Biogás BRASIL

Nota Técnica

Pré-tratamento de biomassa

ITAIPU BINACIONAL · CIBIOGAS ENERGIAS RENOVÁVEIS · UNIDO ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL · gef GLOBAL ENVIRONMENT FACILITY INVESTING IN OUR PLANET

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL · MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE · MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA · MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO · MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Biogás BRASIL

Parceiros do Projeto

SEBRAE ABiogás Associação Brasileira do Biogás Embrapa

Parceiros nesta Atividade

CIBiogas Energias Renováveis UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Comitê Diretor do Projeto

ITAIPU Binacional CIBiogas Energias Renováveis UNIDO Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial gef Global Environment Facility Investing in our planet

Ministério do Desenvolvimento Regional · Ministério do Meio Ambiente · Ministério de Minas e Energia · Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento · Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

www.gefbiogas.org.br

This project/program is funded by the Global Environment Facility

Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil)

Este documento está sob a licença Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License. Citações ao material deste documento devem ser da seguinte forma:

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL; CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS; UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. **Nota técnica**: pré-tratamento de biomassa. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022. *E-book*. (Projeto Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira: GEF Biogás Brasil).

COMITÊ DIRETOR DO PROJETO

Fundo Global para o Meio Ambiente

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Ministério de Minas e Energia

Ministério do Meio Ambiente

Ministério do Desenvolvimento Regional

Centro Internacional de Energias Renováveis

Itaipu Binacional

PARCEIROS DO PROJETO

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

Associação Brasileira do Biogás

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FICHA TÉCNICA

Nome do produto:
Nota Técnica – Pré-tratamento de biomassa

Publicado pelas entidades:
Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações

Entidade(s) diretamente envolvida(s):
Centro Internacional de Energias Renováveis em Biogás - CIBiogás
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira

Autoria e coautoria:
Daiana Gotardo Martinez - CIBiogás | UNIDO
Jhenifer Aline Bastos
Juliana Gaio Somer
Thiago Edwiges

Coordenação:
Felipe Souza Marques

Editoração:
Nicole Mattiello

Data da publicação:
Foz do Iguaçu, agosto, 2022.

O68n Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial.

Nota técnica : pré-tratamento de biomassa / Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial ; Centro Internacional de Energias Renováveis ; Universidade Tecnológica Federal do Paraná. – Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022.
25 p.: il. – (GEF Biogás Brasil)

ISBN: 978-65-87432-53-3

1. Biogás. 2. Agroindústria. 3. Biomassa. 4. Digestão anaeróbia I. Martinez, Daiana Gotardo. II. Bastos, Jhenifer Aline. III. Somer, Juliana Gaio. IV. Edwiges, Thiago. V. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. VI. UNIDO. VII. Centro Internacional de Energias Renováveis. VIII. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IX. Título. X. Série.

CDU 662.767.2

Ficha catalográfica elaborada por: Elise Silva do Nascimento – CRB-1/1676

APRESENTAÇÃO

O Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil) reúne o esforço coletivo de organismos internacionais, setor privado, entidades setoriais e do Governo Federal em prol da diversificação da matriz energética do país por meio do biogás.

O Projeto é liderado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), implementado pela Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO), financiado pelo Fundo Global para o Meio Ambiente (GEF), e conta com o Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) como principal entidade executora.

O objetivo do Projeto é reduzir a emissão de gases de efeito estufa, fortalecendo as cadeias de valor e inovação tecnológica ligadas à produção de biogás. Por meio de ações concretas, o Projeto amplia a oferta de energia e combustível no Brasil a partir da geração de biogás e biometano, fortalecendo as cadeias nacionais de fornecimento de tecnologia no setor e facilitando investimentos.

O biogás é uma fonte renovável de energia elétrica, energia térmica e combustível. Seu processamento também resulta em biofertilizantes de alta qualidade para uso agrícola. A gestão sustentável dos resíduos orgânicos provenientes da agroindústria e de ambientes urbanos por meio da produção de biogás traz um diferencial competitivo para a economia brasileira. Desenvolver a cadeia de valor do biogás significa investir em uma economia circular envolvendo inovação e novas oportunidades de negócios. Indústrias de equipamentos e serviços, concessionárias de energia e gás, produtores rurais e administrações municipais estão entre os beneficiários do Projeto, que conta com US $7,828,000 em investimentos diretos.

Com abordagem inicial na Região Sul e no Distrito Federal, o Projeto gera impactos positivos para todo o país. As atividades do Projeto incluem a atuação direta junto a empresas, cooperativas e entidades da governança do biogás para implementar acordos de cooperação, fazer análises de mercado, desenvolver modelos de negócio inovadores e atrair investimentos nacionais e internacionais.

O Projeto também investe diretamente na otimização de plantas de biogás mais eficientes, seguras e com modelos replicáveis, entregando ao mercado exemplos práticos de sucesso operacional. Além disso, o Projeto desenvolve ferramentas digitais e atividades de capacitação que atualizam e dinamizam o setor, facilitando o desenvolvimento de projetos executivos de biogás. Em paralelo, especialistas do Projeto desenvolvem estudos técnicos com dados inéditos que apoiam o avanço de políticas públicas favoráveis ao biogás. Dessa forma, o Projeto entrega para o mercado brasileiro mais competitividade, fomentando o biogás como um grande catalizador de novas oportunidades.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 6

2. TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO 6

2.1 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO..... 6
2.1.1 PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO 7
2.1.2 PRÉ-TRATAMENTO POR IRRADIAÇÃO 8
2.1.3 PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO..... 10
2.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO..... 12
2.3 PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO 14
2.4 PRÉ-TRATAMENTO COMBINADO 16

3. COMPARAÇÃO TECNOLÓGICA..... 18

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS 19

5. AGRADECIMENTOS 20

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética aliado à maior percepção ambiental e sistemas regulatórios mais restritos tem promovido a busca por fontes alternativas de energia em modelos capazes de garantir maiores rendimentos e minimizar os impactos ambientais causados. A digestão anaeróbia é uma tecnologia de tratamento capaz de transformar resíduos orgânicos de diversas fontes de geração e composições químicas em biogás, que pode ser transformado em energia elétrica, térmica e biometano e um digestato, que dependendo da qualidade pode ser aproveitado como biofertilizante na agricultura.

Tradicionalmente os resíduos mais utilizados como fonte de substrato em reatores anaeróbios para a produção de biogás são os dejetos animais como suínos e bovinos, visto que este tipo de material comumente apresenta geração pontual, elevado teor de umidade e alta biodegradabilidade. A busca por maiores rendimentos de metano sem a necessidade de aumentar a área destinada ao processo de tratamento e o tempo de digestão dentro dos reatores vem despertando o interesse em uma nova geração de substratos, como os resíduos da agricultura, resíduos de cama utilizada na produção de aves de corte e resíduos agroindustriais de diversas fontes.

A incorporação de uma nova geração de biomassa com diferentes teores de umidade e taxas de biodegradabilidade requer a aplicação de processos físicos, químicos ou biológicos (pré-tratamentos) anteriormente à digestão anaeróbia. Tais substratos quando submetidos aos pré-tratamentos tornam-se mais menos complexos e mais acessíveis à produção de biogás nos reatores anaeróbios, visando o menor impacto na atividade dos microrganismos e na estabilidade do processo como um todo. Os pré-tratamentos podem ser divididos em processos físicos (mecânico, irradiação e térmico), químicos (ácido, alcalino e solvente), biológicos (fungos, consórcio de microrganismos e enzimas) ou ainda processos combinados que aliam mais de um pré-tratamento ao mesmo tempo.

O objetivo desta nota técnica é apresentar diferentes estratégias de pré-tratamento, bem como resultados de estudos experimentais capazes de dar suporte a tomada de decisão em escala real. Ao final desta nota é apresentada uma tabela resumo com as principais vantagens e desvantagens de cada processo e o efeito esperado na transformação da biomassa.

2. TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO

2.1 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO

Os pré-tratamentos físicos são utilizados para modificar a estrutura do substrato e facilitar a degradação da matéria orgânica na digestão anaeróbia (Figura 1). A aplicação desses pré-tratamentos aumenta a área superficial do substrato com os microrganismos por meio da redução do diâmetro da partícula, adição de ondas eletromagnéticas ou elevada temperatura, além da combinação entre eles. Dentre os pré-tratamentos mais utilizados destacam-se: mecânico, irradiação e térmico.

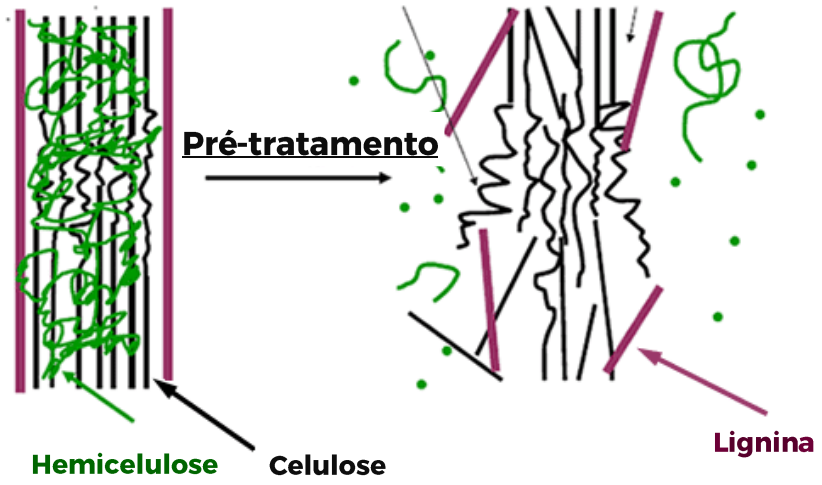

Figura 1: Modificação da estrutura do substrato por meio de pré-tratamento físico
Fonte: Adaptado de Mosier *et al.* (2005).

2.1.1 Pré-tratamento mecânico

O pré-tratamento mecânico tem como objetivo de reduzir o tamanho das partículas do substrato e o grau de cristalização da celulose. Esse efeito aumenta a taxa de hidrólise na digestão anaeróbia e gera como resultado positivo o alto rendimento de biogás. Entretanto, para que o pré-tratamento seja eficiente é preciso considerar fatores importantes sobre a biomassa a ser utilizada, como o teor de umidade, tipo de biomassa, tamanho da granulometria desejada e o consumo de energia durante o processo (BASTOS *et al.*, 2021). Sendo assim, destacam-se os seguintes métodos:

- **Trituração (*grinding*):** a biomassa passa entre dois discos ou bolas que rotacionam em sentidos opostos e causam um atrito das partículas com a parede do equipamento. Esse efeito também é conhecido como cisalhamento e pode chegar a diâmetros de partículas de até 0,2 mm (Figura 2a).

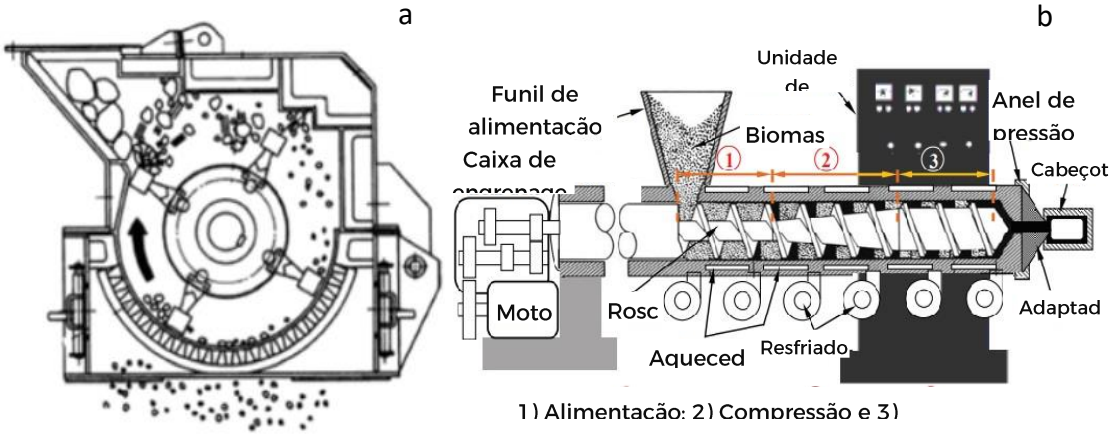

Figura 2: Equipamentos de moagem (a) e extrusão (b)
Fonte: Adaptado de Rodriguez et al. (2015) e Abeykoon et al. (2011).

Ao analisar a eficiência de um equipamento tipo triturador residencial para reduzir o tamanho da partícula de dejetos bovino em 2 mm, Bruni *et al.* (2010) observaram aumento de 8% na produção de metano. Apesar da redução da granulometria das partículas serem consideradas como fator chave para aumentar a produção de biogás, partículas inferiores a 0,2 mm podem causar efeitos negativos no processo por demandar energia para movimentar os equipamentos e não aumentar a produção e biogás (Tabela 1) (KANG *et al.*, 2019).

Tabela 1: Influência do diâmetro da partícula na produção de metano

Substrato	Diâmetro da partícula (mm)	Produção de metano (L CH_4/kg SV)
Gramíneas (Pennisetum híbidro)	> 0,83	269 (±6)
	0,38 – 0,83	276 (±4)
	0,18 – 0,25	290 (±0)
	< 0,18	290 (±2)

Fonte: Adaptado de Kang *et al.*, (2019).
**Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média.*

- **Extrusão:** é um processo que envolve calor, forças de compressão e cisalhamento causados por um ou dois eixos (parafusos) que se deslocam conforme uma velocidade definida. A alteração da estrutura física e química é obtida durante a passagem dos eixos dentro do equipamento (Figura 2b).

O rendimento de metano pode aumentar em até 70% com a aplicação do método de extrusão em biomassas agrícolas (palhadas, grama e dejetos de bovinocultura) pela capacidade de aumentar a acessibilidade dos microrganismos com a matéria biodegradável (HJORTH *et al.*, 2011). Ao comparar com o método de moagem, o processo de extrusão se torna mais vantajoso por reduzir parâmetros cinéticos da digestão anaeróbia com a redução do diâmetro e aquecimento simultâneo do substrato (TSAPEKOS *et al.*, 2016).

2.1.2 Pré-tratamento por irradiação

O pré-tratamento físico por irradiação inclui diversas técnicas, especialmente o ultrassom e micro-ondas. O micro-ondas é a técnica mais estudada dentre os pré-tratamentos físicos, contudo, o ultrassom que usualmente é aplicado em lodo proveniente de tratamento de esgoto por lodos ativados, tem sido adotado também aos resíduos lignocelulósicos.

- **Micro-ondas:** Micro-ondas são ondas curtas de energia eletromagnética com frequência entre 0,3 e 300 GHz. Os micro-ondas domésticos e industriais usualmente operam com uma frequência de 2,45 GHz. Estas ondas aumentam a energia cinética da água presente na biomassa (ou adicionada durante o pré-tratamento) levando ao ponto de ebulição. A rápida geração de calor e pressão contribui para a hidrólise da biomassa, forçando a saída dos componentes para fora da estrutura celular.

Durante o pré-tratamento por micro-ondas a energia é gerada a partir de um campo eletromagnético e submetida à biomassa, promovendo um rápido aquecimento em sua estrutura (115-300ºC) com reduzido gradiente térmico. O campo de micro-ondas e a

resposta dielétrica da biomassa determinam a capacidade de aquecimento. Esta pode ser uma alternativa ao pré-tratamento térmico, pois consegue aquecer uma quantidade maior de biomassa em menos tempo (1-60 min), reduzindo o consumo de energia durante o processo.

Amostras de palha de trigo submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas com temperatura entre 100-180ºC apresentaram produção de metano 28% superior à biomassa sem pré-tratamento, com a melhor temperatura em 150ºC. Além disso, a velocidade de produção de metano (tempo necessário para atingir 80% do potencial máximo) também foi reduzida de 26 para 17 dias após o pré-tratamento. Porém, a obtenção de um balanço de energia positivo requer um equipamento que consuma menos de 2,65 KJ/gSV (JACKOWIAK *et al.*, 2011). O pré-tratamento físico com temperaturas elevadas (>150ºC) usualmente não resulta em efeitos positivos na produção de metano, e, por outro lado, pode gerar compostos inibitórios como furfurais e polifenólicos similares ao pré-tratamento térmico.

