

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – CAMPUS CASCAVEL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DA CAMA DE BOVINOCULTURA LEITEIRA PARA  
PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

RICARDO MULLER

CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL

DEZEMBRO – 2019

RICARDO MULLER

**PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO DA CAMA DE BOVINOCULTURA LEITEIRA PARA  
PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Vilas Boas  
Coorientadora: Profa. Dra. Mônica Sarolli Silva  
de Mendonça Costa

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL

DEZEMBRO – 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Muller, Ricardo  
Pré-tratamento alcalino da cama de bovinocultura  
leiteira para produção de biogás / Ricardo Muller;  
orientador(a), Márcio Antônio Vilas Boas; coorientador(a),  
Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, 2019.  
79 f.

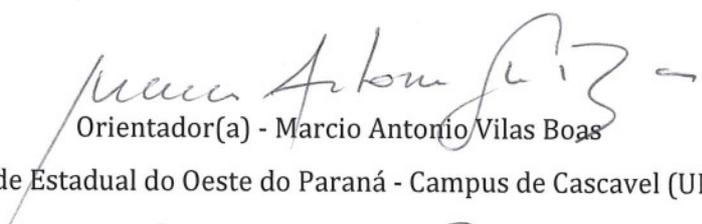
Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do  
Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e  
Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Agrícola, 2019.

1. Biogás. 2. Bovinocultura de leite. 3. Pré-tratamento  
de biomassa. 4. Patente. I. Vilas Boas, Márcio Antônio. II.  
Costa, Mônica Sarolli Silva de Mendonça. III. Título.

**RICARDO MÜLLER**

Pré-tratamento alcalino da cama de bovinocultura leiteira para produção de biogás

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



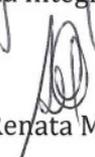
Breno Carneiro Pinheiro

Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás)



Jiam Pires Figo

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)



Silvia Renata Machado Coelho

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Marcelo Bevilacqua Remor

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 4 de dezembro de 2019

## BIOGRAFIA

Ricardo Muller, nascido em 1988, natural de Cuiabá – MT, é escalador e faz parte da Associação de Montanhista de Cristo. Estudou até o Ensino Médio na rede pública de ensino. Formou-se em Engenharia Ambiental na Faculdade Dinâmica das Cataratas (2011). É especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho pela mesma instituição (2014). cursou seu mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura na Unioeste (2015). Atualmente é doutor em Engenharia Agrícola pela Unioeste.

Como engenheiro ambiental, atua há 9 anos em projetos de energias renováveis, com ênfase em biogás. Também atuou em projetos de desenvolvimento sustentável, licenciamento ambiental e plano de recursos hídricos, com destaque ao projeto do Condomínio de Agroenergia de Entre Rios do Oeste, que aportou R\$16 milhões em 2013.

Foi pesquisador bolsista e analista de projetos do CIBiogás atuando na captação de recurso de P&D, mas também coordenando projetos de tropicalização de tecnologias da chamada Low Carbon Business Action Brazil.

Atualmente é consultor nacional em Tecnologias da Indústria do Biogás da UNIDO (Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial), responsável pela implementação das unidades de demonstração do Projeto Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira.

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Luiza Schefer e Antônio Roberto Muller (*in memoriam*), pela vida, o amor e a sabedoria. Em especial à minha mãe, por ter conduzido, de forma única, nossa família mesmo depois da perda de meu pai.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por ter me apoiado durante esta jornada, em especial à minha mãe Maria Luiza Schefer por me encorajar neste desafio e por sempre confiar em minhas escolhas. À minha irmã, Roberta Muller, e seu esposo, Fabiano Pereira, pelos conselhos, carinho e dedicação em manter nossa família sempre unida;

Ao professor Dr. Márcio Antônio Vilas Boas, por não me dar respostas e sim provocar meu lado de pesquisador, crítico e analítico. Nossas conversas sempre foram muito produtivas. Continue sendo esta pessoa imparcial, profissional e categoricamente um excelente orientador;

À Professora Dra. Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa, pelo apoio no desenvolvimento dos experimentos, por estar sempre disposta a ouvir e compartilhar sua experiência. Seu carisma e estilo de conduzir suas disciplinas certamente contagiaram-me;

Mais que um amigo, Angelo Gabriel Mari, tenho-lhe como irmão. Obrigado por ter me acolhido em sua casa em Cascavel. Seus preciosos conselhos foram essenciais ao trabalho;

Ao meu grande amigo Felipe Souza Marques, obrigado por apoiar e acreditar no desenvolvimento desta pesquisa, principalmente por oportunizar a cooperação com CIBiogás. Sou muito grato pelo desenvolvimento profissional e pessoal que essa oportunidade proporcionou;

À minha namorada Andrea Wittmann, pelo companheirismo durante essa jornada, obrigado pelo seu apoio e compreensão nos muitos finais de semanas em que “fiquei com a tese”, na ajuda nas análises laboratoriais e por sempre me incentivar;

Ao CIBiogás por fomentar as análises laboratoriais deste trabalho e pela bolsa de pesquisa, em especial aos Diretores Rodrigo Regis, Rafael Gonzalez e Samuel Campos. Também gostaria de agradecer a equipe do Laboratório, em especial à Juliana Gaio Somer e ao meu grande amigo Leonardo Pereira Lins;

Algumas instituições foram essenciais na construção deste trabalho: O INPI, na pessoa do Dr. Douglas A. Santo; a universidade austríaca de BOKU, em especial ao Dr. Günther Bochmann; e a UFPR, em especial ao Dr. Helton Alves;

Agradeço aos demais alunos do PGEAGRI que de alguma forma contribuíram com o meu aprendizado e com o desenvolvimento deste trabalho, em especial o Marcelo B. Remor, Higor F. Lorin, Maico Chiarelto, Plínio Rodrigues e Felipe Damaceno, por me apoiarem na implantação do experimento;

Agradeço ao meu grande amigo e irmão Matias Alfredo Aikes, sem você eu não teria me matriculado no doutorado, obrigado;

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram, ou ainda, que eu tenha esquecido de citar, em especial a secretária Tatiana Borges e o técnico administrativo Euro K. Kailer.

# PRÉ-TRATAMENTO DE CAMA DE BOVINOCULTURA LEITEIRA PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

## RESUMO GERAL

A sustentabilidade energética é prioridade estratégica de muitos países desenvolvidos e em desenvolvimento, principalmente com investimentos em energias renováveis. Neste cenário, o biogás tem se destacado, pois promove o crescimento e o fortalecimento da cadeia produtiva da agropecuária. Contudo, algumas biomassas, apesar do potencial de produção de biogás, necessitam de pré-tratamento, que tem por finalidade converter compostos orgânicos mais complexos em simples. Este processo pode quebrar a estrutura lignocelulósica de substratos como: palha de milho, casca de arroz, gramíneas, camas de avicultura, bovinocultura, entre outros, para que a celulose e a hemicelulose possam ser degradadas via digestão anaeróbia. Nesse sentido, este trabalho buscou resolver um desafio de mercado declarado pelo CIBiogás, que é viabilizar o uso da cama de bovinocultura como biomassa para produção de biogás em reatores anaeróbios. Portanto, este trabalho teve o objetivo de viabilizar a produção de biogás da cama de bovinocultura de leite (CB) por meio do pré-tratamento combinado, físico e químico alcalino. A CB foi coletada em um sistema de peneiramento de uma das unidades de demonstração do CIBiogás, a Fazenda Starmilk. As amostras foram secas a 50 °C e parte triturada em um moinho de facas, para reduzir sua granulometria e conseqüentemente o comprimento das fibras. Em seguida, a CB foi submetida a uma hidrólise alcalina, na qual a dose de NaOH variou de 2 a 7% e o tempo de exposição foi de 24 h, sob temperatura ambiente. Para caracterizar a eficiência do pré-tratamento quanto a degradação das fibras e na produção de biogás, foram avaliados os seguintes parâmetros: produção de biogás; teor de metano; teor de lignina, celulose e hemicelulose; carbono total (C); macro e micro nutrientes; demanda química de oxigênio (DQO); sólidos totais (ST); sólidos voláteis (SV) e sólidos fixos (SF). A análise dos dados foi realizada por meio dos métodos estatísticos de: análise de componentes principais, ANOVA e teste de Tukey. O tratamento que recebeu 3% de NaOH (CBH3%) obteve a maior produção de biogás (771 mL.biogás/kg.SV) e demonstrou viabilidade econômica, com um Payback de 1,4 anos. Quando a dose de NaOH chegou a 7% houve aumento significativo na degradação de lignina (7,6%); contudo, as doses acima de 3% de NaOH apresentaram produção de biogás insatisfatória, entre 342 e 502 mL.biogás/kg.SV. Pode-se concluir com este trabalho que o pré-tratamento combinado físico e químico alcalino com 3% de NaOH pode ser uma opção viável para a produção de biogás da CB em escala real, atendendo a uma necessidade de mercado.

**PALAVRAS-CHAVES:** Digestão anaeróbia, hidrólise alcalina, metano, biomassa lignocelulósicas.

# PRETREATMENT OF DAIRY CATTLE LITTER FOR BIOGAS PRODUCTION

## ABSTRACT

Energy sustainability is a strategic priority for many developed and developing countries, especially with investments in renewable energy. In this scenario, biogas has been standing out, as it promotes the growth and strengthening of the agricultural production chain. However, some biomasses, despite their potential for biogas production, require pretreatment, which is the process to convert more complex organic compounds into simpler organic compounds. This process can break the lignocellulosic structure of substrates such as corn straw, rice husks, grasses, poultry, cattle litter, among others, so that cellulose and hemicellulose can be degraded via anaerobic digestion. Thus, this work sought to solve a market challenge declared by CIBiogás, which is to enable the use of beef cattle bed (litter) as biomass for biogas production in anaerobic reactors. Therefore, this study aimed to enable the production of biogas from the dairy cattle (CB) litter using combined physical and alkaline chemical pretreatments. The CB was collected in a screening system from one of the CIBiogás Demonstration Units at Starmilk Farm. The samples were dried at 50 °C and part of it was ground using a knife mill to reduce its grain size and, consequently, the fiber length. Then, the CB was subjected to alkaline hydrolysis, in which the NaOH dose ranged from 2 to 7% and the exposure time was 24 h at room temperature. To characterize the pretreatment efficiency regarding fiber degradation and biogas production, the following parameters were evaluated: biogas production; methane content; lignin, cellulose and hemicellulose content; total carbon (C); macro and micro nutrients; chemical oxygen demand (COD); total solids (ST); volatile solids (SV); fixed solids (SF). Data analysis was performed using the following statistical methods: principal component analysis, ANOVA, and Tukey test. The treatment that received 3% NaOH (CBH3%) yielded the highest biogas production (771 mL.biogas / kg.SV) and demonstrated economic viability, with a Payback of 1.4 years. When the NaOH dose reached 7% there was a significant increase in lignin degradation (7.6%); however, doses above 3% NaOH showed unsatisfactory biogas production, ranging from 342 to 502 mL.biogas / kg.SV. It can be concluded from this work that the combined physical and chemical alkaline pretreatment with 3% of NaOH could be a viable option for full scale CB biogas production, meeting market needs.

KEY-WORDS: Anaerobic digestion, alkaline hydrolysis, methane, lignocellulosic biomass

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	X
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	XI
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	XII
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVO</b> .....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	4
3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS E O BIOGÁS .....	4
3.2 AGROINDÚSTRIA E A BOVINOCULTURA LEITEIRA .....	6
3.3 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	9
3.3.1 CELULOSE .....	9
3.3.2 HEMICELULOSE .....	9
3.3.3 LIGNINA .....	10
3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA E O BIOGÁS .....	11
<b>4 REFERÊNCIAS</b> .....	15
<b>5 ARTIGOS</b> .....	18
<b>5.1 ARTIGO 1: PRÉ-TRATAMENTO DE CAMA ANIMAL PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE ARTIGOS E PATENTES</b> .....	18
5.1.1 INTRODUÇÃO .....	19
5.1.2 MOTIVAÇÃO DE PESQUISA .....	20
5.1.3 PRINCIPAIS ROTAS DE PRÉ-TRATAMENTO .....	21
5.1.3.1 PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO .....	21
5.1.3.2 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO .....	22
5.1.3.3 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO .....	22
5.1.3.3.1 HIDRÓLISE ÁCIDA .....	23
5.1.3.3.2 HIDRÓLISE ALCALINA .....	23
5.1.4 METODOLOGIA .....	24
5.1.5 ANÁLISE DE ROTAS TECNOLÓGICAS BASEADAS EM PATENTES .....	26
5.1.5.1 HIDRÓLISE ALCALINA COM NAOH .....	31
5.1.6 CONCLUSÃO .....	34
5.1.7 AGRADECIMENTOS .....	34
5.1.8 REFERÊNCIAS .....	35

<b>5.2 ARTIGO 2: AUMENTO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CAMA DE BOVINOCULTURA DE LEITE COM PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO ALCALINO (NAOH)</b>	<b>39</b>
5.2.1 INTRODUÇÃO .....	39
5.2.2 METODOLOGIA.....	40
5.2.2.1 ESTUDO DE CASO .....	40
5.2.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	41
5.2.2.3 COLETA E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS.....	42
5.2.2.4 PRÉ-TRATAMENTO .....	42
5.2.2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS .....	42
5.2.2.6 MICROSCOPIA DIGITAL DE VARELURA – SEM .....	43
5.2.2.7 ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – BMP .....	43
5.2.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	45
5.2.2.9 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA .....	45
5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.2.3.1 DEGRADAÇÃO DE FIBRAS DURANTE O PRÉ-TRATAMENTO .....	47
5.2.3.2 EFEITOS DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE.....	48
5.2.3.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS .....	51
5.2.3.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA .....	53
5.2.3.5 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA .....	54
5.2.4 CONCLUSÃO .....	58
5.2.5 AGRADECIMENTOS .....	58
5.2.6 REFERÊNCIAS .....	59
<b>ANEXO I</b> .....	<b>61</b>
<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>63</b>
<b>PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>64</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fontes renováveis na Matriz Energética dos Países da América do Sul – 2011.....	4
Figura 2 Potencial de geração de biogás na pecuária por atividade agropecuária no Paraná (m <sup>3</sup> /ano).....	7
Figura 3 Manejos dos resíduos da Fazenda Starmilk.....	8
Figura 4 Sistema de peneira para separar a cama da bovinocultura de leite da Fazenda Starmilk.....	8
Figura 5 Etapas para a deslignificação e conversão de biomassa lignocelulósica.....	11
Figura 6 Esquema metabólico da digestão anaeróbia.....	12
Figura 7 Resumo gráfico.....	18
Figura 8 Modelo de predição de maturidade tecnológica.....	26
Figura 9 Número de artigos e patentes em todo o mundo no período 1998-2018.....	27
Figura 10 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento químico.....	29
Figura 11 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento físico.....	29
Figura 12 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento biológica.....	29
Figura 13 A proporção entre o número de documentos de patentes e artigos.....	30
Figura 14 Esquema do planejamento experimental.....	44
Figura 15 Imagem SEM não pré-tratada (a) e submetido a hidrólise alcalina com 7% de NaOH (b).....	49
Figura 16 Imagem SEM da amostra CBG, pré-tratamento físico, (a) e CBH2-7%, pré-tratamento físico+alcalino com adição de NaOH (b-f).....	50
Figura 17 Produção acumulada de biogás e metano dos tratamentos e teor médio de metano.....	52
Figura 18 PCA das variáveis físico-químicas.....	54
Figura 19 Delimitação das etapas do pré-tratamento alcalino (NaOH).....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Resumo do potencial nacional de produção de biogás na agroindústria .....	5
Tabela 2 Efetivo do rebanho (cabeças) – Brasil x Paraná, 2016 .....	6
Tabela 3 Produtos de origem animal – Brasil x Paraná, 2016 .....	6

### ARTIGO 1: PRÉ-TRATAMENTO DE CAMA ANIMAL PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE PUBLICAÇÕES E PATENTES

Tabela 1 Principais propriedades da biomassa lignocelulósica (% de SV).....	20
Tabela 2 Efeito de diferentes pré-tratamentos em substratos lignocelulósicos .....	21
Tabela 3 Efeito do pré-tratamento alcalino com NaOH em diferentes condições experimentais e biomassa lignocelulósica .....	33

### ARTIGO 2: AUMENTO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CAMA DE BOVINOCULTURA DE LEITE COM PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO ALCALINO (NaOH)

Tabela 1 Análises físico-químicos propostas para o monitoramento do experimento .....	43
Tabela 2 Premissas econômicas e de projeto.....	46
Tabela 3 Degradação dos compostos lignocelulósicos por tratamento .....	48
Tabela 4 Síntese do impacto do custo operacional no resultado financeiro para realizar o pré-tratamento de 1 tonelada.....	56
Tabela 5 Orçamento para equipamentos e infraestrutura a ser adquirida e custos operacionais mensais .....	57
Tabela 6 Síntese da análise de viabilidade econômica para ambos os cenários .....	57
Tabela 8 Caracterização lignocelulósica de cada tratamento .....	61
Tabela 9 Correlação entre as variáveis obtida na PCA.....	61

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AEL - Alteração da estrutura da lignina (AEL)
- AS - Aumentar da área superficial
- BMP - Potencial bioquímico de metano
- C - Carbono Total
- Ca(OH)<sub>2</sub> - Hidróxido de cálcio
- CAPEX - Capital expenditure
- CaO - Óxido de cálcio
- CB - Fração sólida do resíduo da bovinocultura de nominado - Cama de bovinocultura;
- CBG - Resíduo peneirado e moído
- CBH2% - CBG hidrolisado com 2% de NaOH
- CBH3% - CBG hidrolisado com 3% de NaOH
- CBH4% - CBG hidrolisado com 4% de NaOH
- CBH5% - CBG hidrolisado com 5% de NaOH
- CBH6% - CBG hidrolisado com 6% de NaOH
- CBH7% - CBG hidrolisado com 7% de NaOH
- C/N - Relação carbono nitrogênio
- CSTR - Continuous Stirred-Tank
- CH<sub>4</sub> - Metano
- DQO - Demanda Química de Oxigênio
- DC - Descristalização da celulose
- FI - Formação de inibidores
- H<sub>2</sub>S - Gás sulfídrico
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico
- HCL - Ácido clorídrico
- HNO<sub>3</sub> - Ácido nítrico
- IPC - Classificação internacional de patentes
- K - Potássio
- KOH - Hidróxido de potássio
- Ln - Litros normais
- mL - Mililitro
- Nm<sup>3</sup> - Normal metro cúbico
- NaOH - Hidróxido de sódio

N/D - Não determinado  
NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O - Amônia aquosa  
NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl  
OPEX - Operational expenditure  
P - Fósforo  
PCA - Principal Components Analysis  
P&D - Pesquisa e Desenvolvimento  
RM - Rendimento de Metano  
REM - Resíduo Peneirado e Moído  
ST - Sólidos Totais  
SV - Sólidos Voláteis  
SF - Sólidos Fixos  
SL - Moderada solubilização da lignina  
SH - Solubilização da hemicelulose  
TIR - Tempo de retorno do investimento  
Ton - Toneladas  
UD - Unidade de Demonstração  
USD - Dólares Americanos  
VPL - Valor presente líquido

## 1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista a independência de combustíveis fósseis, a busca de fontes renováveis de energia é uma tarefa necessária para todos os países. Neste contexto, a valorização energética dos resíduos orgânicos cativa a atenção de muitos pesquisadores, pois, juntamente com o viés energético, o tratamento destes resíduos, também contribui com o desenvolvimento do saneamento ambiental rural.

A geração de energia por meio do biogás tem se tornado bastante difundida no mundo todo, pois a biomassa – como efluentes agroindustriais, dejeções animais, resíduos orgânicos domiciliares, culturas energéticas, entre outros, é abundante, e a operação de plantas de biogás é relativamente simples.

No entanto, um desafio da digestão anaeróbia é degradar e converter em biogás as biomassas com alto teor de fibras, ou lignocelulósicas, como resíduos de madeira, palha de milho, casca de arroz, bagaço de cana ou ainda resíduos animais, como as camas de avicultura e de bovinocultura de leite.

Para a bovinocultura de leite intensiva, o biogás é um sub-produto importante, já que contribui com a sustentabilidade energética da atividade, dando uma maior margem de negociação ao produtor rural. Uma característica do resíduo desta atividade é a presença de maravalha, utilizada no leito (cama) dos animais, denominada cama de bovinocultura. Dada a presença da maravalha, o resíduo da bovinocultura de leite deve passar por um processo de separação de fases, que objetiva retirar a maravalha e enviar ao biodigestor apenas a fração líquida da biomassa, por meio de um sistema de extrusão ou peneiramento.

Diferentemente da avicultura, que já possui um mercado estabelecido para a comercialização da cama como biofertilizante sólido, a cama de bovinocultura ainda é um passivo ambiental para o produtor rural.

Partindo desse problema de mercado, em estudo anterior, foi observado que mais de 90% do potencial de produção de biogás dos resíduos da bovinocultura de leite está presente na fração sólida separada, ou seja, na cama dos bovinos. Isto ocorre porque a maravalha pode absorver grande parte dos sólidos voláteis presentes nas dejeções dos animais (MÜLLER et al., 2015).

A cama da bovinocultura de leite (CB) é composta basicamente por fezes, urina, água e maravalha, que, por sua vez, possui alto teor de lignina, hemicelulose e celulose. A interação destes 3 elementos, principalmente a lignina, forma uma estrutura tridimensional dentro da parede celular de biomassas vegetais, que a associação com outros polissacarídeos colabora com a insolubilidade em água e parcialmente em solventes orgânicos (HE et al., 2008; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Uma solução para quebrar a lignina do resíduo da bovinocultura de leite, permitindo que os microrganismos anaeróbios degradem a celulose e a hemicelulose, é o pré-tratamento físico, químico, biológico ou a combinação destes (MOSIER, 2005). No entanto, não foram

encontrados trabalhos investigando biomassas lignocelulósicas, como a cama de bovinocultura de leite na literatura.

Neste sentido, este trabalho teve como desafio buscar uma rota tecnológica viável para o pré-tratamento da cama de bovinocultura com foco em produzir biogás, tomando como estudo de caso a Fazenda Starmilk. Este trabalho está organizado em 3 capítulos:

No primeiro capítulo, foi realizada uma breve contextualização do cenário das energias renováveis no mundo e no Brasil, com ênfase no biogás na agroindústria brasileira. Por fim, foi feita uma sucinta revisão bibliográfica sobre biomassas lignocelulósicas e digestão anaeróbia.

