

EDUARDO DE ROSSI

**PRÉ-TRATAMENTOS E DIGESTÃO ANAERÓBIA DA PALHA DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

CASCVEL
PARANÁ – BRASIL
JANEIRO - 2015

EDUARDO DE ROSSI

**PRÉ-TRATAMENTOS E DIGESTÃO ANAERÓBIA DA PALHA DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino

Co-orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
JANEIRO - 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Bejio – CRB 9ª/965

R741p

Rossi, Eduardo de
Pré-tratamentos e digestão anaeróbia da palha de cana-de-
açúcar./Eduardo de Rossi. Cascavel, 2015.

78 p.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Coorientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na
Agricultura

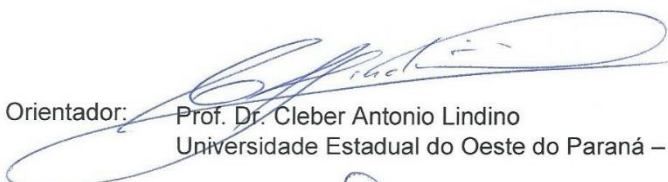
1. Biogás - Pesquisa. 2. Celulose. 3. Pré-Tratamento. 4. Energia – Fontes
alternativas. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.


CDD 21.ed. 665.70724


EDUARDO DE ROSSI

“Pré-tratamentos e digestão anaeróbia de palha de cana-de-açúcar”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:


Orientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel


Prof. Dra. Eliane Hermes
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 19 de fevereiro de 2015.

Dedico este trabalho ao meu avô Alberto Reinaldo Engelmann (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À Deus por conduzir minha vida;

À minha Família pelo apoio em minhas decisões e por estar sempre presente;

À minha namorada Kenia Gabriela dos Santos, por estar ao meu lado em todos os momentos e me incentivar e compreender;

Ao professor orientador Dr. Cleber Antonio Lindino, pela dedicação, orientação e ensinamentos proferidos;

Ao professor co-orientador Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, pelo apoio e assistência no desenvolvimento da referida pesquisa;

Aos colegas pelo auxílio no desenvolvimento de atividades metodológicas e laboratoriais, quando necessário, ou pelos momentos de alegria e companheirismo;

À assistente do Mestrado Vanderléia pela disposição em atender e auxiliar as necessidades dos pós-graduandos, de forma acolhedora e sincera;

À Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, pelo fornecimento da estrutura laboratorial para desenvolvimento do projeto, mais especificamente ao professor Joel Gustavo Teleken por estar sempre disposto, a auxiliar e disponibilizar equipamentos e instalações, quando solicitado;

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná por ofertar um curso que viesse a atender as necessidades de pesquisa em energias renováveis na região do Oeste do Paraná;

À CAPES pela bolsa de estudos concedida;

Às outras pessoas que de alguma forma contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

LISTA DE SÍMBOLOS

AI	Alcalinidade Intermediaria
AP	Alcalinidade Parcial
ARS	Água Residuária de Suinocultura
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
C/N	Carbono/Nitrogênio
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
NA	Nitrogênio Amoniacal
NH₃	Amônia
RSV	Redução de Sólidos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Voláteis
SVR	Sólidos Voláteis Reduzidos
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do município de Palotina – Paraná.....	11
Figura 2. Espectro na região do infravermelho para amostras de celofane e palha sem tratamento.	15
Figura 3. Espectros na região do UV-visível dos tratamentos com ácido cítrico e solução NaOH:ureia a frio, comparados com extrato de clorofila.....	17
Figura 4. Sucessão metabólica simplificada e grupos microbianos na digestão anaeróbia.	33
Figura 5. Pré-tratamento da palha com Ureia e NaOH	37
Figura 6. Palha <i>in natura</i> (A); Palha pré-tratada com ácido cítrico (B).	37
Figura 7. a-Esquema do digestor e gasômetro; b-Reatores utilizados.....	38
Figura 8. Gasômetros confeccionados.....	39
Figura 9. Conexão em T, utilizada para coleta e saída de gás.....	39
Figura 10. Esquema construtivo dos reatores, gasômetros e incubadora.....	40
Figura 11. pH dos reatores após 30 dias de digestão.....	45
Figura 12. Acidez Volátil/Alcalinidade Total e Alcalinidade Intermediária/parcial	46
Figura 13. Desempenho dos reatores referente a redução de SV.	47
Figura 14. Redução de SV%.....	48
Figura 15. Produção de biogás acumulada.....	51
Figura 16. Volume de biogás produzido por grama de sólidos voláteis removidos. ...	52
Figura 17. Razão metano/dióxido de carbono produzido.	53
Figura 18. Resposta do metano nos reatores 8 e 9.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição das bandas vibracionais na região do infravermelho.....	14
Tabela 2. Composição química média de ARS	28
Tabela 3. Composição do bagaço e da palha de cana-de-açúcar	29
Tabela 4. Característica de alguns pré-tratamentos químicos	32
Tabela 5. Parâmetros avaliados e metodologias utilizadas.....	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos	31
Quadro 2. Experimento e a divisão dos grupos.....	41
Quadro 3. Comparação dos dados obtidos da digestão anaeróbia com outros trabalhos na literatura.....	49