- **Ultrassom**: O ultrassom é uma energia acústica na forma de ondas com uma frequência acima do intervalo de audição humana. O efeito físico do pré-tratamento por ultrassom é o colapso das bolhas cavitacionais[1] geradas durante o processo, que proporcionam uma alteração de natureza química na biomassa, resultando na destruição em sua parede celular. Ao alterar a estrutura da parede celular da biomassa, este pré-tratamento aumenta a superfície de contato e reduz o grau de polimerização dos seus componentes, o que permite aumentar a biodegradabilidade de substratos lignocelulósicos e consequentemente a produção de biogás.

O pré-tratamento por ultrassom pode ser aplicado em diferentes tipos de biomassa. Contudo, a eficiência deste tipo de pré-tratamento também está relacionada ao teor de umidade presente na biomassa a ser tratada. Dejetos de animais como aves e bovinos e lodos vem sendo utilizados. Por outro lado, substratos lignocelulósicos apresentam melhores resposta aos pré-tratamento por ultrassom quando são misturados com água. Isto ocorre porque a transmissão do som na interface sólido-líquido é mais eficaz do que na interface sólido-ar.

Braeutigan *et al.* (2014) avaliaram o efeito do pré-tratamento ultrassônico aplicado em dejetos de frango em diferentes amplitudes (63-125 µm) e tempo de contato (1-2 min) (Tabela 2). Os resultados mostraram que com amplitude de 94 µm e 2 min de tempo de contato foi possível aumentar a produção de biogás dos dejetos de frango em 41%. Além disso, a energia consumida durante o pré-tratamento é um parâmetro importante para se avaliar a eficiência em escala real destes processos.

Tabela 2: Comparação de resultados de dejetos de aves tratados por ultrassom

Parâmetro	Unidade	Dejeto sem tratamento	Dejeto tratado por ultrassom					
Tempo de tratamento	min	0	1	1	1	2	2	2
Amplitude	µm	0	63	94	125	63	94	125
Biogás	L / kg VS	278	359	352	364	391	393	379
Metano	%	67	66	69	69	69	69	67

[1] Cavitação é definida como a formação, crescimento e subsequente colapso de bolhas em meio líquido.

Potência do ultrassom	W	0,0	43,3	51,7	65,7	43,4	52,0	65,0
Energia produzida pelo metano	kWh / kg VS	1,88	2,38	2,46	2,55	2,74	2,74	2,55
Energia consumida pelo ultrassom	kWh / kg VS	0,00	0,08	0,10	0,13	0,17	0,20	0,25
Balanço de energia	kWh / kg VS	1,88	2,30	2,36	2,42	2,57	2,54	2,30

Tabela 2: Comparação de resultados de dejetos de aves tratados por ultrassom (continuação)

Parâmetro	Unidade	Dejeto sem tratamento	Dejeto tratado por ultrassom					
Aumento absoluto de eficiência	kWh / kg VS	0,00	0,42	0,48	0,54	0,69	0,66	0,42
Aumento relativo de eficiência	%	0	22	26	29	37	35	22

Fonte: Adaptado de Braeutigan *et al.* (2014).

2.1.3 Pré-Tratamento Térmico

Os pré-tratamentos térmicos são utilizados para melhorar as condições de degradação de resíduos lignocelulósicos e lipídicos e, posteriormente, a bioconversão em metano. Especial atenção deve ser tomada na aplicação deste tipo de pré-tratamento em termos de temperatura, pressão e tempo de exposição da biomassa aos efeitos térmicos. A hemicelulose e parte da lignina são solubilizadas em temperaturas superiores a 160-180ºC e pH neutro, melhorando a acessibilidade da celulose pelas enzimas durante a digestão anaeróbia. A elevação da temperatura durante o pré-tratamento pode aumentar também a solubilidade dos carboidratos que compõem a hemicelulose como a manose, xilose, glucose, arabinose e galactose e, assim, aumentar os rendimentos de metano após o pré-tratamento(BASTOS *et al.*, 2021). As principais estratégias de pré-tratamento térmico são[2]:

- **Explosão a vapor (*steam explosion*):** A biomassa é exposta ao vapor em elevada condição de temperatura (160-260ºC), pressão (0,7-4,8 MPa) e tempo (1-30 min) utilizando autoclave ou reator encamisado. Em seguida, a temperatura e pressão são reduzidas abruptamente, o que permite uma 'explosão' na estrutura da biomassa (hidrólise da hemicelulose em açúcares mais simples).

- **Hidrotérmico (*Liquid hot water* - LHW):** Água na fase líquida (50-200°C) é adicionada para pré-tratar a biomassa por um período entre 1-4 horas. O efeito da pressão permite que a água penetre na biomassa, hidratando a celulose e removendo a maior parte da hemicelulose e parte da lignina. O controle do pH neutro durante o processo é importante para minimizar a formação de substâncias inibidoras.

Parcela da hemicelulose solubilizada no pré-tratamento térmico, ocasiona a formação de furanos (como por exemplo, furfural ($C_5H_4O_2$) e hidroximetilfurfural (5-HMF) ($C_6H_6O_3$)) exemplificado na Figura 3. Dependendo da concentração destes compostos, a hidrólise da própria hemicelulose durante o processo de biodigestão pode ser favorecida (BASTOS, 2020). Contudo, a solubilização da lignina durante o pré-tratamento em temperaturas

[2] Em altas temperaturas a água (vapor ou estado líquido) age como um catalizador químico promovendo a hidrólise dos substratos, contudo, os efeitos dos pré-tratamentos químicos serão discutidos separadamente no item 2.2 desta Nota Técnica.

superiores a 180°C dá origem a formação de compostos fenólicos como a vanilina ($C_8H_8O_3$), que se não removidos rapidamente podem inibir a atividade dos microrganismos anaeróbios dependendo da concentração dentro dos reatores. Portanto, determinar a severidade do pré-tratamento térmico por meio do equilíbrio entre a formação de açúcares simples e de compostos inibitórios provenientes da solubilização da lignocelulose torna-se um parâmetro importante para o pré-tratamento adotado.

