



PRÉ-TRATAMENTO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA A OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

André Luis Gomes Simões (*), Paula Polastri, Raoni Oliveira de Souza, Renan Henrique Casarim de Albuquerque, Cristhiane Michiko Passos Okawa

* Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, simoesalg@gmail.com

RESUMO

A implementação em larga escala de biorrefinarias para a substituição de combustíveis à base de petróleo por biocombustíveis e produtos biológicos resultará na produção de grandes quantidades de biomassa lignocelulósica. A lignocelulose é um dos recursos de biomassa mais abundantes e renováveis do mundo, o que a torna uma matéria-prima ideal para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. É composto principalmente de lignina, celulose e hemicelulose. A lignina é o segundo polímero natural mais abundante e o único polímero aromático abundante na natureza. No entanto, a biodegradação da lignina é caracterizada como não biodisponível para os microrganismos. Diferentes tipos de pré-tratamentos de biomassa estão sendo cada vez mais pesquisados para aumentar a biodegradabilidade desses materiais para produzir um maior rendimento de metano. Neste artigo, discutiremos a influência dos pré-tratamentos nas modificações da lignina para à sua degradação em processo de digestão anaeróbia. Os principais métodos de pré-tratamentos: físicos, químicos, físico-químicos e biológicos se demonstraram eficientes para aumentar a biodisponibilidade do conteúdo orgânico para o acesso dos microrganismos em processo de digestão anaeróbia e com isso demonstraram aumento significativo na promoção do rendimento de biogás. Fatores técnicos e econômicos devem ser avaliados para a escolha do melhor método para o pré-tratamento do material lignocelulósico.

PALAVRAS-CHAVE: Lignina, Digestão anaeróbia, Biorrefinarias.

ABSTRACT

The large-scale implementation of biorefineries to replace petroleum-based fuels with biofuels and biological products will result in the production of large quantities of lignocellulosic biomass. Lignocellulose is one of the most abundant and renewable biomass resources in the world, making it an ideal raw material for the production of biofuels and bioproducts. It is mainly composed of lignin, cellulose and hemicellulose. Lignin is the second most abundant natural polymer and the only aromatic polymer abundant in nature. However, the biodegradation of lignin is characterized as not bioavailable for microorganisms. Different types of biomass pretreatments are being increasingly researched to increase the biodegradability of these materials to produce a higher methane yield. In this article, we will discuss the influence of pretreatments on the modification of lignin for its degradation in the process of anaerobic digestion. The main pre-treatment methods: physical, chemical, physical-chemical and biological have proven to be efficient in increasing the bioavailability of organic content for the access of microorganisms in the process of anaerobic digestion and thus have shown a significant increase in the promotion of biogas yield. Technical and economic factors must be evaluated to choose the best method for the pre-treatment of lignocellulosic material.

KEY WORDS: Lignin, Anaerobic Digestion, Biorefineries.

INTRODUÇÃO

O uso generalizado de combustíveis não renováveis (em particular combustíveis fósseis) para a produção de energia tem sido implicado como a causa de muitas preocupações ecológicas e ambientais que afetam a migração humana e as condições climáticas. A exploração de fontes alternativas de energia surgiu como resultado do aumento da demanda de energia, bem como por razões econômicas e ambientais. O biogás (um gás rico em metano produzido por meios biológicos) é considerado um dos combustíveis mais ecológicos devido às suas características não tóxicas e potencial de facilidade de uso como alternativa aos combustíveis fósseis tradicionais (GHANAVATI et al., 2015).

A transformação de material rico em lignocelulose em biogás ou em subprodutos químicos é uma estratégia atraente para enfrentar as crescentes demandas de energia e mitigar as emissões de gases de efeito estufa da exploração de recursos de energia fóssil. Resíduos ou biomassa lignocelulósica, como subprodutos da agricultura (por exemplo, resíduos de culturas, resíduos verdes), silvicultura (por exemplo, resíduos de usinas) ou da área municipal (por exemplo, resíduos de limpeza pública, resíduos de alimentos) são altamente abundantes (WILLIAMS et al., 2017). Particularmente interessantes para a produção de biogás são resíduos agrícolas, como palha de milho, palha de trigo e grama de forragem, resíduos da produção de culturas alimentares ou criação de animais. Eles são facilmente acessíveis, baratos em comparação com o cultivo de

culturas energéticas, não requerem terras adicionais para crescer e não desencadeiam conflitos de “comida ou combustível”.