Já no segundo capítulo, Artigo 1, foi realizada uma análise bibliométrica com base em dados de publicações científicas e de patentes, com o propósito de identificar quais rotas tecnológicas de pré-tratamento para biomassas lignocelulósicas são mais vantajosas para implantação em escala real.

No último capítulo, Artigo 2, foi identificado o pré-tratamento (físico + químico variando a dose de NaOH) com o melhor resultado para produção de biogás e viabilidade econômica, por meio de um planejamento experimental com base nos resultados do Artigo 1.

## **2 OBJETIVO**

Realizar o pré-tratamento dos resíduos da bovinocultura de leite, contendo maravalha, com foco em viabilizar a produção de biogás para geração de energia elétrica.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Artigo 1 - Identificar rotas tecnológicas de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas e avaliar qual possui maior maturidade tecnológica com base na quantidade de patentes e de artigos científicos;
- Artigo 2 - Testar o efeito do pré-tratamento alcalino, com NaOH, variando a concentração de reagente de 2 a 7%, e analisar a viabilidade econômica em um estudo de caso real.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS E O BIOGÁS

As energias renováveis são parte essencial na busca pela sustentabilidade energética e também para a redução da emissão de carbono. O ritmo de investimentos neste segmento tem aumentado significativamente, principalmente em países em desenvolvimento como a China, Brasil e Índia, chegando a 285 bilhões de dólares em todo o mundo, resultando em 8,1 milhões de empregos. Neste cenário, os maiores empregadores em 2015 foram China, Brasil, Estados Unidos e Índia (REN21, 2016; FRANKFURT SCHOOL-UNEP, 2016).

A matriz energética mundial conta com apenas 13,5% de fontes renováveis de energia, enquanto a América do Sul tem uma participação de 29%. O Paraguai (67%), o Uruguai (54%) e o Brasil (41%) se destacam com os maiores índices, como mostra a Figura 1.

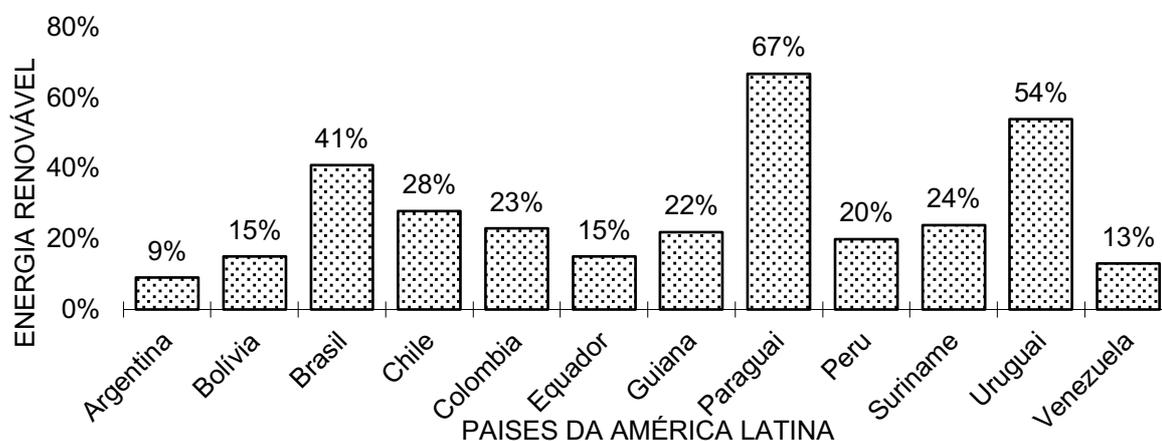


Figura 1 Fontes renováveis na Matriz Energética dos Países da América do Sul – 2011  
Fonte Adaptado de MME (2016).

Dentre as fontes de energia renovável, a biomassa está prontamente disponível, tanto no meio rural quanto no urbano, em todo o mundo. Algumas das previsões recentes indicam que a energia da biomassa pode representar um terço da matriz energética mundial até 2050 (COP21, 2015).

O uso de biomassa na geração de energia proporciona duas vantagens únicas sobre as demais fontes de energia renovável: é a única que possibilita a geração de energia térmica, elétrica e veicular; e não há problemas em armazená-la.

Pode-se definir como biomassa os recursos de origem vegetal com capacidade de armazenar energia solar em ligações químicas. A biomassa pode ser transformada em formas de energia mais convenientes que são mais bem aproveitadas, como, por exemplo, os biocombustíveis (etanol, biodiesel, biogás e biometano) (MCKENDRY, 2002).

O biogás foi fortemente influenciado pelo cenário energético nacional nos últimos anos, principalmente no setor agroindustrial, pois toda a cadeia produtiva do agronegócio resume-se basicamente em commodities com economias bastante estreitas. Para os produtores de biomassa residual, o biogás pode impactar nos custos evitados, tais como:

- Na aplicação do biofertilizante na lavoura em substituição parcial ou total ao adubo mineral;
- Na geração de energia elétrica por meio de motogerador;
- Na geração de energia térmica em substituição à lenha; e
- Como combustível veicular por meio do biogás purificado, denominado biometano.

Países onde a agricultura e a agropecuária são a base da economia possuem grande capacidade de produzir energia a partir da biomassa, em especial de resíduos agroindustriais, que são tidos como um problema ambiental.

No Brasil, a biomassa é a terceira maior fonte de energia. Estão em operação 127 plantas de biogás, das quais 54% aplicam o biogás na geração de energia térmica, 44% em energia elétrica e 2% na produção de combustível veicular. O potencial de produção de biogás nacional chega a 409,9 TWh/ano, equivalente 78% da demanda nacional de energia, que é 522,8 TWh/ano (CIBIOGÁS, 2016; EPE, 2016; FIEP, 2016). A Tabela 1 mostra o potencial de produção de biogás e o potencial energético da agroindústria brasileira.

Tabela 1 Resumo do potencial nacional de produção de biogás na agroindústria

Atividade	Produção Anual	Total Biogás (m <sup>3</sup> /ano)	Potencial Energético (GWh/ano)
Agropecuária (rebanho em cabeças)	1.093.638.413,0	9.407.664.457,5	13.453,0
Papel e celulose (ton)	24.078.000,0	3.578.833.530,0	5.117,7
Álcool e açúcar (m <sup>3</sup> )	27.808.591,0	3.170.179.374,0	4.533,4
Biodiesel (m <sup>3</sup> )	2.717.483,5	67.937.087,2	97,2
Laticínios (ton)	867.100,0	88.769.362,5	126,9
Fecularia (ton)	519.670,8	703.114,6	1,0
Cítricos (ton)	18.012.560,0	114.613.919,3	163,7
Cervejarias (m <sup>3</sup> )	14.137.049.858,0	267.271.219.337,8	382.197,8
Abatedouros e frigoríficos (ton)	27.650.309,9	2.974.075.750,7	4.252,9
<b>Total</b>	<b>15.332.341.986,1</b>	<b>286.673.995.933,6</b>	<b>409.943,7</b>

Fonte: Adaptado de FIEP (2016).

O biogás, além de um importante recurso para a sustentabilidade energética do Brasil, assim como de outros países em desenvolvimento, é um importante mecanismo para a promoção do saneamento ambiental rural, já que transforma um passivo ambiental, que são os resíduos de toda a cadeia produtiva da agroindústria, em energia e biofertilizante.

### 3.2 AGROINDÚSTRIA E A BOVINOCULTURA LEITEIRA

O Brasil tem a nona maior economia do mundo, impulsionada pela produção agrícola e agropecuária. É o 5º maior produtor de alimentos do mundo, considerando: leite, carnes de porco, frango e bovina. Possui o maior rebanho comercial de gado, o segundo maior de aves e o quarto maior de suínos, além de ser o quinto maior produtor de leite no mundo (FAOSTAT, 2014; USDA, 2017a; USDA, 2017b).

A indústria de carne teve um pequeno crescimento em 2016, avançando 1% na comparação do primeiro semestre em relação ao mesmo período do ano anterior. Já o estado do Paraná cresceu 8% na mesma base de comparação, mostrando-se uma economia sólida nesse seguimento. O estado é o maior produtor carne do país, respondendo por 20% da produção nacional, considerando a criação de aves, suínos e bovinos. É o segundo maior produtor de leite do Brasil, com 4,6 bilhões L/ano, com um rebanho de vacas ordenhadas de 1,6 milhões de animais (IPARDES, 2017; SEAB, 2017, 2015). Os dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 comparam o setor agropecuário nacional e paranaense.

Tabela 2 Efetivo do rebanho (cabeças) – Brasil x Paraná, 2016

Tipo de Rebanho	Brasil	Paraná	Part. %	Ranking (º)
Bovinos	215.199.488	9.314.908	4,3	10
Suínos	40.332.553	7.134.050	17,6	1
Vacas ordenhadas	21.751.073	1.641.009	7,5	3
Aves de corte	5.790.922.484	1.831.731.081	32	1

Fonte: Adaptado de SEAB (2017).

Tabela 3 Produtos de origem animal – Brasil x Paraná, 2016

Produto	Brasil	Paraná	Part. %	Ranking (º)
Leite (mil litros)	35.000.227	4.660.174	13,3	2
Ovos de Galinha (mil dúzias)	3.769.324	360.599	9,6	2

Fonte: Adaptado de SEAB (2017).

O Paraná também possui o maior potencial de produção de biogás por meio da biomassa residual da agropecuária, com potencial estimado de 1,2 milhões de m<sup>3</sup>/ano, que corresponde a um potencial energético de 1,8 mil GWh/ano. A cadeia produtiva da bovinocultura leiteira responde por 21% deste potencial energético, sendo a mais importante para a agricultura familiar do estado. A Figura 2 traz o potencial de geração de biogás por mesorregião do estado, considerando as atividades de avicultura, suinocultura e bovinocultura (FIEP, 2016; SEAB, 2015).

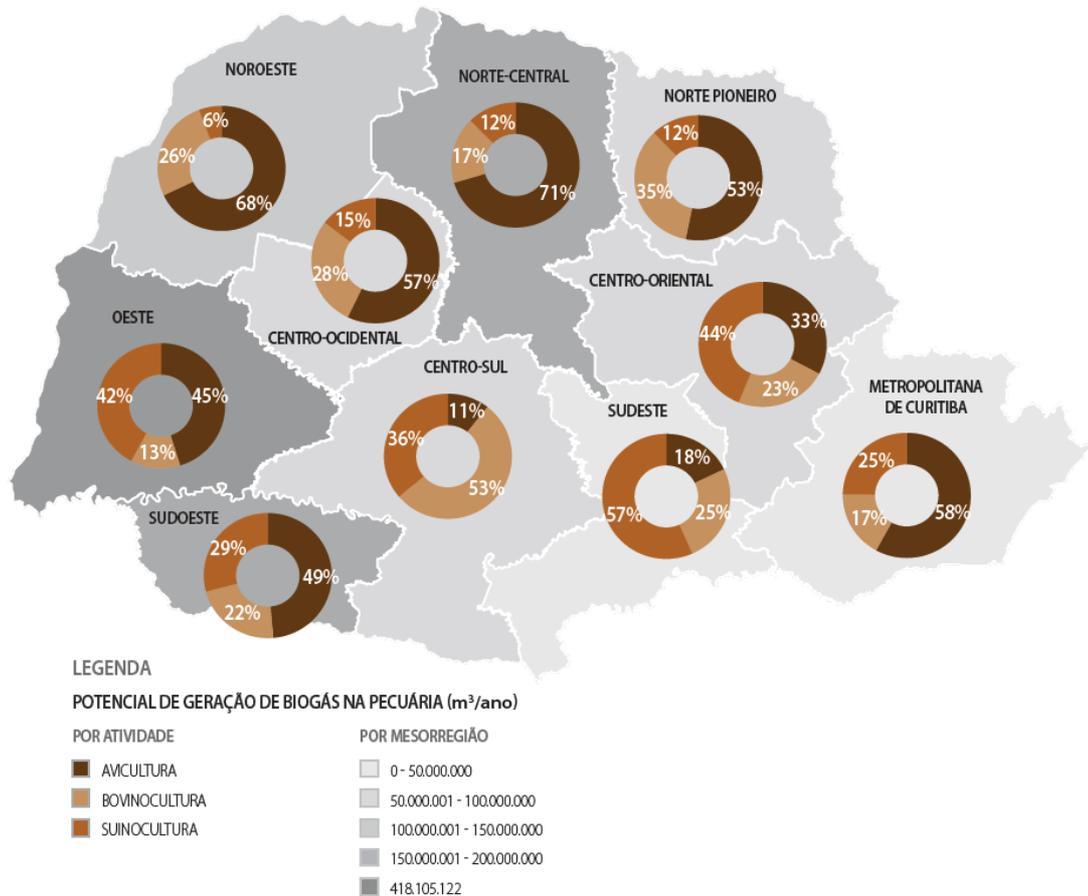


Figura 2 Potencial de geração de biogás na pecuária por atividade agropecuária no Paraná (m<sup>3</sup>/ano).  
Fonte: FIEP (2016).

Uma considerável parcela da criação de vacas leiteiras encontra-se em confinamento intensivo ou semi-intensivo, com o objetivo de aumentar a capacidade de produção animal. No sistema intensivo, o animal em lactação fica praticamente o tempo todo em confinamento; já no semi-intensivo o tempo de confinamento é de 4 horas. Em ambos os métodos de confinamento, controlam-se as condições ambientais na área de alojamento, aumentando a produtividade (PERISSINOTTO et al., 2009).

O confinamento intensivo geralmente se dá por meio da técnica free-stall, onde o animal fica confinado em um galpão. O número de animais é equivalente à quantidade de baias, ou camas, de onde o animal só sai para alimentar-se, passando o restante do tempo deitado, ruminando. A serragem, o capim seco, a palha de milho, a casca de arroz, a maravalha, entre outros, são tradicionalmente utilizados como cama para as baias (NATZKE; BRAY; EVERETT, 1982).

Na bovinocultura leiteira, dada a natureza fisiológica das vacas em lactação, elimina-se cerca de 33% da energia consumida nos alimentos. Isto aporta ao dejetos da bovinocultura altos teores de nutrientes que, se manejados adequadamente, podem ser utilizados em substituição parcial, ou não, dos fertilizantes minerais (VAN HORN et al., 1994).

A dieta e o bem estar do animal influenciam diretamente na produção do leite e em sua qualidade; portanto, nas características físico-químicas do dejetos e, conseqüentemente, na produção e na qualidade do biogás (RICO et al., 2007; BRASK et al., 2013; HELLWING; WEISBJERG; MØLLER, 2014).

Dada a dieta dos animais, geralmente rica em fibras, e ao material utilizado como cama, os resíduos da bovinocultura de leite é composto por fezes, urina, pelo, água e maravalha, ou seja, uma biomassa com alto teor de fibras, a qual pode limitar a quantidade de biogás produzido, pois provoca o rápido assoreamento e a formação de crostas no interior dos reatores. A Figura 3 mostra o momento de limpeza das instalações de uma bovinocultura de leite, em que percebem-se a maravalha nas baias à esquerda e a grande quantidade de água utilizada.



Figura 3 Manejos dos resíduos da Fazenda Starmilk.

Uma estratégia usualmente adotada por fazendeiros é a implementação de sistema de separação de fases, extrusão ou peneiramento (Figura 4), onde a maior parte da fração sólida fica retida no sistema, e apenas a fração líquida é direcionada para o biodigestor



Figura 4 Sistema de peneira para separar a cama da bovinocultura de leite da Fazenda Starmilk.

### **3.3 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA**

Biomassas vegetais geralmente são compostas por fibras fortemente ligadas, podendo possuir uma superfície extremamente dura, como plantas arborizadas, ou menos dura, com herbáceas. Do ponto de vista químico, a biomassa lignocelulósica possui uma estrutura resistente à ação de microrganismos anaeróbios, dada a presença da celulose, hemicelulose e da lignina. A celulose e a hemicelulose podem ser potencialmente degradadas em condições anaeróbias, sendo o grau da sua conversão relacionado ao grau de associação com a lignina, um aglutinante natural que é recalcitrante (PAVLOSTATHIS; GOSSETT, 1985).

A lignina limita a acessibilidade dos microrganismos à celulose, impedindo a sua degradação, pois possui uma estrutura cristalina compacta, que protege fisicamente a celulose e hemicelulose (SAMBUSITI et al., 2013). Portanto, quanto maior o teor de lignina, mais complexo será o pré-tratamento.

As proporções de celulose e lignina são alguns dos fatores determinantes na identificação de espécies de plantas com foco em culturas energéticas (MCKENDRY, 2002). Ambos os componentes são insolúveis em água e parcialmente em solvente orgânico, por causa das ligações de hidrogênio entre os polissacarídeos e pela adesão da lignina a estes (HE et al., 2008).

#### **3.3.1 CELULOSE**

A celulose, em uma planta, é constituída parte por estrutura cristalina (organizada) e parte por estrutura amorfa não organizada. Se trata de um polímero de glicose, constituído por cadeias lineares de unidades de (1,4) -D-glicopiranosose, nas quais as unidades estão ligadas 1-4 na configuração  $\beta$ , por meio de uma ligação tipo aril-aril éter, com um peso molecular médio de cerca de 100.000. As estirpes de celulose são agrupadas e formam as chamadas fibrilas de celulose ou feixes de celulose. Estas fibrilas de celulose são principalmente independentes e ligeiramente conectadas através da ligação de hidrogênio (MCKENDRY, 2002; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

#### **3.3.2 HEMICELULOSE**

A hemicelulose tem como principal função ligar a lignina às fibras de celulose. Esta consiste em um polissacarídeo ramificado heterogêneo com uma estrutura complexa de carboidratos, composta quase que inteiramente de açúcares, tais como ácidos: glicose, manose, xilose e arabinose e metilglucurônicos e galaturônicos. Seu peso molecular médio é  $< 30.000$ . Considerando a estrutura lignocelulósica, a hemicelulose é a mais térmica e quimicamente sensível à ação de pré-tratamentos (MCKENDRY, 2002; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

### 3.3.3 LIGNINA

Dentre os 3 componentes que caracterizam uma biomassa lignocelulósica, a lignina é um dos polímeros mais abundantes da natureza. É classificada como heteropolímero, pois sua cadeia é formada pela união de diversos polímeros como p-coumaryl, coniferyl e sinapyl álcool, que constituem o fenilpropano. O heteropolímero amorfo também não é solúvel em água e opticamente inativo, dificultando a degradação da lignina (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Sua principal função é dar suporte estrutural à planta, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano e estresse oxidativo. Portanto, biomassas mais duras e resistentes à degradação microbiana possuem maior teor de lignina, como os resíduos de madeira.

A interação entre estes 3 elementos é o que torna a biomassa lignocelulósica resistente. Trata-se de uma estrutura complexa, onde a celulose é envolvida pelas fibras de hemicelulose, como se fosse trançando e unindo as fibras de celulose. Esta estrutura complexa é insolúvel em água, dada a estrutura cristalina da celulose, e resistente ao ataque enzimático, dada a interação entre a lignina e a hemicelulose. Portanto, esta estrutura complexa desempenha um papel importante na conversão da hemicelulose e celulose em açúcares monoméricos, o que é necessário para converter efetivamente a biomassa em biogás ou outros biocombustíveis (MCKENDRY, 2002; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; ASGHER et al., 2014). A Figura 5 ilustra a organização de uma estrutura lignocelulósica e as etapas para a deslignificação.

As biomassas lignocelulósicas, como a cama da bovinocultura de leite, são matérias-primas renováveis atraentes para a produção de biocombustíveis como o biogás, principalmente porque são amplamente disponíveis a baixo custo em países com potencial agrícola, como o Brasil. Esta fonte de biomassa é estratégica do ponto de vista energético, uma vez que pode ser facilmente estocada, permitindo sua conversão em biogás ou outro biocombustível quando necessário.

Diante do exposto, a conversão da biomassa lignocelulósica, como a cama de bovinocultura (Figura 4), em produtos orgânicos de maior valor agregado, como biocombustíveis, normalmente requer seu pré-tratamento para destruir a estrutura lignocelulósica e permitir que a celulose esteja disponível para os microrganismos metanogênico realizarem a sua degradação e conversão em biogás.

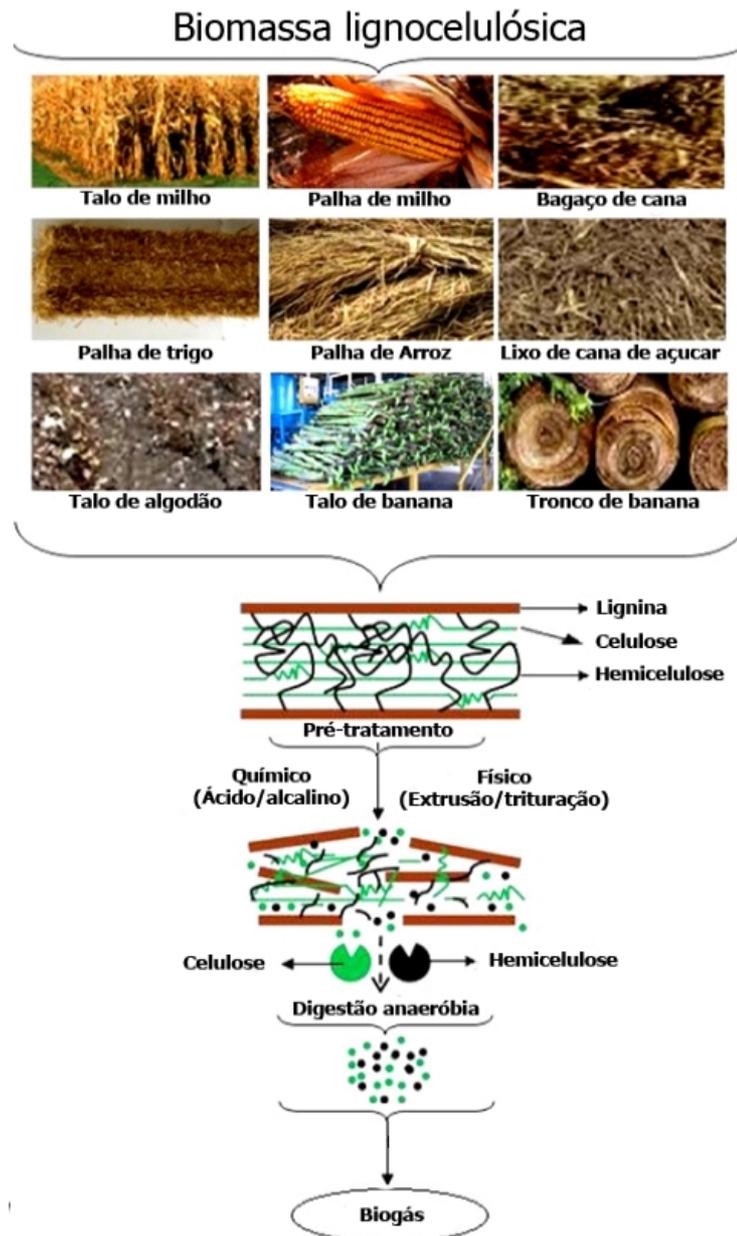


Figura 5 Etapas para a deslignificação e conversão de biomassa lignocelulósica.  
Fonte: Adaptado de Asgher et al. (2014).