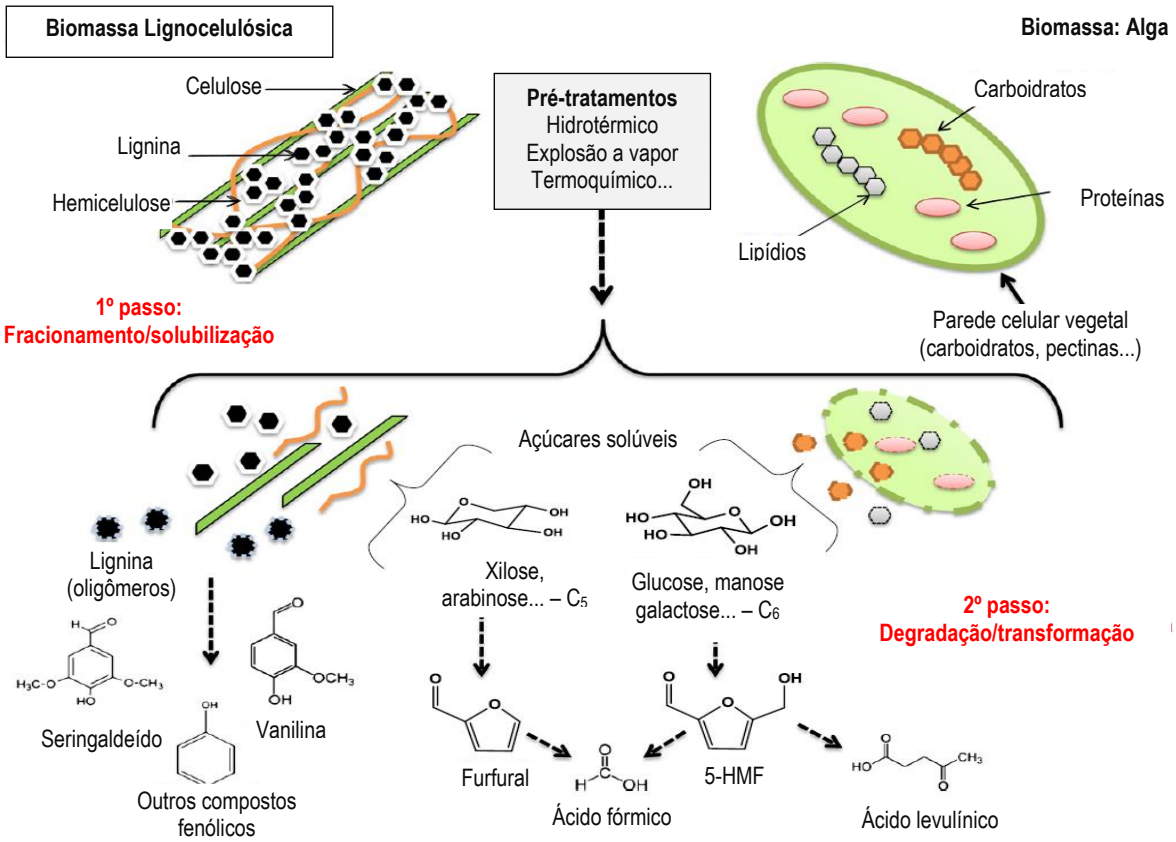

Figura 3: Esquema da formação de subprodutos oriundos do pré-tratamento térmico a partir de biomassa lignocelulósica.
Fonte: Adaptado de Monlau *et al.* (2014).

No estudo realizado com torta de óleo de girassol após o pré-tratamento hidrotérmico com temperatura de 100ºC durante 4 horas observou-se alterações na concentração da lignocelulose e produção de metano 6 % superior à biomassa não pré-tratada (FERNÁNDEZ-CEGRÍ *et al.*, 2012). Já o pré-tratamento termoquímico aplicado em torta de filtro do processamento da cana-de-açúcar com temperaturas 150ºC durante 20 minutos resultou em produção de metano 63% superior à biomassa não pré-tratada (LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2014). Para polpa de beterraba, o pré-tratamento termoquímico a 160ºC por 20 minutos gerou um aumento de 76 % no volume de metano (ZIEMINSKI *et al.*, 2014).

Diferenças na composição da biomassa e parâmetros operacionais durante o pré-tratamento interferem diretamente no resultado e a viabilidade econômica da aplicação depende das taxas de eficiência obtida. Cabe ressaltar ainda que, além da melhoria na produção de metano, o pré-tratamento térmico aumenta a viscosidade do material, melhorando a alimentação de reatores com biomassa de baixa umidade. Além disso, o efeito da temperatura favorece a eliminação de patógenos, permitindo o uso posterior do material digerido (digestato) como fertilizante agrícola.

2.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO

Esse tratamento ocorre com o objetivo de modificar a biomassa, principalmente sua estrutura físico-química no que tange as partículas lignocelulósicas, bem como melhorar a interação dos microrganismos com a fração biodegradável dos substratos. Para este tipo de pré-tratamento são utilizados reagentes alcalinos, ácidos, solventes ou líquidos iônicos que favorecem a quebra das ligações estruturais da biomassa e removem a lignina e hemicelulose. No entanto, a escolha do reagente deve levar em consideração: i) a composição lignocelulósica da biomassa; ii) a severidade do método quanto à remoção da lignina e demais componentes; iii) a toxicidade do efluente gerado ao final do processo e iv) o equilíbrio entre os custos com a aplicação do pré-tratamento e o rendimento final de biogás.

- **Alcalino:** neste tipo de pré-tratamento as reações químicas ocorrem por meio de catalisadores alcalinos que provocam a saponificação das ligações de ésteres entre as moléculas internas e aumenta a porosidade do material. Esse efeito diminui o grau de polimerização e cristalização da lignina e facilita o contato das exoenzimas com a celulose e hemicelulose. Dentre as principais soluções utilizadas destacam-se o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de cálcio ($Ca(OH_2)$).

A produção de biogás com resíduos de aparas de grama aumentou em 52% e 72% quando aplicado o pré-tratamento com 5% de NaOH e KOH, respectivamente (BASTOS *et al.*, 2021). A capacidade de tornar a biomassa mais acessível as enzimas e bactérias presentes na digestão anaeróbia é o ponto principal das reações de solvatação e saponificação que os reagentes alcalinos desencadeiam no processo de pré-tratamento (ZEEMAN E HENDRIKS, 2009). Contudo, cabe ressaltar que altas concentrações de reagente pode aumentar a solubilização de componentes recalcitrantes presentes na biomassa que interferem significativamente na atividade microbiológica da digestão anaeróbia pela toxicidade (NGUYEN *et al.*, 2021). Como alternativa para este problema, sugere-se avaliar o grau de severidade do pré-tratamento que relaciona a composição lignocelulósica da biomassa (quantidade de celulose, hemicelulose e lignina) e a carga de reagente adicionada no processo (BASTOS *et al.*, 2021).

O pré-tratamento com hidróxido de cálcio ($Ca(OH_2)$) também promove a desestruturação da biomassa lignocelulósica com a reação de saponificação (LINYI *et al.*, 2020). Contudo, para que o efeito do pré-tratamento não seja limitado pela característica de baixa força de ionização do $Ca(OH_2)$ é recomendado a combinação com outros tratamentos (item 2.4). No estudo elaborado por GU *et al.* (2015) foi observado o aumento de 30% na produção de metano com a palha de arroz quando combinada com o processo de extrusão e concentração de $Ca(OH_2)$ à 10%. De acordo com os autores, essa combinação alcançou a maior produção de metano devido ao aumento da área específica pelo pré-tratamento alcalino e modificação da estrutura espacial pela de extrusão.

- **Ácido:** o pré-tratamento com ácidos provoca a desintegração da biomassa lignocelulósica dissolvendo preferencialmente a hemicelulose. O efeito causado nas cadeias da lignina é considerado mínimo quando comparado com o pré-tratamento alcalino, mas facilita a hidrólise enzimática e promove a acessibilidade à celulose por microrganismos da digestão anaeróbia. Esse pré-tratamento pode ser feito com ácidos diluídos (ex. 0,1%) ou concentrados (ex. 30 – 70%) em alta temperatura ou

ambiente, sendo que os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) (BASTOS *et al.*, 2021).

A escolha do tipo de reagente e concentração do pré-tratamento ácido é fundamental para remover os componentes lignocelulósicos, bem como para a reduzir custos com manutenção de reatores e consumo de energia durante o processo. Por este motivo, pré-tratamentos com ácido diluído são mais difundidos por garantir a solubilização da hemicelulose em açúcares simples e reduzir o efeito de toxicidade na digestão anaeróbia pela formação de compostos inibitórios (BASTOS *et al.*, 2021).

Ao avaliar o rendimento de biogás da *Salvinia molesta* (planta aquática) pré-tratada com H_2SO_4 em diferentes concentrações (2%, 4% e 6%), SYAICHURROZI *et al.*, (2019) observaram que a produção de biogás do substrato pré-tratado foi, em média, 80% superior ao substrato não tratado. No entanto, o rendimento de biogás acumulado diminuiu de 24,14 para 22,75 mL / g SV com o aumento da concentração do ácido de 4% para 6%. Para os autores, a proporção inadequada de inóculo (fonte de microrganismos) e compostos solúveis rapidamente disponibilizados pelo pré-tratamento foi responsável pelo decréscimo da produção de biogás.

Da mesma forma que o pré-tratamento alcalino pode ser combinado com outros tratamentos (item 2.4), os ácidos também são largamente empregados em pré-tratamento térmicos para aumentar o rendimento de biogás. Contudo, essa combinação deve ser cautelosa para que não tenha a formação de compostos recalcitrantes que causam inibição dos microrganismos da digestão anaeróbia (BASTOS *et al.*, 2021). Ao pré-tratar de resíduos de torta de óleo de girassol com solução de H_2SO_4 a 1% e temperatura de 170°C, MONLAU *et al.* (2013) não observou melhora no rendimento de metano devido a formação de compostos fenólicos e furfural.