RESUMO GERAL

DE ROSSI, Eduardo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2014. **Pré-tratamentos e digestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar**. Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

Considerando a demanda crescente por combustíveis, principalmente os líquidos e a possibilidade de se produzir combustíveis renováveis utilizando-se materiais anteriormente descartados ou subutilizados, há necessidade de se desenvolver processos visando a utilização de um material geralmente descartado e com vasta disponibilidade, principalmente no Brasil, a palha da cana-de-açúcar, que já possui proibição de queima em alguns estados brasileiros e isto maximiza sua importância, perante a necessidade de destinação. Para isso, este trabalho buscou estudar a modificação do material por degradação química gerada por duas formas de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar, utilizando-se ácido cítrico em autoclave e solução de ureia com hidróxido de sódio em baixa temperatura. A eficiência de modificação de cada tratamento foi acompanhada por espectrofotometria na região do infravermelho e na região do UV-visível. Digerir biologicamente este material comparando-se palha *in natura*, palha pré-tratada com ácido cítrico, palha pré-tratada com Ureia e NaOH e palha com ambos pré-tratamentos. Delimitou-se quantidades de palha de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10% m/m. Em todos os reatores utilizou-se 20% v/v de inóculo, composto por 30% v/v de cama-de-aviário e 70% de ARS. O experimento foi desenvolvido utilizando-se de estufas mantidas em condição mesófila. Os resultados mostraram que há modificação significativa no material estudado, com degradação da lignina e exposição da hemicelulose e celulose à posterior hidrólise. As técnicas espectroscópicas foram eficientes no acompanhamento das modificações causadas pelos tratamentos. Já em uma segunda etapa. Pode-se identificar que, ao se aplicarem os pré-tratamentos propostos na palha de cana-de-açúcar, há um ganho significativo na produção de biogás em L.gSVR⁻¹, sendo que, as proporções visando produção de metano mais indicadas quando se aplicam os pré-tratamentos são as de 2,5 e 5% de palha em ARS, enquanto os melhores resultados de digestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar foram obtidos ao pré-tratá-la utilizando-se ácido cítrico em autoclave.

Palavras-chave: pré-tratamento, celulose, biogás, energias renováveis.

ABSTRACT

DE ROSSI, Eduardo. Western Parana State University, August 2014. **Pre-treatment and anaerobic digestion of straw sugarcane.** Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

Considering the growing demand for fuels, particularly liquids, and the possibility of producing renewable fuels using materials previously discarded or underutilized, there is need to develop processes to the use of a material usually discarded and wide availability, especially in Brazil, its straw the sugarcane, which has already ban burning in some Brazilian states, and this maximizes its importance, given the need for allocation. Therefore, this work studied the modification chemical degradation generated by two forms of pre-treatment of straw sugarcane, using citric acid in an autoclave, and urea solution with sodium hydroxide at low temperature. The efficiency of modification of each treatment was followed by Fourier transform infrared spectroscopy and in the UV-visible region. The results showed that there are significant changes in the material studied, with degradation of lignin and hemicellulose and cellulose exposure to hydrolysis later. Spectroscopic techniques were effective in monitoring the changes caused by treatments. Already in the second stage, we attempted to biologically digest this material comparing fresh straw, straw pretreated with acid Citric, pretreated straw with urea and NaOH, and straw with both pre-treatments. Straw is delimited amounts of 0; 2.5; 5; 7.5 to 10% w / w. In all reactors was used 20% v / v inoculum. The inoculum consisted of 30% w / w poultry-to-bed and 70% of ARS. The experiment was conducted with greenhouses kept in mesophilic condition. It can be identified that to apply the pre-treatments proposed in the straw cane sugar, has a significant gain in production biogás.gSVR-1, and the proportions order to produce more biogas indicated when apply pre-treatments are 5 and 7.5% of straw in ARS. While the best results from digestion of straw cane sugar were obtained by pre-treating with acid Citric.