### 3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA E O BIOGÁS

A digestão anaeróbia é um processo de conversão biológica, na ausência de oxigênio, por um consórcio microbiano que digere a matéria orgânica (biomassa) e a transforma em um gás rico em energia, denominado biogás. Este é a combinação de metano, dióxido de carbono e outras impurezas menores.

Os sistemas de biodigestão, biodigestores, reatores anaeróbios, plantas de biogás, entre outros, são mecanismos que promovem a digestão anaeróbia de matéria orgânica. Tais sistemas consistem em um câmara, com atmosfera ausente de oxigênio, que favorece o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios, responsáveis por converter compostos complexos em compostos mais simples que são metabolizados, resultando em biogás (LUCAS JUNIOR, 1994).

O processo de digestão anaeróbia pode ser resumido em três etapas: hidrólise, acidogênese e metanogênese, embora alguns autores descrevam o processo em quatro etapas, incluindo acetogênese antes da metanogênese (VAVILIN et al., 2008; ARIUNBAATAR et al., 2014).

Estas três etapas dependem de certos grupos de microrganismos, como: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 1997). A Figura 6 resume estas etapas do processo.

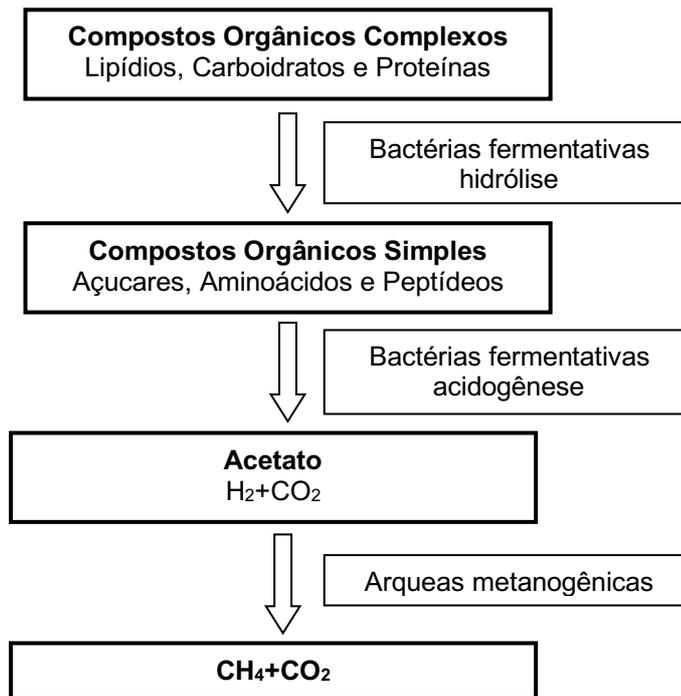


Figura 6 Esquema metabólico da digestão anaeróbia.  
Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Na primeira etapa, hidrólise, as bactérias acidogênicas são responsáveis por transformar compostos orgânicos complexos, tais como: lipídeos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos, em compostos solúveis, incluindo ácidos orgânicos, monossacarídeos, aminoácidos, purinas, pirimidinas, hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Na segunda etapa, acidogênese, ocorre transformação de compostos orgânicos intermediários em acetato,  $H_2$ ,  $CO_2$ , metanol, metilaminas, propionato e butirato. Por fim, na metanogênese, o metano ( $CH_4$ ) é produzido por dois grupos de metanógenos, os acetoclásticos (consumidor de acetato) e os metanógenos, que utilizam hidrogênio (consumidor de  $H_2 / CO_2$ ). Os metanógenos acetoclásticos dividem o acetato em  $CH_4$  e  $CO_2$ , enquanto os metanógenos que utilizam  $H_2$  são responsáveis pela produção de  $CH_4$ , usando  $CO_2$  e  $H_2$  como aceptor de elétrons e doador, respectivamente (CHERNICHARO, 1997; SUN et al., 2015).

O processo de produção de biogás depende principalmente da fonte de biomassa; portanto, sua composição química e biodegradabilidade são os fatores-chave para a

quantidade e a qualidade do biogás produzido. Determinar o grau de biodegradabilidade, composição dos substratos, tamanho de partícula e dose alcalina ajuda a otimizar a produção de biogás e metano (AMON et al., 2007).

Alguns fatores devem ser cuidadosamente observados antes e durante a digestão anaeróbia, pois estes podem afetar diretamente a quantidade e também a qualidade do biogás produzido – dentre eles a temperatura, o tempo de retenção hidráulica, o nível de pH, a taxa de carga orgânica, a relação carbono/nitrogênio e a homogeneização da biomassa dentro do reator.

Os biodigestores podem operar em três regimes de temperatura, sendo: psicrófilico, mesófilico e termófilico. Os reatores psicrófilicos operam em temperatura abaixo de 25 °C e geralmente dispensam sistema de aquecimento. Dada a baixa temperatura, há uma limitada degradação da biomassa e, conseqüentemente, baixa produção de biogás. No regime mesófilico, o biodigestor trabalha com temperatura entre 35 e 40 °C, na qual ocorre melhor pico de crescimento das bactérias metanogênicas. Já os reatores termófilicos funcionam com temperatura entre 50 e 55 °C, demandando um sistema complementar de aquecimento e controle de temperatura, sendo o regime que promove a maior degradação da biomassa e produção de biogás. Em ambas as situações, a estabilidade da temperatura é um importante fator (FNR, 2010).

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é o tempo médio que o material orgânico permanece no biodigestor. O TRH varia de acordo com a fonte de biomassa e também pela robustez do biodigestor, onde, geralmente, quanto mais instrumentado for o biodigestor, menor será o TRH (FNR, 2010; FIEP, 2016).

Outro importante fator é o nível de pH do substrato, o qual precisa estar entre 6 e 8 para que as bactérias funcionem efetivamente. Alguns autores sugerem uma variação ainda mais restritiva (FNR, 2010; FIEP, 2016).

A taxa de carga orgânica (TCO) é a capacidade de conversão biológica do sistema medido em kg de Demanda de Oxigênio Químico (DQO) ou Sólidos Voláteis (SV) por m<sup>3</sup> do reator por dia. Exceder o TCO pode reduzir os rendimentos de gases, pois este está diretamente relacionado com o TRH. A relação carbono-nitrogênio, apesar de ainda pouco observada, é uma medida do nível de nutrientes na matéria-prima, a saber, o nitrogênio. Se a relação C:N for muito alta, o rendimento de biogás diminuirá e a digestão pode paralisar (FNR, 2010; PEI et al., 2014).

A homogeneização da biomassa, tanto antes de ser inserida no biodigestor quanto depois, é necessária para assegurar que a matéria-prima seja melhor e mais rapidamente degradada, sendo que em alguns casos também evita a formação de crostas. Isso geralmente é feito com pás mecânicas (FNR, 2010; FIEP, 2016).

Entretanto, as fontes de biomassa lignocelulósicas tornam a digestão anaeróbia um desafio, principalmente para o processo de homogeneização; como exemplo, os resíduos de

bovinos de leite e aves criados em confinamento, dada a presença de palha, capim, maravalha, entre outros, como cama para o conforto animal.

Uma solução para este problema é a separação da fração líquida da sólida, com auxílio de sistema de pré-tratamento físico de extrusão e/ou peneiramento, como já apresentado. Entretanto, a separação de frações líquidas e sólidas diminui a produção total de metano e biogás da fração líquida. Isto se dá porque mais de 55% dos sólidos voláteis ficam aderidos na fração sólida do resíduo (RICO et al., 2011, 2007; MÜLLER et al., 2015).

Neste contexto, faz-se necessária a implementação de sistemas de pré-tratamento para degradar a estrutura lignocelulósica dos resíduos, de forma que o consórcio de microrganismos anaeróbios de um reator possa degradar com eficiência a celulose e a hemicelulose contidas na cama da bovinocultura de leite.

#### 4 REFERÊNCIAS

AMON, B.; AMON, T.; KRYVORUCHKO, V.; ZOLLITSCH, W. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 118, n. 1, p. 173-182, 2007.

ARIUNBAATAR, J.; PANICO, A.; ESPOSITO, G; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. **Applied Energy**, v. 123, p. 143-156, 2014.

ASGHER, M.; SHAHID, M.; KAMAL, S.; IQBAL, H. Recent trends and valorization of immobilization strategies and ligninolytic enzymes by industrial biotechnology. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 101, p. 56-66, 2014.

BRASIL. MME - Ministério de Minas e Energia. **Energy in South America Year of Reference: 2015**. Brasília: 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584>.

BRASK, M.; HELLWING, A. L. F.; LUND, P.; POULSEN, M.; WEISBJERG, M. R. Enteric methane production, digestibility and rumen fermentation in dairy cows fed different forages with and without rapeseed fat supplementation. **Animal Feed Science and Technology**, v. 184, n. 1, p. 67-79, 2013.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Reatores anaeróbios**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

CIBIOGÁS - Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás. **Relatório do grupo ad hoc de biocombustíveis do Mercosul (GAHB) sobre biogás e biometanocibogás**. Foz do Iguaçu: 2016.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Análise Energética e Dados Agregados - Balanço Energético Nacional 2016: Ano base 2015**. Rio de Janeiro: 2016. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf).

FAOSTAT - Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database. **Agricultural market information system (AMIS) and Global Livestock Production and Health Atlas (GLiPHA)**. Disponível em: <http://www.fao.org/statistics/databases/en/>. Acesso em: 1 jun. 2017.

FIEP - Federação das Indústrias do Estado do Paraná. **Oportunidade da cadeia produtiva de biogás para o estado do Paraná**. SENAI ed. Curitiba: SENAI, 2016.

FNR - Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. **Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização**. 5. ed. Gülzow: 2010. Disponível em: [http://www.resol.com.br/cartilhas/giz\\_-\\_guia\\_pratico\\_do\\_biogas\\_final.pdf](http://www.resol.com.br/cartilhas/giz_-_guia_pratico_do_biogas_final.pdf).

FRANKFURT SCHOOL-UNEP. **Global Trends in Renewable Energy**. p. 1-84, 2016.

HE, Y.; PANG, Y.; LIU, Y.; LI, X.; WANG, K. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2775-2781, 2008.

HELLWING, A. L. F.; WEISBJERG, M. R.; MØLLER, H. B. Enteric and manure-derived methane emissions and biogas yield of slurry from dairy cows fed grass silage or maize silage with and without supplementation of rapeseed. **Livestock Science**, v. 165, p. 189-199, 2014.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Pesquisa de**

**produção pecuária trimestral.** Disponível em: [http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg\\_conteudo=1&cod\\_conteudo=1](http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=1). Acesso em: 1 jun. 2017.

LUCAS JUNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios.** Jaboticabal: Faculdade de Ciência Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, 1994.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MOSIER, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MÜLLER, R.; FEIDEN, A.; LUCIO, L. T.; MARQUES, F. S.; MARI, A. G.; GERKE, L. V. Influence of wood shavings bed material for dairy cattle on biogas methane content. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 13, n. 2, p. 210-212, 2015.

NATZKE, R. P.; BRAY, D. R.; EVERETT, R. W. Cow Preference for Free Stall Surface Material. **Journal of Dairy Science**, v. 65, n. 1, p. 146-153, 1982.

PAVLOSTATHIS, S. G.; GOSSETT, J. M. Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic biodegradability. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 3, p. 334-344, 1985.

PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN, X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5073-5087, 2014.

REN21. **Energias Renováveis 2016:** Relatório da situação mundial. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Online, 2016.

RICO, C.; RICO, J. L.; TEJERO, I.; MUÑOZ, N.; GÓMEZ, B. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. **Waste Management**, v. 31, n. 9, p. 2167-2173, 2011.

RICO, J. L.; GARCÍA, J. RICO, C. TEJERO, I. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 5, p. 971-979, 2007.

SAMBUSITI, C.; FICARA, E.; MALPEI, F.; STEYER, J.-P. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum. **Energy**, v. 55, p. 449-456, 2013.

SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. **Números da pecuária paranaense - ano 2017.** Curitiba: 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/nppr.pdf>>.

SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. **Análise da conjuntura agropecuária - leite (2014).** Curitiba: 2015. Disponível em: [http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/bovinocultura\\_leite\\_14\\_15.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/bovinocultura_leite_14_15.pdf). Acesso em: 3 jun. 2017.

SUN, L.; POPE, P. B.; EIJSINK, V. G. H.; SCHNÜRER, A. Characterization of microbial community structure during continuous anaerobic digestion of straw and cow manure. **Microbial Biotechnology**, v. 8, n. 5, p. 815-827, 2015.

USDA - United States Department of Agriculture. **Dairy**: World Markets and Trade. 2017<sup>a</sup>. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/dairy.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2017.

USDA - United States Department of Agriculture. **Livstock and Poultry**: World Markets and Trade. 2017b. Disponível em: [https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livstock\\_poultry.pdf](https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livstock_poultry.pdf). Acesso em: 2 jun. 2017.

VAVILIN, V. A.; FERNÁNDEZ, B.; PALATSI, J.; FLOTATS, X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. **Waste Management**, v. 28, n. 6, p. 939-951, 2008.

## 5 ARTIGOS

### 5.1 ARTIGO 1: PRÉ-TRATAMENTO DE CAMA ANIMAL PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE ARTIGOS E PATENTES<sup>11</sup>

#### RESUMO

O uso da cama na pecuária, como a maravalha, é uma técnica que traz vantagens econômicas, pois reduz a demanda de água para limpar as instalações e proporciona melhor bem-estar aos animais. No entanto, é um material lignocelulósico, e a degradação por digestão anaeróbica requer estratégias de pré-tratamento. Este estudo examina os avanços da ciência (artigos) e da tecnologia (patentes) para delimitar as rotas da tecnologia de pré-tratamento para resíduos lignocelulósicos usando uma abordagem bibliométrica. Para identificar os principais artigos e patentes, foram definidas estratégias de busca (conjunto de palavras-chave), para que todos os documentos relevantes fossem agrupados e organizados em quatro rotas de pré-tratamento (físico, biológico, químico e combinado). O número de artigos publicados (2.941) foi aproximadamente 35% maior que de patentes (1.923), e 70% de todos os documentos foram publicados nos 10 anos anteriores. A análise bibliométrica revelou que a rota tecnológica química possui maior maturidade tecnológica, implicando que a rota química com catalisadores alcalinos já possui mais esforço de P&D aplicado. Por fim, foram analisados e comparados artigos que utilizam hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador alcalino, apresentando ampla variação nos resultados observados, dado o tipo de biomassa e a condição experimental. Este artigo concluiu que definir o estágio de maturidade tecnológica antes de iniciar novos esforços de P&D pode reduzir custos e tempo em investigações adicionais

**PALAVRAS-CHAVE:** maturidade tecnológica; energia renovável; tecnologia emergente; biomassa lignocelulósica; hidrólise alcalina; rendimento de metano.

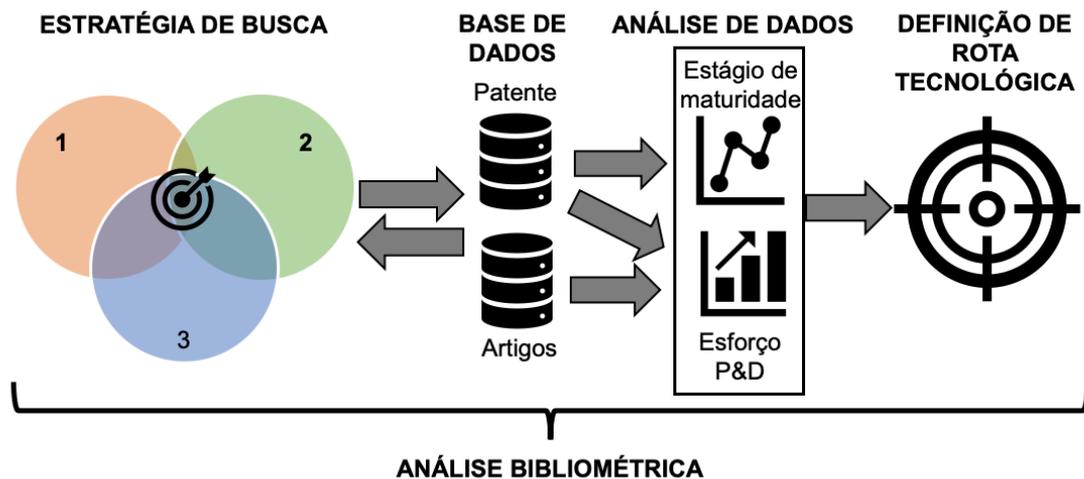


Figura 7 Resumo gráfico

<sup>11</sup>Adaptado de: Muller, R., Vilas Boas, M., Costa, M. S. S. M., Marques F. S., Santos, D. A., Bochmann, G. **Animal litter pretreatment for biogas production: a bibliometric-based analysis of publication and patents**. Submetido à revista Waste Management & Research (artigo em revisão).

### 5.1.1 INTRODUÇÃO

O biogás é uma alternativa como fonte de energia renovável para substituir os combustíveis convencionais para produzir calor, energia elétrica e veicular (ACHINAS et al., 2017).

No entanto, um desafio de digestão anaeróbica é degradar e converter biomassa com alto teor de fibras ou lignocelulósico, como palha de milho, palha de arroz, bagaço de cana e alguns resíduos de animais, em biogás. É importante que se considere que o rendimento de metano está inversamente relacionado ao teor de lignina e diretamente relacionado ao alto teor de componentes facilmente degradáveis (AMON et al., 2007; SEPPÄLÄ et al., 2009).

Tomando o resíduo da bovinocultura de leite como um desafio de mercado, Müller et al. (2015) observaram que mais de 90% do potencial de biogás está associado ao material utilizado como cama dos animais, maravalha, que absorve grande parte dos sólidos voláteis (SV) presentes nos dejetos dos animais.

Uma solução possível para quebrar a lignina dos resíduos de bovinocultura de leite é implantar sistemas de pré-tratamento físico, químico, biológico ou uma combinação destes, permitindo que os microrganismos anaeróbicos degradem a lignina e a hemicelulose (MOSIER, 2005). No entanto, não foram encontrados estudos investigando esse resíduo na literatura em particular.

A pesquisa acadêmica está diretamente relacionada ao desenvolvimento tecnológico (registro de patentes) no campo do biogás (LORA GRANDO et al., 2017). Isso se dá porque empresas, pesquisadores e universidades de todo o mundo documentam ativamente suas descobertas mais relevantes por meio de patentes, para obter vantagem tecnológica e comercial antes de se envolver em qualquer publicação científica. Portanto, uma estratégia para economizar esforços em P&D é através da análise de dados de patentes.

Por esse motivo, a coleta de dados e a análise de bancos de dados de patentes têm sido empregada em muitas áreas de pesquisa recentemente, tais como no campo da energia eólica (DUBARIĆ et al., 2011), energia solar (ZHAO et al., 2015), produção de etanol de biomassas lignocelulósicas (SCHLITTLER; ANTUNES; PEREIRA JUNIOR, et al., 2012), ou no campo dos combustíveis lignocelulósicos (TOIVANEN; NOVOTNY, 2017), demonstrando que essas informações podem ser usadas para analisar a evolução e o nível de maturidade da tecnologia. No entanto, existem poucos estudos no campo do biogás.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo analisar o estágio de maturidade e dos esforços de P&D com base em dados de patentes e artigos para sugerir qual é a rota tecnológica mais promissora e desenvolvida. O estudo de caso utilizado foi o desafio do mercado dos resíduos de bovinocultura de leite.

### 5.1.2 MOTIVAÇÃO DE PESQUISA

Um número considerável de empreendimentos bovinocultura de leite ocorre em sistema de confinamento intensivo ou semi-intensivo, a fim de aumentar a capacidade de produção animal. No sistema intensivo, o animal em período de lactação passa praticamente o tempo todo em confinamento e, no semi-intensivo, o tempo de confinamento é de 4 horas. Nos dois métodos de confinamento, as condições ambientais na área da habitação são controladas de acordo com a produtividade (PERISSINOTTO et al., 2009).

No confinamento intensivo, geralmente o animal fica em um galpão. O número de animais é equivalente ao número de baias, ou camas, das quais saem apenas para se alimentar, passando o resto do tempo deitados ruminando. São tradicionalmente usados como cama para os animais: serragem, palha de milho, palha de arroz e aparas de madeira (NATZKE et al., 1982).

O grande desafio na produção de biogás com resíduos de bovinocultura de leite é a cama de bovinocultura (CB)(dejetos + aparas de madeira), porque é difícil de ser degradada pelo tratamento anaeróbico, devido ao alto teor de lignina.

Os resíduos de madeira (maravalha, serragem e aparas de madeira) e os resíduos agrícolas (palha de trigo e milho, palha de arroz, entre outros) apresentam altos níveis de celulose, hemicelulose e lignina, quando comparados aos resíduos de animais. Para a biomassa não residual, as concentrações de celulose, hemicelulose e lignina variam em torno de 51-31,1%, 17,2-6,9% e 36-30%, respectivamente. Na Tabela 4 são apresentadas as caracterizações das principais biomassas lignocelulósicas utilizadas como cama de animais; no entanto, não foram encontradas informações referentes à CB (maravalha + dejeções animais), apenas de esterco bovino.