No entanto, a complexa estrutura química recalcitrante desses resíduos lignocelulósicos é resistente à hidrólise na produção convencional de biogás. A biomassa fibrosa é composta de celulose e hemicelulose entrelaçadas, revestidas por lignina anaerobicamente quase degradável (RODRIGUEZ et al., 2017). Bactérias e arqueias na biocenose do biogás não são eficazes na desintegração da camada de lignina, deixando intacta a porção considerável dos açúcares mais facilmente conversíveis. Rendimentos insatisfatórios de biogás, falhas no processo causadas por fibras não digeridas e perdas financeiras deixam substratos ricos em lignocelulose sem atrativos para os operadores das usinas de biogás. As abordagens de pré-tratamento para desintegrar as estruturas recalcitrantes e melhorar a acessibilidade aos microrganismos celulolíticos permitem uma produção mais eficiente de biogás a partir de resíduos ricos em lignoceluloses (PATINVOH et al., 2017). No entanto, as abordagens químicas ou mecânicas atualmente disponíveis são bastante onerosas (PATINVOH et al., 2017) e geralmente não são econômicas na produção de biogás agrícola. O pré-tratamento microbiano utilizando os potenciais de degradação das fibras dos fungos pode ser uma alternativa muito mais barata.

A partir desta abordagem, o presente trabalho visa o levantamento das principais técnicas de pré-tratamentos disponíveis para a degradação da biomassa lignocelulósica, comparando suas eficiências bem como suas desvantagens e principais particularidades.

OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi levantar, verificar e analisar as formas de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para otimização em processos de digestão anaeróbia.

METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas consultas bibliográficas nas bases de dados da “Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações - BDTD”, “ScienceDirect”, “SciELO” e livros sobre o assunto nos quais foram levantados aspectos sobre pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Para construção dos resultados considerou-se firmar a pesquisa bibliográfica sob três grandes aspectos: geração dos resíduos, formas de pré-tratamento dos resíduos e melhora do processo de digestão anaeróbia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para modificar a estrutura recalcitrante e melhorar a digestibilidade da biomassa para digestão anaeróbia, várias estratégias de pré-tratamento foram introduzidas. Aumentar a área superficial da matéria-prima é uma abordagem fundamental, onde mais enzimas ou micróbios se ligam à superfície da biomassa para melhorar a degradação da celulose (Figura 1).

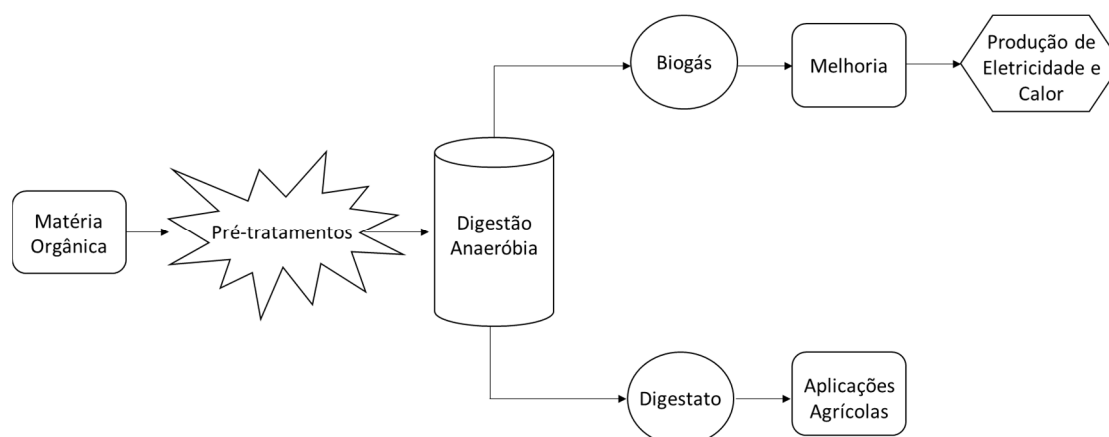


Figura 1: Pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para digestão anaeróbia. Fonte: adaptado de Gunes et al. (2019).

- Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para produção de biogás

A biomassa para a digestão anaeróbia produzir biogás é principalmente de natureza orgânica; incluindo carboidratos, lipídios e proteínas. No entanto, a biomassa dominante na natureza são os substratos à base de lignina, conhecidos

como lignocelulose. Os substratos de lignocelulose contêm proporções significativas de lignina, celulose e hemicelulose em proporções variadas, dependendo da fonte de biomassa (HUIJGEN et al., 2010). Em termos de componentes úteis para a digestão anaeróbia, a celulose e a hemicelulose são consideradas adequadas para os microrganismos anaeróbicos hidrolisarem para gerar biogás devido à disponibilidade do conteúdo de carboidratos. No entanto, componente como a lignina é intolerável a bactérias e muito difícil de biodegradar. Ao contrário da lignina, as porções cristalinas de celulose perturbam igualmente o sistema de digestão anaeróbia (DA). Assim, o método mais adequado para melhorar a degradação biológica da biomassa lignocelulósica é o pré-tratamento (Figura 2). O processo de pré-tratamento fornece fracionamento eficiente da biomassa para remover a lignina e tornar os carboidratos acessíveis às enzimas, reduzindo assim a ligação não produtiva.

A ligação não produtiva ocorre quando a celulase ou microrganismos anaeróbicos absorvem ou aderem em superfícies de lignina que não sejam os carboidratos (celulose ou hemicelulose), permitindo assim que apenas menos enzimas (celulase) atuem sobre a celulose ou hemicelulose (KARIMI e TAHERZADEH, 2016). Esse fenômeno reduz a quantidade de enzimas necessárias para atuar em substratos recém-introduzidos. O processo afeta igualmente a sacarificação e, conseqüentemente, reduz a fermentação e a produção de biogás. No processo de ligação não produtiva, a hidrofobicidade é um fator que influencia a ligação da celulase às superfícies de lignina (YU et al., 2015). Assim, o aumento da hidrofobicidade é uma ação alternativa para enfraquecer as ligações entre celulose e lignina para melhorar o acesso das bactérias à celulose e hemicelulose. Nesse caso, um método adequado é a ativação mecânica mais a aplicação da tecnologia de sal metálico. Por exemplo, Zhang et al. (2019) utilizaram bagaço de cana pré-tratado usando $AlCl_3$ e $FeCl_3$. Esse método alterou mecanicamente a estrutura do bagaço da cana-de-açúcar, aumentando os grupos hidroxila e carboxila, com o conseqüente aumento da hidrofobicidade.

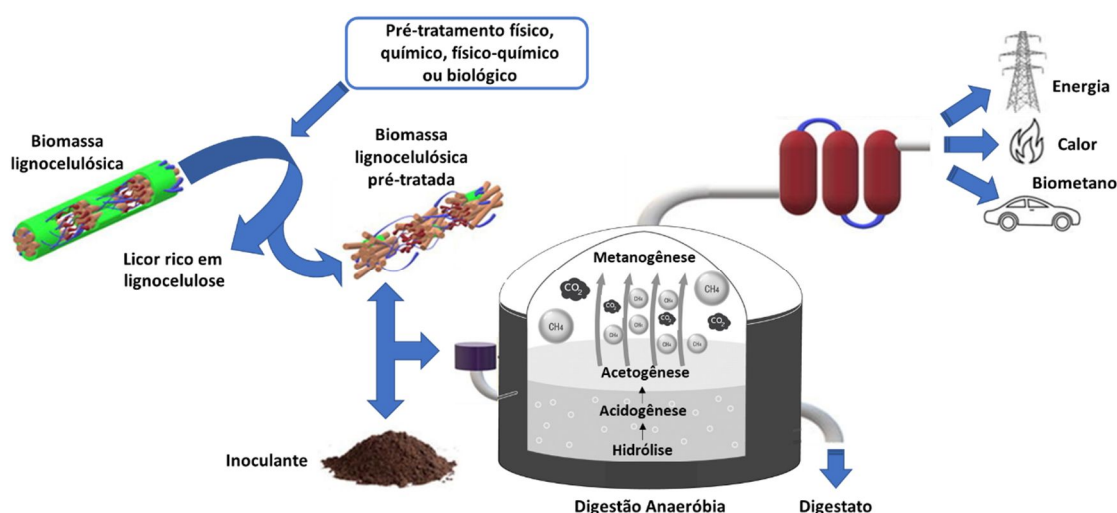


Figura 2: Rotas da utilização e conversão da biomassa lignocelulósica em biogás. Fonte: adaptado de Abraham et al. (2020).

b. Pré-tratamento físico

Os métodos físicos de pré-tratamento podem aumentar a área superficial da biomassa, reduzindo o tamanho das partículas. Essa redução de tamanho pode melhorar a acessibilidade da biomassa e aumentar sua suscetibilidade a ataques microbianos e enzimáticos, promovendo a digestão da biomassa durante a digestão anaeróbia. É importante ressaltar que os pré-tratamentos físicos não geram compostos tóxicos, que inibem o processo de DA (ZHENG et al., 2014). Os diferentes métodos de pré-tratamento físico na biomassa e seu efeito na produção de biogás estão listados na Tabela 1.

c. Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos são classificados principalmente em tratamentos ácidos, alcalinos, oxidativos e de solventes orgânicos, com base no tipo de produto químico utilizado (Figura 3). Os principais agentes ácidos envolvidos no pré-tratamento da biomassa incluem ácido sulfúrico, clorídrico, fórmico e nítrico. Durante o pré-tratamento alcalino, agentes como hidróxido de sódio e amônia são comumente usados. Esses tratamentos funcionam principalmente removendo a lignina ou a hemicelulose presente na biomassa, onde o modo de ação depende do produto químico utilizado e das condições de operação no processo de pré-tratamento.

d. Pré-tratamento físico-químico

O pré-tratamento físico-químico é uma abordagem combinada usada para quebrar os polímeros de hemicelulose ou lignina na biomassa lignocelulósica antes do processo de digestão anaeróbia (Figura 2). Durante o pré-tratamento físico-químico, as ligações de hidrogênio entre os polímeros complexos são quebradas pelo calor, aumentando a área de superfície acessível para ação enzimática ou microbiana eficiente em relação à biomassa (RODRIGUEZ et al., 2017). O pré-tratamento físico-químico é realizado em uma ampla faixa de temperatura (de 50-250 °C), com um grande número de estudos relatando temperatura de 150-180 °C (DAHADHA et al., 2017). A utilização do calor residual é crucial para o gerenciamento eficiente de energia no pré-tratamento físico-químico, isto é, o calor do reator de pré-tratamento pode ser recuperado com sucesso e utilizado para manter a temperatura do digestor ou aquecer a pasta durante a fase pré-digestor. A alta temperatura durante o pré-tratamento pode remover os patógenos presentes na biomassa. O tempo de pré-tratamento é um fator crítico no processo físico-químico, pois a exposição prolongada ao calor pode levar a reações inesperadas, como as reações de *Millard*, que levam à formação de inibidores prejudiciais ao processo de DA (FERNÁNDEZ-CEGRÍ et al., 2012).

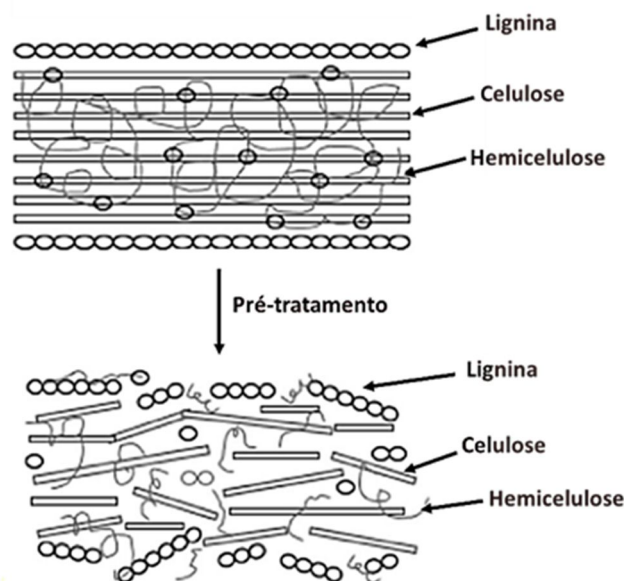


Figura 3: Efeitos do pré-tratamento em resíduos lignocelulósicos. Fonte: adaptado de Gunes et al. (2019).

e. Pré-tratamento Biológico

Os pré-tratamentos biológicos envolvem a ação direta do metabolismo ou subprodutos microbianos em substratos lignocelulósicos (ZHENG et al., 2014). O pré-tratamento microbiano da biomassa lignocelulósica é um processo de baixo custo usado para aumentar a produção de biogás durante a digestão anaeróbia (MUTSCHLECHNER et al., 2015). Em particular, o pré-tratamento biológico é um processo ecológico comparado aos processos físicos ou químicos, devido à necessidade de menor consumo de energia e ao uso de condições moderadas do processo (SHRESTHA et al., 2017).

