propícios a processos subsequentes de fermentação e sacarificação;
4. Evitar o uso de reagentes químicos poluidores do meio ambiente ou altamente corrosivos;
5. Reduzir a geração de resíduos sólidos ou utilizar totalmente o material para evitar desperdícios ou poluição;
6. Controlar os custos e avaliar a viabilidade econômica.

Apesar dos desafios existentes mencionados acima, as tecnologias de pré-tratamento surgem, desde que analisadas e estudadas devidamente, como alternativa para aumentar a produção de biogás e produtos de alto valor agregado.

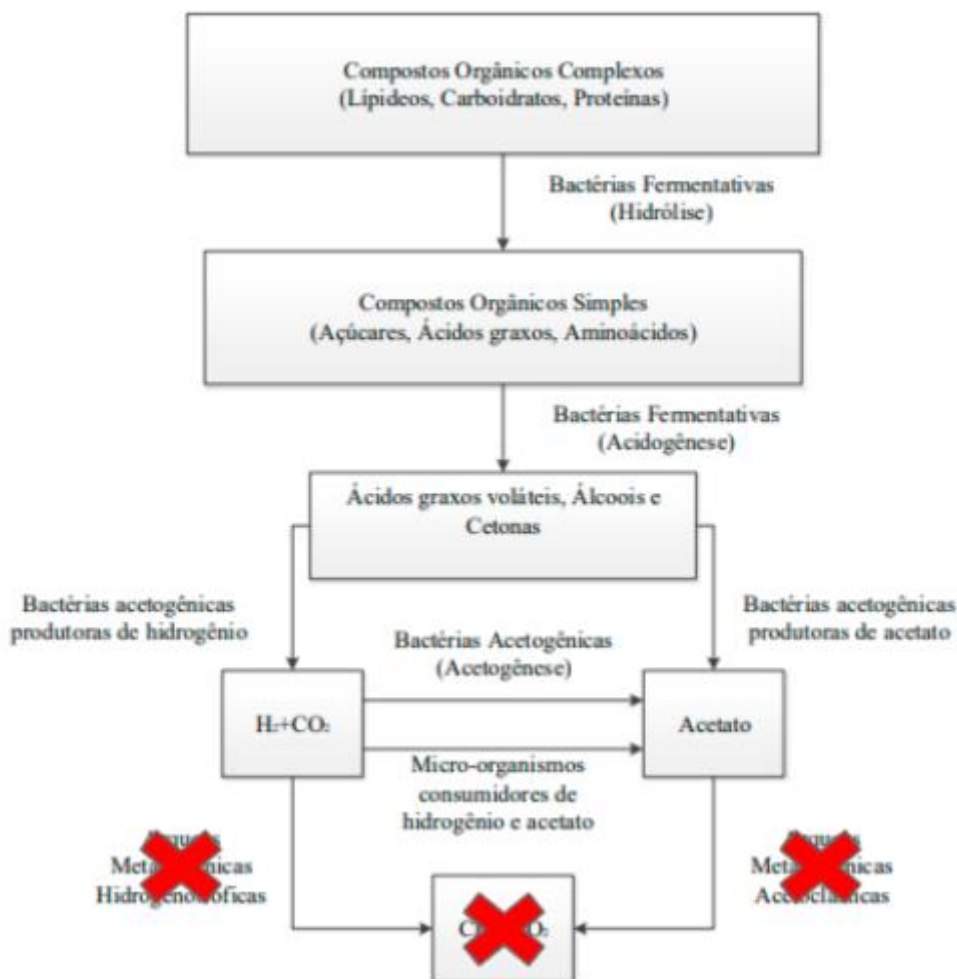
2.6 HIDROGÊNIO

O hidrogênio, incolor, não tóxico e insípido é um biocombustível que vem sendo apontado como uma alternativa energética promissora, com baixo potencial de poluição e promove a redução de resíduos orgânicos. Possui a capacidade de produzir mais energia em comparação a qualquer outro combustível, cerca de 122 kJ/g e apresenta valor calorífico de 143 GJ/ton (Show et al., 2011; Sekoai et al., 2013). Além disso, o bio-hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes substratos, tais como resíduos lignocelulósicos e industriais, lamas de águas residuais e resíduos sólidos urbanos. Entretanto, a produção de hidrogênio de resíduos agrícolas é geralmente preferida, que são renováveis, econômicos, abundantes e mais biodegradáveis

Há vários métodos pelas quais o hidrogênio pode ser produzido, e entre eles, tem-se a fermentação no escuro.

Na fermentação escura, a biomassa hidrolisada é submetida acidogênese (formação de $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2$) e hidrogênio produzido durante a acidogênese é consumida em metanogênese para formar CH_4 e CO_2 . Para se obter um bom rendimento de hidrogênio, seu consumo (ou formação de metano) deve ser inibida, como mostrado na Figura 14 abaixo.

Figura 14 - Inibição da etapa de metanogênese.



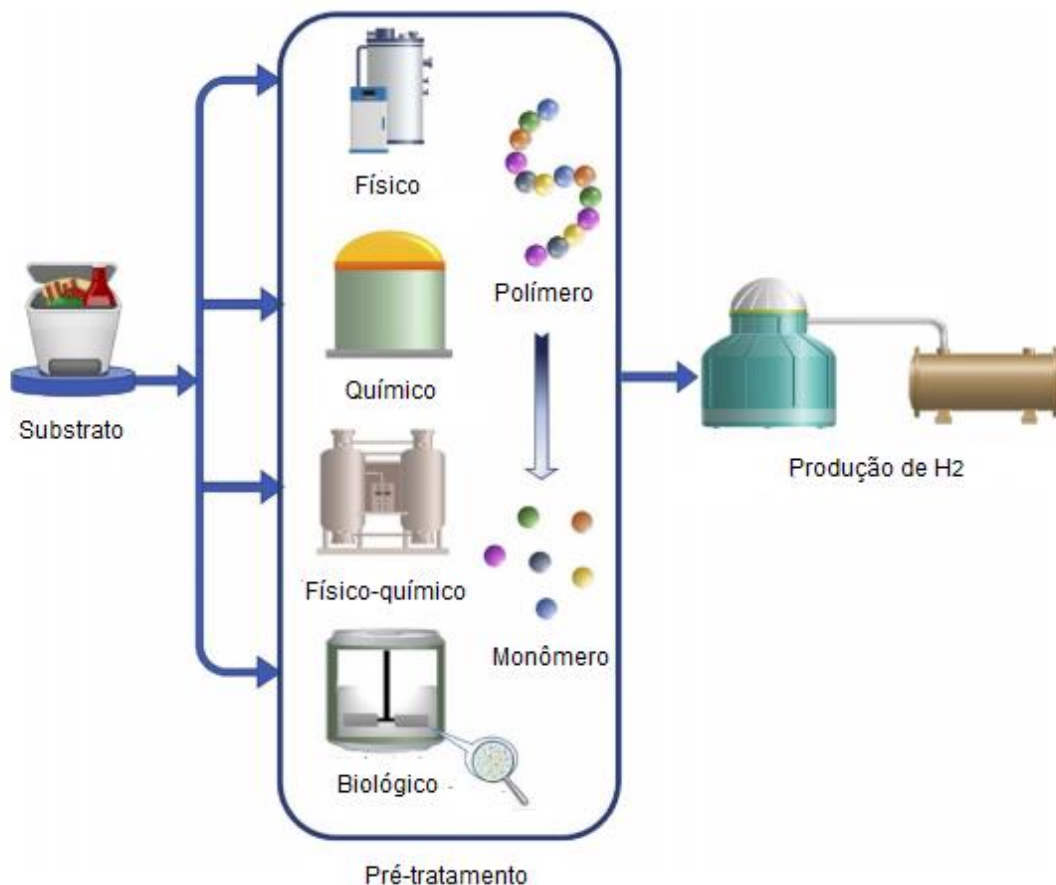
Fonte: Moraes; Zaiat; Bonomi, 2015 - Adaptado

Os métodos mais comuns na etapa de pré-tratamento (Figura 15), que antecede a digestão anaeróbia, para produção de hidrogênio incluem: pré-tratamento físico (ultrassom, micro-ondas), químico (ácido ou alcalino) e biológico (usando microrganismos ou enzimas como celulasas, xilanasas, hemicelulasas) (Mtui, 2015; Pleissner et al., 2014).

Zhao et al. (2011) identificaram o pré-tratamento alcalino como potencial para resíduos alimentares. Neste estudo, um pré-tratamento alcalino foi realizado a pH 13 em resíduos alimentares, provocando um aumento drástico da taxa de produção de hidrogênio após o pré-tratamento para 105,38 mL/gSV, que foi 2,66 vezes mais do que o experimento de controle. Jang et al. também mostraram um rendimento máximo de hidrogênio alcançado após um pré-tratamento alcalino de pH 11 a 12. Kim et al.

destacaram que a hidrólise de resíduos alimentares com um pré-tratamento ácido a pH 2 melhorou a produção de hidrogênio em até 3 vezes em relação ao processo normal.

Figura 15 Diagrama representando os pré-tratamentos para produção de hidrogênio.



Fonte: J. Rajesh Banu, et al; 2019 - Adaptado.

2.7 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

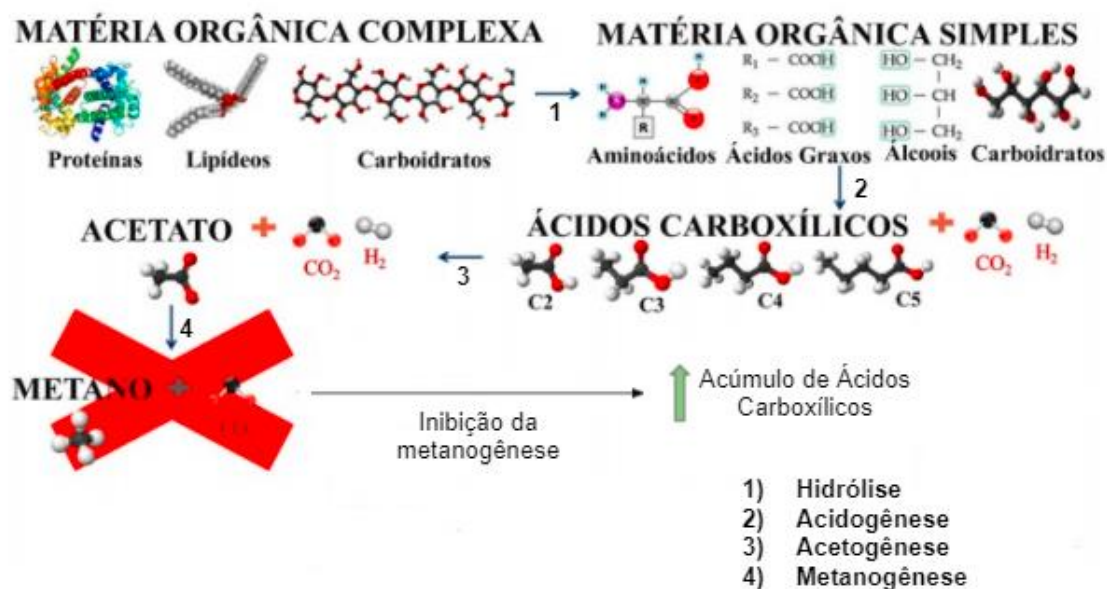
Os grupos de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ACCCs), formados na etapa de acidogênese da digestão anaeróbia, e ácidos carboxílicos de cadeia média (ACCMs) têm várias aplicações industriais, tais como vernizes, perfumes, desinfetantes, plastificantes, surfactantes, auxiliares têxteis, produtos farmacêuticos, produtos alimentícios, entre outros (Abdel-Rahman et al., 2013; Liu et al., 2013).