Tabela 4 Principais propriedades da biomassa lignocelulósica (% de SV)

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
<b>MADEIRAS DURAS</b>				
Bétula	40	23	21	Olsson; Hahn-Hägerdal (1996)
Salgueiro	39	23	21	
Aspen	51	29	16	
<b>MADEIRAS MOLES</b>				
Abeto	43	26	29	Olsson; Hahn-Hägerdal (1996)
Pinus	44-46	26	29.4	
<b>RESÍDUOS AGRÍCOLA</b>				
Bagaço de cana	40-45	30-36	20-30	Peng et al. (2009)
Sorgo	31.1-35.8	17.2-20.1	22.3-25.7	Sambusiti et al. (2013)
Palha de trigo	38.2	36.4	19.1	Zhang et al. (2010)
Palha de milho	43.6	27.8	6.9	Pang et al. (2008)
Casca de arroz	33.4	28.2	7.4	He et al. (2008)
<b>RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS</b>				
Bovinocultura (sem CB)	1.6-4.7	1.4-3.3	2.5-5.7	Sun; Cheng (2002)
Avicultura	11	16	4	
Suinocultura	1.5	1.9	0,1	

Celulose, hemicelulose e lignina são insolúveis em água e parcialmente solúveis em solventes orgânicos, devido às ligações de hidrogênio entre os polissacarídeos e a adesão da lignina (HE et al., 2008), tornando necessário implementar uma rota de pré-tratamento para recuperação de energia através da digestão anaeróbica.

### 5.1.3 PRINCIPAIS ROTAS DE PRÉ-TRATAMENTO

Alguns pré-tratamentos são mais promissores e são realizados com produtos comercializáveis, facilmente implementados em escala industrial no processo de produção de biogás. Hendriks e Zeeman (2009) identificaram os principais processos e seus efeitos sobre a celulose, hemicelulose e lignina, descritos na Tabela 5, que lista os efeitos dos principais métodos de pré-tratamento. Destaca-se o pré-tratamento alcalino, por promover uma elevada alteração da estrutura da lignina (AEL), aumentar da área superficial (AS) e apresenta moderada solubilização da lignina (SL) com baixo efeito sobre a descristalização da celulose (DC) e formação de inibidores (FI), o que é muito positivo para o processo anaeróbico, e baixa solubilização da hemicelulose (SH).

Tabela 5 Efeito de diferentes pré-tratamentos em substratos lignocelulósicos

Pré-tratamento	Efeito					
	AS	DC	SH	SL	AEL	FI
Mecânico	Alto	Alto	N/D	N/D	N/D	N/D
Irradiação	Alto	Baixo	Baixo	N/D	N/D	Baixo
Explosão de vapor	Alto	N/D	Alto	Baixo	Alto	Alto
Água quente	Alto	Sem efeito	Alto	Baixo	Baixo	Baixo
Ácido	Alto	N/D	Alto	Baixo	Alto	Alto
<b>Alcalino</b>	<b>Alto</b>	<b>N/D</b>	<b>Baixo</b>	<b>Moderado</b>	<b>Alto</b>	<b>Baixo</b>
Térmico + ácido	Alto	Sem efeito	Alto	N/D	N/D	Baixo
Térmico + Alcalino	Alto	Sem efeito	Baixo	Moderado	Alto	Baixo
Explosão de amônia	Alto	Alto	Baixo	Alto	Alto	Baixo
Biológico	Alto	N/D	Alto	Alto	Alto	N/D

\*(N/D) Não determinado

Fonte: Adaptado de Hendriks e Zeeman (2009).

Tais tecnologias de pré-tratamento podem ser classificadas em três rotas tecnológicas: física (incluindo cisalhamento mecânico, calor, pressão e campos elétricos), química (ácidos, bases e solventes), biológica (microbiana e enzimática) e também as combinações das rotas (BOCHMANN; MONTGOMERY, 2013; CHEN et al., 2017).

#### 5.1.3.1 PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO

A abordagem biológica ocorre principalmente por um consórcio de fungos podres, como podridão branca, marrom e suave, e enzimas extraídas de microrganismos.

Na rota fúngica, a podridão marrom e suave são os principais responsáveis pela degradação dos polissacarídeos vegetais, enquanto o fungo da podridão branca realiza a

degradação da lignina, bem como os componentes do polissacarídeo (NARAYANASWAMY et al., 2013).

As enzimas podem ser usadas antes e durante a digestão anaeróbica, sendo as enzimas mais comumente usadas a celulase e a hemicelulase. Entretanto, na maioria dos casos, o efeito das enzimas tem baixo impacto no aumento da produção de biogás, longo tempo de incubação, alta sensibilidade à inibição e alto custo, motivos que levam a sua aplicação no pré-tratamento enzimático a ser limitada (SEIDL; GOULART, 2016; ZHENG et al., 2014).

As principais vantagens dessa rota de pré-tratamento é a baixa demanda por energia, produtos químicos e instrumentação para promover a degradação da biomassa. Por outro lado, o tempo de exposição pode ser muito maior quando comparado aos outros métodos, porque a taxa de hidrólise biológica é geralmente muito baixa e pode precisar de dias, semanas ou meses (MOSIER, 2005). No entanto, essa rota ainda não atende totalmente às necessidades industriais, uma vez que a produção de microrganismos como enzimas lignolíticas tem um alto custo (MASRAN et al., 2016).

### **5.1.3.2 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO**

O pré-tratamento físico pode ocorrer pelos seguintes processos: trituração, moagem, extrusão, desintegração térmica, ultrassonográfica e eletrocinética; no entanto, apenas os três primeiros são comumente usados em escala industrial (BOCHMANN; MONTGOMERY, 2013).

Essa rota promove a ação mecânica de romper o material lignocelulósico e reduz sua granulometria, tendo como característica o aumento da área superficial, a densidade e a aparente porosidade. Esse processo aumenta a taxa de hidrólise, reduzindo o tempo de digestão anaeróbica de 23-59% (AMIN et al., 2017)

A redução do tamanho das partículas, cortando a biomassa lignocelulósica em pedaços menores, pode afetar positivamente, diminuindo a cristalinidade e o grau de polimerização, o que resulta em um aumento da superfície disponível para suportar as enzimas degradantes (EGGEMAN; ELANDER, 2005).

Como a produção de inibidores, como furfural e hidroximetil furfural, é limitada ou nula, esse método não é prejudicial à produção de metano. Por outro lado, o ponto negativo dessa rota tecnológica é a alta demanda de energia e o custo de manutenção de equipamentos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; ZHENG et al., 2014).

### **5.1.3.3 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO**

O pré-tratamento químico, por hidrólise ácida ou alcalina, é a técnica mais estudada entre as principais categorias de pré-tratamento; portanto, tem sido amplamente utilizado para a designificação de biomassa lignocelulósica. Este método é dado pela diluição de

catalizadores ácidos, usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , ou alcalino, usando  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ZHENG et al., 2014).

#### **5.1.3.3.1 HIDRÓLISE ÁCIDA**

Essa via de pré-tratamento proporciona alta solubilização da hemicelulose, o que permite a degradação da celulose por um processo enzimático, resultando em um aumento do conteúdo de SV que pode ser convertido em biogás (ACHINAS et al., 2017). Outro fator positivo da via ácida é a diminuição da concentração de sulfeto de hidrogênio no biogás produzido quando utilizado  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

No entanto, em condições de baixo gasto energético, é necessário um alto volume de reagente (30-70% v/v). Caso contrário, não é possível obter resultados satisfatórios em temperaturas abaixo de 40 °C. A solução ácida também causa corrosão de estruturas e equipamentos metálicos, apresenta alto risco ambiental, alto custo operacional e formação de inibidores envolvidos dessa maneira, reduzindo o interesse em escala industrial (ZHENG et al., 2014). Além disso, catalizadores ácidos possuem custos elevados (ACHINAS et al., 2017).

#### **5.1.3.3.2 HIDRÓLISE ALCALINA**

A hidrólise alcalina pode ser realizada em temperatura e pressão ambiente, ou baixa temperatura, em comparação com os outros pré-tratamentos, resultando em uma menor degradação de açúcares essenciais para a produção de metano (RABEMANOLONTSOA; SAKA, 2016).

À temperatura ambiente é necessária uma exposição prolongada das fibras ao catalisador e pode levar horas ou dias, dependendo do teor de lignina da biomassa (NEVES et al., 2006; PAVLOSTATHIS; GOSSETT, 1985; PEI et al., 2014; RABEMANOLONTSOA AND SAKA, 2016).

Os catalisadores comumente usados neste método são o  $\text{NaOH}$  e o  $\text{KOH}$ , devido à alta eficiência, menor potencial de produção de inibidores e baixo custo quando comparado com os outros reagentes (AMIN et al., 2017). Dependendo da dose presumida, o  $\text{NaOH}$  se destaca por ser pouco tóxico ou não inibitório para a digestão anaeróbica e promover ainda mais a redução do teor de lignina e sua solubilização (XIE et al., 2011).

Para as três rotas tecnológicas foram encontradas relevantes investigações comparando essas três rotas tecnológicas para o pré-tratamento, uma vez que o potencial das biomassas lignocelulósicas é alto para a produção em larga escala de biogás. No entanto, essas investigações geralmente apresentam problemas técnicos em uma operação em larga escala, que resultam de um entendimento limitado da realidade na planta de biogás. De acordo com Achinas et al. (2017), há uma lacuna tecnológica entre a pesquisa na universidades e na indústria, indicando que as tecnologias menos maduras exigem mais esforços e recursos de P&D.

As pesquisas em universidades geralmente são registradas através de artigos, facilmente encontrados em bancos de dados científicos. Enquanto na indústria são registrados em documentos de patentes em escritórios de patentes em todo o mundo e também pode ser encontrada em bancos de dados de patentes. Portanto, a análise conjunta desses dois bancos de dados poderia fornecer informações essenciais para a revisão das prioridades de pesquisa para o desenvolvimento tecnológico de problemas ainda pouco estudados (RUSSO; LADISCH, 2008), como a CB, aumentando o sucesso da pesquisa e reduzindo tempo e investimentos em P&D.

#### 5.1.4 METODOLOGIA

Considerando as rotas tecnológicas delimitadas anteriormente, foram estruturadas sete estratégias de busca (conjunto de palavras-chave) para coleta de dados de patentes e artigos científicos, de forma que todos os documentos relevantes foram organizados para posterior análise de cada rota tecnológica. A plataforma "Lens.org", que possui mais de 117 milhões de registros de patentes de 95 diferentes jurisdições, foi utilizada para a aquisição de dados de patentes e o "Scopus", que é a maior base de dados científicos, com mais 5 mil revistas e 70 milhões de documentos em seu acervo, foi utilizado para aquisição de dados de artigos científicos. As palavras-chave utilizadas foram delimitadas com base nos trabalhos de Lora Grando et al. (2017), Magrí et al. (2017) e na literatura previamente revisada.

A pesquisa considerou o lapso de 20 anos (1998-2018). Para patentes, a pesquisa foi delimitada nos campos: título, resumo e reivindicações; e para artigos científicos: título, resumo e palavras-chave. Para restringir os campos de interesse, foram utilizados os operadores booleanos (AND, OR ou NOT), além de delimitadores de pesquisa (" "). Ambas as plataformas possuem um sistema de truncamento automatizado. A pesquisa de patentes não se concentrou em um código específico do IPC (Classificação Internacional de Patentes), porque é uma pesquisa exploratória, além de que a produção de biogás nem sempre é o alvo da proteção concedida pelas patentes, uma vez que é apenas um dos produtos obtidos de uma tecnologia ou método projetado para tratar resíduos sólidos ou líquidos (LORA GRANDO et al., 2017); o mesmo vale para as rotas de pré-tratamento, que podem ser usadas para outros fins. Listados abaixo estão os grupos de palavras-chave usados nas duas plataformas.

P = Patente

P1 - (pretreatment OR treating);

P2 - (biomass OR "raw material" OR "organic matter");

P3 - (lignin OR lignocellulosic OR cellulose OR hemicellulose OR fiber);

P4 - (residue OR waste OR manure OR sludge OR slurry OR dung OR sewage);

P5 - IPC (B01, B02, B03, B04, B05, B06, B07, B08, B09, B23, B24, B25).

P6 - IPC (C1, C2, C7, C8, C11, C12, C13);

P7 - (chemical);

P8 - (biological OR fungi OR bacteria OR enzymes);

P9 - (alkaline OR NaOH OR "sodium hydride");

P10 - (acid).

A = Artigo

A1 - (pretreatment);

A2 - (biomass OR residue OR waste OR manure OR sludge OR slurry OR dung OR sewage);

A3 - (lignin OR lignocellulosic OR cellulose OR hemicellulose);

A4 - (physical);

A5 - (biological);

A6 - (chemical);

A7 - (acid);

A8 - (alkaline OR NaOH OR "sodium hydride").

Inicialmente, foram estabelecidas cinco estratégias de busca (geral, física, biológica, química e a combinação desses pré-tratamentos); no entanto, uma vez que a rota química apresentou maior número de registros, mais duas estratégias de busca foram configuradas para o pré-tratamento químico ácido e alcalino. As regras das estratégias de pesquisa estão listadas a seguir:

1. Pré-tratamento geral:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND ((P5) OR (P6))

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A4) AND (A6) AND (A7)

2. Pré-tratamento físico:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P5)

Artigos: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A4)

3. Pré-tratamento biológico:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P6) NOT (P7 OR P9 OR P10)

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A5)

4. Pré-tratamento químico:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P6) NOT (P8)

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A6)

5. Pré-tratamento combinado:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P5) AND (P6)

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A4 OR A5 OR A6)

6. Pré-tratamento ácido:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P6) AND (P9 OR P10) NOT (P8)

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A6) AND (A7) NOT (A8)

7. Pré-tratamento alcalino:

Patente: (P1) AND (P2) AND (P3) AND (P4) AND (P6) AND (P10) NOT (P8)

Artigo: (A1) AND (A2) AND (A3) AND (A4 OR A5 OR A6) AND (A8) NOT (A7)

Os bancos de dados foram exportados e processados com o software Microsoft Excel. Uma análise gráfica do nível de maturidade tecnológica, conforme recomendado pelo Achinas et al. (2017), foi realizada utilizando a metodologia proposta por Wang et al. (2016), considerando como um indicador de maturidade tecnológica o número de registros de patentes, como mostra a Figura 8. O objetivo dessa comparação foi descobrir onde está a tecnologia nessa curva, que contém quatro estágios: germinação, crescimento, maturidade e declínio.

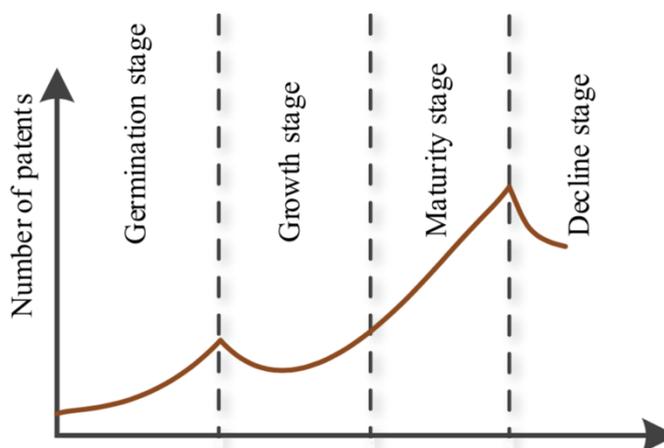


Figura 8 Modelo de predição de maturidade tecnológica.  
Fonte: Wang et al. (2016).

Os esforços técnicos e científicos em todas as rotas de pré-tratamento foram medidos e comparados com artigos utilizando o diagrama de Kiviati, considerando o total de registros de publicações no período (1998 - 2018). Por fim, foi realizada uma análise descritiva dos efeitos do pré-tratamento nas biomassas lignocelulósicas semelhantes ao leite bovino. Os parâmetros observados foram: tipo de biomassa, condições operacionais (temperatura, tempo de exposição e dose da solução de catalisador), aumento do teor de metano e biogás.

### 5.1.5 ANÁLISE DE ROTAS TECNOLÓGICAS BASEADAS EM PATENTES

Foram encontrados 1923 pedidos de patentes em todo o mundo, sendo 50,9% dos pedidos de patentes solicitados pela China, 25,1% pelos Estados Unidos e apenas quatro patentes no Brasil. Quando correlacionados os números de artigos e patentes produzidas nos últimos 20 anos, percebeu-se que o número de publicações de artigos científicos (2.941 publicações) e de pedidos de patentes (depósito de 1.923) no período 1998-2006 não apresentou alterações significativas, com variação de 0 a 50 (Figura 9). A partir de 2007,

observou-se um aumento no número de registros, o que também foi observado Wang et al. (2016), que relacionou o efeito à crise dos combustíveis fósseis, impactando diretamente o valor do petróleo e estimulando investimentos em outras fontes de energia, em particular as renováveis.

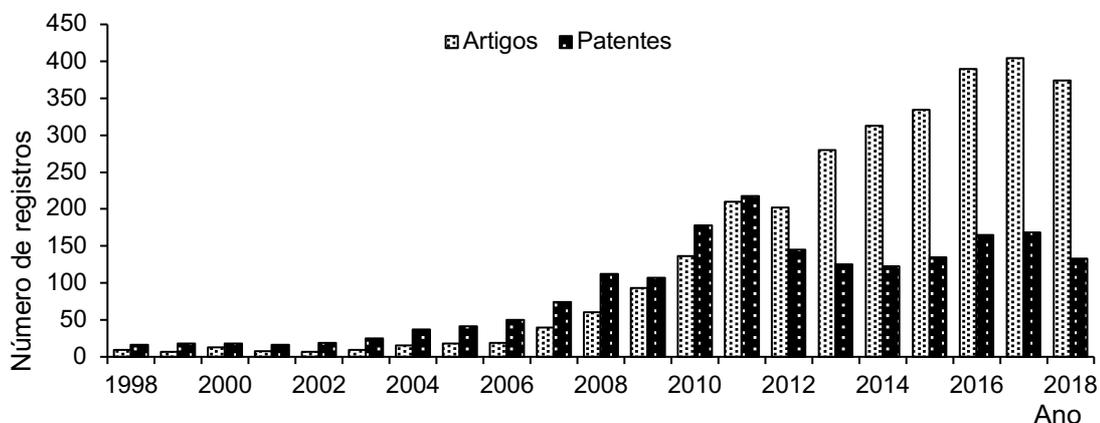


Figura 9 Número de artigos e patentes em todo o mundo no período 1998-2018.

O número de artigos publicados foi aproximadamente 35% superior às patentes. Magrí et al. (2017) também observaram um número maior de artigos, duas vezes em relação aos depósitos de patentes, investigando os nutrientes dos efluentes do biodigestor. Cerca de 70% dos depósitos de patentes e publicações de artigos ocorreram nos últimos 10 anos, uma convergência dos resultados que foi observada por Lora Grandó et al. (2017). Pode-se supor que as rotas de pré-tratamento são relativamente novas e estão emergindo na corrida pela sustentabilidade energética, especialmente para substituir combustíveis fósseis no setor de transportes.

Até 2008, o número de patentes era em média 56% maior em relação aos artigos publicados, sendo que após este período a diferença diminuiu, e em 2012 o número de artigos superou as patentes. Uma possível explicação são que as reivindicações de patentes muito amplas, já que uma tecnologia pode ter várias aplicações em diferentes segmentos (LORA GRANDO et al., 2017); portanto, espera-se um número maior de artigos do que patentes, uma vez que as tecnologias (patente) são testadas com diferentes tipos de biomassa e condições experimentais.

A diferença entre o número de artigos e patentes supostamente confirma o “gap” tecnológico apontado por Achinas et al. (2017); por um lado, pode representar o nível de maturidade da investigação nas universidades, por outro lado, a falta de alinhamento com as necessidades do mercado. Outro comportamento importante a ser observado é a diminuição do número de patentes após 2011, que pode indicar a transição do nível de maturidade, da germinação para o estágio de crescimento. No entanto, no último ano (2018), o número de patentes foi menor em comparação aos anos anteriores, devido a um atraso de 18 meses entre a solicitação e sua divulgação pública (ou seja, o intervalo de tempo de pesquisa é

definido de acordo com a data de prioridade). Portanto, pode haver um aumento no número de patentes até julho de 2020.

O número de documentos de patentes é um indicador do nível de maturidade da tecnologia e é útil para orientar esforços econômicos e científicos (LUNA; SANTOS, 2017), além de poder ser usado como um instrumento para a tomada de decisão (WITTFOTH; WUSTMANS; MOEHRLE, 2017). Portanto, quanto maior a maturidade de uma rota tecnológica, mais alinhada estará com a demanda do mercado. Por outro lado, quanto menor é a maturidade, há mais possibilidade de uma descoberta disruptiva e, conseqüentemente, mais esforço em P&D e investimentos.

O estágio de maturidade tecnológica para pré-tratamentos químicos, físicos e biológicos são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. A rota química e física passou pela primeira e pela segunda etapas e chegaram à terceira, maturidade, em que as soluções supostamente são mais acessíveis ao mercado e, provavelmente, mais competitivas. A primeira etapa, germinação, foi superada em 2011, e a segunda etapa, crescimento, em 2016, para os dois pré-tratamentos. A rota biológica apresentou comportamento conservador, em fase de germinação, sem salto significativo no número de patentes, conforme esperado. A análise mostrada na Figura 12 reflete a revisão bibliográfica, em que as soluções biológicas, como pré-tratamento para a produção de biogás, não estão comercialmente prontas, devido ao baixo aumento do biogás ou aos altos custos de operação e implementação.

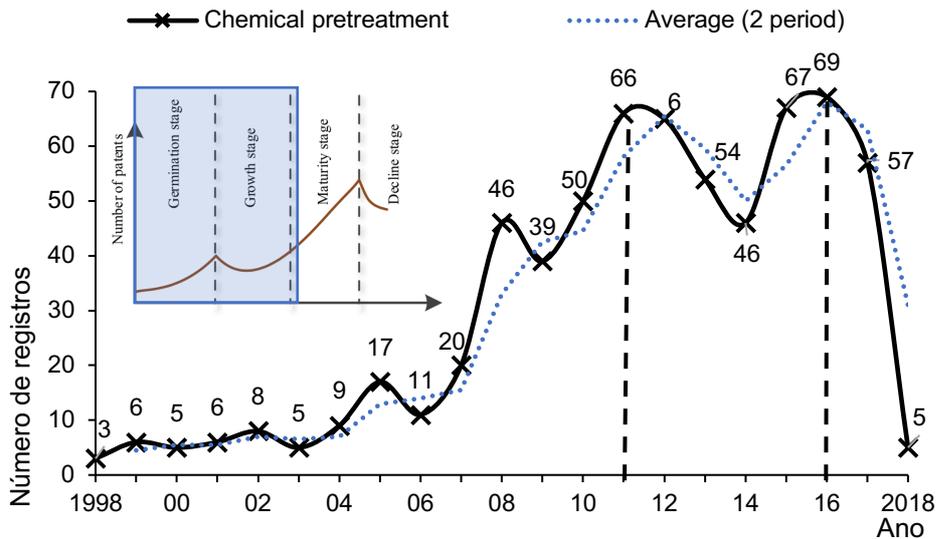


Figura 10 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento químico.