- **Solventes:** o pré-tratamento com solventes orgânicos tem como objetivo a remoção da lignina e a solubilização da hemicelulose presente na biomassa. Para isso, são utilizados diferentes tipos de solventes que são classificados conforme o ponto de ebulição: (i) solventes com baixo ponto de ebulição (metanol, etanol, ácido acético); (ii) solventes com alto ponto de ebulição (etilenoglicol e glicerol). Dentre eles, os solventes de baixo ponto de ebulição são os mais utilizados devido a eficiência de remoção da lignina e pela simplicidade de recuperação do solvente pelo processo de destilação. Além disso, solventes com baixo ponto de ebulição, quando dosados de forma correta (baixa concentração), não causam inibição para os microrganismos produtores de metano devido a liberação de alguns compostos que podem ser utilizados pelos microrganismos na digestão anaeróbia (ex. ácido acético). Como forma de reduzir a temperatura do processo e aumentar a velocidade de reação, é acrescentado um forte catalizador inorgânico (ex. ácido sulfúrico) que quando combinado com a temperatura e tempo de contato aumenta a eficiência de remoção da lignina (BASTOS *et al.*, 2021).

Ao avaliar o potencial de produção de metano de resíduos florestais pré-tratados com 50% (v/v) de ácido acético, metanol e etanol em 190°C por 60 minutos, KABIR *et al.* (2015) observaram que os pré-tratamentos com ácido acético e etanol aumentaram a produção de metano em 50% quando comparado com o substrato in natura. Para os autores, o solvente remanescente do pré-tratamento após o processo de recuperação (cerca de 4% do volume

adicionado), não causou inibição dos microrganismos presentes na digestão anaeróbia e contribuiu para o aumento da produção de metano.

Apesar do alto custo com reagentes adicionais, a inflamabilidade e volatilidade dos solventes ser considerados como fatores negativos para o pré-tratamento com solventes, a recuperação dos álcoois e da componente lignina após o pré-tratamento torna esse método promissor por reduzir custos com o tratamento do efluente gerado ao final do processo e por agregar valor a um subproduto gerado no pré-tratamento.

Por fim, o pré-tratamento químico é o método mais aplicado em resíduos lignocelulósicos, mas tem como principal desvantagem a geração de efluentes com valores extremos de pH (ácido ou alcalino) e alta concentração de agentes corrosivos que podem limitar a aplicação desse método em escala real. Por este motivo, estratégias para o reuso do efluente químico após o pré-tratamento como solução alternativa para minimizar ou até eliminar a geração de efluentes vêm sendo estudadas (LIU *et al.*, 2015; BASTOS *et al.*, 2019).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO

O uso de enzimas, microrganismos e fungos para a degradar as cadeias lignocelulósicas é considerado como o principal fator para aumentar a produção de biogás com a aplicação dos pré-tratamentos biológicos. A etapa de hidrólise pode ser melhorada com o aumento da atividade microbiana e com a adição de enzimas no processo. Com isso, os pré-tratamentos biológicos incluem o uso de microrganismos com alta capacidade de degradar um substrato e a adição de enzimas que suportam as reações biológicas em sistemas anaeróbios. Entre as principais técnicas destacam-se:

- **Fungos:** são utilizadas algumas espécies de fungos (*soft-rot, brown e White rot fungi*) que produzem enzimas capazes de degradar a lignina e a hemicelulose da biomassa. Dentre eles, a espécie *White rot fungi* é a mais estudada por apresentar maior eficiência de degradação da lignina pelas enzimas lacase e peroxidase. Contudo, a principal desvantagem do pré-tratamento com fungos é a perda de celulose e hemicelulose devido as reações metabólicas que consomem parte dessas componentes no sistema dos fungos (BASTOS *et al.*, 2021).

A produção de metano de macroalgas da espécie *Ulva sp* aumentou em 57% quando foi aplicado o pré-tratamento biológico com fungos da espécie *Aspergillus fumigatus* SL_1 em diferentes tempos de contato (4, 6 e 8 dias) (YAHMED *et al.*, 2017). De acordo com os autores, a inserção da estrutura vegetativa (micélio) na estrutura da biomassa aumentou o tamanho dos poros e facilitou o contato das enzimas com a fração biodegradável, o que favoreceu a produção de biogás (Figura 4).

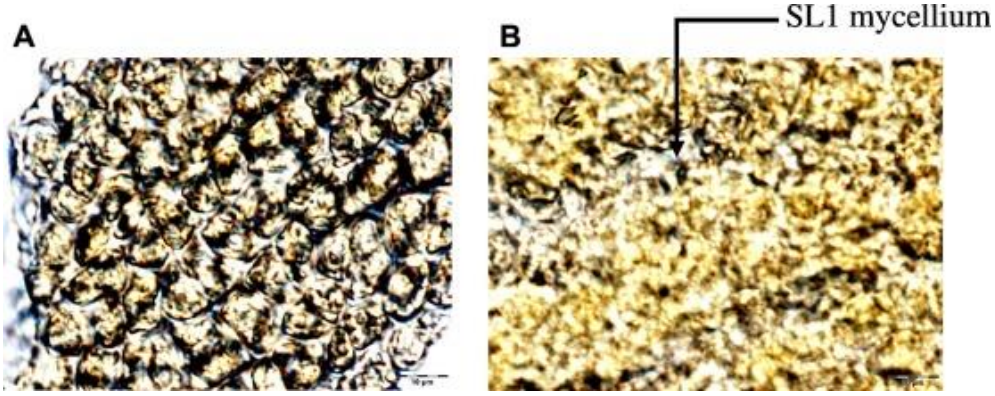

Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica da macroalga *Ulva* sp sem pré-tratamento (A) e após oito dias de pré-tratamento fúngico com *Aspergillus fumigatus* SL_1 (B).
Fonte: Adaptado de Yahmed *et al.* (2017).

- **Consórcio de microrganismos:** a principal tecnologia aplicada para esse tipo de pré-tratamento é o aproveitamento de sistemas biológicos que exercem a cooperação entre fungos e bactérias. Essa relação complexa acelera a etapa de hidrólise e gera metabólitos necessários para a degradação da lignina. Contudo, o tempo de contato dos microrganismos com o substrato é maior que os demais pré-tratamentos (vários dias) e algumas cepas individuais podem enfrentar dificuldades para se adaptar a mudanças ambientais (BASTOS *et al.*, 2021).

Ao avaliar a produção de metano de resíduos de mandioca pré-tratados por consórcio de microrganismos termofílicos, Zhang *et al.* (2011) observaram rendimento de 97% na produção de metano quando comparado ao resíduo sem pré-tratamento. Para os autores, a cooperação e simbiose dos microrganismos aumentaram a capacidade de degradação da celulose e, consequentemente, contribuíram para rápida taxa de hidrólise na digestão anaeróbia.

Apesar da vantagem de o pré-tratamento biológico ser aplicado em temperaturas mais baixas que os demais pré-tratamentos (ex. térmico), o tempo de degradação (10 a 14 dias), a demanda por espaços e a necessidade tecnologias específicas para isolamento dos microrganismos são fatores que impedem a ampliação do pré-tratamento biológico para escala real.

- **Ensilagem:** o método de ensilagem é utilizado para o armazenamento de culturas agrícolas antes da digestão anaeróbia e baseia-se na aplicação de condições anaeróbias com alto teor de umidade. Esse processo favorece a etapa de fermentação que produz ácido lático e acético, transformando os açúcares livres, hemicelulose e celulose em ácidos orgânicos. Apesar da acidificação do meio, esse não é considerado como um método de pré-tratamento tradicional, pois pode apresentar baixa eficiência na degradação da lignina.

No entanto, um estudo realizado por Larsen *et al.* (2017) com a aplicação do método de co-ensilagem com folhas de palha de trigo e beterraba, foi observado um aumento entre 19% a 34% no Potencial Bioquímico de Metano (PBM), após nove meses de ensilagem em escala laboratorial, e 28% a 32%, após seis meses de ensilagem em escala piloto. A perda de massa durante a co-ensilagem foi de apenas 0,1% e não houve escoamento de efluente no decorrer do experimento. Portanto, esse método é considerado como uma forma eficiente de preservar a amostra úmida e limitar a perda de massa durante o armazenamento, além de ser uma alternativa para a degradação de biomassas lignocelulósicas.