Estratégias biológicas de pré-tratamento são mais compatíveis com a digestão anaeróbia, pois não são formados subprodutos tóxicos durante o processo que podem afetar a digestão anaeróbia. Comparado aos pré-tratamentos não biológicos, o hidrolisado resultante do pré-tratamento biológico não precisa de uma etapa de processamento antes de ser usado para digestão anaeróbia (WAGNER et al., 2018). No pré-tratamento biológico, a deslignificação é o objetivo principal e a remoção da lignina pode expor as frações de celulose e hemicelulose para uma digestão eficiente (SHRESTHA et al., 2017). A redução na natureza cristalina da celulose e a decomposição da hemicelulose podem melhorar a digestibilidade do substrato durante o processo de digestão anaeróbia (KARIMI e TAHERZADEH, 2016). Além da ação da hidrólise, o processo de pré-tratamento biológico também pode melhorar a qualidade do substrato, eliminando compostos que afetam a eficiência de um processo de digestão anaeróbia. As principais estratégias biológicas de pré-tratamento são o uso de microrganismos ou enzimas antes do processo de DA (ZHENG et al., 2014) (Figura 4).

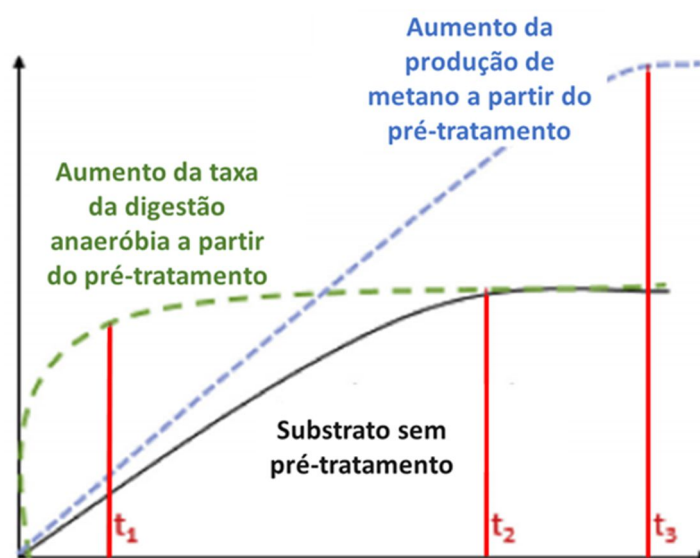


Figura 4: Efeitos de pré-tratamentos na taxa de digestão anaeróbica e produção total de metano. Fonte: adaptado de Gunes et al. (2019).

f. Diferentes pré-tratamentos

Os pré-tratamentos possuem características positivas e negativas, o que faz com que cada tipo de pré-tratamento tenha um tipo de objetivo traçado (Tabela 1).

Tabela 1. Diferentes técnicas de pré-tratamento em resíduos lignocelulósicos para produção de biogás. Fonte: Autores do Trabalho.

Pré-tratamento		Vantagens	Desvantagens
Físico	Mecânico	Redução da celulose cristalina e tamanho da partícula, aumento da área superficial.	Alto gasto energético.
	Irradiação	Interrupção das ligações de hidrogênio e celulose cristalina, aumento da área superficial.	Alto gasto energético, problema de escala.
Químico	Ácido	Hidrólise da hemicelulose, alteração da estrutura da celulose.	Alto custo com ácidos, formação de inibidores.
	Alcalino	Hidrólise da lignina, alteração da estrutura da celulose.	Alto custo com alcalinizante, formação de inibidores.
	Oxidativo	Remoção da hemicelulose e lignina.	Alto custo com agentes químicos, formação de inibidores.
	Solvente orgânico	Solubilização da lignina/hemicelulose ou celulose.	Alto custo com solventes, etapas de remoção do solvente.
Físico-químico	Explosão de vapor	Hidrólise da hemicelulose e lignina, destruição da estrutura da celulose cristalina.	Alto consumo energético, formação de componentes recalcitrantes.
	Extrusão	Destruição da estrutura da celulose, aumento da área superficial.	Alto consumo energético.
	Hidrotérmico	Hidrólise da hemicelulose e lignina, destruição da estrutura da celulose.	Alto consumo de água, alto consumo energético.
Biológico	Microbiológico	Hidrólise da lignina e hemicelulose, alteração da estrutura da celulose, baixo consumo energético.	Processo lento, perda de carbono, necessário grande área isolada.
	Enzimático	Alteração da estrutura celulósica, deslignificação, hidrólise parcial da hemicelulose, processo rápido, baixo consumo energético.	Alto custo das enzimas, requerimento de adição contínua.