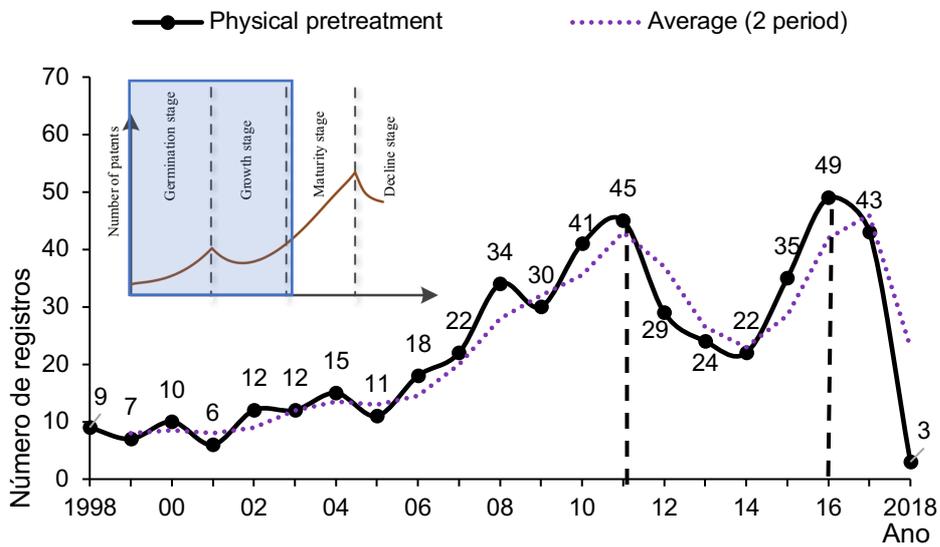


Figura 11 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento físico.

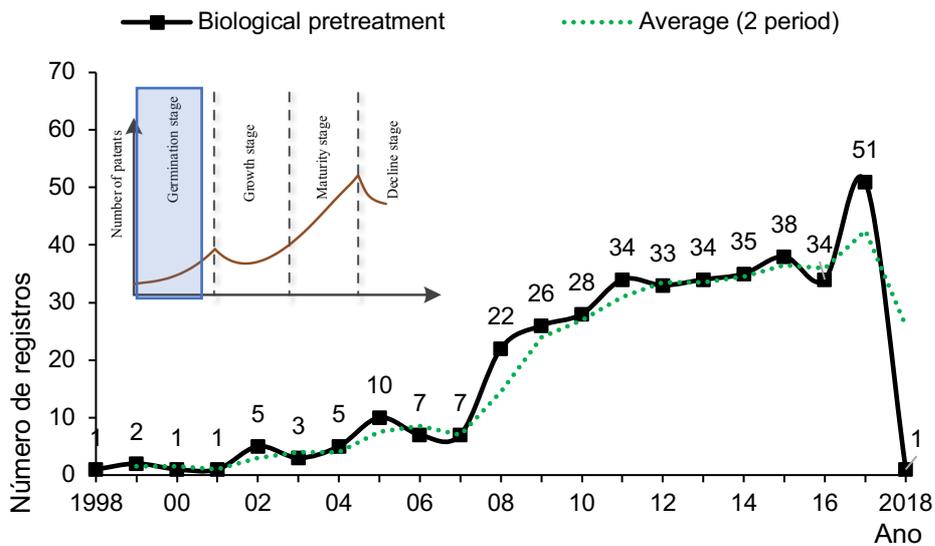


Figura 12 Análise tecnológica da maturidade para a rota de pré-tratamento biológica.

Para a combinação de pré-tratamentos, a análise gráfica não foi representativa devido ao baixo número de patentes. Uma possível explicação é que geralmente busca-se patentear cada componente isoladamente, a fim de garantir uma reivindicação mais abrangente.

Uma vez entendido o estágio de maturidade de cada pré-tratamento, é importante medir os esforços de P&D, reunindo o total de registros de artigos em patentes. O diagrama de Kiviat foi aplicado para comparar os pré-tratamentos e definir qual deles tem o maior esforço de P&D, representado na Figura 13.

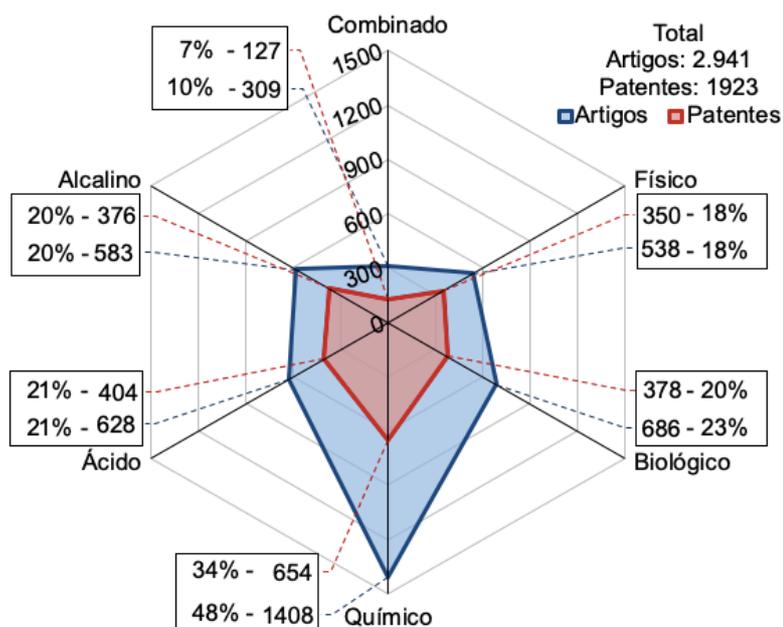


Figura 13 A proporção entre o número de documentos de patentes e artigos.

Considerando os principais pré-tratamentos, a rota química apresentou o melhor resultado, com 34 e 48% dos esforços científicos (artigos) e técnicos (patentes), respectivamente, seguidos de biológicos e físicos, que não apresentaram diferença significativa, e a combinação de pré-tratamentos com o menor esforço. Esses dados confirmam a hipótese de que o pré-tratamento químico é a técnica mais estudada e tem sido amplamente utilizada para a degradação de biomassas lignocelulósicas.

Os pré-tratamentos químicos ácidos e alcalinos totalizaram 21 e 20% de todos os artigos e documentos de patentes e 61 e 57% na rota químicos, respectivamente. O número total de artigos ou patentes pode ser diferente da soma individual, porque alguns documentos aparecem em mais de uma estratégia de pesquisa ou não. Outras palavras-chave para delimitar a estratégia de busca foram testadas sem efeito positivo ou com um resultado excessivamente restritivo. Este foi o caso do pré-tratamento alcalino: uma vez adicionada a condição "NÃO ácido", os resultados não eram representativos porque a maioria das patentes incluiu a palavra ácido nas reivindicações para descrever o processo. O mesmo não foi observado no pré-tratamento ácido.

Com essa análise, pode-se supor que as rotas de pré-tratamento químico estão mais alinhadas com a demanda do mercado, devido à maturidade tecnológica e ao esforço total de P&D.

#### 5.1.5.1 HIDRÓLISE ALCALINA COM NaOH

Assim o pré-tratamento por via alcalina pode ser apresentado como um processo promissor, com vantagens práticas, facilidade de operação e baixo custo, além de contribuir para a digestão anaeróbica. Isso ocorre porque qualquer catalisador alcalino remanescente no substrato pode ser útil na digestão anaeróbica, controlando a acidificação do processo do reator, causada pelo substrato lignocelulósico, ou seja, atuando no controle do pH (PAVLOSTATHIS; GOSSETT, 1985). Neves et al. (2006), estudando o rendimento de metano do resíduo de cevada, concluiu que a hidrólise alcalina aumenta o rendimento de metano do resíduo de cevada, não promovendo a acidificação do digestor e reduzindo o teor de ST e SV do resíduo.

A biodegradabilidade do substrato também aumenta, uma vez que a estrutura e os grupos funcionais de lignina, celulose e hemicelulose são quebrados ou destruídos após o pré-tratamento com NaOH. Além disso, contribui para modificar a estrutura química, porque a lignina originalmente possui um alto peso molecular e a estrutura tridimensional da rede é substituída pelo baixo peso molecular e torna-se linear, facilitando a ação de degradação dos microrganismos (HE et al., 2008), à medida que expande o tamanho dos poros, permitindo que as bactérias acidogênicas fermentem a biomassa (NEVES et al., 2006; PEI et al., 2014).

Além de uma área de superfície maior, a hidrólise alcalina também libera compostos solúveis que podem ser facilmente digeridos por bactérias anaeróbicas na fase metanogênica, aumentando o teor de metano (CHENG; LIU, 2010). Para isso, o controle do pH é um fator importante para a digestão anaeróbica, aumentando a produção de metano e diminuindo o inibidor da produção de bactérias metanogênicas. Para Dai et al. (2016), a adição controlada de NaOH pode aumentar o pH e resultar em uma produção de metano até 27% maior.

Por outro lado, alguns fatores podem limitar ou reduzir a eficiência do pré-tratamento alcalino com NaOH, como: altas concentrações de reagentes, fibras muito longas, tempo de exposição ao pré-tratamento e carga orgânica admitida, o que pode ser minimizado com a combinação de outros pré-tratamentos, como físicos, a fim de reduzir tamanhos de fibra. Apenas aumentar a dose de NaOH não resolve esses problemas, porque quando a concentração está acima de 5-9% (g / ST), dependendo do tipo de biomassa, pode ocorrer uma redução no teor de lignina, causando solubilização na fase líquida, mas também pode ser tóxico para o processo de digestão anaeróbica devido à função dos íons  $\text{Na}^+$  (MONLAU et al., 2013; PANG et al., 2008; PEI et al., 2014; XIE et al., 2011; ZHU et al., 2010).

O comprimento das fibras de biomassa pode ser um fator limitante da eficiência, sendo necessário adotar um pré-tratamento físico para reduzir o comprimento. Estudando da

eficiência de um pré-tratamento alcalino com caule de banana, Pei et al. (2014) descobriram que quanto menor o comprimento da fibra, maior o rendimento de biogás e o teor de metano.

O tempo de exposição da biomassa ao catalisador alcalino, NaOH, também tem uma relação direta com o processo de degradação e o tipo de biomassa. Alguns autores relataram resultados satisfatórios em minutos, horas e dias de pré-tratamento, dependendo do tipo de biomassa e das condições experimentais, como mostrado na Tabela 3. Por exemplo, o resíduo da extração vegetal, com 15 minutos de exposição ao NaOH, pode atingir um aumento de 55% na produção de biogás, considerando a temperatura ambiente. Para palha de milho e palha de arroz, foram observados aumentos de 25 e 37% na produção de biogás, respectivamente, nas mesmas condições experimentais (ZHAO et al., 2014; ZHU et al., 2010).

A concentração de NaOH está diretamente relacionada à carga orgânica do resíduo, conforme observado por Pang et al. (2008) no pré-tratamento do palha de milho. A adição de NaOH a 6% em uma carga orgânica de 65 g/L aumentou 48,5% a produção de biogás.

Mesmo biomassa recalcitrante, como resíduos da indústria da madeira, pode ter resultados satisfatórios com a hidrólise alcalina. Mirahmadi et al. (2010) observaram um maior rendimento de metano, 84 e 74%, respectivamente, para madeira dura (abeto) e madeira macia (bétula). Os autores sugerem que a hidrólise alcalina para esse tipo de biomassa deve ser conduzida a uma temperatura moderada, ambiente, e concentração de 7% de NaOH.

Ao comparar os trabalhos listados na Tabela 6, é possível que a cama da bovinocultura de leite, usando aparas de madeira como leito, tenham um efeito positivo no teor de metano e/ou na produção de biogás, bem como no processo hidráulico do sistema de digestão anaeróbica, pois é possível promover a deslignificação dessa biomassa residual. Dependendo do tamanho da fibra e do grau de decomposição das aparas de madeira, pode ser necessário o uso de um pré-tratamento físico para obter resultados mais satisfatórios.

Tabela 6 Efeito do pré-tratamento alcalino com NaOH em diferentes condições experimentais e biomassa lignocelulósica

Biomassa	Temperatura (°C)	Tempo de exposição	NaOH dose (%)	Aumento de metano (%)	Aumento de biogás (%)	Autor
<b>RESÍDUOS DE MADEIRA</b>						
Aparas de abeto	-15; 0; 5; 50; 80; 100*	2h	7	84	0	Mirahmadi et al. (2010)
Aparas de bétula	15; 0; 5; 50; 80; 100*	2h	7	74	N/D	Pei et al. (2014)
	30-50	1, 2, 3*, 4, 5 dias	3	50,9-56,2	37,2	
	30-50	1, 2, 3*, 4, 5 dias	6		85,6	
Caule de bananeira	30-50	1, 2, 3*, 4, 5 dias	9		82,2	
	30-50	1, 2, 3*, 4, 5 dias	12		58,3	
<b>RESÍDUOS AGRÍCOLAS</b>						
Casca de arroz	Ambiental	24h	5	32,8	25,8	Zhao et al. (2014)
Casca de arroz + lodo de esgoto	Ambiental	24h	5	28,4	19,7	Cheng; LIU (2010) He et al. (2008)
Resíduo de extração vegetal	37	15min	8	0	55	
Casca de arroz	20	21 dias	6	N/D	64,5	
Palha de milho	20	21 dias	4	N/D	16,6	
	20	21 dias	6	71	23,8	Pang et al. (2008)
	20	21 dias	8	N/D	23,7	
	20	21 dias	10	N/D	22,9	
Talos de girassol	55	3, 6, 12, 24*; 36h	0,5	N/D	N/D	
	55	3, 6, 12, 24*; 36h	2	N/D	N/D	Monlau et al. (2013)
	55	3, 6, 12, 24*; 36h	4	36	N/D	
	55	3, 6, 12, 24*; 36h	6	N/D	N/D	
	55	3, 6, 12, 24*; 36h	10	N/D	N/D	
Palha de milho	20	24h	1	0	0	Zhu et al. (2010)
	20	24h	2,5	0	0	
	20	24h	5	0	37	
	20	24h	7,5	(-)	(-)	
<b>CULTURAS ENERGÉTICAS</b>						
Silagem de gramíneas	20; 60; 100*; 150	48h	1	10	N/D	Xie et al. (2011)
	20; 60; 100*; 150	48h	2,5	23	N/D	
	20; 60; 100*; 150	48h	5	38	N/D	
	20; 60; 100*; 150	48h	7,5	39	N/D	
Sorgo	55	12h	4	0	N/D	Sambusiti et al. (2013)
	55	12h	10	0	0	

(\*) Resposta com diferença significativa (N/D) Não determinado (-) Efeito negativo

### **5.1.6 CONCLUSÃO**

Não foram encontrados artigos ou patentes específicos para promover o pré-tratamento de resíduos da CB. No entanto, o pré-tratamento químico alcalino, com NaOH, apresentou o maior nível de desenvolvimento (estágio de maturidade), dada a quantidade de registros de artigos e patentes, sendo, portanto, a rota tecnológica mais promissora para aplicações em escala comercial. A combinação com o pré-tratamento físico pode ser necessária.

Não existem métodos ou estratégias pré-definidos para o uso de NaOH como catalisador no pré-tratamento químico e há grande variação nos resultados observados. Uma ou mais experiências devem ser usadas como indicador para o projeto da experiência de pré-tratamento alcalino.

Por fim, a análise bibliométrica pode proporcionar uma melhor compreensão do estágio de maturidade e dos esforços de P&D aplicados a cada rota de pré-tratamento, facilitando o direcionamento de novas investigações.

### **5.1.7 AGRADECIMENTOS**

À CIBiogás, pela bolsa e pela sugestão do tema da pesquisa. Ao INPI, pelo treinamento para pesquisar e usar documentos de patentes. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

### 5.1.8 REFERÊNCIAS

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. **Engineering**, v. 3, n. 3, p. 299-307, 2017.

AMIN, F. R.; KHALID, H.; ZHANG, H.; RAHMAN, S.; ZHANG, R.; LIU, G.; CHEN, C. Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **AMB Express**, v. 7, p. 72, 2017.

AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; ZOLLITSCH, W.; MAYER, K.; GRUBER, L. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 118, n. 1, p. 173-182, 2007.

BOCHMANN, G.; MONTGOMERY, L. F. R. Storage and pre-treatment of substrates for biogas production. **The Biogas Handbook**, p. 85-103, 2013.

CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, 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.; LIU, C. Z. Enhanced biogas production from herbal-extraction process residues by microwave-assisted alkaline pretreatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 1, p. 127-131, 2010.

DAI, X.; LI, X.; ZHANG, D.; CHEN, Y.; DAI, L. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 323-330, 2016.

DUBARIĆ, E.; GIANNOCCARO, D.; BENGTSSON, R.; ACKERMANN, T. Patent data as indicators of wind power technology development. **World Patent Information**, v. 33, n. 2, p. 144-149, 2011.

EGGEMAN, T.; ELANDER, R. T. Process and economic analysis of pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 18, p. 2019-2025, 2005.

HE, Y.; PANG, Y.; LIU, Y.; LI, X.; WANG, K. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2775-2781, 2008.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

LORA GRANDO, R.; ANTUNES, A. M. S.; FONSECA, F. V.; SÁNCHEZ, A.; BARRENA, R.; FONT, X. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: an European evaluation of research and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 44-53, 2017.

LUNA, A. J. de; SANTOS, D. A. Comparative analysis between academic and patent publications based on Fenton Technologies among China, Brazil, and the rest of the world. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6106-6113, 2017.

MAGRÍ, A.; GIOVANNINI, F.; CONNAN, R.; BRIDOUX, G.; BÉLINE, F. Nutrient management from biogas digester effluents: a bibliometric-based analysis of publications and patents. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 8, p. 1739-1756, 2017.

MASRAN, R.; ZANIRUN, Z.; BAHRIN, E. K.; IBRAHIM, M. F.; LAI-YEE, P.; ABD-AZIZ, S. Harnessing the potential of ligninolytic enzymes for lignocellulosic biomass pretreatment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 100, n. 12, p. 5231-5246, 2016.

MIRAHMADI, K.; KABIR, M. M.; JEIHANIPOUR, A.; KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. Alkaline pretreatment of spruce and birch to improve bioethanol and biogas production. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 928-938, 2010.

MONLAU, F.; AEMIG, Q.; BARAKAT, A.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. Application of optimized alkaline pretreatment for enhancing the anaerobic digestion of different sunflower stalks varieties. **Environmental Technology**, v. 34, n. 13-14, p. 2155-2162, 2013.

MOSIER, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MÜLLER, R.; FEIDEN, A.; LUCIO, L. T.; MARQUES, F. S.; MARI, A. G.; GERKE, L. V. Influence of wood shavings bed material for dairy cattle on biogas methane content. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 13, n. 2, p. 210-212, 2015.

NARAYANASWAMY, N.; DHEERAN, P.; VERMA, S.; KUMAR, S. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification. In: FANG, Z. (Ed.). **Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries**. Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 3-34.

NATZKE, R. P.; BRAY, D. R.; EVERETT, R. W. Cow Preference for Free Stall Surface Material. **Journal of Dairy Science**, v. 65, n. 1, p. 146-153, 1982.

NEVES, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R.; ALVES, A. S. Enhancement of methane production from barley waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 599-603, 2006.

OLSSON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 18, n. 5, p. 312-331, 1996.

PANG, Y. Z.; LIU, Y. P.; LI, X. J.; WANG, K. S.; YUAN, H. R. Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid state pretreatment. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2761-2766, 2008.

PAVLOSTATHIS, S. G.; GOSSETT, J. M. Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic biodegradability. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 3, p. 334-344, 1985.

PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN, X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5073-5087, 2014.

PENG, F.; REN, J. L.; XU, F.; BIAN, J.; PENG, P. SUN, R. C. Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 14, p. 6305-6317, 2009.

PERISSINOTTO, M.; MOURA, D. J.; CRUZ, V. F.; SOUZA, S. R. L.; LIMA, K. A. O.; MENDES, A. S. Conforto térmico de bovinos leiteiros confinados em clima subtropical e mediterrâneo pela análise de parâmetros fisiológicos utilizando a teoria dos conjuntos fuzzy. **Ciência Rural**, v. 39, n. 5, p. 1492-1498, 2009.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Various pretreatments of lignocellulosics. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 83-91, 2016.

RUSSO, L.; LADISCH, M. **Gaps in the Research of 2 nd Generation Transportation Biofuels**. Paris: 2008. Disponível em: <http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2013/05/Gaps-in-research-of-2nd-generation-transportation-biofuels.pdf.pdf>. Acesso em: 21 out. 2018.

SAMBUSITI, C.; FICARA, E.; MALPEI, F.; STEYER, J.-P. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum. **Energy**, v. 55, p. 449-456, 2013.

SEIDL, P. R.; GOULART, A. K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 2, p. 48-53, 2016.

SEPPÄLÄ, M.; PAAVOLA, T.; LEHTOMÄKI, A.; RINTALA, J. Biogas production from boreal herbaceous grasses – Specific methane yield and methane yield per hectare. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 2952-2958, 2009.

SCHLITTLER, L. A. F. S.; ANTUNES, A. M. S. de; PEREIRA JUNIOR, N. Use of Patent Applications as a Tool for Technology Development Investigations on Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass in Brazil. **Journal of Technology Management & Innovation**, v. 7, n. 3, p. 80-90, 2012.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TOIVANEN, H.; NOVOTNY, M. The emergence of patent races in lignocellulosic biofuels, 2002-2015. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 318-326, 2017.

WANG, C.; ZHAO, W.; WANG, J.; CHEN, L. LUO, C.-J. An innovative approach to predict technology evolution for the desoldering of printed circuit boards: a perspective from China and America. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 6, p. 491-501, 2016.