Entretanto, os ACCMs têm aplicações industriais mais amplas e também são utilizados na produção de corantes e lubrificantes de borracha (Angenent et al., 2016). Além disso, sua produção é geralmente mais complicada em relação aos ACCCs,

pois é necessário um processo de alongamento de cadeia. Portanto, o valor dos ácidos carboxílicos tende a aumentar à medida que o número de carbonos aumenta.

Entre os ACCMs, o ácido capróico (C6) tem sido um dos mais estudados devido à sua aplicação como aromatizante e suplemento alimentar para suínos e aves para controle de doenças entéricas (Dams et al., 2018). Aproximadamente 90% da demanda de ácidos carboxílicos no mercado é produzida através de derivados do petróleo. Como mencionado anteriormente, os ACCCs são formados naturalmente na fase de acidogênese. Entretanto, a produção de ACCMs requer um processo de alongamento da cadeia biológica carboxílica, onde um material orgânico menor (doador de elétrons) fornece elétrons para bioconversão de ACCCs em ACCMs (Grootscholten et al., 2013). Portanto, uma das estratégias para melhorar esse processo é a adição de doadores de elétrons (Figura 16), tais como etanol, ácido láctico, metanol, propanol, peptídeos, galactitol e carboidratos (Coma et al., 2016).

Figura 16 - Digestão anaeróbia tradicional e modificada.



Fonte: Grootscholten et al., 2013b - Adaptado

Por causa de impactos ambientais, risco de escassez e elevados preços do petróleo, a produção biológica desses ácidos da digestão anaeróbia de recursos renováveis de baixo custo, como resíduos orgânicos das atividades agroindustriais, vem tendo cada vez maior destaque (Du; Liu e Chen, 2015; Atasoy et al., 2018).

Neste contexto, a produção biológica de compostos de alto valor agregado durante o tratamento anaeróbio de águas residuais agroindustriais e de outras fontes de matéria-prima, tal como a biomassa lignocelulósica, estão recebendo uma atenção crescente, mas as informações relativas a seus aspectos quantitativos e qualitativos, rendimentos de conversão de bioprodutos, estão muito dispersas na literatura. Além disso, é necessário analisar outros fatores, como o valor agregado bruto dos subprodutos, consolidação da produção e recuperação técnica, as escalas de produção e a possibilidade de instalação em ambientes urbanos e rurais para adotar a melhor escolha de plataforma de recuperação de recursos.

2.8 BIOGÁS

Segundo a Associação Brasileira de Biogás e Biometano - ABiogás, o aproveitamento do biogás para a geração de energia elétrica, energia térmica e biometano vem ganhando espaço no Brasil e no mundo. Em 2018, um estudo pela ABiogás indicou que o Brasil é o país com o maior potencial de produção de biogás do mundo, com uma produção de aproximadamente 84,6 bilhões de metros cúbicos/ano (ABiogás, 2020).

O biogás é um biocombustível resultado da digestão anaeróbia de materiais orgânicos (de origem vegetal ou animal) e é uma mistura gasosa composto principalmente por metano (50 a 70% do volume de gás produzido), dióxido de carbono (25 a 50% do volume de gás produzido), além de traços de outros gases como:

- Hidrogênio: 0-1% do volume;
- Gás sulfídrico: 0-2% do volume;
- Oxigênio: 0-2% do volume;
- Amoníaco: 0-1% do volume;
- Nitrogênio: 0-7% do volume.

Com o agronegócio cada vez mais em alta no Brasil, a preocupação com o aumento da geração de resíduos (biomassa dos restos de cultura ou efluentes dos abatedouros, por exemplo) e com seu devido descarte torna-se cada vez mais necessária. Uma das razões para o crescimento da produção de biogás no país é

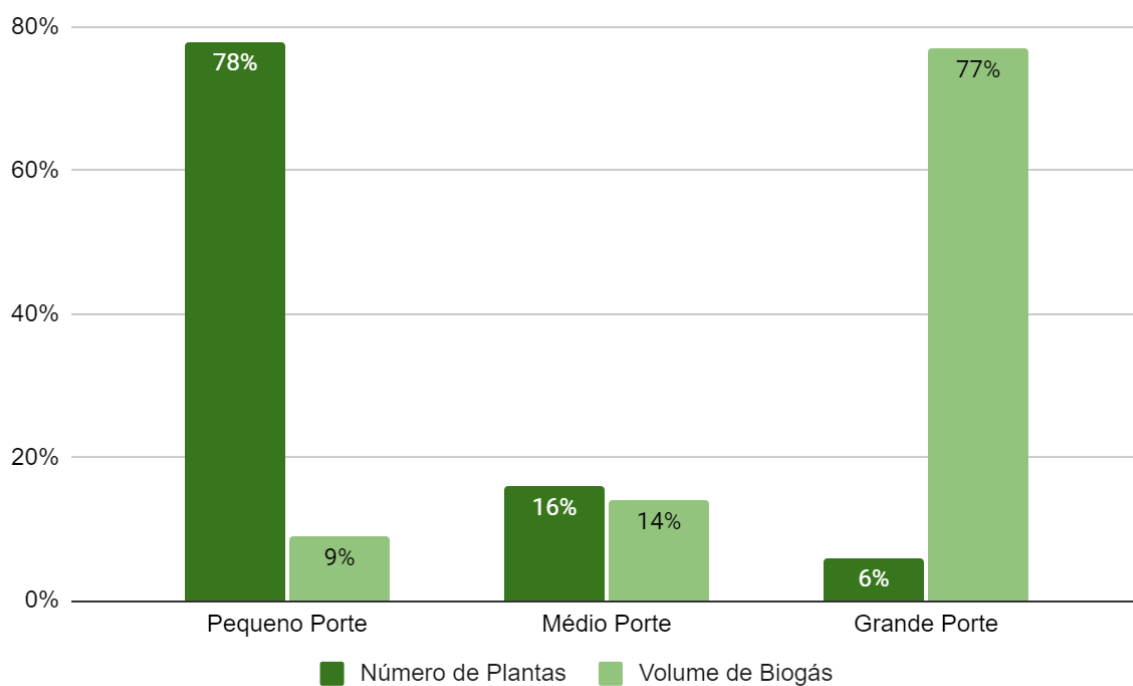
justamente pela necessidade desta destinação adequada dos resíduos e a possibilidade de reduzir custos com energia (Cibiogás, 2020).

O Brasil apresenta um potencial positivo para a produção do biogás a partir da biomassa de 1ª geração, ou seja, a partir de dejetos de animais. Isso ocorre devido algumas características que favorecem a digestão anaeróbia da biomassa, tais como: elevada umidade e biodegradabilidade e adequada dimensão da partícula.

Com o desenvolvimento da tecnologia voltada para a produção do biogás, foi possível identificar novos substratos de origem lignocelulósica. Porém, neste caso, a transformação da matéria orgânica em biogás necessita de um pré-tratamento devido às características não favoráveis ao aumento da produção do biogás. (Cibiogás, 2020).

Em 2019, o Brasil possuía um total de 548 plantas de biogás, sendo que destas, 521 encontravam-se em operação. Destas, apenas 6% representam plantas de grande porte, que correspondem a 77% do volume total de biogás produzido (Figura 17). Os substratos utilizados para a produção do biogás nas 521 plantas são divididos em três classes de acordo com sua origem: Agropecuária, Indústria e Resíduo Sólido Urbano (RSU) e Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). Dentre essas classes, a principal fonte de substrato utilizada para a produção de biogás é proveniente da agropecuária, representando 80% das plantas em operação, porém, sua contribuição no volume total é de apenas 12%. Em contrapartida, RSU e ETE, que representam 8% da quantidade de plantas, são responsáveis por 76% do biogás produzido no Brasil (Cibiogás, 2020).

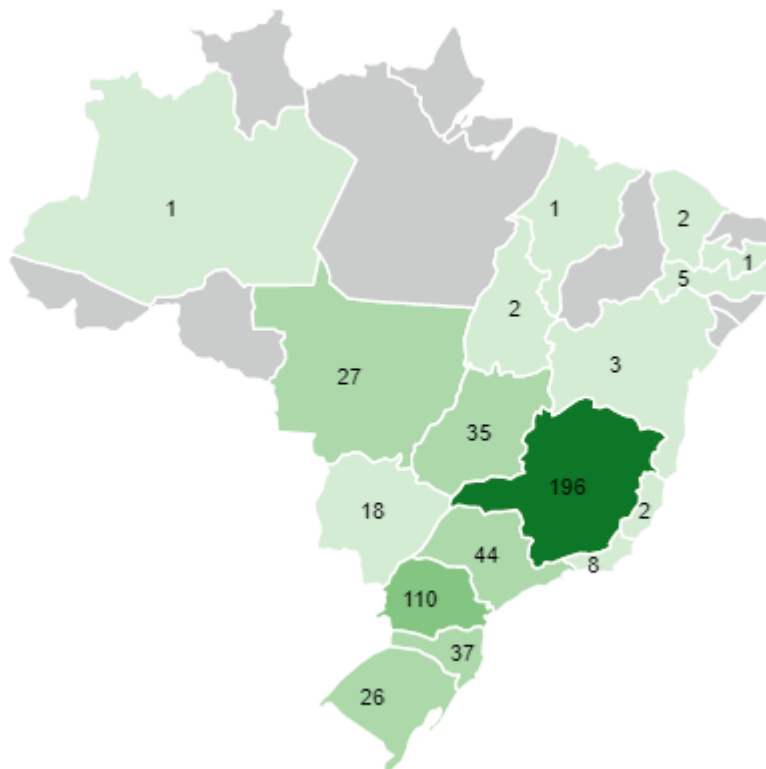
Figura 17 - Porte e volume de biogás produzido nas plantas em operação no Brasil em 2019.



Fonte: Cibiogás, 2020 - Adaptado.

Ao analisar a distribuição das plantas de biogás no Brasil em 2019, o estado de Minas Gerais se destaca com uma representatividade de 38% do total de unidades em operação, seguido pelo estado do Paraná e São Paulo (Figura 18).

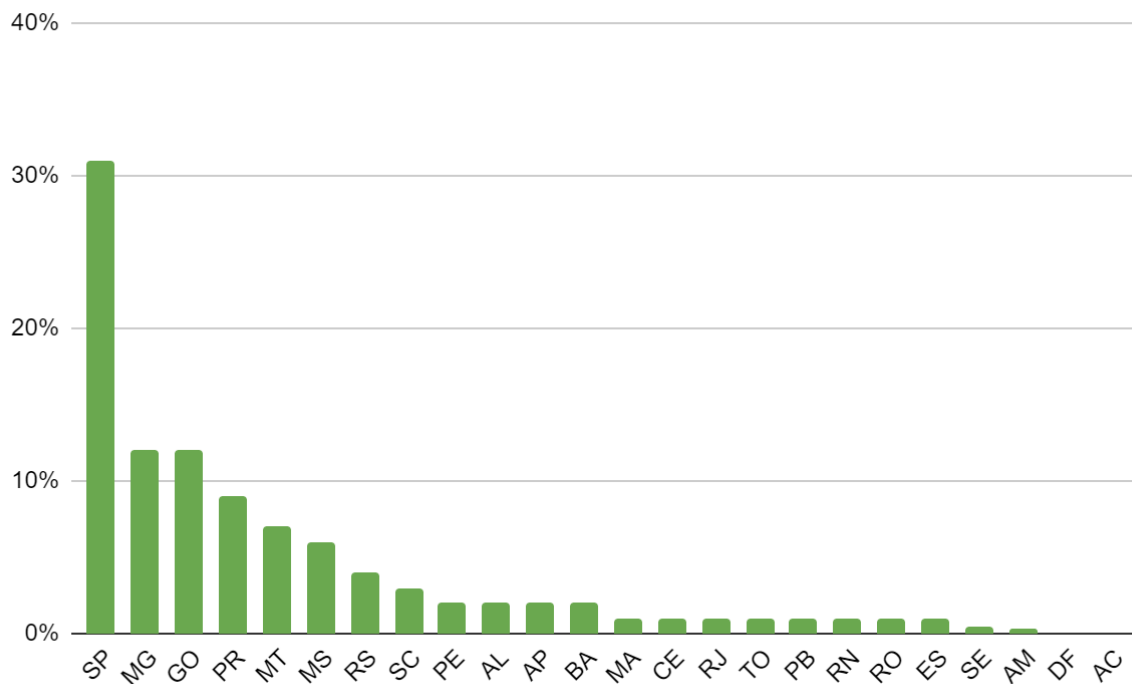
Figura 18 Distribuição das plantas de biogás com fim energético em operação no Brasil em 2019.