- **Enzimas:** neste tipo de pré-tratamento são adicionadas enzimas específicas (ex. proteases, lacases, peroxidases) em reatores anaeróbios para acelerar a etapa de hidrólise dos substratos. A aplicação das enzimas pode ser realizada de quatros maneiras: i) em um tanque de pré-tratamento separado; ii) diretamente no biodigestor como estágio único; iii) em um tanque de hidrólise e acidificação como estágio em duas etapas e; iv) no digestato para ser recirculado dentro do biodigestor (Figura 5). Apesar da seletividade das enzimas para degradar determinadas biomassas, estudos vêm sendo realizados para determinar a eficiência no rendimento de metano por meio da adição de outros pré-tratamentos (ex. térmico) ou diferentes tipos de biomassa (ex. esterco bovino) (BREMOND *et al.*, 2018).

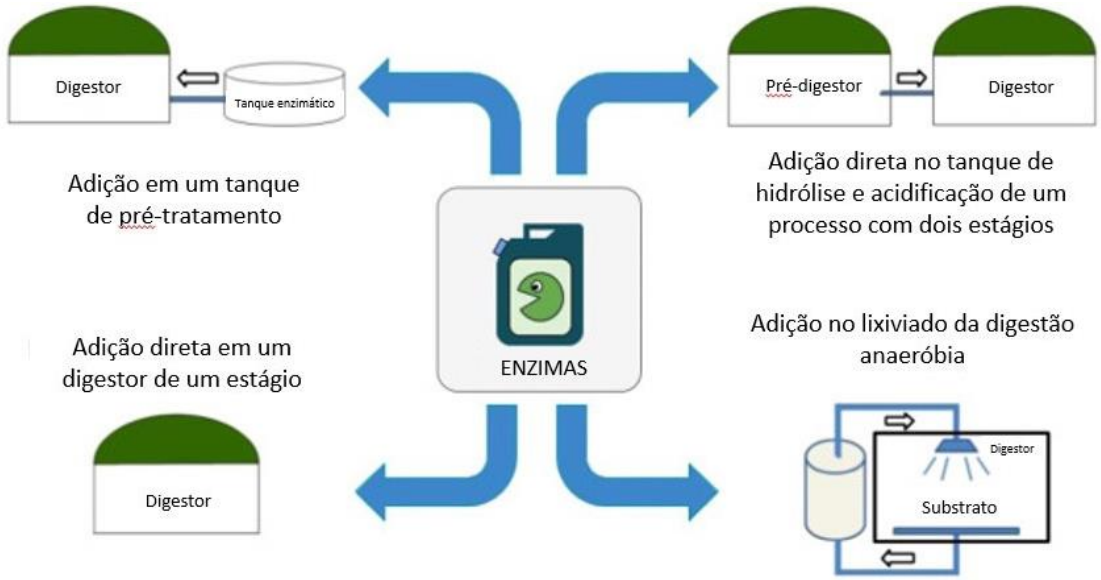

Figura 5: Técnicas de adição de enzimas na digestão anaeróbia
Fonte: Adaptado de Brémond *et al.* (2018).

Muller *et al.* (2016) estudaram diferentes aplicações de enzimas proteases (alcalina, serina e apártica) em testes em batelada para uma mistura contendo silagem de milho, esterco de aves e esterco bovino. O PBM apresentou um rendimento entre 9%-52% quando comparado à mistura bruta. Após a aplicação direta de enzimas (amilase e protease) em reatores com resíduos de palha de milho e esterco bovino é possível obter eficiência de até 110% na produção de metano (Wang *et al.*, 2016). Apesar do efeito positivo causado pela sinergia entre a comunidade microbiológica e as enzimas, é necessário avaliar as condições operacionais do reator para manter o equilíbrio nutricional durante todo o processo de digestão anaeróbia. Além disso, a viabilidade econômica deve ser levada em consideração para plantas em escala real, visto que o processo de extração das enzimas ainda é um método com custos elevados.

2.4 PRÉ-TRATAMENTO COMBINADO

O pré-tratamento combinado alia processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos e busca aumentar a produção de biogás dos substratos a partir dos efeitos sinérgicos gerados pela união de um ou mais tipos de pré-tratamento. A eficiência dos pré-tratamentos combinados está ligada à biodegradabilidade da biomassa e podem ser obtidos efeitos

positivos como redução da dimensão das partículas, alteração e solubilização dos componentes da lignocelulose. As principais combinações de pré-tratamento são:

- **Físico-químico:** visa adicionar uma solução química como agente catalizador ao processo físico (irradiação). Diversas pesquisas têm sido realizadas aliando soluções de ácidas/alcalinas em conjunto com os tratamentos por micro-ondas ou ultrassom.

Jin *et al.* (2009) avaliaram o efeito do pré-tratamento combinado entre micro-ondas e soluções de NaOH e Cao (químico-alcalino) e HCl e H_2SO_4 (químico-ácido) em amostras de dejeto da bovinocultura de leite. Os resultados indicaram que o pré-tratamento por micro-ondas (120ºC durante 30 min) não gerou efeito positivo em termos de aumento na produção de metano. Contudo, o pré-tratamento combinado entre micro-ondas e HCl (0,2%) aumentou a produção de metano em 30%. Já o pré-tratamento combinado entre micro-ondas e NaOH e CaO aumentou a produção de metano em 40% em relação ao dejeto bruto, independentemente da concentração utilizada (3,5 e 7,0%).

- **Termoquímico**: combina o efeito da temperatura (100-160°C) com a ação catalítica promovida pelo pré-tratamento químico. A adição de uma solução ácida ou alcalina ao pré-tratamento hidrotérmico melhora a solubilização da hemicelulose e reduz a temperatura ótima do pré-tratamento. Contudo, esta combinação pode favorecer a formação de compostos inibitórios durante a produção de biogás. Por este motivo os pré-tratamentos termoquímicos utilizando soluções ácidas são usualmente aplicados com diluições (ex. H_2SO_4 em concentração de 0,5%). Para o pré-tratamento termoquímico alcalino, a solução de $Ca(OH)_2$ é uma opção atrativa (ex. 0.1 grama de $Ca(OH)_2$ por grama de substrato), visto que permite a solubilização parcial da lignina a um custo mais baixo que as demais soluções, como NaOH e KOH.

Monlau *et al.* (2012) avaliou o efeito de diferentes pré-tratamentos termoquímicos em amostras de talo de girassol na produção de biogás. As soluções de NaOH e $Ca(OH)_2$ em concentração de 4% e temperatura de 55ºC por 24 horas foram aplicadas. O $Ca(OH)_2$ resultou em produção de biogás 26% superior quando comparado ao substrato sem pré-tratamento, enquanto a eficiência do NaOH foi de 35% (7% superior ao $Ca(OH)_2$). Contudo, o valor de mercado do $Ca(OH)_2$ costuma ser 40% mais baixo que o NaOH, ou seja, estudos de viabilidade econômica da aplicação são recomendados neste caso. Já o pré-tratamento termoquímico utilizando solução de HCl em concentração de 4% e temperatura de 170ºC durante 1 hora resultou em 21% de incremento na produção de biogás, quando comparado ao substrato sem pré-tratamento, indicando menor eficiência quanto à solução alcalina.

- **Co-armazenamento:** o objetivo do co-armazenamento é utilizar o ambiente naturalmente ácido de determinados resíduos orgânicos (resíduos de frutas e vegetais e legumes provenientes de centrais de armazenamento, resíduos de agro-industriais, efluentes de vinícolas e etc.) como agente catalítico para aumentar a produção de biogás de resíduos lignocelulósicos. Ao eliminar a necessidade de soluções químicas durante o pré-tratamento, uma série de vantagens são adicionadas, como i) redução de custos com insumos e manejo dos efluentes gerados; iii) oportunidade para o tratamento de dois resíduos ao mesmo tempo; iv) ajuste do teor de umidade e de nutrientes, que pode facilitar a operação e a digestão anaeróbia de reatores em regime contínuo.