WITTFOTH, S.; WUSTMANS, M.; MOEHRLE, M. G. The Development of Product and

Process Claims in Blu-Ray Technology: Indicators for the Dynamics of Innovation Theory. 2017 Portland International Conference on Management of Engineering and Technology (PICMET). **Proceedings** [...] Portland, 2017. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8125338/>. Acesso em: 11 nov. 2018

XIE, S.; FROST, J. P.; LAWLOR, P. G.; WU, G.; ZHAN, X. Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8748-8755, 2011.

ZHANG, J.; DENG, H.; LIN, L.; SUN, Y.; PAN, C.; LIU, S. Isolation and characterization of wheat straw lignin with a formic acid process. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2311-2316, 2010.

ZHAO, M.; WANG, Y.; ZHANG, C.; LI, S.; HUANG, Z.; RUAN, W. Synergistic and pretreatment effect on anaerobic co-digestion from rice straw and municipal sewage sludge. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 5871-5882, 2014.

ZHAO, R.; ZHAO, L.; DENG, S.; ZHENG, N. Trends in patents for solar thermal utilization in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 852-862, 2015.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, n. 1, p. 35-53, 2014.

ZHU, J.; WAN, C.; LI, Y. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7523-7528, 2010.

## 5.2 ARTIGO 2: AUMENTO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CAMA DE BOVINOCULTURA DE LEITE COM PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO ALCALINO (NaOH)

### RESUMO

A digestão anaeróbica da cama da bovinocultura (CB – dejetos, urina, água e maravalha) é considerada uma biomassa lignocelulósica e, devido ao alto conteúdo de fibras, se faz necessário adotar um pré-tratamento para aumentar a degradabilidade desse resíduo em reatores anaeróbicos. Neste sentido, este trabalho teve o objetivo de analisar a viabilidade técnica e econômica do pré-tratamento combinado, físico (trituração) e químico alcalino, da CB para produção de biogás. O processo de pré-tratamento contou com 3 etapas, secagem, trituração e hidrólise alcalina em temperatura ambiente por 24 h. Então, realizou-se o teste de BMP (Biochemical Potential of Methane) para determinar a produção máxima de biogás. Análises físico-químicas foram conduzidas para caracterização da CB antes e após o pré-tratamento e o BMP. O método analítico SEM (Scanning Electron Microscopy) foi empregado para verificar a degradação da estrutura lignocelulósica dos tratamentos. Por fim, foi realizada uma análise de viabilidade econômica no tratamento com melhor resultado financeiro (USD/ton de CB). O tratamento com 3% de NaOH (CBH3%) obteve a melhor resposta de produção de biogás (771 mL/kg.sv) e foi 104,5% superior ao caso com apenas o pré-tratamento físico (CBG), e 124,7% ao pré-tratamento químico com 4% de NaOH (CBH4%). Na análise de viabilidade econômica, o tratamento CBH3% demonstrou um tempo de retorno de investimento 1,4 anos para o cenário 1, considerando um reator tipo CSTR tropicalizado e 3 anos para o cenário 2, considerando um reator tipo lagoa coberta. Esta descoberta oportuniza explorar a CB como fonte de geração de energia elétrica via biogás de digestão anaeróbia

**PALAVRAS-CHAVES:** biodigestor, biomassa lignocelulósicas, hidrólise, resíduo animal, metano, celulose, hemicelulose

### 5.2.1 INTRODUÇÃO

Na bovinocultura de leite, a dieta e o bem estar do animal influenciam diretamente na produção do leite e em sua qualidade, como também nas características físico-químicas dos dejetos e, conseqüentemente, na produção e qualidade do biogás (RICO et al., 2007; BRASK et al., 2013; HELLWING; WEISBJERG; MØLLER, 2014). Além disso, dada a natureza fisiológica das vacas em lactação, elimina-se cerca de 33% da energia consumida nos alimentos. Isto aporta ao dejetos da bovinocultura altos teores de nutrientes que, se manejados adequadamente, podem ser utilizados para produção de biogás para geração de energia elétrica, térmica ou veicular.

O grande desafio na produção de biogás com o efluente da bovinocultura leiteira é promover a digestão anaeróbia da cama de bovinocultura (CB), que consiste numa

combinação de urina, fezes, água e a maravalha usada como cama. Uma alternativa é realizar a separação da fração sólida (cama) da líquida com o auxílio de uma extrusora ou filtro; contudo, perde-se grande parte do potencial de produção de biogás (MÜLLER et al., 2015)

A CB possui alto teor de lignina, que, por sua vez, é inversamente relacionado com o rendimento de metano, influenciando a disponibilidade de componentes facilmente degradáveis, como carboidratos e componentes celulares solúveis (AMON et al., 2007; SEPPÄLÄ et al., 2009).

Para aumentar a degradação da CB, sistemas de pré-tratamento podem ser utilizados, podendo ser físico (moagem, trituração, extrusão, entre outros), biológico (enzimático ou biológico com fungos), químico (ácido ou alcalino) ou ainda a combinação entre estes, sendo o mais utilizado em escala comercial o físico seguido do químico para degradação de biomassas lignocelulósicas.

Este trabalho teve o objetivo de viabilizar, dos pontos de vista técnico e econômico, o desafio de promover a produção de biogás a partir da CB. Para isto, comparou-se em escala laboratorial o efeito da trituração combinada com diferentes doses de NaOH para promover o pré-tratamento da CB em temperatura ambiente durante 24h. Em seguida, uma análise da viabilidade econômica foi utilizada para indicar o tratamento com melhor resultado financeiro (USD/ton de CB).

## **5.2.2 METODOLOGIA**

### **5.2.2.1 ESTUDO DE CASO**

A unidade experimental adotada como estudo de caso foi a Fazenda Iguaçu – Starmilk de gado leiteiro, situada no município de Céu Azul – Paraná, nas coordenadas 25°02'08" S latitude e 53°45'48" W longitude.

O clima da região é Subtropical Úmido Mesotérmico, de verões quentes, geadas pouco frequentes e chuvas com tendência de concentração nos meses de verão, temperatura média anual em torno de 20°C, altitude 620 metros, chuvas entre 1.300 e 1.700 mm e umidade relativa do ar de 75% sem deficiência hídrica (IPARDES, 2003).

A fazenda é uma Unidade de Demonstração (UD) do Centro Internacional de Biogás e Energias Renováveis (CIBiogás-ER) e conta com um plantel de 1.100 animais, sendo 820 animais em lactação em regime de confinamento e 280 animais que consistem em novilhas e

bezerros fora do regime de confinamentos. Os animais em confinamento produzem em média 200 m<sup>3</sup>/dia de resíduos (fezes, urina, maravalha e água) (CIBIOGÁS, 2016). Estes animais são submetidos aos sistemas de manejo Free Stall e Compost Barn, onde a baia possui um tapete de borracha que é sobreposto com cama de maravalha, composta de 50% pinhos e 50% eucalipto.

O manejo dos dejetos se dá por raspagem das baias até as canaletas, as quais são lavadas diariamente com água. O efluente então é conduzido a um tanque de homogeneização, onde permanece aproximadamente por 7 horas antes de passar por um processo de peneiramento. A fração líquida é encaminhada aos biodigestores, e a fração sólida, objeto de estudo deste trabalho, para a compostagem, pois quando inserida no biodigestor provoca o rápido assoreamento e a formação de crostas.

A Fazenda Iguaçu conta com dois sistemas de tratamento de efluentes, sendo um biodigestor lagoa coberta e um modelo de mistura completa tropicalizado (lagoa circular coberta redonda com sistema de agitação). Ambos recebem a fração líquida após a separação de fases. O equipamento utilizado para realizar a separação das fases é uma peneira da marca Prominas, modelo: PE-80, com grelha gramatura 75mm.

### **5.2.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

O experimento avaliará o potencial bioquímico de metano (BMP) da cama de bovinocultura de leite (CB), submetido a um pré-tratamento físico (trituração) e um químico (hidrólise alcalina). O planejamento experimental contou com 9 tratamentos com 3 repetições, totalizando 27 unidades amostrais, sendo:

- Controle – inóculo;
- CB – Resíduo peneirado;
- CBG – Resíduo peneirado e moído;
- CBH2% – CBG hidrolisado com 2% de NaOH;
- CBH3% – CBG hidrolisado com 3% de NaOH;
- CBH4% – CBG hidrolisado com 4% de NaOH;
- CBH5% – CBG hidrolisado com 5% de NaOH;
- CBH6% – CBG hidrolisado com 6% de NaOH;
- CBH7% – CBG hidrolisado com 7% de NaOH;

### **5.2.2.3 COLETA E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS**

As amostras foram coletadas às 8 horas da manhã, uma vez que nesse horário é acionada a peneira. Assim, foram coletados 16 litros de CB fresco, de consistência sólida com alta umidade. As amostras foram preservadas inicialmente sob refrigeração aproximada de 4 °C e encaminhadas ao Laboratório de Resíduos Agroindustriais da UNIOESTE – campus Cascavel. Então, secaram-se as amostras em estufa com circulação forçada a 45 °C até peso constante, aproximadamente 48h. A umidade inicial foi de 76%.

### **5.2.2.4 PRÉ-TRATAMENTO**

O pré-tratamento foi realizado em duas etapas. Na primeira, a CB foi triturada em um moinho de facas, do tipo Willye, obtendo granulometria entre 2 e 5 mm. Já na segunda, foi realizado um pré-tratamento químico, hidrólise alcalina, onde 50g da CBG e doses NaOH foram diluídos em 1 L de água destilada e incubado durante 24 horas à temperatura ambiente de 25 °C (NEVES et al., 2006). As doses de NaOH nas proporções de 2, 3, 4, 5, 6 e 7% (m/m) foram calculadas usando a metodologia proposta por Pei et al. (2014).

### **5.2.2.5 ANÁLISES LABORATORIAIS**

A caracterização dos tratamentos, antes e após a digestão anaeróbia, foram realizadas por meio das análises laboratoriais de carbono total (C), relação carbono nitrogênio (C/N), Nitrogênio Total kjeldahl (NTK), fósforo (P) e potássio (K) lignina, celulose, hemicelulose e pH na Unioeste. Já as análises de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV), sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO) e o BMP foram realizadas no CIBiogás. A degradação de lignina, celulose e hemicelulose foi definida como a porcentagem de redução de lignina e hemicelulose e disponibilidade de celulose. Os métodos estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 Análises físico-químicas propostas para o monitoramento do experimento

Local	Parâmetros físico-químicos	Metodologia
CIBiogás	pH	Potenciométrico
	SF	Gravimétrico (APHA, 2012)
	SV	Gravimétrico (APHA, 2012)
	ST	Gravimétrico (APHA, 2012)
	DQO total	Colorimétrico fluxo fechado (APHA, 2012)
Unioeste	C	Ignição em mufla (CUNHA-QUEDA et al., 2003)
	NPK	Destilação (MALAVOLTA et al., 1997)
	C/N	
	Lignina	Campos; Nussio; Nussio (2004)
	Celulose	
Hemicelulose		

Os ensaios da produção de biogás em laboratório, sob condições de fermentação controlada foram conduzidos de acordo com a norma VDI 4630 (2006). Todas as análises químicas, físicas e biológicas do efluente e do biogás foram conduzidas em triplicata. No eudiômetro, foi medida a massa da amostra a ser encaminhada e a massa do inóculo adicionado. O eudiômetro permaneceu em banho-maria com temperatura controlada de  $37,0 \pm 2,0$  °C durante todo o experimento.

#### 5.2.2.6 MICROSCOPIA DIGITAL DE VARELURA – SEM

O emprego da microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy) teve como intuito determinar a morfologia da CB antes e após os pré-tratamentos. Nesta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (VEGA3 TESCAN). As amostras foram inseridas no porta-amostra sobre uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“sputtering”).

As microscopias foram obtidas em diversos aumentos em módulo BSE (backscattering) com detectores de elétrons retroespalhados e módulo SE (secondary electron) com detectores de elétrons retroespalhados e secundários.

#### 5.2.2.7 ENSAIO DE POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO – BMP

O eudiômetro possui 3 células de medição, compostas por um tubo de ensaio com capacidade de 250 mL e tubo de coleta de gás conectado. O coletor de gás, preenchido com líquido de barreira acidificada com ácido cítrico, é conectado a um recipiente de compensação

na extremidade inferior. O biogás produzido nos eudiômetros desloca o líquido da barreira do tubo de coleta de gás para o recipiente de compensação, possibilitando a leitura do volume de biogás produzido.

A quantidade de inóculo adicionado ao reator foi na proporção de 1:3 (m/m), sendo este o procedimento do laboratório. O inóculo, cultivado no laboratório, consiste em 50% de efluente de biodigestor de bovinocultura e 50% de suinocultura, cultivado em anaerobiose, sob temperatura controlada para manter a atividade microbiana.

A atividade do inóculo foi testada de forma a garantir a elevada atividade microbiana, utilizando uma variante de celulose (controle) em triplicata, como controle. A produção na celulose encontra-se entre 740 e 750 Ln / kg.ST (litros normal / quilograma de massa seca).

A leitura do pH foi realizada por meio de um pHmetro de bancada, modelo Metron (827 pH Lab), antes e depois da digestão anaeróbia.

A quantidade do biogás produzido foi mensurada diariamente a partir de escala (mL) do digestor, sua composição ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) foi analisada a cada dois dias, dependendo da produção, por meio do analisador portátil de gases Dräger X-am 7000.

As análises foram concluídas, quando a taxa diária de biogás foi menor que 1% do volume total de biogás produzido. Para isto, foram necessários 30 dias de tempo de retenção hidráulica. Na Figura 14 é apresentado o esquema do planejamento experimental.

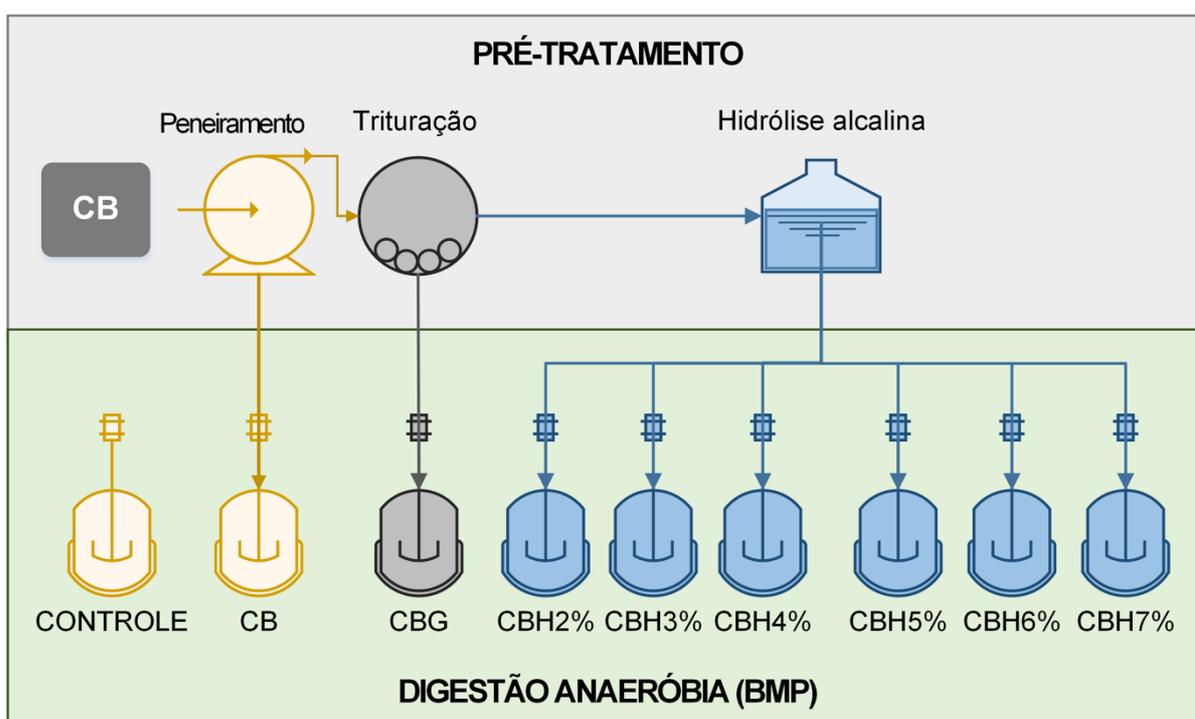


Figura 14 Esquema do planejamento experimental

#### **5.2.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

A ANOVA foi aplicada para avaliar se o BMP e a degradação de fibras foram influenciados em função dos pré-tratamentos (doses de NaOH). Então, foi realizado o Teste de Tukey para avaliar quais dos tratamentos apresentam semelhanças entre si. Adotou-se 5% de significância para ambos os testes. O conjunto de dados foram avaliados quanto à normalidade por método de Shapiro-Wilk.

Todos os dados foram autoescalados seguindo as recomendações de Moita Neto; Moita (1998). Em seguida, o conjunto de variáveis químicas das amostras foi simultaneamente sumarizado em uma única Análise de Componentes Principais (PCA – Principal Components Analysis). Esta análise reduziu o conjunto de variáveis originais em um conjunto de Componentes Principais (CPs), que busca manter o máximo da variabilidade do conjunto original (CEMBRANEL et al., 2017). A PCA foi realizada sobre a matriz de correlação Pearson das variáveis e o critério de retenção de CPs adotado foi o de “Broken-stick”, ou seja, com autovalores maiores que os esperados ao acaso (JACKSON, 1993). A fim de interpretar o significado dos CPs retidos das variáveis originais, apenas os coeficientes de correlação de Pearson maiores de 65% foram considerados (REMOR et al., 2018).

#### **5.2.2.9 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA**

Para simular uma aplicação contínua em larga escala, as premissas econômicas e de projeto apresentadas na Tabela 8 foram utilizadas. As informações foram obtidas da empresa CIBiogás (comunicação pessoal), que monitora e acompanha a planta de biogás da Fazenda Starmilk há mais de 5 anos e possui dados de referência do mercado brasileiro. Todos os valores foram convertidos em dólar (cotação – 4,00 REAL x 1,00 USD).

Tabela 8 Premissas econômicas e de projeto

Descrição	Valor e unidade
Quantidade de animais	820 vacas em lactação
Produção diária de cama	12 toneladas
ST da cama bruta	22,10%
Teor de umidade	75%
Eficiência do motogerador	1,71 kWh/m <sup>3</sup> de biogás
Eficiência do biodigestor CSTR	79%
Eficiência do biodigestor lagoa coberta	61%
Custo da energia elétrica	110 USD/MWh
Custo do NaOH	0,32 USD/kg
Consumo do triturador	0,016 kWh/kg
Consumo do agitador	0,005 kWh/kg
Consumo da bomba	0,007 kWh/kg
Manutenção do motogerador	0,022 USD/kWh
Tanque de hidrólise	55 m <sup>3</sup>

O pré-tratamento proposto foi considerado como um processo complementar à planta de biogás da fazenda, que possui dois sistemas de digestão anaeróbia (um reator tipo lagoa coberta e outro mistura completa tropicalizado – CSTR) e um motogerador. Foram comparados dois cenários, um considerando a eficiência do reator lagoa coberta e outro a do reator CSTR, ambos para gerar energia elétrica, no intuito de atender à demanda da própria fazenda, operando em geração distribuída conforme a Resolução 482 da ANEEL (2012).

Uma análise preliminar foi aplicada para delimitar o pré-tratamento com o melhor resultado financeiro, em que a receita líquida proporcionada pela geração de energia elétrica foi subtraída das despesas diretas de cada pré-tratamento.

As despesas de CAPEX (custos incorridos no momento da instalação do projeto) para implantação do pré-tratamento, incluindo obras civis, triturador, agitador, entre outros e do OPEX (custos de operação e manutenção do projeto), incluindo o consumo de eletricidade dos equipamentos, custo do NaOH e depreciação dos equipamentos, foram obtidos da empresa brasileira CIBiogás.

Alguns indicadores-chave serão utilizados para avaliar a viabilidade econômica do sistema, como a análise do Valor Presente Líquido (VPL) e a Taxa Interna de Retorno (TIR), descritos nas Equações 1 e 2. Para este estudo será considerado o período de geração de energia de 20 anos (AGOSTINI et al., 2016; SANTOS et al., 2016)

$$VPL = \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+k)^t} - FC_0 = \sum_{t=1}^n (FC_t \times FVP_{k,t}) - FC_0 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$TIR = 0 = i^* \rightarrow \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+i^*)^t} = FC_0 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde “ $i$ ” refere-se à taxa de desconto, “ $FC_t$ ” ao fluxo de caixa e o “ $i$ ” à taxa interna de retorno.

O Payback, ou período de recuperação do investimento, é detalhado na Equação 3. Para a determinação do Payback Descontado foi utilizada a Equação 4.

$$PR = T \text{ quando } \sum_{t=0}^T CF_t = I_0 \quad \text{Eq. (3)}$$

$$VP = \frac{VF}{(1+i)^n} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde “ $PR$ ” refere-se ao Período de Recuperação, “ $CF_t$ ” ao *Cash-Flow* total no ano,  $I_0$  ao *Cash-Flow* do investimento Inicial, “ $VP$ ” ao Valor Presente, “ $VF$ ” ao Valor Futuro, “ $i$ ” à Taxa e “ $n$ ” ao ano de ocorrência do fluxo.

## 5.2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.2.3.1 DEGRADAÇÃO DE FIBRAS DURANTE O PRÉ-TRATAMENTO

Uma degradação significativa em relação ao CB foi observada em todos os pré-tratamentos com NaOH, Tabela 9. O aumento na concentração de NaOH resultou em uma maior solubilização de lignina de 5,38% para CBH2%, e de 7,6% para CBH7%. Na degradação de hemicelulose, o tratamento CBH7% obteve a maior degradação, de 6,43%, que foi aproximadamente 10 vezes a obtida no tratamento CBH2%.