Fonte: Cibiogás, 2020 - Adaptado.

Apesar de São Paulo ocupar a terceira posição em número de plantas em operação, o estado lidera com a maior representatividade no potencial total de biogás, como mostrado na Figura 19 (Abiogás, 2020). O setor sucroenergético, onde tem-se um grande volume de resíduos orgânicos, é favorável à produção do biogás (Cibiogás, 2020). A Raízen inaugurou em 2020 uma das maiores plantas de biogás do mundo, com capacidade de 21 MW de capacidade instalada, utilizando resíduos orgânicos tais como a torta de filtro e vinhaça para a produção do biogás (Raízen, 2020).

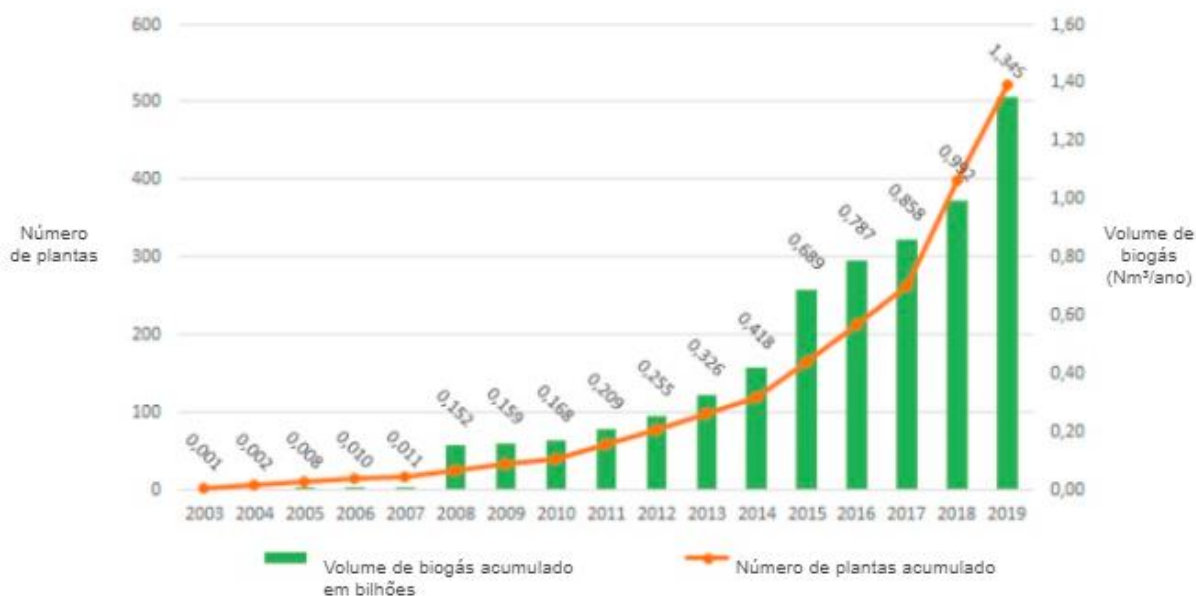
Figura 19 - Distribuição do volume de biogás produzido no Brasil pelas plantas em operação em 2019.



Fonte: Abiogás 2020 - Adaptado.

Assim como a quantidade de plantas em operação no Brasil, o volume de biogás produzido também aumentou nos últimos anos (Figura 20). Entre os anos de 2018 e 2019 observa-se um aumento de 36% no volume de biogás produzido e 31% no número de plantas em operação.

Figura 20 - Quantidade de plantas em operação e volume de biogás produzido no Brasil entre 2003 e 2019.



Fonte: Cibiogás, 2020 - Adaptado.

Apesar do aumento no número de plantas em operação e do volume de biogás produzido, vale ressaltar que a expansão da cadeia de biogás no Brasil ainda está em estágio inicial de desenvolvimento com um grande potencial de produção a ser explorado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar os métodos de pré-tratamentos utilizados para as principais matérias-primas em biorrefinarias, etapa crucial para desencadear e viabilizar a produção de bioenergia e ácidos carboxílicos resultantes da digestão anaeróbia, foi realizado buscas e levantamentos de artigos científicos, dissertações de mestrado e doutorado e pesquisas que abordem o tema estudado. Para tal, pesquisou-se palavras-chaves em inglês, devido à maior disponibilidade de materiais relacionados à temática, tais como: composition of lignocellulosic substrates, review of lignocellulosic biomass pretreatment, pretreatment of lignocellulosic biomass, pretreatment biogas production, pretreatment anaerobic digestion, pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion e carboxylic acids from anaerobic digestion.

Todas as pesquisas foram realizadas em periódicos, disponíveis no ScienceDirect, sites de pesquisa como o Google Scholar, repositórios de universidades como a USP, UEL e UFC. Os materiais encontrados foram divididos de acordo com o assunto abordado (biomassa lignocelulósica, pré-tratamentos, digestão anaeróbia e produção de bioenergia e bioquímicos via digestão anaeróbia) e analisados, extraindo as principais informações de cada material, com o objetivo de avaliar os métodos de pré-tratamento desenvolvidos para as principais matérias-primas em biorrefinarias, que é uma etapa crucial para desencadear e viabilizar a produção de bioenergia e ácidos carboxílicos resultantes da digestão anaeróbia, destacando a eficácia, limitações e desafios dessas técnicas.

A revisão bibliográfica foi feita em três estágios: planejamento (pesquisa em periódicos, termos e base de dados), desenvolvimento (condução do trabalho, afunilamento dos termos de pesquisas com foco aos pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica para produção de biogás e coleta de dados) e divulgação dos resultados (análise interpretativa dos resultados obtidos e conclusão).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

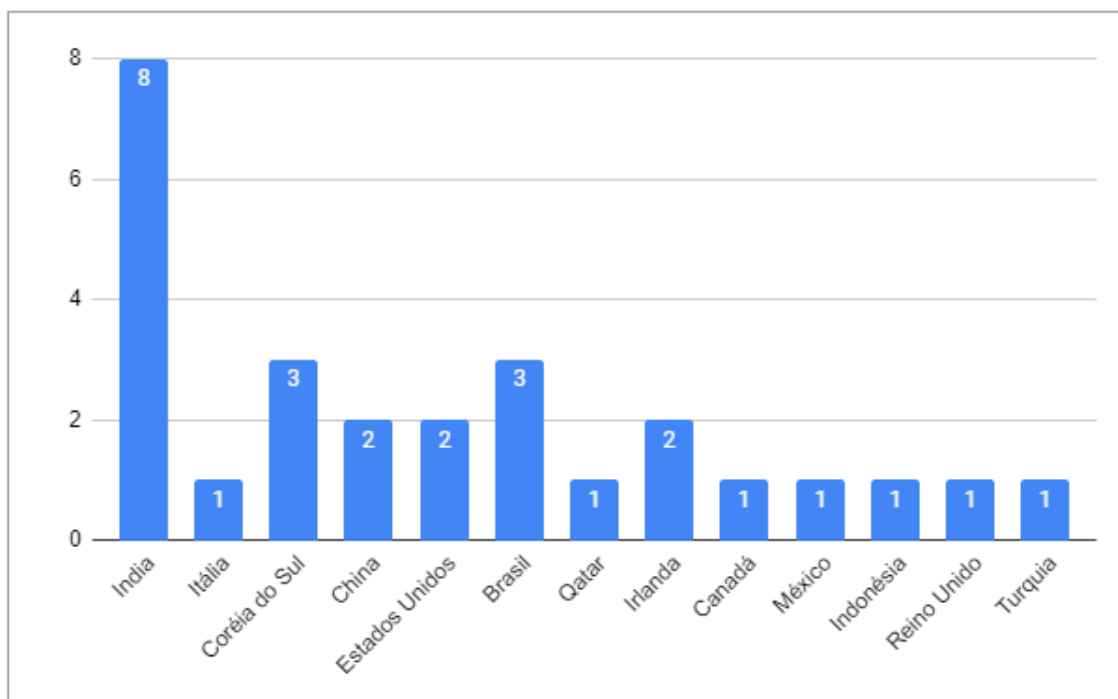
A etapa de planejamento da revisão bibliográfica, cujo objetivo foi realizar um levantamento de artigos, monografias e dissertações em periódicos e bases de dados, resultou em 27 materiais que serviram como base para o estudo dos pré-tratamentos envolvidos na produção de bioenergia (com foco no biogás) e ácidos carboxílicos resultantes da digestão anaeróbia de substratos lignocelulósicos. A divisão dos materiais por país de publicação mostra que o Brasil, país com grande potencial de cultivo das matérias-primas renováveis e com grande extensão territorial e condições climáticas favoráveis, está atrás de outros países em relação às pesquisas para viabilizar a aplicação dos pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica em escala industrial.

Ao analisar o cenário energético brasileiro entre 2009 e 2018, observou-se um aumento de mais de 200% na geração de energia elétrica, passando de 45 MW para 140 MW, sendo o biogás representando uma parcela pequena na capacidade instalada de geração elétrica no país quando comparado às outras fontes de energia.

Apesar disso, o setor apresentou crescimento de 170% entre os anos de 2015 e 2019, muito em razão do avanço tecnológico e de políticas públicas de incentivo (Cibiogás, 2020). Com esse avanço tecnológico, novos tipos de substratos vêm sendo estudados e incorporados na produção de biogás, as biomassas lignocelulósicas ou biomassas de 2ª geração. Porém, devido às características físico químicas destes substratos, nem sempre acabam favorecendo a produção de biogás de forma eficiente se comparado, por exemplo, ao biogás de origem de dejetos animais.

Assim, apesar do Brasil se enquadrar numa posição privilegiada para assumir o destaque no aproveitamento das biomassas, maiores estudos e incentivo à pesquisa devem ser realizados quanto à aplicabilidade dos pré-tratamentos a nível industrial. A Figura 21 abaixo ilustra a frequência de artigos utilizados para esta revisão por país de publicação entre os anos de 2013 e 2021.