Edwiges *et al.* (2019) avaliaram o efeito do co-armazenamento entre resíduos de frutas e legumes e resíduos de poda de jardim (Figura 6) em diferentes tempos de contato (1 hora – 7 dias) e temperatura (20 – 100ºC). Os melhores resultados foram obtidos quando os dois diferentes tipos de resíduos foram armazenados em conjunto por um período de 7 dias em temperatura ambiente (20ºC). Os autores reportaram um aumento no potencial de produção de metano de 13% se comparado ao potencial gerado pelos resíduos isoladamente. Larsen *et al.* (2017) submeteram resíduos de palha de trigo e folhas de beterraba em sistema de co-armazenamento (neste caso similar ao processo de ensilagem) e reportaram aumento entre 18-23% no potencial metanogênico após 6 meses de ensilagem em escala piloto.

Figura 6: Mistura entre resíduos de frutas e legumes e podas de jardim para o co-armazenamento.

3. COMPARAÇÃO TECNOLÓGICA

As tabelas 3 e 4 apresentam em resumo as vantagens de desvantagens de cada tipo de pré-tratamento, bem como o efeito esperado na biomassa e no processo.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos principais pré-tratamentos (resumo)

VANTAGENS	DESVANTAGENS
2.1 MECÂNICO	
- Causa efeito de cristalização da celulose; - Não requer soluções químicas; - Não gera efluentes e subprodutos;	- Demanda energia; - Demanda equipamentos para o controle;
2.2 FÍSICO	
- Aumenta a superfície de contato do substrato; - Aumenta a velocidade de produção de biogás; - Não requer soluções químicas; - Não gera efluentes perigosos.	- Demanda energia elétrica; - Elevados custos de aquisição de equipamentos; - Baixa eficiência em biomassa sólida; - Pode formar compostos inibitórios (furfural e polifenóis)
2.3 TÉRMICO	
- Solubiliza a hemicelulose; - Solubiliza parte da hemicelulose; - Aumenta a degradabilidade da celulose; - Melhora a viscosidade; - Não requer soluções químicas; - Não gera efluentes perigosos.	- Demanda energia para aquecimento; - Demanda equipamentos para o controle de pressão e temperatura; - Pode formar compostos inibitórios (furfural e polifenóis)
2.4 QUÍMICO	

- Alta conversão de açúcar; - Pode ser realizado em temperatura ambiente; - Remove a celulose e lignina; - Solubiliza a hemicelulose.	- Demanda energia e consumo de reagentes; - Demanda equipamentos resistentes a corrosão; - Apresenta alta toxicidade; - Gera efluente ao final do processo.
2.5 BIOLÓGICO	
- Baixo custo; - Não tem liberação de compostos tóxicos; - Não gera efluente ao final do processo;	- Período de incubação longo; - Taxa lenta de deslignificação; - Perda de celulose e hemicelulose no processo;
2.6 COMBINADO	
- Permite melhores rendimentos quanto comparado aos pré-tratamentos isolados; - Pode ser aplicado para necessidades específicas de cada tipo de biomassa.	- Podem ser mais caros que os tratamentos isolados.

Tabela 4: Aspectos de cada tipo de pré-tratamento

Efeito	Mecânico	Térmico	Físico	Químico	Biológico
Aumenta superfície de contato	+	+	+	+	+
Solubilização da celulose	-	±	±	+	-
Solubilização da hemicelulose	-	+	±	+	-
Solubilização da lignina	-	±	-	+	-
Melhora viscosidade	+	+	-	+	+
Remove patógenos	-	+	+	+	+
Formação de inibidores	-	+	±[3]	+	-

OBS: + (efeito primário), ± (efeito secundário) e - (sem efeito).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de pré-tratamentos é uma alternativa tecnológica para a incorporação de novos substratos na produção de biogás. Cada tipo de pré-tratamento apresenta demandas distintas em termos de área, tempo, energia, soluções químicas ou microrganismos, bem como gera, além do material pré-tratado, efluentes ou resíduos oriundos do processo. Um estudo de viabilidade técnica e econômica considerando as especificidades da biomassa a ser tratada, como as características de geração, os custos de aquisição de insumos e o manejo do material residual é uma etapa imprescindível para o sucesso da aplicação do pré-tratamento.

[3] Micro-ondas pode formar furfural e polifenóis em elevadas temperaturas assim como no PT térmico e químico.

5. AGRADECIMENTOS

A presente nota é resultado do esforço empreendido pelo Projeto de Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira. Agradecemos aos pesquisadores Jhenifer A. Bastos e Thiago Edwiges do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais e do Grupo de Pesquisa em Tecnologias de Produção e Purificação do Biogás (TPPBio) da UTFPR-Medianeira pela colaboração no desenvolvimento deste material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEYKOON, C., LI, K., MCAFEE, M., MARTIN, P. J. E., IRWIN, G. W. Controle de temperatura de fusão da extrusora com lógica difusa. 2011. Volumes de procedimentos da IFAC. 44, 8577-8582.

BADSHAH, M., LAM, D. M., LIU, J., MATTIASSON, B. Use of an automatic methane potential test system for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments. 2012. Bioresource Technology, 114, 262 – 269.

BASTOS, J. A., REMOR, P. V., LOFHAGEN, J. C. P., HAWKINS, C. A., EDWIGES, T. Sustainable research methodology on the effect of the reuse of black liquor in the alkaline pre-treatment of garden residues for the production of biogas. 2019. Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, 8, 144-157.

BASTOS, J. A., REMOR, P. V., ALINO, J. H. L., FRARE, L. M., LOFHAGEN, J. C. P., EDWIGES, T. Hydrolysate recycling improves economic feasibility of alkaline pretreatment for bioenergy production. 2021. Journal of Environmental Chemical Engineering. 9, 105 - 935.

BASTOS, A. L. Produção de biogás em resposta ao pré-tratamento químico e reúso do liquor negro aplicado aos resíduos de aparas de grama. 2020. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira – PR. 69f.

BEIG, B., RIAZ, M., NAQVI, S. R., HASSAN, M., ZHENG, Z., KARIMI, K., PUGAZHENDHI, A., ATABANI, A. E., CHI, N. T. L. Current challenges and innovative developments in pretreatment of lignocellulosic residues for biofuel production: A review. 2021, 287, 119 – 670.

BRAEUTIGAN, P., FRANKE, M., ONDRUSCHKA, B. Effect of ultrasound amplitude and reaction time on the anaerobic fermentation of chicken manure for biogas production. 2014. Biomass and Bioenergy. 63, 109-113.

BREMOND, U., BUYER, R., STEYER, J., BERNET, N., CARRERE, H. Biological pretreatments of biomass for improving biogas production: an overview from lab scale to full-scale. 2018. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90, 583 – 604.

BRUNI, E., JENSEN, A. P., ANGELIDAKI, I. Comparative study of mechanical, hydrotermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. 2010. Bioresource Technology. 101, 8713 – 8717.

CHANDRA, R., TAKEUBUCHI, H., HASEGAWA, T., KUMAR, R. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. 2012. Energy, 43, 273 – 282.

CESARO, A., BELGIORNO, V. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. 2014. Chemical Engineering Journal, 240, 24 37.

DELL'OMO, P. P, SPENA, V. A. Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass to improve biogas production: Comparison of results for giant reed and wheat straw. 2020. Energy, 203, 117-798.

EDWIGES, T., BASTOS, J. A., ALINO, J. H. L., D´AVILA, L., FRARE, L. M., SOMER, J. G. Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production. 2019. Journal of Environmental Chemical Engineering, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103495.

FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V., DE LA RUBIA, M. A., RAPOSO, F., BORJA, R. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. 2012. Bioresource Technology. 123, 424-429.

GU, Y., ZHANG, Y., ZHOU, X. Effect of $Ca(OH)_2$ pretreatment on extruded rice straw anaerobic digestion. 2015. Bioresource Technology. 196, 116 – 122.