Keywords: pretreatment, cellulose, biogas, renewable energy.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE QUADROS	viii
RESUMO GERAL	ix
ABSTRACT	x
SUMÁRIO.....	xi
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. CAPITULO 1 – PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA PALHA DE CANA- DE-AÇÚCAR VISANDO A DIGESTÃO ANAERÓBIA	3
RESUMO.....	3
ABSTRACT	5
2.1. INTRODUÇÃO	6
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	11
2.2.1. Desenvolvimento experimental.....	11
2.2.2. Solução NaOH / Ureia	11
2.2.3. Solução ácido cítrico.....	12
2.2.4. Análises	12
2.2.4.1. Espectrofotômetro na região do infravermelho	12
2.2.4.2. UV-Visível.....	13
2.2.4.3. Teste de Youden	13
2.3. Resultados e Discussão	14
2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	14
2.3.1.1. FT-IR NaOH / Ureia	15
2.3.1.2. FT-IR ácido cítrico	16
2.3.2. UV-Visível.....	16
2.3.2.1. Pré-tratamento NaOH/Ureia	17
2.3.2.2. Pré-tratamento ácido cítrico.....	18
2.4. CONCLUSÃO.....	19
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

RESUMO.....	25
ABSTRACT	26
3.1. INTRODUÇÃO	27
3.1.1. Água Residuária De Suinocultura (ARS)	27
3.1.2. Palha de cana-de-açúcar.....	29
3.1.2.1. Pré-Tratamento.....	32
3.1.3. Digestão Anaeróbia	33
3.1.3.1. Condução da Digestão Anaeróbia	34
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	36
3.2.1. Local do Experimento	36
3.2.2. Palha de Cana-de-açúcar	36
3.2.2.1. Pré-tratamento com NaOH e Ureia.....	36
3.2.2.2. Pré-tratamento com ácido cítrico	37
3.2.3. Água Residuária de Suinocultura (ARS) e Inóculo	38
3.2.4. Digestores e gasômetros	38
3.2.5. Incubadora.....	40
3.2.6. Configuração experimental.....	41
3.2.7. Parâmetros de análise e controle	42
3.2.8. Caracterização do biogás	42
3.2.8.1. Cromatografia a gás	43
3.2.9. Análise estatística.....	43
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.3.1. Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)	44
3.3.2. Determinação da Alcalinidade e Acidez Volátil.....	45
3.3.3. Concentração de Sólidos.....	46
3.3.4. Temperatura	50
3.3.5. Produção de Biogás	50
3.4. CONCLUSÃO.....	56
3.5. REFERÊNCIAS	57
4. CONCLUSÃO GERAL.....	64

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os biocombustíveis são apresentados como uma forma alternativa de se mitigar os impactos ambientais, atuando de forma interessante ao influir na economia em que estão inseridos, gerando empregos, além de propiciar a não evasão de divisas, pelo fato de maximizar a produção local de combustíveis independente de suas reservas, diminuindo proporcionalmente a importação de combustíveis.

O Brasil já é destaque neste cenário tornando-se referência no que diz respeito à produção de biocombustíveis em larga escala, principalmente pelo fato de englobar culturas, como soja e cana-de-açúcar, para produção dos principais biocombustíveis comercializados no Brasil. Esta prática tende a favorecer o agronegócio o que, inicialmente, não era a intenção de nenhum dos programas de implantação do biodiesel e de etanol, que vinham com promessas de agricultura familiar ou produção difusa. Apesar de o setor não ter se delineado da forma como foi proposto, ainda assim gera muitos empregos entre diversos outros benefícios.