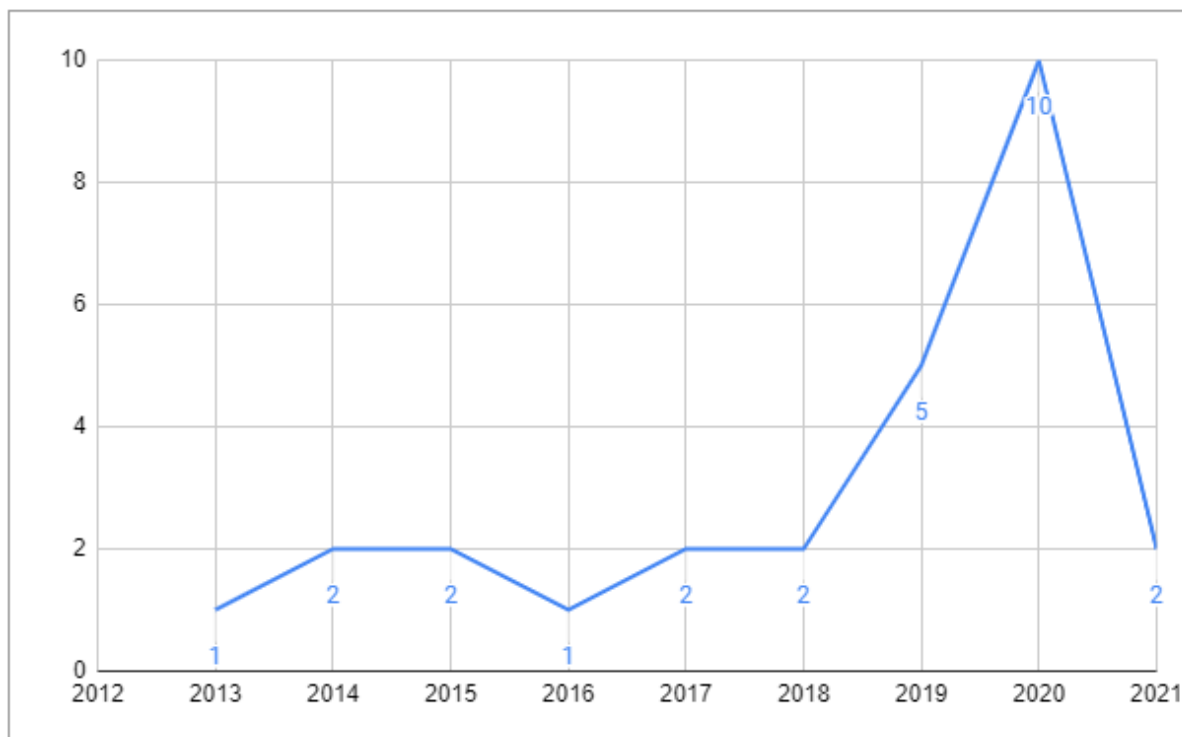
Figura 21 - Frequência de artigos por país de publicação entre 2013 e 2021.



Fonte: Acervo pessoal.

Destes 27 materiais, 44% foram publicados só em 2020 e 2021, mostrando uma crescente quanto à importância deste tema nos tempos atuais, como mostrado na Figura 22 abaixo.

Figura 22 - Frequência de artigos por ano de publicação.



Fonte: Acervo pessoal.

Vale notar que a queda no número de artigos utilizados como material de estudos não significa que o tema em questão esteja em baixa em 2021. Ao realizar a pesquisa de forma mais ampla utilizando a palavra-chave “review pretreatment lignocellulosic biomass for enhance biogas” observou-se um total de 400 artigos publicados em 2020. Em 2021, até o momento, o número de artigos publicados encontrados foi de 343, ou seja, 85,75% do total em relação ao ano anterior, ressaltando mais uma vez, a crescente envolvendo pesquisas na área de pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica.

Dentre as biomassas analisadas nos artigos, observou-se a presença da palha de trigo nos quatro métodos de pré-tratamentos (físico, químico, físico-químico e biológico) abordados na Tabela 2 nesta revisão. Segundo Sarkar et al. (2012), cerca de 350 milhões de toneladas de palha de trigo são produzidas anualmente no mundo inteiro. A palha de trigo é uma das fontes de energia mais importantes, contendo entre 35-45% de celulose, 20-30% de hemicelulose, e 8-15% de lignina (Saha et al., 2015). É também uma matéria-prima barata e promissora para a produção de bioenergia (Zheng et al., 2014). Entretanto, devido a suas estruturas complexas, a

eficiência da conversão direta de biogás proveniente desta biomassa não é alta. Portanto, as tecnologias de pré-tratamento estão sendo estudadas para melhorar a utilização da biomassa, tendo como principal objetivo é quebrar a estrutura química do substrato lignocelulósico, aumentar a área de superfície e diminuir a cristalinidade da celulose para aumentar o rendimento da digestão anaeróbia. Segundo Tsapekos et al. (2018), o pré-tratamento físico por moagem obteve 49% de aumento na produção de metano em relação ao processo sem pré-tratamento, rendimento parecido ao observado por Dell’Omo e Spena, 2020, que obtiveram 49,3% de aumento na produção de metano. Já, Patil et al. (2016) realizaram um estudo também sob efeito de pré-tratamento físico, porém por cavitação, obteve 29,8% de aumento na produção do biogás.

Em relação aos pré-tratamentos, foi possível observar que o método mais adequado varia de acordo com a biomassa lignocelulósica que está sendo utilizada como substrato devido à composição de lignina, celulose e hemicelulose presente em cada tipo de matéria-prima. Ao analisar a Tabela 1 e a Tabela 4, nota-se que substratos com a faixa de composição lignocelulósica próximas apresentaram diferentes rendimentos de metano de acordo com o pré-tratamento utilizado. Para a palha de trigo o método físico-químico-biológico resultou em 84 mL/gSV, enquanto que o bagaço de cana sob efeito do método AFEX resultou em 196 mL/gSV. Observa-se também pela Tabela 2.2 que diferentes substratos utilizando a mesma tecnologia de pré-tratamento resultaram em rendimentos diferentes. Sharma et al. (1988) utilizaram casca de banana como substrato e pré-tratamento físico por cavitação, obtendo rendimento de 10,8% em biogás. Já Patil et al. (2018), para o mesmo pré-tratamento, utilizando palha de trigo como substrato, obtiveram 29,8% de rendimento de biogás. Song et al. (2014), estudaram a palha de milho sob pré-tratamento ácido obtendo um aumento de 115% na produção de metano. Para o mesmo tratamento, porém utilizando palha de trigo, Taherdanak et al. (2016) encontraram rendimento de 16% apenas.

Dentre as técnicas existentes, o pré-tratamento por micro-ondas, ultrassom e combinados surgem como métodos promissores, principalmente pela alta efetividade em uma variedade de biomassa lignocelulósica. A Tabela 6 abaixo ilustra os métodos de pré-tratamentos mais promissores atualmente.

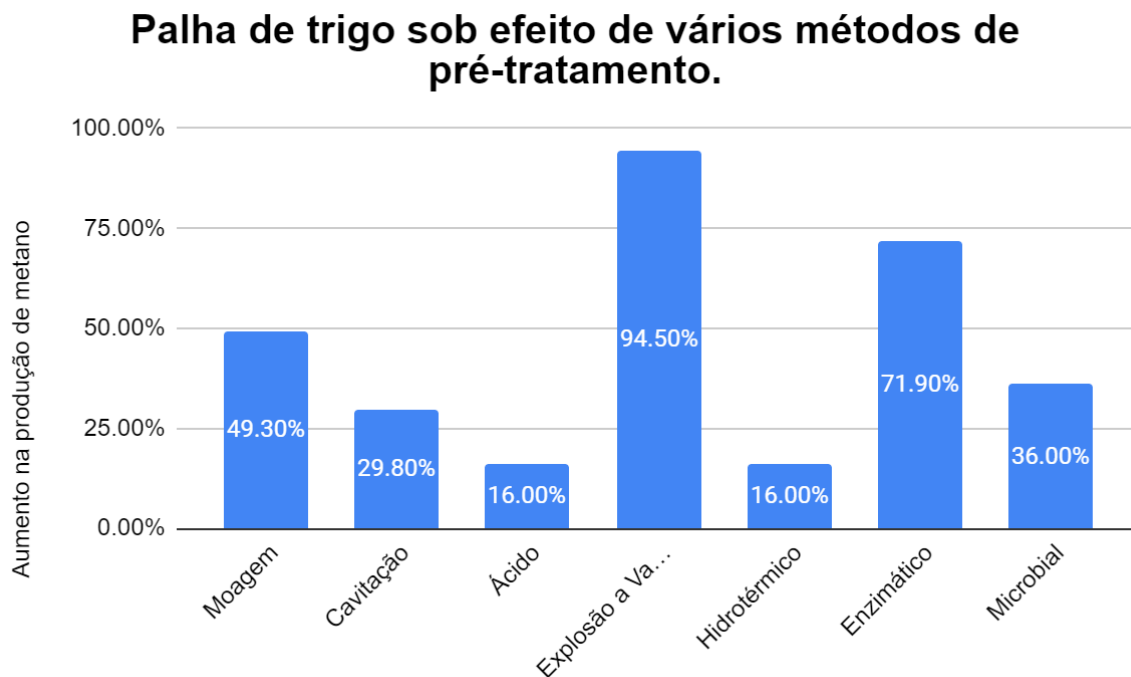
Tabela 6 - Principais pré-tratamentos observados.

| Pré-tratamento | Autores |
|-----------------------|---|
| Físico | Haldare Purkait (2021), , Peller e Gidakos (2017) |
| Combinado | Atelge et al(2020),Woiciechowskia et al (2020), Hernández-Beltrán et al (2019),Anu et al (2020) |
| Físico-Químico | Hashemi et al (2020) |
| Biológico | Anu et al (2020), Wagner et al (2018), Chen et al (2017) |

Segundo Peller e Gidakos (2017), a aplicação do pré-tratamento por micro-ondas mostra um potencial significativo no campo da biorrefinaria lignocelulósica, uma vez que apresenta maior eficiência energética do que os processos convencionais. Além disso, o movimento oscilante dos dipolos ajuda a romper as ligações de hidrogênio especificamente localizadas dentro dos polímeros de carboidratos presentes na biomassa. Através da Tabela 2 é possível notar que o estudo de Song et al. (2012) apresentou a maior produção de hidrogênio em relação aos outros métodos. O valor de 131,7 mL H₂/g de substrato encontrado foi 2,89 vezes superior ao hidrogênio produzido via pré-tratamento químico realizado por Cheng et al. (2012) utilizando o mesmo substrato.

A Figura 23 abaixo mostra o gráfico de rendimento de metano para um mesmo substrato (palha de trigo) utilizando diversos métodos de pré-tratamentos observados na Tabela 2. Através do gráfico, nota-se um maior rendimento de metano utilizando a explosão a vapor, um pré-tratamento físico-químico, seguido pelo método biológico através de enzimas. Esses resultados estão de acordo com os autores presentes na Tabela 7, na qual relataram o pré-tratamento físico e físico-químico como sendo um dos principais métodos. Vale destacar que todo método possui vantagens e desvantagens que deverão ser analisadas de acordo com o objetivo final do processo, o tipo de biomassa utilizada e os custos atrelados a todo o processo.

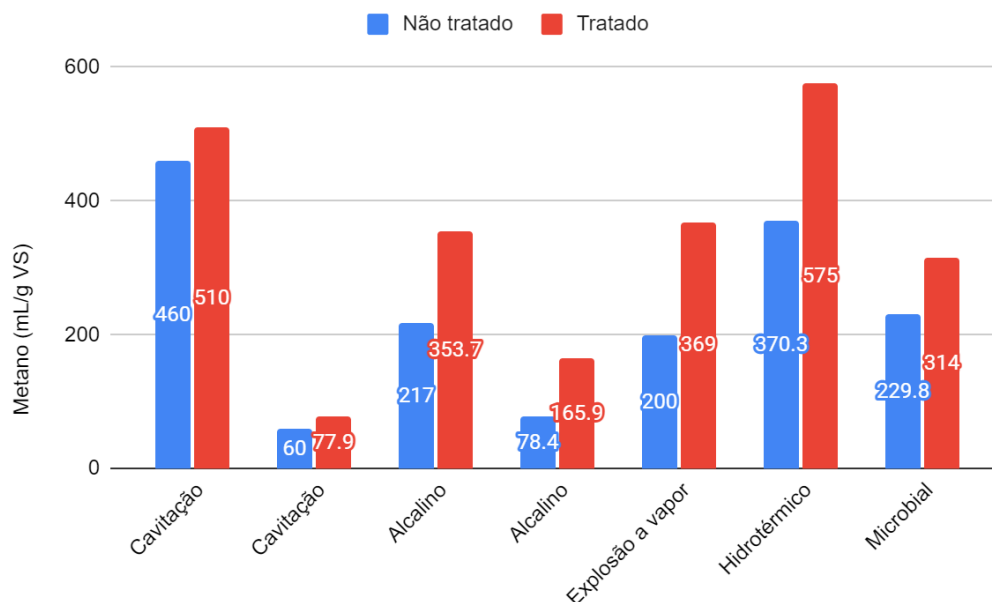
Figura 23 - Gráfico do aumento da produção de metano em função do pré-tratamento utilizando palha de trigo como substrato.