HESAMI, S. M., ZILOUEI, H., KARIMI, K., ASADINEZHAD, A. Enhanced biogas production from sunflower stalks using hydrothermal and organosolv pretreatment. 2015. Industrial Crops and Products, 76, 449 – 455.

HENDRIKS, A. T. W. M., ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. 2009. Bioresource Technology. 100, 10-18.

HJORTH, M., GRÄNITZ, K., ADAMSEN, A. P. S., MØLLER, H. B. Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. 2011. Bioresource Technology. 102, 4989 - 4994.

JACKOWIACK, D., BASSARD, D., PAUSS, A., RIBEIRO, T. Optimisation of a microwave pretreatment of wheat straw for methane production. 2011. Bioresource Technology. 102, 6750-6756.

JIN, Y., HU, Z., WEN, Z. Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. 2009. Water Research. 43, 3493-3502.

KABIR, M. M., RAJENDRAN, K., TAHERZADEH, M. J., HORVATH, I. S. Experimental and economical evaluation of bioconversion of forest residues to biogas using organosolv pretreatment. 2015. Bioresource Technology. 178, 201 – 208.

KANG, X., ZHANG, Y., SONG, B., SUN, Y., LI, L., HE, Y., YUAN, Z. The effect of mechanical pretreatment on the anaerobic digestion of Hybrid Pennisetum. 2019. Fuel. 252, 469–474.

KIM, J. S., LEE, Y. Y., KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. 2015. Bioresource Technology, 199, 42–48.

LARSEN, S. U., HORJT-GREGERSEN, K., VAZIFEHKHORAN, A. H., TRIOLO, J. M. Co-ensiling of straw with sugar beet leaves increases the methane yield from straw. 2017. Bioresource Technology, 245 – A, 105 – 115.

LINYI, C., YUJIE, Q., BUQING, C., CHENGLONG, W., SHAOHONG, Z., RENGLU, C., SHAOHUA, Y., LAN, Y., ZHIJY, L. Enhancing degradation and biogas production during anaerobic digestion of food waste using alkali pretreatment. 2020. Environmental Research. 188, 109 – 743.

LIU, C., HEIDE, E. V. D., WANG, H., LI, B., YU, G., MU, X. Alkaline twin-screw extrusion pretreatment for fermentable sugar production. 2013. Biotechnology for Biofuels. 6, 2-11.

LIU, X., ZICARI, S. M., GUANGQING, L., LI, Y., ZHANG, R. Improving the bioenergy production from wheat straw with alkaline pretreatment. 2015. Biosystems Engineering, 140, 59 – 66.

LÓPEZ GONZÁLEZ L.M., PEREDA REYES, I., DEWULF, J., BUDDE, J., HEIERMANN, M., VERVAEREN, H. Effect of liquid hot water pre-treatment on sugarcane press mud methane yield. 2014. Bioresource Technology. 169, 284–290.

LOMOVSKY, O., BYCHKOV, A., LOMOVSKY, I. Mechanical pretreatment. 2016. Biomass Fraction Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinary. 1. 23-55.

MANCINI, G., PAPIRIO, S., LENS, P. N. L., ESPOSITO, G. Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. 2018. Renewable Energy, 119, 608 – 614.

MONLAU, F., SAMBUSITI, C., BARAKAT, A., QUÉMÉNEUR, M., TRABLY, E., STEYER, J. P., CARRÈRE, H. Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review. 2014. Biotechnology Advances. 32, 934-951.

MONLAU, F., LATRILLE, E., DA COSTA, A. C., STEYER, J. P., CARRERE, H. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment. 2013. Application Energy. 102, 1105 - 13.

MONLAU, F., BARAKAT, A., STEYER, J. P., CARRERE, H. Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. 2012. Bioresource Technology. 120, 241-247.

MONTGOMERY, L. R. F., BOCHMANN, G. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. IEA Bioenergy: Energy Technology Network, 2014, 24 p.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. 2005. Bioresource Technology, 96, 673 – 686.

MÜLLER L, KRETZSCHMAR J, PRÖTER J, LIEBETRAU J, NELLES M, SCHOLWIN F. Does the addition of proteases affect the biogas yield from organic material in anaerobic digestion? 2016. Bioresoure Technology, 203, 267–71.

MUSTAFA, A. M., LI, H., RADWAN, A. A., SHENG, K., CHEN, X. Effect of hydrothermal and Ca(OH)2 pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production. 2018. Bioresource Technology, 259, 54–60.

NGUYEN, V. K., CHAUDHARY, D. K., DAHAL, R. H., TRINH, N. H., KIM, J., CHANG, S. W., HONG, C., LA, D. D., CUONG NGUYEN, C., NGO, H. H., CHUNG, J., NGUYEN, D. D. Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. 2021. Fuel, 285, 119 – 105.

NAIK, G. P., POONIA, A. K., CHAUDHARI, P. K. Pretreatment of lignocellulosic agricultural waste for delignification, rapid hydrolysis, and enhanced biogas production: A review. 2021. Journal of the Indian Chemical Society, 98, 100 – 147.

OSTOVAREH, S., KARIMI, K., ZAMANI, A. Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment. 2015. Industrial Crops and Products. 66, 170 – 177.

PELLERA, F., GIDARAKOS, E. Chermical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. 2018. Waste Management, 71, 689 – 703.

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. 2017. Bioresource Technology, 245, 1194 – 1205.

RODRIGUEZ, C., ALASWAD, A., MOONEY, J., PRESCOTT, T., OLABI, A. G. Pre-treatment techniques used for anaerobic digestion of algae. 2015. Fuel Processing Technology. 138, 765 – 779.

RODRIGUEZ, C., ALASWAD, A., BENYOUNIS, K. Y., OLABI, A. G. Pretreatment techniques used in biogas production from grass. 2017. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 68, 1193-1204.

SIDDHU, M. A. H., LI, J. H., ZHANG, J. F., HUANG, Y., WANG, W., CHEN, C., LIU, G. Improve the anaerobic biodegradability by copretreatment of thermal alkali and steam explosion of lignocellulosic waste. 2016. BioMed Research Internation, 26, 450 – 460.

SYAICHURROZI, I., VILLTA, P. K., NABILAH, N., RUSDI, R. Effect of sulfuric acid pretreatment on biogas production from *Salvinia molesta*. 2019. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 102 – 857.

TSAPEKOS, P., KOUGIAS, P. G., EGELUND, H., LARSEN, U., PEDERSEN, J., TRENEL, P., ANGELIDAKI, I. 2017. Mechanical pretreatment at harvesting increases the bioenergy output from marginal land grasses. Waste Management. 111, 914-921.

WANG, X., LI, Z., ZHOU, X., WANG, Q., WU, Y., SAINO, M., & BAI, X. Study on the bio-methane yield and microbial community structure in enzyme enhanced anaerobic co-digestion of cow manure and corn straw. 2016. Bioresource Technology, 219, 150–157.

YAHMED, N. B., CARRERE, H., MARZOUKI, M. N., SMAALI, I. Enhancement of biogas production from Ulva sp. by using solid-state fermentation as biological pretreatment. 2017. Algal Research, 27, 206 – 214.

YU, Q., LIU, R., LI, K., MA, R. A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China. 2019. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107, 51–58.

ZABED, H. M., AKTER, S., YUN, J., ZHANG, G., AWAD, F. N., QI, X., SAHU, J. N. Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production. 2019. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 105, 105 – 128.

ZANGH, Q., ELE, J., TIAN, M., MAO, Z., TANG, L., ZHANG, J., ZHANG, H. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. 2011. Bioresource Technology, 102, 8899 – 8906.

ZENGH, Y., ZHAO, J., XU, F., LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogás production. 2014. Progress in Energy and Combustion Science. 42, 35-53.

ZIEMIŃSKI, K., ROMANOWSKA I., KOWALSKA-WENTEL, M., CYRAN M. Effects of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. 2014. Bioresource Technology. 166, 187–193.

SEBRAE

ABiogás
Associação Brasileira do Biogás

Embrapa

ITAIPU BINACIONAL

CIBIOGAS
ENERGIAS RENOVÁVEIS

UNIDO

gef

MINISTÉRIO DO
DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO
MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE
MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Biogás
BRASIL