Tabela 9 Degradação dos compostos lignocelulósicos por tratamento

Tratamento	Degradação (%)		
	Lignina	Hemicelulose	Celulose
CBG	0,60 ± 0,02 <sup>e</sup>	0,01 ± 0,38 <sup>f</sup>	0,81 ± 0,01 <sup>f</sup>
CBH2%	5,38 ± 0,23 <sup>d</sup>	0,61 ± 0,01 <sup>e</sup>	1,61 ± 0,01 <sup>bcd</sup>
CBH3%	5,52 ± 0,06 <sup>d</sup>	0,99 ± 0,03 <sup>e</sup>	2,21 ± 0,01 <sup>ab</sup>
CBH4%	6,90 ± 0,02 <sup>c</sup>	2,25 ± 0,02 <sup>d</sup>	1,72 ± 0,01 <sup>bcd</sup>
CBH5%	6,82 ± 0,01 <sup>bc</sup>	4,70 ± 0,01 <sup>c</sup>	1,99 ± 0,01 <sup>bc</sup>
CBH6%	7,10 ± 0,07 <sup>b</sup>	5,60 ± 0,04 <sup>b</sup>	2,50 ± 0,01 <sup>a</sup>
CBH7%	7,60 ± 0,01 <sup>a</sup>	6,43 ± 0,06 <sup>a</sup>	1,21 ± 0,01 <sup>ef</sup>

A disponibilidade de celulose teve um aumento significativo, chegando a 2,5% no tratamento CBH6%, seguido da CBH3%, que obteve 2,21%. Os teores de lignina, hemicelulose estão no Anexo I. Já o pré-tratamento físico (CBG) teve uma baixa influência na degradação de lignina de 0,6%; apesar disso, quanto menor o comprimento da fibra, maior será o rendimento de biogás e o teor de metano (PEI et al., 2014).

### 5.2.3.2 EFEITOS DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE

As imagens de SEM (Scanning Electron Microscopy) mostram que no processo de pré-tratamento, a microestrutura da CB está alterada em função da trituração, o que resultou na imediata redução do comprimento das fibras, e do efeito do NaOH, que resultou na degradação parcial da estrutura lignocelulósica da cama de bovinocultura. O efeito dos pré-tratamentos é apresentado nas Figuras 15 e 16.

É possível observar que as paredes celulares da maravalha foram rompidas em extensões variadas e em parte dissolvidas em função do aumento da dose de NaOH. Na Figura 15a observa-se que as superfícies das fibras tendem a ser cristalinas (lisas, extensas e contínuas), enquanto que na Figura 2b as paredes secundárias estão expostas e irregulares (quebradas, curtas e dissolvidas), indicando a destruição e a solubilização parcial da lignina (PATOWARY; BARUAH, 2018).

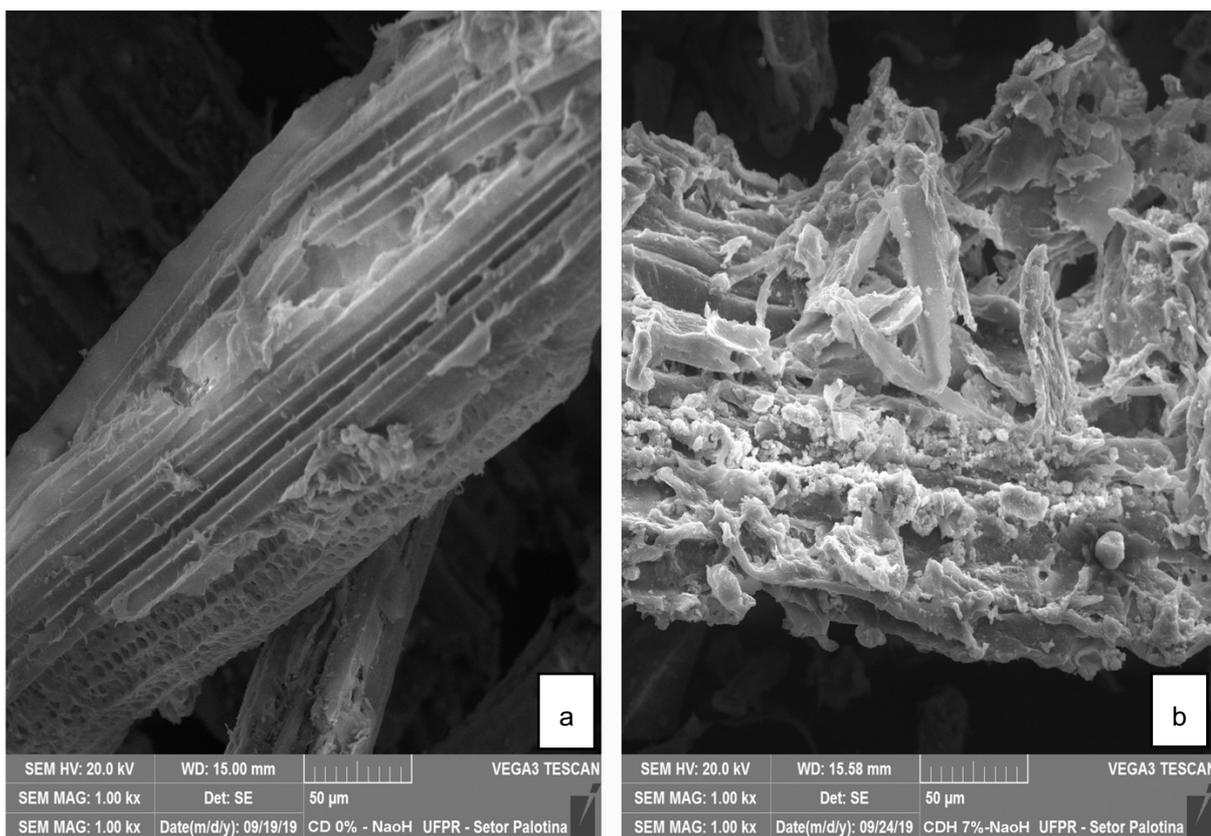


Figura 15 Imagem SEM não pré-tratada (a) e submetido a hidrólise alcalina com 7% de NaOH (b)

A Figura 16a mostra a imagem obtida pelo SEM do tratamento CBG, apenas com pré-tratamento físico, trituração. A estrutura lignocelulósica ainda está intacta, porém rompida em pedaços menores, aumentando a área superficial; além disso, algumas rachaduras são observadas. O comprimento das fibras do substrato também pode ser fator limitante à eficiência, já que o catalizador, NaOH, tem maior dificuldade em promover a degradação da lignina no interior da fibra, resultando em um menor teor de metano (PEI et al., 2014). Ao analisar a imagem obtida pela SEM para CB e CBG (Figuras 15a e 16a), nota-se que ambas têm estrutura integral, não favorecendo a degradação por microrganismos anaeróbios, resultado em baixa taxa de produção de biogás e longo tempo de retenção hidráulica.

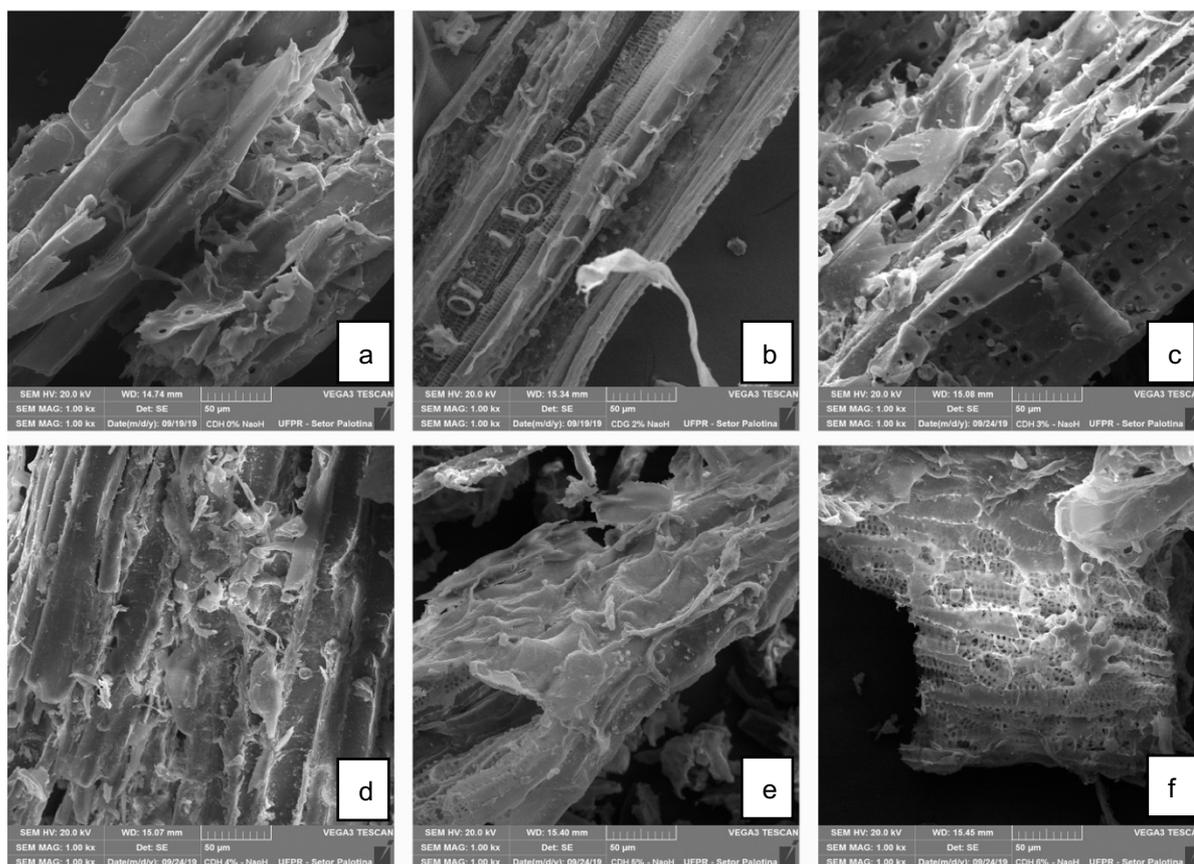


Figura 16 Imagem SEM da amostra CBG, pré-tratamento físico, (a) e CBH2-7%, pré-tratamento físico+alcalino com adição de NaOH (b-f)

Nos tratamentos com NaOH, na imagem obtida pelo SEM, Figuras 16b-16f, a estrutura lignocelulósica, em comparação ao CB e CBG, foi severamente danificada e rompida em diferentes intensidades, muitos buracos e outros níveis de estrutura lignocelulósica aparecem na superfície, que possui aparência enrugada, dissolvida e desigual; comportamento semelhante foi observado por Di Girolamo et al. (2014); Patowary; Baruah (2018); Kumar et al. (2019).

O tratamento com NaOH pode provocar um enfraquecimento da estrutura da fibra, acompanhado de um afrouxamento parcial das ligações da lignina com a celulose e a hemicelulose (DI GIROLAMO et al., 2014). O enrugamento apresentado nas Figuras 16d-f pode indicar a destruição e solubilização da lignina, resultando em modificações morfológicas da estrutura lignocelulósica (PATOWARY; BARUAH, 2018).

A via alcalina pode aumentar a biodegradabilidade dos resíduos lignocelulósicos, pois expande o tamanho dos poros, permitindo que as bactérias acidogênicas fermentem a biomassa (NEVES et al., 2006; PEI et al., 2014). A exposição das paredes secundárias é

indicativa do fato de que aumentou a disponibilidade de celulose e a degradação da hemicelulose, aumentando assim a produção de biogás em relação aos tratamentos sem pré-tratamento químico.

### **5.2.3.3 PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Todos os tratamentos permaneceram incubados em digestores sob condições anaeróbias por 30 dias. A produção acumulada de biogás no período é apresentada na Figura 17. O tratamento CBH3% foi 19,3% superior ao tratamento CB e 104,5% em relação a CBG. Resultados semelhantes foram observados por outros autores também utilizando NaOH no pré-tratamento de resíduo de extração vegetal, palha de milho e casca de arroz, obtendo um aumento na produção de biogás de 55, 25 e 37%, respectivamente, com até 24 h de exposição e em temperatura ambiente (ZHU; WAN; LI, 2010; ZHAO et al., 2014).

O tratamento com maior rendimento de biogás foi CBH3%, obtendo 771 mL.biogás/kg.SV, seguido do tratamento CBH2%, com 604 mL.biogás/kg.SV. Os tratamentos com menor rendimento foram CBG e CBH4%, com 337 e 343 mL.biogás/kg.SV, respectivamente. Já CBH5%, CBH6%, e CBH7% apresentaram resultados bem próximos, 502, 447 e 408 mL.biogás/kg.SV, respectivamente. A CB produziu 646 mL.biogás/kg.SV.

Os tratamentos com menor rendimento podem estar associados à alta concentração de NaOH, acima de 3% (g/ST), que pode resultar na solubilização da lignina para a fase líquida, que, por sua vez, pode ser tóxica ao processo de digestão anaeróbia em função dos íons de Na<sup>+</sup> (PANG et al., 2008; ZHU; WAN; LI, 2010; XIE et al., 2011; MONLAU et al., 2013; PEI et al., 2014).

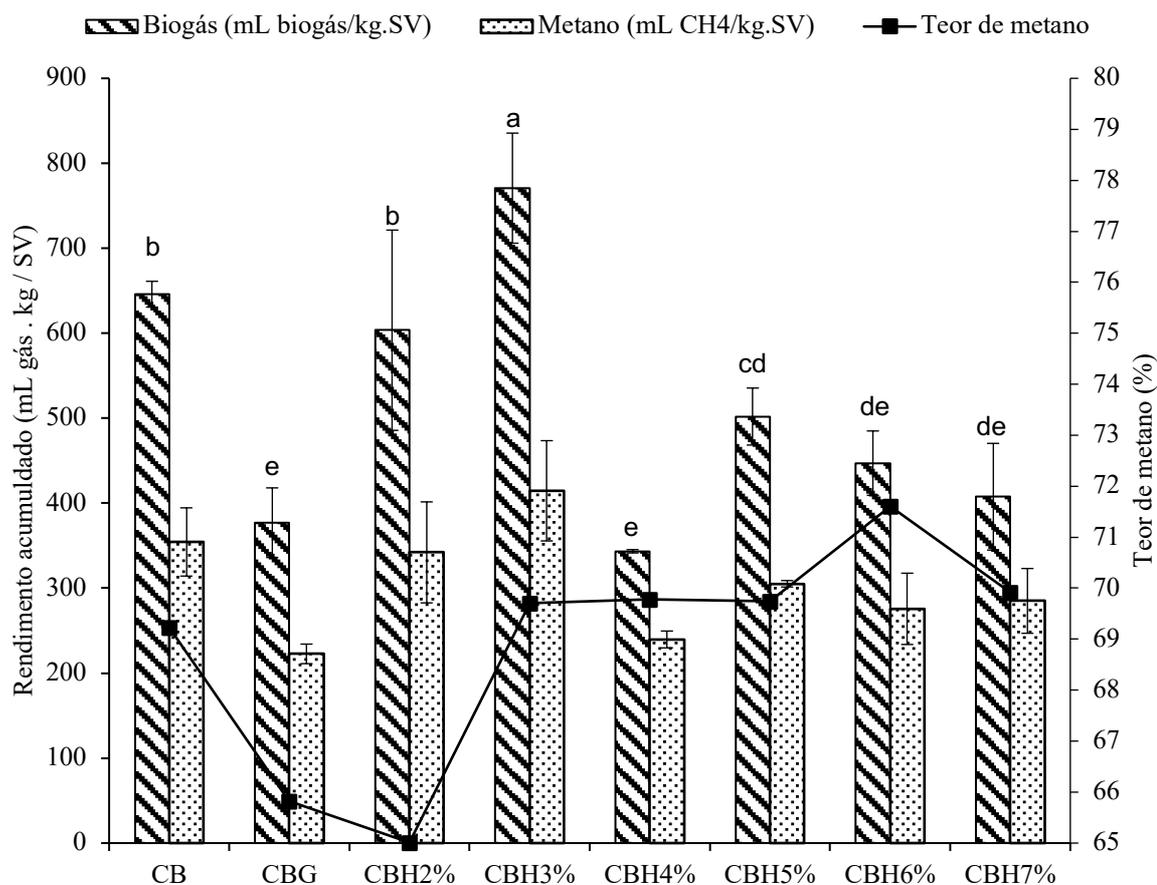


Figura 17 Produção acumulada de biogás e metano dos tratamentos e teor médio de metano.

De modo geral, a produção de biogás aumentou bruscamente nos primeiros 19 dias, atingindo 90% da produção total em 30 dias. O teor de metano entre as amostras não teve diferença significativa, variando de 65 a 72%. As três maiores doses de NaOH resultaram em um aumento médio de 4% no teor de metano em relação ao CB. O aumento na produção de biogás e no rendimento de metano estão fortemente associados à solubilização da lignina e à degradação da celulose e hemicelulose (ZHAO et al., 2014). O aumento controlado do pH causado pela adição de NaOH também pode ter resultado em uma produção de metano 27% superior (DAI et al., 2016).

Curiosamente, o rendimento de biogás para o CBH4% foi o menor entre as amostras que receberam o pré-tratamento alcalino. Uma possível explicação para isso foi a alta degradação de lignina e a baixa disponibilidade de celulose (Tabela 9), provocando desequilíbrio no processo de digestão anaeróbia, como já descrito anteriormente. Por outro lado, o rendimento de biogás voltou a aumentar nos tratamentos CBH5 e CBH6%, uma vez

que a disponibilidade de celulose aumentou, de 1,72% (CBH4%) para 1,99% (CBH5%) e 2,50% (CBH6%), enquanto a degradação da lignina manteve a média de 7,1%. Nesse sentido, pode-se inferir que quanto menor a relação “lignina degradada / celulose disponível”, menor será o desequilíbrio, ou a toxicidade da lignina, no processo de digestão anaeróbia.

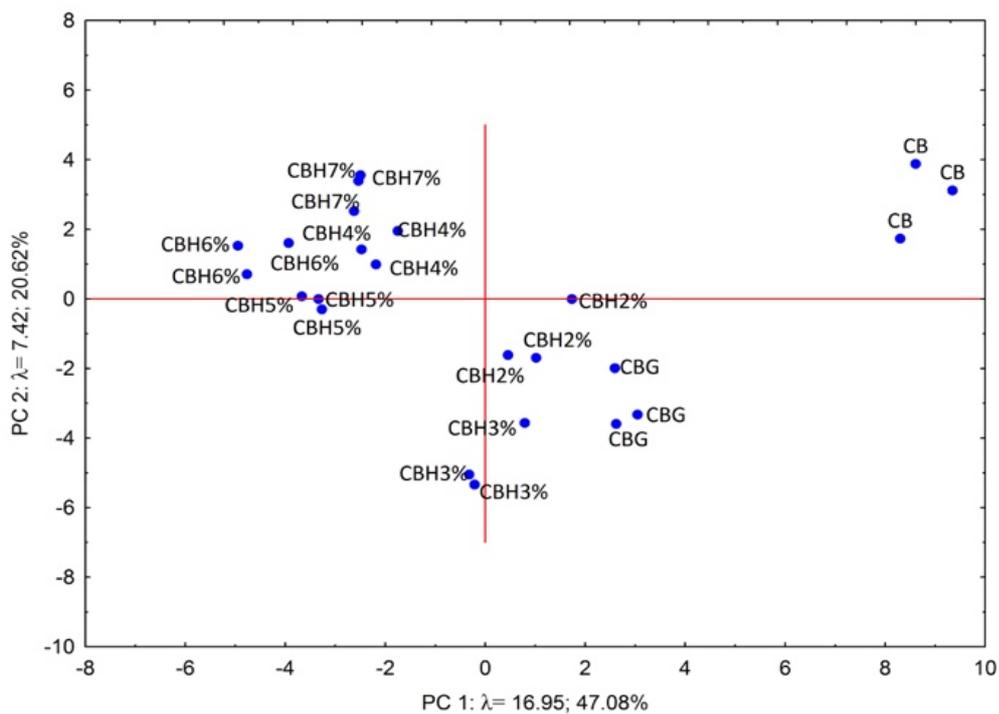
#### **5.2.3.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS – PCA**

As variáveis físico-químicas analisadas, descritas no Anexo I, recuperaram 76,3% da variação total, distribuídas em três componentes principais (PCs). As Figuras 18a e 18b mostram que 67,7% da variação total pode ser explicada pelas PC1 e PC2, formando 3 grupos principais, sendo: somente CB; CBG, CBH2% e CBH3%; e CBH4%, CBH5%, CBH6% e CBH7%.

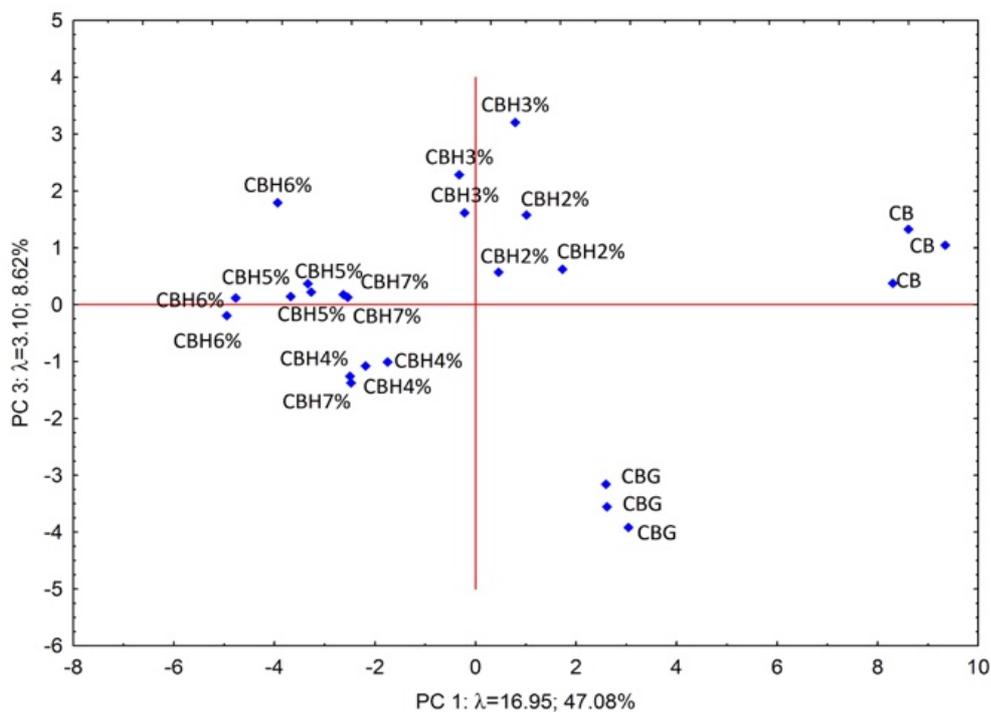
A Figura 18a mostra que a PC1 teve uma forte associação positiva da lignina com a CB, que obteve a maior concentração pois não passou por qualquer pré-tratamento. Uma correlação negativa ainda na PC1, mas positiva com PC2, formou o segundo grupo de variáveis (CBH4%, CBH5%, CBH6% e CBH7%), que, além de uma menor concentração de lignina, obtiveram uma maior correlação com DQO final, ST, SV e celulose, sugerindo que tais tratamentos estão mais lábeis para a degradação por digestão anaeróbia.