Fonte: Acervo pessoal

Na Figura 24 abaixo tem-se um gráfico mostrando a diferença na produção de metano antes e após a utilização de métodos de pré-tratamento com base nos dados obtidos na revisão ilustrada na Tabela 2. Nota-se que para todas as técnicas analisadas, o rendimento de gás metano final foi sempre superior com a inserção de técnicas de pré-tratamento anteriormente ao processo de digestão anaeróbia.

Figura 24 - Comparação na produção de metano antes e após o pré-tratamento.



Fonte: Acervo pessoal.

Analisando o gráfico, vale destacar que para diferentes matérias-primas, a realização de um método de pré-tratamento levou a um aumento na produção de metano gerado na digestão anaeróbia, além disso, nota-se que os métodos físico-químicos apresentaram um crescimento significativo ao realizar o pré-tratamento, com um aumento de 84,5% e 56% na produção de metano para o pré-tratamento a explosão a vapor e hidrotérmico, respectivamente, confirmando Hashimi et al. (2020) na qual relataram o pré-tratamento físico e físico-químico como sendo um dos principais métodos. Vivekanand et al. (2013) utilizou madeira de bétula como substrato e técnica de explosão a vapor 220°C por 10 minutos em escala laboratorial, obtendo rendimento 369ml de metano/gSV, enquanto que Zielinski et al. (2019b) estudaram a Sida hermaphrodita como substrato sob efeito do tratamento hidrotérmico a 150°C e 15min, também em escala laboratorial, obtendo 575 ml de metano/gSV. Apesar do aumento do rendimento na produção de metano, vários fatores que desempenham um papel crucial na futura aplicação de materiais lignocelulósicos como substrato principal para a digestão anaeróbia devem ser analisados. Esses fatores incluem o tipo de materiais lignocelulósicos e disponibilidade da matéria-prima, selecionando um pré-tratamento adequado para esse tipo de matéria-prima, recuperação de energia e aplicação uma combinação de

diferentes métodos de pré-tratamento para maximizar a extração de energia enquanto moderando o custo dos processos e energia (Hashemi et al., 2021).

Analisando os materiais encontrados, foi possível observar também semelhanças quanto à evolução no que se diz respeito à aplicação dos métodos de pré-tratamentos detalhados no trabalho. Conforme relatam Hashemi et al. (2021), Haldar e Purkait (2021), Atelge et al. (2020) e Kumari e Singh (2018), o principal desafio hoje para uma implementação dos pré-tratamentos em escala industrial é o alto consumo de energia demandada pelos processos existentes. Além disso, Hashemi et al. (2020), Millati et al. (2019), Tu e Hallet (2019) e Paul e Dutta (2018) citaram o alto custo do processo, segundo desafio mais citado, como uma dificuldade que viabiliza o uso dessas tecnologias numa escala maior. Ravindran e Jaiswal (2016) e Zheng et al. (2014) afirmam em seus estudos que as estratégias existentes de pré-tratamento devem ser redesenhadas para atender às demandas das instalações de produção em larga escala. Todos os processos estudados encontram-se em estágio laboratorial em razão da complexidade envolvendo a aplicabilidade dos métodos em escala industrial. A Tabela 7 abaixo destaca os principais desafios existentes atualmente que tange a aplicação dos pré-tratamentos.

Tabela 7: Principais desafios no pré-tratamento.

| Desafios | Autores |
|---|--|
| Alto consumo de energia | Haldare Purkait (2021), Hashemi et al (2021), Kumari e Singh (2018), Atelge et al (2020) |
| Alto custo de processo | Millati et al (2019), Paul e Dutta (2018), Tu e Hallet (2019), Hashemi et al (2020) |
| Propriedades da biomassa lignocelulósica | Kumar et al (2020), Chen et al (2017), Baruah et al (2018) |
| Necessidade de maiores estudos | Zheng et al (2014) |
| Controle das flutuações no reator de digestão anaeróbia em laboratório escala é relativamente mais fácil em comparação com plantas em escala real. escala é relativamente mais fácil em comparação com plantas em escala real. | Kumar and Samadder (2020) |

4.2 IMPLEMENTAÇÃO DOS MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO EM LARGA ESCALA

Apesar do fato de que todos os estudos experimentais mencionados na revisão descreverem um aumento do rendimento do biogás, a maioria destes estudos tem faltado na abordagem de questões como a gestão operacional eficaz, redução de custos, adaptabilidade para diferentes substratos e aumento da produtividade em uma indústria em escala real. No Brasil, duas universidades realizaram experimentos em seus respectivos campus com o objetivo de reaproveitar os resíduos de jardim e alimentares gerados no restaurante universitário.

Na Universidade Estadual de Londrina (UEL) um estudo foi realizado comparando o desempenho da digestão anaeróbica de resíduos alimentares provenientes do restaurante universitário com resíduos de jardim do próprio campus. Um pré-tratamento físico e em um moinho de facas com uma malha de 1,19 mm foram utilizados neste processo. Foi estudada a influência dos resíduos de jardim sobre a digestão anaeróbia de resíduos alimentares com foco na melhoria do biogás e do metano. A melhoria da produção de biogás (86 L d^{-1}), rendimento específico de metano ($0,47 \text{ L g SV}^{-1}$) e metano (67%) da co-digestão de alimentos e resíduos de jardim, em comparação apenas a digestão anaeróbica de resíduos alimentares (17 L d^{-1} , $0,06 \text{ L g SV}^{-1}$ e 43%, respectivamente) indicaram a possibilidade de otimizar o processo, considerando a constante recuperação do metano em motores de combustão interna em larga escala ao aplicar resíduos de jardim (Perin et al., 2020).

Na UFPE parte dos alimentos que sobram no restaurante universitário eram utilizados para a produção de gás metano. Primeiramente, os alimentos são cuidadosamente selecionados, em seguida os resíduos são triturados e misturados a inócuos, como lodo industrial ou doméstico. Esses insumos facilitam o processo de fermentação na incubadora. Em apenas três dias, 500 ml de metano foram produzidos, volume este que é capaz de gerar 35 kWh/mês de potência instalada de energia elétrica, suficiente para abastecer 84 casas, desde que o consumo seja regular (Cetesb, 2016).

A fim de atingir um resultado confiável na área técnico-econômica avaliação a partir de uma configuração experimental e desenvolver esses resultados em um caso real, é crucial considerar as possíveis reduções de custo por meio do projeto de

processo (por exemplo, integração de processo e recuperação de energia (Hashemi, et al., 2021)).

Apesar dos estudos relatados nesta revisão mostrarem que os pré-tratamentos melhoraram o rendimento de biogás, a utilização destas técnicas em escala industrial ainda é um desafio devido aos obstáculos descritos na Tabela 8. E, justamente pela dificuldade de implementação em larga escala, não foi possível obter maiores informações referentes à aplicabilidade dos métodos de pré-tratamentos em indústrias no Brasil e no mundo. A maior parcela do biogás gerado atualmente é proveniente de outras matérias-primas (resíduos sólidos urbanos, efluentes das estações de tratamento de esgoto).

4.3 FUTURA ÁREA DE PESQUISA PARA MATÉRIAS-PRIMAS A BASE DE LIGNOCELULOSE

O pré-tratamento é bem reconhecido como uma operação unitária indispensável para um maior rendimento utilizando a biomassa lignocelulósica como substrato para produção de bioenergia e produtos de alto valor agregado. Entretanto, a adaptação industrial de qualquer um dos pré-tratamentos é bastante difícil devido às grandes limitações envolvidas com cada um dos processos existentes. Além disso, a análise comparativa de diferentes métodos de pré-tratamento raramente é investigada com um único tipo de biomassa. O maior problema tem sido a variação na composição das matérias primas com as mudanças de localização. Mesmo uma leve diferença na composição e propriedades bioquímicas são observadas para a biomassa encontrada em uma mesma região geográfica.

Apesar do fato de que todos os estudos experimentais mencionados nesta revisão descreverem fatos e números úteis sobre o aumento do rendimento do biogás ou bioenergia em escalas laboratoriais, a maioria desses estudos tem faltado na abordagem de questões como o monitoramento em tempo real do rendimento energético, gestão operacional eficaz e aumento da produtividade em uma fábrica de digestão anaeróbia em escala real (industrial). Estes experimentos em escala laboratorial têm sido muitas vezes considerados difíceis de serem replicados em projetos em escala industrial. Tais disparidades de informação entre experimentos laboratoriais e suas aplicações em escala de campo têm sido comumente relatado em muitos casos como descritos por autores da Tabela 8. Na maioria das vezes, as

conclusões tiradas de estudos em escala de laboratório não poderiam ser eficazes para operações reais.

Com base nesta revisão, as seguintes perspectivas de pesquisa podem ser propostas:

(1) Deve ser desenvolvido um processo de pré-tratamento eficiente, ecológico, de baixo custo e de operação simples.

(2) Os componentes da biomassa lignocelulósica devem ser amplamente estudados para propor um método de pré-tratamento universal que abranja todo tipo de biomassa lignocelulósica a fim de obter bioenergia e produtos químicos de alto valor através da separação altamente eficiente e criar uma viabilidade econômica para sua aplicação em escala industrial.

(3) Os mecanismos de reação física e química do pré-tratamento devem ser explorados em detalhes para estabelecer um pré-tratamento razoável e para otimizar as condições de processo. As condições tecnológicas ideais devem ser determinadas, e um reator compatível deve ser projetado para lidar com os inconvenientes comuns do pré-tratamento da biomassa.

4.4 DISCUSSÕES

Através dos estudos e dados analisados, é possível observar que a preocupação com esgotamento dos combustíveis fósseis atrelado a questões ambientais tem forçado a comunidade científica a reavaliar a utilização de fontes não renováveis e encontrar alternativas sustentáveis. Neste sentido, a biomassa lignocelulósica surge como grande potencial para atuar como uma alternativa eficiente aos combustíveis fósseis. O pré-tratamento da biomassa é um dos fatores mais importantes para controlar o custo global para o estabelecimento de uma matéria-prima lignocelulósica baseada no contexto de biorrefinaria. Com base nas análises obtidas na revisão bibliográfica, observou-se também que a escolha do pré-tratamento depende das propriedades físico-químicas da biomassa, ou seja, um método de pré-tratamento para superar a recalcitrância da biomassa varia de acordo com a composição da mesma para resultar em maior produção de açúcar. Se, por exemplo, a biomassa é rica em holocelulose e se pretende maximizar a produção de metano, recomenda-se pré-tratamento com ácido diluído, pois além de solubilizar a

hemicelulose apresenta menor geração de inibidores, tornando a celulose mais acessível.

Muitos princípios de pré-tratamento foram e continuam a ser desenvolvidos para outros fins, como a produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos. A influência de tecnologias de pré-tratamento para melhorar o rendimento da digestão anaeróbia só foi investigada e estudada nos últimos anos e ainda há necessidade de otimizar estas tecnologias para o setor do biogás. Muitos problemas ainda existem em cada processo de pré-tratamento, e ele permanece em fase experimental. Diferentes métodos de pré-tratamento têm pontos-chave diferentes e as investigações sobre a pesquisa dos mecanismos de pré-tratamento ainda são deficientes, portanto, é difícil determinar um excelente método de pré-tratamento e sua aplicabilidade a nível industrial. Cada método tem seus prós e contras ou não é adequado quando se considera a viabilidade e economia geral do processo de digestão anaeróbia. Além disso, análise dos materiais base para este trabalho mostraram que a etapa de pré-tratamento possibilitou um maior rendimento de biogás e mostrou-se efetivo também para a co-digestão, em que mais de um substrato foi utilizado como matéria-prima. Dentre as técnicas utilizadas atualmente, o pré-tratamento físico por micro-ondas e ultrassom ou a combinação de mais de um método são promissores, principalmente pela alta efetividade em uma variedade de biomassa lignocelulósica.