Sabe-se que há muitos resíduos gerados na produção destes biocombustíveis e, para isto, faz-se necessário a aplicação de práticas menos nocivas ao meio ambiente, visando aproveitamento, tratamento e descarte do material residual.

Dentre vários resíduos gerados, o atual trabalho buscou um destino adequado para a palha da cana-de-açúcar, cuja queima é proibida em alguns estados brasileiros. Sabe-se que o bagaço da cana-de-açúcar já é utilizado para cogeração de energia e que a palha pode ser utilizada para produção de etanol de segunda geração. Porém, este último é um processo dispendioso economicamente e, com isso, buscou-se aplicá-la na digestão anaeróbia.

A digestão, além de propiciar o tratamento do resíduo, pode ser utilizada para gerar biogás (cogeração de energia) utilizando resíduos vegetais, desde que recebam um pré-tratamento para disponibilizar o material lignocelulósico às bactérias que realizarão a hidrólise.

As seguintes sessões são divididas em dois capítulos que são compostos por dois artigos descritos a seguir:

- Capítulo 1 - Pré-tratamento físico-químico da palha de cana-de-açúcar visando a digestão anaeróbia. Este capítulo apresenta a avaliação da modificação e degradação química gerada por duas formas de pré-tratamentos físico-químicos da palha de cana-de-açúcar, utilizando-se um tratamento com ácido cítrico e autoclave e outro com solução de ureia e hidróxido de sódio à baixa temperatura.
- Capítulo 2 - Digestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar após pré-tratamentos ácido ou alcalino. Este capítulo visa comparar o processo de digestão da palha *in natura versus* palha de cana-de-açúcar pré-tratada com ácido cítrico e palha pré-tratada com Ureia e Hidróxido de Sódio (NaOH).

2. CAPITULO 1 – PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR VISANDO A DIGESTÃO ANAERÓBIA

DE ROSSI, Eduardo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2014. **Pré-tratamento físico-químico da palha de cana-de-açúcar visando a digestão anaeróbia.** Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

RESUMO

A crescente quantidade de palha de cana-de-açúcar, principalmente no Brasil, que já possui proibição de queima em alguns estados brasileiros, necessita de possibilidades de destinação. Para isto, este trabalho buscou estudar a modificação e/ou degradação química gerada por duas formas de pré-tratamento da palha de cana-de-açúcar, utilizando-se ácido cítrico e autoclave e solução de ureia com hidróxido de sódio em baixa temperatura. A eficiência de modificação de cada tratamento foi acompanhada por espectrofotometria na região do infravermelho e na região do UV-visível. Houve aumento na absorvância ao se aplicar o pré-tratamento NaOH/Ureia, conseqüentemente, na extração de compostos foi de 218,8% no processo de melhor resposta (-5,0 °C; proporção celulose:solução de 4:96 m/v; proporção NaOH/Ureia/água de 7:12:81), pelo teste de Youden, em comparação aos tratamentos iniciais (branco). Com relação ao pré-tratamento utilizando ácido cítrico, houve um aumento na absorvância e, conseqüentemente, na extração de compostos foi de 677,5% no processo de melhor resposta que utilizou-se de autoclave e de maior concentração de ácido cítrico não diferenciando-se significativamente a variação do tempo de reação. Os resultados mostraram que há modificação significativa no material estudado, com degradação da lignina e exposição da hemicelulose e celulose à posterior hidrólise. As técnicas espectroscópicas foram eficientes no acompanhamento das modificações causadas pelos tratamentos.

Palavras-chave: resíduos sólidos, bioenergia, celulose.