CONCLUSÕES

Após levantamento bibliográfico é possível verificar o alto potencial de utilização da biomassa lignocelulósica para geração de biogás por processo anaeróbio, sendo sua principal vantagem em relação a outros substratos sua quantidade e disponibilidade. Apesar das vantagens, componentes como a lignina, pode ser de difícil degradação pelas bactérias anaeróbias. Assim, para melhorar a degradação biológica da biomassa, utiliza-se o método do pré-tratamento da biomassa. Dentre os métodos utilizados, destacam-se os pré-tratamentos físico, químico, físico-químico e biológicos.

Métodos físicos possuem vantagens como redução da celulose cristalina e aumento da área superficial, sua principal desvantagem está em relação ao seu gasto energético. Métodos químicos possuem vantagens em relação a hidrólise inicial da hemicelulose e lignina, no entanto sua desvantagem está relacionada ao alto custo com produtos químicos. Métodos físico-químicos aderem vantagens como hidrólise e aumento da área superficial, além da alteração da estrutura dos componentes, no entanto o alto custo com produtos químicos e solventes e alto custo energético podem tornar esse método inviável. Processos biológicos utilizando microrganismos e enzimas possuem vantagem como hidrólise inicial, alteração da estrutura da matéria-prima bem como baixo consumo energético, porém, o processo lento e o alto custo das enzimas podem ser fatores limitantes.

Sob a perspectiva das biorrefinarias e indústria 4.0 os métodos de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica podem ser tecnologias promissoras para a geração de energia, biocombustíveis além de subprodutos como os biofertilizantes de alta qualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dahadha, S., Amin, Z., Bazyar Lakeh, A. A.; Elbeshbishy, E. Evaluation of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production. **Energy Fuels** 2017, 31, 10335–10347.
2. Fernández-Cegrí, V., Ángeles De La Rubia, M., Raposo, F., Borja, R. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. **Bioresour. Technol.** 2012, 123, 424–429.
3. Ghanavati, H., Nahvi, I., Karimi, K. Organic fraction of municipal solid waste as a suitable feedstock for the production of lipid by oleaginous yeast *Cryptococcus aerius*. **Waste Manag.** 2015, 38, 141–148.
4. Gunes, B., Stokes, J., Davis, P., Connolly, C., Lawler, J. Pre-treatments to enhance biogas yield and quality from anaerobic digestion of whiskey distillery and brewery wastes: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 2019, 113, 109281.
5. Huijgen, W., Harmsen, P., Bermudez, L.; BAKKER, R. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass., 49 p. 2010.
6. Karimi, K., Taherzadeh, M.J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresour. Technol.** 2016, 200, 1008–1018.
7. Mutschlechner, M., Illmer, P., Wagner, A. O. Biological pre-treatment: Enhancing biogas production using the highly cellulolytic fungus *Trichoderma viride*. **Waste Manag.** 2015, 43, 98–107.
8. Patinvoh, R.J., Osadolor, O.A., Chandolias, K., Sárvári Horváth, I., Taherzadeh, M.J. Innovative pretreatment strategies for biogas production. **Bioresour. Technol.** 2017.
9. Rodriguez, C., Alaswad, A.; Benyounis, K.Y., Olabi, A.G. Pretreatment techniques used in biogas production from grass. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 2017, 68, 1193–1204.
10. Shrestha, S., Fonoll, X., Khanal, S.K., Raskin, L. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. **Bioresour. Technol.** 2017, 245, 1245–1257.
11. Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Prog. Energy Combust. Sci.** 2014, 42:35–53.
12. Wagner, A.O., Janetschek, J., Illmer, P. Using Digestate Compost as a Substrate for Anaerobic Digestion. **Chem. Eng. Technol.** 2018, 41, 747–754.
13. Williams, L., Gallagher, J., Bryant, D., Ravella, S.R. Anaerobic Digestion and the Use of Pre-treatments on Lignocellulosic Feedstocks to Improve Biogas Production and Process Economics, in: **Advances in Biofeedstocks and Biofuels**. 2017.
14. Yu, B., Lou, Z., Zhang, D., Shan, A., Yuan, H., Zhu, N., Zhang, K. Variations of organic matters and microbial community in thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge with the addition of ferric salts. **Bioresour. Technol.** 2015, 179, 291–298.
15. Zhang, Y., Huang, M., Su, J., Hu, H., Yang, M., Huang, Z., Chen, D., Wu, J., Feng, Z. Overcoming biomass recalcitrance by synergistic pretreatment of mechanical activation and metal salt for enhancing enzymatic conversion of lignocellulose. **Biotechnol. Biofuels**. 2019, 12(1):12.