Apesar do Brasil se enquadrar numa posição privilegiada para assumir o destaque no aproveitamento das biomassas, o país ainda se encontra em estágio inicial no que se diz respeito à aplicação dos pré-tratamentos a nível industrial utilizando a biomassa lignocelulósica.

No futuro, mais pesquisas são essenciais para obter um método de pré-tratamento econômico e sustentável para a produção eficiente de biogás a partir de diferentes substratos lignocelulósicos. Para alcançar tal viabilidade técnico-econômica, a ideia de biorrefinarias integradas nas quais dois ou mais bioprodutos são gerados na mesma plataforma poderiam ser um conceito promissor.

5 CONCLUSÕES

Após a análise dos artigos base para este trabalho, pode-se concluir que a digestão anaeróbia é um conjunto de processos muito importante para a geração de

energia, sendo considerada uma fonte de energia renovável e que resulta na produção de biogás, um produto que apresenta grande contribuição para a geração de energia elétrica, energia térmica, substituição do gás natural e a utilização dos resíduos como fertilizantes. Além do biogás, os ácidos carboxílicos são outros produtos de alto valor agregado que podem ser obtidos através da digestão anaeróbia e que apresentam diversas aplicações tais como vernizes, perfumes, desinfetantes, plastificantes, surfactantes, auxiliares têxteis, produtos farmacêuticos, produtos alimentícios, entre outros.

Neste contexto, a biomassa lignocelulósica surge como grande potencial para ser uma alternativa eficiente e promissora em relação aos combustíveis fósseis como substrato para a digestão anaeróbia. Porém, a estrutura e características dos materiais lignocelulósicos torna o processo de pré-tratamento uma etapa chave para melhorar o desempenho da tecnologia de digestão anaeróbia. Além disso, como pode ser visto, as principais limitações para a implementação dos pré-tratamentos em escala industrial ainda esbarram, principalmente, na formação de compostos inibitórios, taxa de tratamento lenta e nos altos custos de energia e operacional, que podem reduzir o lucro total do biogás na fábrica de produção, tornando o processo economicamente inviável. Ademais, o desempenho de cada pré-tratamento pode variar muito devido à característica de cada substrato. A análise dos materiais base para este trabalho mostraram que a etapa de pré-tratamento possibilitou um maior rendimento de biogás para um determinado substrato e mostrou-se efetivo também para a co-digestão, em que mais de um substrato foi utilizado como matéria-prima. Dentre as técnicas existentes, o pré-tratamento por micro-ondas, ultrassom e combinados são promissores, principalmente pela alta efetividade em uma variedade de biomassa lignocelulósica. Para um mesmo substrato, a palha de trigo, o método de explosão a vapor resultou no maior rendimento de metano ao proporcionar um aumento de 94,5% na produção do gás comparado ao substrato não tratado previamente. Em relação ao hidrogênio, o pré-tratamento por micro-ondas apresentou maior produção de hidrogênio comparado a outros métodos, produzindo um total de 131.7 mL de H₂/g substrato. Observou-se também que diferentes substratos utilizando a mesma tecnologia de pré-tratamento resultaram em rendimentos diferentes. A casca de banana como substrato e pré-tratamento físico por cavitação, obteve rendimento de 10,8% em biogás, enquanto que a palha de trigo obteve 29,8%

de rendimento de biogás, revelando que a composição da biomassa lignocelulósica interfere diretamente na produção do biogás. Assim, conclui-se que a investigação e pesquisas técnico-econômica dos diversos métodos disponíveis devem ser exploradas e mais estudadas com o objetivo de levar à seleção de um pré-tratamento adequado, incluindo o desenvolvimento de uma abordagem de pré-tratamento universal para a utilização de diferentes tipos de biomassa e considerando os desafios existentes em cada método.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABiogás. **O potencial brasileiro de biogás**. 2020. Disponível em <https://abiogas.org.br/wpcontent/uploads/2020/11/NOTATECNICA_POTENCIAL_A_BIOGAS.pdf>. Acesso em: 05 jun.2021.

ABRAHAM A, MATHEW AK, PARK H, CHOI O, SINDHU R, PARAMESWARAN B, et al. **Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass**. Bioresour Technol.2020.Disponível em:< <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31958690/>>. Acesso em: 11 abr.2021.

ABOUELENIEN, F., NAMBA, Y., KOSSEVA, M.R., NISHIO, N., NAKASHIMADA, Y., 2014.**Enhancement of methane production from co-digestion of chicken manure with agricultural wastes**. Bioresour. Technol. 159, 80–87.2014. Disponível em:< <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24632629/>>. Acesso em: 11 abr.2021.

ABUDI, Z.N., Hu, Z., SUN, N., XIAO, B., RAJAA, N., LIU, C., Guo, D. **Batch anaerobic co-digestion of OFMSW (organic fraction of municipal solid waste), TWAS (thickened waste activated sludge) and RS (rice straw): influence of TWAS and RS pretreatment and mixing ratio**. Energy, v.107, 131–140, 2016.

ALEMAHDI, N.; MAN, H.C.; RAHMAN, N.A.; NASIRIAN, N.; YANG, Y. **Enhanced mesophilic bio-hydrogen production of raw rice straw and activated sewage sludge by codigestion**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 16033-16044,2015.Disponível em:< https://portal.research.lu.se/portal/files/23942492/Enhanced_mesophilic_biohydrogen_.pdf>.Acesso em: 04 mai.2021.

ALI S.S; ABOMOHRAB A.E; SUNA J. **Effective bio-pretreatment of sawdust waste with a novel microbial consortium for enhanced biomethanation**. Bioresour. Technol, v.238, p.425-432, 2017.Disponível em:< <https://europemc.org/article/med/28458176>>.Acesso em 12 jun.2021.

ALMOMANI F; BHOSALE R.R; KHRAISHEH M.A.M; SHAWAHQFAH M. **Enhancement of biogas production from agricultural wastes via pre-treatment with advanced oxidation processes**. Fuel v.253, p.964-974, 2019.Disponível em:<

https://www.researchgate.net/publication/333325019_Enhancement_of_biogas_production_from_agricultural_wastes_via_pretreatment_with_advanced_oxidation_processes>. Acesso em: 12 jun.2021.

Álvarez A;S. CACHERO; C. GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J. MONTEJO-BERNARDO, C. PIZARRO; J.L. BUENO. **Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes**. Carbohydr. Polym. V.189, p.250–256,2018.

ANU; KUMAR A; RAPOPORT A; KUNZE G; KUMAR S; SINGH D; SING B. **Multifarious pretreatment strategies for the lignocellulosic substrates for the generation of renewable and sustainable biofuels: A review**. Renewable Energy, v.160, p.1228-1252,2020.Disponível em:< <https://ideas.repec.org/a/eee/renene/v160y2020icp1228-1252.html>>. Acesso em 21 mai.2021.

APPELS, L. et al. **Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, n. 9,p.4295-4301,2011.

ATELGE, M.R.; ATABANI, A.E.; BANU, J.R.; KRISA, D.; KAYA, M.; ESKICIOGLU, C.; KUMAR, G.; LEE, C.; YILDIZ, Y.S.; UNALAN, S., MOHANASUNDARAM, R., DUMAN, F. **A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery**. Fuel, v.270, p.117494, 2020.Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120304890>>. Acesso em 12 mai.2021.

BANU J.R; MERRYLIN J; USMAN T.M.M; KANNAH R.Y; GUNASEKARAN M; KIM S; KUMAR. **Impact of pretreatment on food waste for biohydrogen production: A review**. International Journal of Hydrogen Energy.2019.

BARROS, T. D. **Etanol lignocelulósico**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica.Disponível em:<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1ge02wx5ok0o71pxtm0b852y.html>. Acesso em: 13/06/2021.

BARUAH J; NATH B.K;SHARMA R;KUMAR S;DEKA R.C;BARUAH D.C;KALITA E. **Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products**. Front.Energy Res.2018.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol**. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

CAVINATO C, FATONE F, BOLZONELLA D, PAVAN P. **Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences**. Bioresour Technol, v.101, p.545–50,2010.Disponível em:< <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19747821/>>. Acesso em 04 jun.2021.

CAPUANO L. **International energy outlook 2018 (IEO2018)**. US Energy Information Administration (EIA): Washington, DC, USA. 2018. 2018:21.

CARRERE H; ANTONOPOULOU G; AFFES R; PASSOS F; BATTIMELLI A; LYBERATOS G; FERRER I. **Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application**. *Bioresource Technology*, v.199, p.386-397,2016. Disponível em:< <https://europepmc.org/article/med/26384658>>. Acesso em:04 jun.2021.

CGEE. **Química Verde no Brasil: 2010 – 2030**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, Brasil, p.1-438. 2010. ISBN: 978-85-60755-31-8.

CHANDRA, R., TAKEUCHI, H., HASEGAWA, T., KUMAR, R. **Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments**. *Energy*, v.43, p.273-282, 2012c. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/257176850_Improving_biodegradability_and_biogas_production_of_wheat_straw_substrates_using_sodium_hydroxide_and_hydrothermal_pretreatments>. Acesso em: 04 jun.2021.

CHATURVEDI, V.; VERMA, P. **An Overview of Key Pretreatment Processes Employed for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass into Biofuels and Value-Added Products**. *3 Biotech*, v.3, p.415–431, 2013.

CHEN H; LIU J; CHANG X; CHEN D; CUE Y; LIU P; LIN H; HAN S. **A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals**. *Fuel Processing Technology*, v.160, p.196-206,2017.

CHENG X.Y; C.Z. LIU. **Fungal pretreatment enhances hydrogen production via thermophilic fermentation of cornstalk**, *Appl. Energy*, v.91,p.1-6, 2012.

CHERUBINI, F.; JUNGMEIER, G.; WELLISCH, M.; et al. **Toward a common classification approach for biorefinery systems**. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 3, p. 534–546, 2009.

CIBIOGÁS. **Nota Técnica: N° 002/2010 – Panorama do Biogás no Brasil em 2019**. Foz do Iguaçu, 2020.

COMA, M; MARTINEZ-HERNANDEZ; E, ABELN; F, RAIKOVA; S, DONNELLY; J, ARNOT; T, ALLEN; M, HONG; DD & CHUCK, CJ. **Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals**. *Faraday Discussions*, v. 202, p. 175-195, 2017.

DAHADHA, SAMER; AMIN, ZEID; BAZYAR LAKEH, AMIR ABBAS; ELBESHISHY, ELSAYED. **Evaluation of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production**. *American Chemical Society*, v.31,p.10335-10347, 2018. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b02045>>. Acesso em 04 jun.2021.

DAHUNSI, S.O. **Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced**

biogas production: methane yield prediction from biomass structural components. *Bioresour. Technol.* 2019.

DE ARAÚJO PADILHA, C.E., DA COSTA NOGUEIRA, C., OLIVEIRA FILHO, M.A., DE SOUSA JÚNIOR, F.C., DE ASSIS, C.F., DE SANTANA SOUZA, D.F., DE OLIVEIRA, J.A., DOS SANTOS, E.S. **Fractionation of green coconut fiber using sequential hydrothermal/alkaline pretreatments and Amberlite XAD-7HP resin.** *J. Environ. Chem. Eng.*, v.7, p.103474, 2019.