Já o grupo formado por CBG, CBH2% e CBH3%, na Figura 18a, teve um comportamento neutro em relação a PC1, com uma associação moderada para o tratamento CBG, sugerindo que os pré-tratamentos, inclusive o físico, tiveram efeito sobre o teor de lignina, além de uma moderada disponibilidade de ST e SV.

As variáveis biogás (0,774) e metano (0,805) foram fortemente associadas na PC3, apresentado na Figura 18b, onde forma-se um novo grupo com a separação do CBG dos CBH2% e CBH3%. Sugerindo que os tratamentos com 2 e 3% de NaOH possuem diferença significativa na produção de biogás, possivelmente dado ao equilíbrio entre degradação de lignina e disponibilidade de celulose e SV. Para Di Girolamo et al. (2014), a lignina não impede a degradação da celulose e a hemicelulose, porém limita ou retarda o processo de degradação.



(a)



(b)

Figura 18 PCA das variáveis físico-químicas

### 5.2.3.5 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Para avaliar a viabilidade do pré-tratamento alcalino com NaOH, foi delimitada uma rota tecnológica, apresentada na Figura 19. A primeira etapa consiste na redução do teor de umidade da CB em um pátio de secagem, para facilitar a trituração, sendo que a utilização do

calor do motogerador pode acelerar o processo. Na trituração o objetivo é reduzir a granulometria para aproximadamente 5mm, com um moinho de facas. Finalmente, a CB é encaminhada para o tanque de hidrólise, onde permanece por 24 h em temperatura ambiente e, então, alimenta o biodigestor. Em escala real, o digestato pode ser considerado para a diluição da CB no tanque de hidrólise.

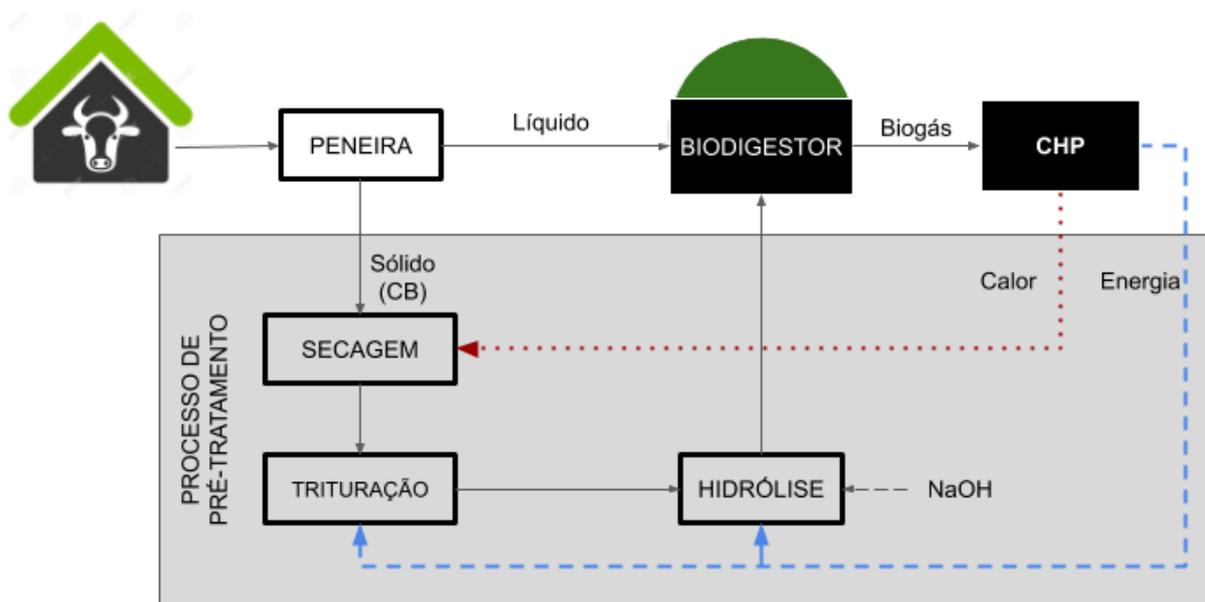


Figura 19 Delimitação das etapas do pré-tratamento alcalino (NaOH)

Uma análise preliminar comparando os custos de operação e os resultados financeiros obtidos (Tabela 10) foi aplicada para identificar qual dos pré-tratamentos com NaOH resultaria em um processo de produção de biogás mais lucrativo. A amostra CBH3% obteve o melhor resultado financeiro com a geração de energia elétrica, 2,33 e 1,34 USD por tonelada de CB adicionada no biodigestor para os cenários 1 e 2, respectivamente. A amostra CBH2% foi em média 39% menos atrativa que a CBH3%.

Tabela 10 Síntese do impacto do custo operacional no resultado financeiro para realizar o pré-tratamento de 1 tonelada

Parâmetros	CBG	CBH2%	CBH3%	CBH4%	CBH5%	CBH6%	CBH7%
Dose de NaOH	0%	2%	3%	4%	5%	6%	7%
Kg de NaOH (g/ST)	0	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50
Biogás (LN/kg SV)	0,377	0,604	0,771	0,343	0,502	0,447	0,408
ST (kg/ton)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
SV (kg/ton)	754,17	755,62	759,12	710,01	724,74	699,34	706,86
<b>Despesas em dólares (USD)</b>							
Triturar	0,880	0,880	0,880	0,880	0,880	0,880	0,880
Agitar e bombear	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
NaOH	0,00	0,32	0,48	0,64	0,80	0,96	1,12
Total	1,54	1,86	2,02	2,18	2,34	2,50	2,66
<b>Cenário 1 – reator CSTR</b>							
Biogás (m <sup>3</sup> /ton)	11,23	18,02	23,11	9,63	14,37	12,35	11,38
Energia produzida (kWh)	19,20	30,81	39,52	16,47	24,57	21,12	19,46
Custo evitado	2,11	3,39	4,35	1,81	2,70	2,32	2,14
Resultado	0,57	1,53	2,33	-0,37	0,36	-0,18	-0,52
<b>Cenário 2 – reator lagoa coberta</b>							
Biogás (m <sup>3</sup> /ton)	8,67	13,91	17,85	7,44	11,10	9,54	8,79
Energia produzida (kWh)	14,83	23,79	30,52	12,72	18,97	16,31	15,03
Custo evitado	1,63	2,62	3,36	1,40	2,09	1,79	1,65
Resultado	0,09	0,76	1,34	-0,78	-0,25	-0,71	-1,01

As amostras CBH4%, CBH5% e CBH6% se mostraram inviáveis ou pouco atrativas pelo alto consumo de insumos e baixo ou negativo resultado financeiro. A dose de NaOH impactou de 15 a 42% nos custos, enquanto o gasto com energia elétrica (triturar, agitar e bombear) representou de 58 a 85% das despesas.

Na análise de viabilidade econômica não houve variação do CAPEX (Tabela 11), uma vez que a premissa foi de que o pré-tratamento seria complementar a uma planta de biogás já em operação, como é o caso da Fazenda Starmilk. Um investimento de 41 mil dólares foi projetado para implementação de todo o pré-tratamento. Já o OPEX representou, em média, 11% do CAPEX.

Tabela 11 Orçamento para equipamentos e infraestrutura a ser adquirida e custo operacionais mensais

CAPEX	Valor (USD)
Triturador	17.500,00
Tanque de hidrólise 55m <sup>3</sup>	6.250,00
Agitador do tanque de hidrólise	750,00
Bomba de recalque	625,00
Tubulação da secar biomassa	1.000,00
Leito de secagem coberto	15.000,00
OPEX	Valor (USD/mês)
Energia para tritar	1.399,20
Energia para agitar e bombear	1.049,40
NaOH	763,20
Manutenção motogerador Cenário 1	1.374,62
Manutenção motogerador Cenário 2	1.067,60

A Tabela 12 mostra a TIR, VPL e o Payback simples e o descontado para os dois cenários. No cenário 1 obteve-se um menor período de retorno do investimento, pois a geração de biogás foi 22,78% superior (36.750 m<sup>3</sup>/mês) em relação ao cenário 2 (28.378 m<sup>3</sup>/mês); conseqüentemente, a produção de energia também foi superior: 62.483 e 48.527 kWh/mês, respectivamente. Ambos os cenários se mostraram atrativos: a receita obtida foi de 6,8 e 5,5 mil USD/mês nos cenários 1 e 2, respectivamente.

Tabela 12 Síntese da análise de viabilidade econômica para ambos os cenários

Resumo	Cenário 1	Cenário 2
TIR	81%	45%
VPL	USD 417.142,08	USD 214.304,62
Payback simples	1,3	2,5
Payback descontado	1,4	3,0

#### **5.2.4 CONCLUSÃO**

Os resultados indicaram que o pré-tratamento com NaOH pode aumentar a produção de biogás e causar uma degradação substancial da lignina durante o pré-tratamento de 24 horas à temperatura ambiente.

Apenas o pré-tratamento físico não foi suficiente para promover a recuperação do BMP da CB, sendo insuficiente para promover uma degradação significativa na estrutura lignocelulósicas, contudo, eficiente em reduzir o comprimento das fibras, que por sua vez favorece o pré-tratamento químico.

Já o pré-tratamento químico, hidrólise alcalina com adição de até 3% de NaOH, promoveu satisfatoriamente a degradação da estrutura lignocelulósicas e aumentou o rendimento de biogás em 19,3% (771 mL.biogás/kg.SV) em relação ao tratamento controle CB. Doses superiores a 3% de NaOH foram inibitórias para a digestão anaeróbia.

A análise de viabilidade econômica apresentou boa atratividade para o tratamento CBH3%, com um Payback de 1,4 anos, proporcionando uma receita bruta de 81,6 mil USD/ano com a geração de energia elétrica. Além de que o processo proposto não requer instrumentação ou operação complexa.

#### **5.2.5 AGRADECIMENTOS**

Obrigado ao CIBiogás, pela bolsa de estudos e pela sugestão do tema de pesquisa. À Unioeste, por fornecer a infraestrutura e a orientação dos professores envolvidos. À Universidade Federal do Paraná – Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB), pelas análises SEM.

## 5.2.6 REFERÊNCIAS

- AGOSTINI, A.; AMADUCCI, S.; BATTINI, F.; BAXTER, D.; GIUNTOLI, J.; MARELLI, L.; PADELLI, M. Economics of GHG emissions mitigation via biogas production from Sorghum, maize and dairy farm manure digestion in the Po valley. **Biomass and Bioenergy**, v. 89, p. 58-66, 2016.
- AMON, B.; AMON, T.; KRYVORUCHKO, V.; ZOLLITSCH, W. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 118, n. 1, p. 173-182, 2007.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Instrução Normativa nº 482**. Brasília, 2012. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>.
- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
- BRASK, M.; HELLWING, A. L. F.; LUND, P.; POULSEN, M.; WEISBJERG, M. R. Enteric methane production, digestibility and rumen fermentation in dairy cows fed different forages with and without rapeseed fat supplementation. **Animal Feed Science and Technology**, v. 184, n. 1, p. 67-79, 2013.
- CAMPOS, F. P. E.; NUSSIO, C. M.; NUSSIO, L. G. **Métodos de Análise de Alimentos FEALQ**. Piracicaba: FEALQ, 2004.
- CEMBRANEL, A. S.; GOTARDO, J. T.; ROSA, P. M. D.; REMOR, M.B.; SAMPAIO, S.C. Geochemical Background in an Oxisol. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 3, p. 565-573, 2017.
- CIBIOGÁS - Centro Internacional de Energias Renováveis-Biogás. **Relatório de monitoramento da UD Starmilk**. Foz do Iguaçu: 2016.
- CUNHA-QUEDA, A. C. F.; DUARTE, E. A.; SOUZA, R. B.; VALLINI, G. Estudo da evolução de atividades enzimáticas durante a compostagem de resíduos provenientes de mercados horto-frutícolas. **Anais do Instituto Superior de Agronomia**, v. 49, p. 193-208, 2003.
- DAI, X.; LI, X.; ZHANG, D.; CHEN, Y.; DAI, L. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 323-330, 2016.
- DI GIROLAMO, G.; BERTIN, L.; CAPECCHI, L.; CIAVATTA, C.; BARBANTI, L. Mild alkaline pre-treatments loosen fibre structure enhancing methane production from biomass crops and residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 71, p. 318-329, 2014.
- HELLWING, A. L. F.; WEISBJERG, M. R.; MØLLER, H. B. Enteric and manure-derived methane emissions and biogas yield of slurry from dairy cows fed grass silage or maize silage with and without supplementation of rapeseed. **Livestock Science**, v. 165, p. 189-199, 2014.
- IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Leituras regionais mesoregião geográfica do oeste do Paraná**. Curitiba: 2003. Disponível em: [http://www.ipardes.gov.br/biblioteca/docs/leituras\\_reg\\_meso\\_oeste.pdf](http://www.ipardes.gov.br/biblioteca/docs/leituras_reg_meso_oeste.pdf).
- JACKSON, D. A. Stopping rules in principal components analysis: a comparison of heuristical and statistical approaches. **Ecology**, v. 74, p. 2204-2214, 1993.
- KUMAR, S.; GANDHI, P.; YADAV, M.; PARITOSH, K.; PAREEK, N.; VIVEKANAND, V. Weak alkaline treatment of wheat and pearl millet straw for enhanced biogas production and its economic analysis. **Renewable Energy**, v. 139, p. 753-764, 2019.

MOITA NETO, H. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química nova**, v. 74, n. 8, p. 2204-2214, 1998.

MONLAU, F.; AEMIG, Q.; BARAKAT, A.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. Application of optimized alkaline pretreatment for enhancing the anaerobic digestion of different sunflower stalks varieties. **Environmental Technology**, v. 34, n. 13-14, p. 2155-2162, 2013.

MÜLLER, R.; FEIDEN, A.; LUCIO, L. T.; MARQUES, F. S.; MARI, A. G.; GERKE, L. V. Influence of wood shavings bed material for dairy cattle on biogas methane content. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 13, n. 2, p. 210-212, 2015.

NEVES, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R.; ALVES, A. S. Enhancement of methane production from barley waste. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 599-603, 2006.

PANG, Y. Z.; LIU, Y. P.; LI, X. J.; WANG, K. S.; YUAN, H. R. Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid state pretreatment. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2761-2766, 2008.

PATOWARY, D.; BARUAH, D. C. Effect of combined chemical and thermal pretreatments on biogas production from lignocellulosic biomasses. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 735-746, 2018.

PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN, X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5073-5087, 2014.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; RIJK, S.; VILAS BOAS, M. A.; GOTARDO, J. T.; PINTO, E. T.; SCHARDONG, F. A. Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. **International Journal of Sediment Research**, v. 33, n. 4, p. 406-414, 2018.

RICO, J. L.; GARCÍA, J. RICO, C. TEJERO, I. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 5, p. 971-979, 2007.

SANTOS, I. F. S. dos; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L. Electricity generation from biogas of anaerobic wastewater treatment plants in Brazil: an assessment of feasibility and potential. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 504-514, 2016.

SEPPÄLÄ, M.; PAAVOLA, T.; LEHTOMÄKI, A.; RINTALA, J. Biogas production from boreal herbaceous grasses – Specific methane yield and methane yield per hectare. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 2952-2958, 2009.

VDI - Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure. **VDI 4630**. Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 2006.

XIE, S.; FROST, J. P.; LAWLOR, P. G.; WU, G.; ZHAN, X. Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8748-8755, 2011.

ZHAO, M.; WANG, Y.; ZHANG, C.; LI, S.; HUANG, Z.; RUAN, W. Synergistic and pretreatment effect on anaerobic co-digestion from rice straw and municipal sewage sludge. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 5871-5882, 2014.

ZHU, J.; WAN, C.; LI, Y. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7523-7528, 2010.

## ANEXO I

Tabela 13 Caracterização lignocelulósica de cada tratamento

Tratamento	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
CB	7,7	16,7	46,0
CBG	8,5	16,7	45,4
CBH2%	9,3	16,1	40,6
CBH3%	9,9	15,7	40,5
CBH4%	9,4	14,4	39,1
CBH5%	9,7	11,1	39,2
CBH6%	10,2	12,0	38,9
CBH7%	8,9	10,3	38,4

Tabela 14 Correlação entre as variáveis obtida na PCA

Variáveis	Componente Principal					
	1	2	3	4	5	6
ST inicial	-0,626	<b>-0,630</b>	-0,225	0,348	-0,001	-0,177
ST final	<b>-0,939</b>	0,004	-0,199	0,236	0,063	-0,036
ST removido	0,098	<b>-0,905</b>	-0,111	0,248	-0,068	-0,215
SF removido	0,205	<b>-0,762</b>	0,312	-0,163	-0,141	0,059
SV inicial	-0,466	<b>-0,764</b>	-0,194	0,365	0,006	-0,156
SV final	<b>-0,911</b>	-0,091	-0,179	0,304	0,105	-0,019
SV removido	0,056	<b>-0,924</b>	-0,122	0,253	-0,068	-0,189
DQO inicial	<b>-0,727</b>	-0,485	-0,103	-0,116	-0,381	0,154
DQO final	<b>-0,829</b>	0,205	0,070	0,357	0,004	-0,279
DQO removido	-0,376	<b>-0,642</b>	-0,150	-0,312	-0,424	0,315
DQO degradada	<b>-0,652</b>	-0,502	-0,035	-0,178	-0,461	0,142
Biogás	0,389	-0,401	<b>0,774</b>	0,016	-0,072	-0,066
Metano	0,316	-0,373	<b>0,805</b>	-0,044	-0,077	-0,049
H <sub>2</sub> S (ppm)	<b>0,760</b>	0,204	-0,141	0,212	-0,146	-0,497
C (%)	0,085	<b>-0,928</b>	-0,047	0,311	0,019	-0,038
C/N	-0,552	<b>-0,613</b>	0,018	0,108	0,449	0,076
N (%)	<b>0,737</b>	0,186	-0,018	0,023	-0,489	-0,123
P (g/kg)	0,500	0,417	0,258	0,621	0,160	0,180
K (g/kg)	<b>0,866</b>	0,125	-0,368	0,197	0,071	0,172
Na (g/kg)	<b>-0,784</b>	0,415	0,131	0,243	-0,200	0,231
Lignina	<b>0,907</b>	-0,147	-0,291	-0,185	0,020	-0,115
Celulose	<b>-0,848</b>	-0,323	0,326	-0,128	0,161	0,042

Hemicelulose	<b>0,769</b>	-0,456	-0,068	-0,036	0,359	0,184
Lignina removida	<b>0,907</b>	-0,147	-0,291	-0,185	0,020	-0,115
Celulose removida	<b>-0,847</b>	-0,321	0,328	-0,132	0,159	0,047
Hemicelulose removida	<b>0,769</b>	-0,456	-0,068	-0,036	0,359	0,184
ZN (ppm)	-0,401	0,078	-0,260	-0,002	0,506	0,277
Mn (ppm)	<b>0,871</b>	-0,184	0,185	0,225	-0,093	0,266
Mg (ppm)	<b>0,768</b>	-0,071	-0,355	0,376	-0,172	0,253
Fe (ppm)	-0,020	0,474	0,516	0,250	0,021	-0,259
Cu (ppm)	<b>0,781</b>	-0,143	0,249	0,353	0,001	0,125
Ca (ppm)	-0,139	0,347	-0,151	0,472	-0,492	0,308
ST pré-tratamento	<b>-0,874</b>	0,296	-0,274	-0,016	-0,081	-0,105
SV pré-tratamento	<b>-0,852</b>	0,147	-0,325	-0,233	0,050	-0,186
pH pré-tratamento	<b>-0,870</b>	0,248	0,368	0,109	-0,060	0,089
DQO pré-tratamento	<b>-0,919</b>	0,127	0,064	0,222	0,127	0,191

---

## CONCLUSÕES GERAIS

Dentre as rotas tecnológica para pré-tratamento, os processos físico e químico demonstraram maior estágio de desenvolvimento tecnológico, de maturidade – ou seja, provavelmente existem soluções para atender o mercado.

O pré-tratamento químico escolhido foi o alcalino com NaOH, pois a bibliográfica relatou ser o mais eficiente para operar em temperatura ambiente e em baixas concentrações até 5%, resultando em um menor custo operacional, uma vez que não demanda energia para aquecer o tanque de hidrólise ou cuidados e instrumentação específica para evitar a corrosão que uma solução ácida provocaria.

O pré-tratamento físico avaliado isoladamente, sem o químico, influenciou negativamente na BMP, a produção de biogás foi 51% inferior em relação ao tratamento com o melhor resultado. Entretanto, as imagens SEM revelaram que o pré-tratamento físico foi responsável por reduzir o tamanho das fibras e por romper e quebrar a estrutura lignocelulósica da CB.

O maior BMP foi obtido com o tratamento CBH3% (com adição de 3% de NaOH) alcançando 771 mL.biogás/kg.SV – que foi significativamente maior, resultando em uma produção 19% superior em relação ao controle CB.

A degradação de lignina aumentou de 0,6%, com o pré-tratamento físico, para 7,6% quando adicionado 7% de NaOH. O pré-tratamento alcalino se tornou tóxico, ou inibitório, quando foi adicionado mais que 3% de NaOH, ao mesmo tempo que a degradação de lignina alcançou em média 6,4% e a disponibilidade de celulose foi inferior a 2,2%.

O tratamento CBH3% demonstrou o menor Payback, 1,4 anos, proporcionando uma receita anual de 81,6 mil USD com a geração de energia elétrica.

Por fim, este trabalho pode concluir que o pré-tratamento da CB pode ser viável tecnicamente, pois não demanda de insumos ou equipamentos específicos ou de alto valor agregado. Pode ser atrativo financeiramente para fazendas que já possuam um sistema de biodigestão instalado, atuando como um sistema complementar.

## PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos recomenda-se a continuação dos estudos considerando as seguintes linhas de pesquisa:

- Analisar a dinâmica hidráulica em reator tipo lagoa coberta e CSTR em escala piloto;
- Avaliar o efeito de outros agentes alcalinos na BMP e na degradação dos componentes lignocelúsicos;
- Estudar o impacto na BMP em tempos de retenção hidráulica inferiores a 24 h;
- Analisar o digestato como solução de diluição da CB no pré-tratamento alcalino.