DELL'OMO, P.; LA FROSCIA, S. **Enhancing Anaerobic Digestion of Wheat Straw through Multistage Milling.** *Model. Meas. Control C*, 79, 127–132, 2018.

DELL'OMO, P.; SPENA V.A. **Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass to improve biogas production: Comparison of results for giant reed and wheat straw.** *Energy*, v.203, p.117798, 2020. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/eee/energy/v203y2020ics0360544220309051.html>>. Acesso em: 29 mai.2021.

DEMIRBAS, M. F. **Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review.** *Applied Energy*, v.86, p.151-161, 2009b.

DIBYAJYOTI Haldar and Mihir Kumar Purkait. **A review on the environment friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements.** *Chemosphere (Elsevier)*, 2021.

DONG, C.; CHEN, J.; GUAN, R.; LI, X.; XIN, Y. **Dual-Frequency Ultrasound Combined with Alkali Pretreatment of Corn Stalk for Enhanced Biogas Production.** *Renew. Energy*, v.127, p.444–451, 2018.

DUPONT, L. **Ammonia solutions explosivity.** *Process Saf. Prog.* 28, 36e44, 2009.

EBRINGEROVÁ, A. **Structural diversity and application potential of hemicelluloses.** In *Macromolecular Symposia (Vol. 232, No. 1)*. WILEY-VCH Verlag. 2005.

EL-MASHAD. **Biomethane and ethanol production potential of Spirulina platensis algae and enzymatically saccharified switchgrass.** *Biochem. Eng. J.* v.93, p.119–127, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266561527_Biomethane_and_Ethanol_Production_Potential_of_Spirulina_platensis_Algae_and_Enzymatically_Saccharified_Switchgrass>. Acesso em: 29 mai.2021.

FERNÁNDEZ-CEGRÍ V; DE LA RUBIA A.A; RAPOSO F; BORJA R. **Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition.** *Bioresour. Technol.*, v.123, p.424-429, 2012.

GALLEGOS, D., WEDWITSCHKA, H., MOELLER, L., ZEHNSDORF, A., STINNER, W. **Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw.** *Bioresour. Technol.*, v.245, p.216-224, 2017.

GROOTSCHOLTEN, T.I.M.; STRIK, D.P.B.T.B.; STEINBUSCH, K.J.J.;BUISMAN, C.J.N.; HAMELERS, H.V.M. **Two-stage medium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and ethanol**. Applied Energy, v. 116, p. 223-229,2014.

GROOTSCHOLTEN, T.I.M.; STEINBUSCH, K.J.J.; HAMELERS, H.V.M.;BUISMAN, C.J.N.**High rate heptanoate production from propionate and ethanol using chain elongation**. Bioresource Technology, v. 136, p. 715-718,2013B.

GUERRIERO, G., HAUSMAN, J. F., STRAUSS, J., ERTAN, H., & SIDDIQUI, K. S. **Lignocellulosic biomass: Biosynthesis, degradation, and industrial utilization**.Engineering in Life Sciences. 2016.

HALDAR D;PURKAIT M.K.**A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements**. Chemosphere,v.264,p.128523,2021.

H. HAN, L. WEI, B. LIU, H. YANG, J. SHEN. **Optimization of biohydrogen production from soybean straw using anaerobic mixed bacteria**. Int. J. Hydrogen Energy, v.37,p.13200-13208, 2012.

HASHEMI, S; KARIMI K; MIRMOHAMADSADEGHI S. **Hydrothermal pretreatment of safflower straw to enhance biogas production**. Energy, v.172, p.545-554, 2019.Disponível em:<
<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20219915987>>.Acesso em: 04 jun.2021.

HASHEMI, B; SARKER, S; LAMB, J.J; LIEN K.N.**Yield improvements in anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks**.Journal of Cleaner Production, v.288,p.125447,2021.Disponível em:<
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620354937>>.Acesso em 04 jun.2021.

HASSAN S.S; G.A. WILLIAMS; A.K. JAISWAL. **Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass**. Bioresour. Technol, v.262, p.310–318,2018.

HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass**. Bioresour. Technol, v.100, p.10-18, 2009.

HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J.U.; HERNÁNDEZ-ESCOTO, H. **Enzymatic Hydrolysis of Biomass at High-Solids Loadings through Fed-Batch Operation**. Biomass Bioenergy, v.119, p.191–197,2018.

HOLTZAPPLE, M.T., JUN, J.H., ASHOK, G., PATIBLANDA, S.L., DALE, B.E. **The ammonia freeze explosion (AFEX) process - a practical lignocellulose pretreatment**. Appl.Biochem. Biotechnol, p.28-29, 59-74, 1991.

ISLAM, M.H., LAMB, J.J., LIEN, K.M., BURHEIM, O.S., HIHN, J.-Y., POLLET, B.G. **Novel fuel production based on sonochemistry and sonoelectrochemistry.** ECS Trans, v.92, p.1-16, 2019.

JANG S, KIM DH, YUN YM, LEE MK, MOON C, KANG WS, et al. **Hydrogen fermentation of food waste by alkali-shock pretreatment: microbial community analysis and limitation of continuous operation.** Bioresour Technol, v.186, p.215-22, 2015. Disponível em: < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25817032/>>. Acesso em: 04 jun.2021.

JIANG, D., GE, X., ZHANG, Q., ZHOU, X., CHEN, Z., KEENER, H., LI, Y. **Comparison of sodium hydroxide and calcium hydroxide pretreatments of giant reed for enhanced enzymatic digestibility and methane production.** Bioresour. Technol, v.244, p.1150-1157, 2017.

KARIMI K; TAHERZADEH M.J. **A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity.** Bioresource Technology, v.200,p.1008-1018,2020. Disponível em: < <https://europemc.org/article/med/26778166>>. Acesso em: 23 abr.2021.

KARP EM; RESCH MG, DONOHOE BS; CIESIELSKI PN; O'BRIEN MH, NILL JE, et al. **Alkaline pretreatment of switchgrass.** ACS Sustain Chem Eng;3(7):1479–91,2015.

KAUR M; NEETU; VREMA Y.P; CHAUHAN S. **Effect of Chemical Pretreatment of Sugarcane Bagasse on Biogas Production.** MaterialsToday Proceedings, v.21, p.1937-1942,2020.

KIM D; LEE MO-KWON; KIM MI-SUN. **Dark Fermentative Hydrogen Production using the Wastewater Generated from Food Waste Recycling Facilities.** Korean Science. 2011. Disponível em: < <http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201118552488205.page>>. Acesso em: 04 jun.2021.

KIRAN E.U; TRZCINSKI A.P; LIU Y. **Enhancing the hydrolysis and methane production potential of mixed food waste by an effective enzymatic pretreatment.** Bioresour. Technol, v.183,p.47-52,2015.

KONG X.P; DU J; YE X; CI Y; JIN H; ZHANG M; GUO D. **Enhanced methane production from wheat straw with the assistance of lignocellulolytic microbial consortium TC-5.** Bioresour. Technol, v.263, p.33-39, 2018.

KUMAR A.N; MOHAN S.V. **Acidogenesis of waste activated sludge— Biohydrogen production with simultaneous short chain carboxylic acids.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v.6, p.2983-2991, 2018.

KUMAR A.K; SHARMA S. **Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review.** Bioresources and Bioprocessing. 2017.

KUMARI D; SINGH R. **Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.90, issue C, p.877-891, 2018. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/eee/rensus/v90y2018icp877-891.html>>. Acesso em 04 jun. 2021.

LEE, J., PARK, K.Y. **Impact of hydrothermal pretreatment on anaerobic digestion efficiency for lignocellulosic biomass: influence of pretreatment temperature on the formation of biomass-degrading byproducts**. Chemosphere, v.256, p.127116, 2020.

Liu y; L. GUO; L. WANG; W. ZHAN; H. ZHOU. **Irradiation pretreatment facilitates the achievement of high total sugars concentration from lignocellulose biomass**. Bioresour. Technol, v.232, p.270–277, 2017.

LUO, M.; TIAN, D.; SHEN, F.; HU, J.; ZHANG, Y.; YANG, G.; ZENG, Y.; DENG, S.; HU, Y. **A Comparative Investigation of H₂O₂-Involved Pretreatments on Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis**. Biomass Convers. Biorefinery, v.9, p.321–331, 2019.

LYKO, H.; DEERBERG, G.; WEIDNER, E. **Coupled production in biorefineries- Combined use of biomass as a source of energy, fuels and materials**. Journal of biotechnology, v.142, p.78-86, 2009.

M. CUI, J. SHEN, **Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation**. Int. J. Hydrogen Energy, v.37, p.1120-1124, 2012.

MAURYA D.P; SINGLA A; NEGI S. **An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol**. 3 Biotech, v.5, p.597-609, 2015.

MLAIK, N., KHOUFI, S., HAMZA, M., MASMOUDI, M.A., SAYADI, S. **Enzymatic prehydrolysis of organic fraction of municipal solid waste to enhance anaerobic digestion**. Biomass Bioenergy, v.127, p.105286, 2019.

MOHAPATRA, S., JENA, S., JENA, P.K., BADHAI, J., ACHARYA, A.N., THATOI, H. **Partial consolidated bioprocessing of pretreated Pennisetum sp. by anaerobic thermophiles for enhanced bioethanol production**. Chemosphere, v.256, p.127126, 2020.

MONLAU, F., AEMIG, Q., BARAKAT, A., STEYER, J.P., CARRERE, H. **Application of optimized alkaline pretreatment for enhancing the anaerobic digestion of different sunflower stalks varieties**. Environ. Technol. 2013.

MONTGOMERY, L; BOCHMANN, G. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production**. IEA Bioenergy. 2014. Disponível em: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2014/02/pretreatment_web.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2021.

MOORE, D., ROBSON, G. D., & TRINCI, A. P. **21st century guidebook to fungi with CD**. Cambridge University Press. 2011.

MORAES, S. BRUNA; ZAIAT M; BONOMI A. **Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.44, issue C, p.888-903, 2015.

NGHIEM LD; KOCH K; BOLZONELLA D; DREWES JE. **Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: bottlenecks and possibilities**. Renew Sustain Energy Rev 2016; 2017(72):354–62.

NOSRATPOUR, M.J.; KARIMI, K.; SADEGHI, M. **Improvement of Ethanol and Biogas Production from Sugarcane Bagasse Using Sodium Alkaline Pretreatments**. J. Environ. Manag, v.226, p.329–339,2018.

OLESZEK, M., KROL, A., TYS, J., MATYKA, M., Kulik, M., 2014. **Comparison of biogas production from wild and cultivated varieties of reed canary grass**. Bioresour.Technol, v.156, p.303-306, 2014.Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414000807>>.Acesso em: 23 mai.2021.

OLSSON, L., JORGENSEN, H., KROGH, K., Roca, C. **Bioethanol production from lignocellulosic material**. In: Polysaccharides. CRC Press.2004.

PANIGRAHI, S; SHARMA HB; DUBEY BK. **Anaerobic co-digestion of food waste with pretreated yard waste: a comparative study of methane production, kinetic modeling and energy balance**. J Cle Produc 243, 2020.

PATIL, P.N., GOGATE, P.R., CSOKA, L., DREGELYI-KISS, A., HORVATH, M. **Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation**.Ultrason. Sonochem. v.30, p.79-86, 2016.Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417715300754>>.Acesso em:23 mai.2021.

PATINVOH R.J; OSADOLOR O.A; CHANDOLIAS K; HORVÁTH I.S; TAHERZADEH M.J.**Innovative pretreatment strategies for biogas production**. Bioresource Technology, v.224, p.13-24, 2017.

PAUDEL S.R; BANJARA S.P; CHOI O.K; PARK K.Y; KIM Y.M; LEE J.W.**Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges**. Bioresour. Technol, v.245,p.1194-1205,2017.

PELLERA F;GIDARAKOS E.**Microwave pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production**. Journal of Environmental Chemical Engineering. v.5,p.352-365,2017.Disponível em:<<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20173108943>>.Acesso em:04 jun.2021.

PEREZ, J.A., BALLESTEROS, I., BALLESTEROS, M., SAEZ, F., NEGRO, M.J., MANZANARES, P.**Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to**

enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production. Fuel, v.87, p.3640-3647,2008.

PEREZ-RODRÍGUEZ, N., GARCÍA-BERNET, D., DOMÍNGUEZ, J.M. **Effects of enzymatic hydrolysis and ultrasounds pretreatments on corn cob and vine trimming shoots for biogas production.** Bioresour. Technol. 2016.

PERIN J.K.H; BORTH P.L.B; TORRECILHAS A.R; CUNHA L.S; KURODA E.K; FERNANDES F. **Optimization of methane production parameters during anaerobic co-digestion of food waste and garden waste.** Journal of Cleaner Production, v.272, p.123130, 2020.Disponível em:<
<https://pubag.nal.usda.gov/catalog/7026965>>.Acesso em:04 jun.2021.

PLEISSNER D, KWAN TH, LIN CSK. **Fungal hydrolysis in submerged fermentation for food waste treatment and fermentation feedstock preparation.** Bioresour Technol,v.158,p.48e54, 2014.

POBEHEIM H, Munk B, JOHANSSON J, GUEBITZ GM. **Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage.**Bioresour Technol,v.101,p.836–9,2010.

RAI R; BIBRA M; CHADHA B.S; SANI R.J.**Enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass with doping of a highly thermostable recombinant laccase.**International Journal of Biological Macromolecules, v.137,p.232-237,2019.

RAÍZEN E GEO ENERGÉTICA ANUNCIAM JOINT VENTURE PARA CONSTRUÇÃO DE PLANTA DE BIOGÁS.Guariba,23,ago.2020.Disponível em: <<https://www.raizen.com.br/sala-de-imprensa/raizen-e-geo-energetica-anunciam-joint-venture-para-construcao-de-planta-de-biogas>>.Acesso em: 02/07/2021.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A.K. **A Comprehensive Review on Pre-Treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities.** Bioresour. Technol, v.199, p.92–102,2016.Disponível em:<
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26277268/>>.Acesso em 21 mai.2021.

RODRIGUEZ C; ALASWAD A; BENYOUNIS K.Y; OLABI A.G. **Pretreatment techniques used in biogas production from grass.** Renew. Sustain.Energy Rev,v.68, p.1193-1204, 2017.

ROMANO R.T; ZHANG R.H; TETER S; MCGARVEY J.A.**The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass.** Bioresour.Technol, v.100,p.4564-4571,2011.

ROMERO-GUIZA M.S; VILA J; MATA-ALVAREZ J; CHIMENOS J.M; ASTALS S.**The role of additives on anaerobic digestion: A review.** Renew.Sustain.Energy Rev,v.58,p.1486-1499,2016.

ROUCHES, E.; HERPOELI-GIMBERT, I.; STEYER, J.P.; CARRERE, H. **Improvement of Anaerobic Degradation by White-Rot Fungi Pretreatment of**

Lignocellulosic Biomass: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev*, v.59,p.179–198,2016.

SAHA B.C; N.N. NICHOLS; N. QURESHI; G.J. KENNEDY; L.B. ITEN; M.A. COTTA. **Pilot scale conversion of wheat straw to ethanol via simultaneous saccharification and fermentation.** *Bioresour. Technol*, v.175,p.17–22,2015.

SARKAR, N., GHOSH, S.K., BANNERJEE, S., AIKAT, K. **Bioethanol production from 496 agricultural wastes: An overview.** *Renew Energ*, v.37, p.19-27, 2012.

SATTAR A; ARSLAN C; JI C; SATTAR S; MARI I; RASHID H; ILYAS F. **Comparing the Bio-Hydrogen Production Potential of Pretreated Rice Straw Co-Digested with Seeded Sludge Using an Anaerobic Bioreactor under Mesophilic Thermophilic Conditions.** 2016

SEKOAI P.T; E.G. Kana. **A two-stage modelling and optimization of biohydrogen production from a mixture of agro-municipal waste,** *Int. J. Hydrogen Energy*, v.38, p.8657-8663,2013.

SHA F.A; MAHMOOD Q; RASHID N; PERVEZ A; RAJA I.A; SHAH M.M. **Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, issue C, p.627-642, 2015.

SHAH, T.A.; ULLAH, R. **Pretreatment of Wheat Straw with Ligninolytic Fungi for Increased Biogas Productivity.** *Int. J. Environ. Sci. Technol*, p.1–12,2019.

SHARMA, S.K., MISHRA, I.M., SHARMA, M.P., SAINI, J.S. **Effect of particle size on biogas generation from biomass residues.** *Biomass*, v.17, p.251-263, 1988.

SHOW K.Y; D.J. LEE; Z.P. Zhang. **Production of biohydrogen: current perspectives and future prospects,** in: *Biofuels*, Academic Press,pp. p.467-469,2011.

SHRESTHA, S.; FONOLL, X.; KHANALI, S.K.; RASKIN, L., 2017. **Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: current status and future perspectives.** *Bioresour. Technol*, v.245, p.1245-1257,2017

SINGH R, KRISHNA BB, KUMAR J, BHASKAR T. **Opportunities for utilization of nonconventional energy sources for biomass pretreatment.** *Bioresour Technol*, v.199, p.398–407, 2016.

SILVA G.G.D.M. COUTURIER, J.G. BERRIN, A. BULEON, X. ROUAU. **Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw,** *Bioresour. Technol*, v.103,p.192-200, 2012.

SONG, Z., GAIHEYANG, LIU, X., YAN, Z., YUAN, Y., LIAO, Y. **Comparison of seven chemical pretreatments of corn straw for improving methane yield by anaerobic digestion.** *PloS One*, v.9, p.93801, 2014.

SUN, Y. and CHENG, J. **Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review**. *Bioresource Technology*, v.83, p.1-11, 2002.

TAHERDANAK, M; ZILOUEI H; KARIMI K. **The influence of dilute sulfuric acid pretreatment on biogas production from wheat plant**. *Int. J. Green Energy*, v.13, p.1129-1134, 2016.

THOMAS, H.L.; ARNOULT, S.; BRANCOURT-HULMEL, M.; CARRÈRE, H. **Methane Production Variability According to Miscanthus Genotype and Alkaline Pretreatments at High Solid Content**. *Bioenergy Res*, v.12, p.325–337,2019.

THOMAS I; PARAMESWARAN B; PANDEY A. **Hydrolysis of pretreated rice straw by an enzyme cocktail comprising acidic xylanase from *Aspergillus sp.* for bioethanol production**. *Renew. Energy* v.98, p.9-15,2016. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/eee/renene/v98y2016icp9-15.html>>. Acesso em: 21 mai.2021.

TISMA, M., PLANINIC, M., BUCIC-KOJIC, A., PANJICKO, M., ZUPANCIC, G.D., Zelic, B. **Corn silage fungal-based solid-state pretreatment for enhanced biogas production in anaerobic co-digestion with cow manure**. *Bioresour. Technol*, v.253,p.220-226, 2018.

TNO. **Phyllis 2, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research [WWW Document]**. Database for Biomass and Waste, 2019.

TSAPEKOS, P., KOUGIAS, P.G.; ANGELIDAKI, I. **Mechanical Pretreatment for Increased Biogas Production from Lignocellulosic Biomass; Predicting the Methane Yield from Structural Plant Components**. *Waste Manag*, v.78, p.903–910,2018. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32559985/>>. Acesso em 21 mai.2021.

TSAPEKOS, P., KOUGIAS, P.G., VASILEIOU, S.A., LYBERATOS, G., ANGELIDAKI, I. **Effect of micro-aeration and inoculum type on the biodegradation of lignocellulosic substrate**. *Bioresour. Technol*, v.225, p.246-253, 2017.

TU WEI-CHEN; HALLETT J. **Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass**. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v.20,p.11-17,2019.

VIVEKANAND, V., OLSEN, E.F., EIJSINK, V.G.H., HORN, S.J. **Effect of different steam explosion conditions on methane potential and enzymatic saccharification of birch**. *Bioresour. Technol*, v.127, p.343-349, 2013.

VAZ Jr: **As biorrefinarias e o aproveitamento integral do potencial da biomassa**. Canal Bioenergia, 2016. Disponível em: <<https://www.canalbioenergia.com.br/as-biorrefinarias-e-o-aproveitamento-integral-do-potencial-da-biomassa/>>. Acesso em: 06 jun.2021.

- VINZANT, T., BOWER, S., & JECHURA, J. **BSCL use plan: solving biomass recalcitrance**. National Renewable Energy Laboratory. 2005
- WAGNER, A.O., Janetschek, J., Illmer, P. **Using Digestate Compost as a Substrate for Anaerobic Digestion**. Chem.Eng. Technol, v.41, p.747–754,2018.
- WAN, C., LI, Y.**Effect of hot water extraction and liquid hot water pretreatment on the fungal degradation of biomass feedstocks**. Bioresour. Technol,v.102, p.9788-9793, 2011.
- WANG, D., XIN, Y., SHI, H., AI, P., YU, L., LI, X., CHEN, S. **Closing ammonia loop in efficient biogas production: recycling ammonia pretreatment of wheat straw**. Biosyst. 2019.
- WOICIECHOWSKI, A; NETO C.J.D; VANDENBERGHE DE SOUZA L.P;NETO DE CARVALHO D.P; SYDNEY A.C.N; LETTI L.A.J; KARP S.G;TORRES L.A.Z;SOCCOL C.R.**Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances**.Bioresource Technology, v.304,p.122848,2020.Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852420301176>>.Acesso em: 06 jun.2021.
- WUKOVITS W; SCHNITZHOFER W.**FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Biomass: Fermentation**. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, p.268-275, 2009.
- ZIELINSKI, M., DE BOWSKI, M., KISIELEWSKA, M., NOWICKA, A., ROKICKA, M., SZWARC, K. **Cavitation-based pretreatment strategies to enhance biogas production in a small-scale agricultural biogas plant**. Energy Sustain. Dev, v.49, p.21-26, 2019a.
- ZHANG, C., SU, H., BAEYENS, J., Tan, T., 2014. **Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production**. Renew. Sustain. Energy Rev, v.38, p.383-392.2014.
- ZHAO L, G.L. CAO, A.J. WANG, H.Y. REN, C.J. XU, N.Q. RRN. **Enzymatic saccharification of cornstalk by onsite cellulases produced by Trichoderma viride for enhanced biohydrogen production**. Glob. Change Biol. Bioenergy, v.5,p.591-598, 2013.
- ZHAO MX, YAN Q, RUAN WQ, MIAO HF, REN HY, XU Y.Enhancement of substrate solubilization and hydrogen production from kitchen wastes by pH pretreatment. Environ Technol,v.32,p.119-25, 2011.
- ZHENG Y; ZHAO J; XU F; LI Y. **Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production**. Prog Energy Combust Sci;v.42,p.35–53, 2014.
- ZHOU S; Zhang Y; DONG Y. **Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of mixed corn stover and cow dung**. Energ,;46(1):644–8, 2012.

ZHOU J; YAN B.H; WANG Y; YONG X.Y; YANG Z.H; JIA H.H; JIANG M; WEI P.
Effect of steam explosion pretreatment on the anaerobic digestion of rice straw. RSC adv, v.6,p.88417, 2016.

Z.X. SONG, Z.Y. WANG, L.Y. WU, Y.T. FAN, H.W. HOU.**Effect of microwave irradiation pretreatment of cow dung compost on bio-hydrogen process from corn stalk by dark fermentation.** Int. J. Hydrogen Energy, v.37,p.6554-6561,2012.