DE ROSSI, Eduardo. Western Parana State University, August 2014. **Physical-chemical pretreatment of straw, sugarcane aiming at digestion anaerobic.** Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

ABSTRACT

The increasing amount of cane sugar straw, primarily in Brazil, the straw from sugarcane, which already has ban on burning in some Brazilian States, need to possibilities of destiny. For this, this study sought to study the modification and/or chemical degradation generated by two forms of straw pretreatment of sugarcane, using citric acid solution with use of autoclave, and urea solution with sodium hydroxide at low temperature. An efficiency of modification of each treatment was accompanied by spectrophotometry in infrared and UV-visible region. There was an increase in absorbance when applying the pretreatment NaOH/Urea thus the extraction of the compounds was 218.8% at best response process (-5.0 ° C; cellulose ratio:solution of 4:96 m/v; ratio NaOH/Urea/water 7:12:81), the Youden test compared to initial treatments (white). With respect to pre-treatment with citric acid, there was an increase in absorbance and hence the extraction of the compounds was 677.5% at best response process autoclave was used and the highest concentration of citric acid does not diferenciando- significantly the variation of reaction time. The results showed that there are significant changes in the material studied, with degradation of lignin and hemicellulose and cellulose's exposure to subsequent hydrolysis. Spectroscopic techniques were efficient in the monitoring of the changes caused by the treatments.

Keywords: solid wastes, bioenergy, cellulose.

2.1. INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis no Brasil tem elevada importância devido à necessidade energética para os próximos anos, nos quais a demanda total de energia do país deverá, a partir de 2013, crescer 4,3% ao ano e chegar a 351,35 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) em 2023. A indústria e o setor de transportes continuarão a serem os principais responsáveis por esse consumo, com 67% do total. O Brasil possui elevada capacidade para maximizar a produção e desenvolvimento de combustíveis renováveis, sendo referência nas tecnologias de produção de petróleo em águas profundas, na produtividade de etanol a partir da cana-de-açúcar, no parque de geração hidrelétrica e na renovação de sua matriz energética (TOLMASQUIM, 2014).

Segundo a Agência Internacional de Energia (EIA), a produção mundial de biocombustíveis líquidos deve praticamente triplicar no período entre 2010 e 2040, sendo que os principais detentores do futuro dos biocombustíveis líquidos são o Brasil e os EUA com produção de 700 mil e 500 mil barris por dia, respectivamente. Além disso, o Brasil possui o maior rendimento em produção de etanol com menor dispêndio do mundo, em comparação a outras culturas ((US) E.I.A., 2013).

Neste contexto de produção de energias renováveis, mais especificamente biocombustíveis, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, perdendo apenas para os EUA (BIOMASSABIOENERGIA, 2014). Segundo Chemmés et al. (2013), a cana-de-açúcar é uma das principais culturas e fonte de matéria-prima para a produção de bioetanol no Brasil, em decorrência do seu baixo custo, frente as outras matérias-primas, além de elevada disponibilidade. Na forma como é produzido no Brasil, pode ser considerado renovável, gerando de 8,3 a 10,2 unidades de energia renovável para cada unidade fóssil gasta em sua produção ((US) E.I.A., 2013; Macedo, 2004). O setor sucroalcooleiro, em 2012, foi responsável por aproximadamente 2% do PIB nacional e por 31% do PIB da agricultura brasileira empregando cerca de 4,5 milhões de pessoas (BIOSEV, 2013).

Na safra 2013-2014, a produção de etanol aumentou 20% em relação à anterior, enquanto que a expectativa era de aumento de 14% (AF News Agrícola, 2014). A estimativa da safra 2013-2014, de acordo com a Companhia Nacional de

Abastecimento (CONAB) em abril de 2014 foi de 671,7 milhões de toneladas de cana (tc); contudo, a previsão para safra 2014-2015 é de crescimento de apenas 1,47% (APLA, 2014). No Plano Decenal de Expansão de Energia 2022 é estimado que no país a expansão da produção do etanol ampliará sua área plantada de cana-de-açúcar de 8,5 milhões para mais de 11,2 milhões de hectares (Mha) de 2012 a 2022, número inferior ao plano de 2011 a 2021, que estimava um aumento de 8 para 13 Mha, uma vez que este dado mais atual leva também em consideração um aumento na produtividade de 69,9 para 88,6 tc/ha. Relata-se também que, ao final do período decenal, há possibilidade de modestos volumes de produção de etanol lignocelulósico, diesel de cana, bioquerosene e outros bioprodutos que utilizam processos tecnológicos avançados (Brasil, PDEE 2022, 2014; Brasil, PDEE 2021, 2013).

Considerando-se a elevada produção brasileira de etanol e de açúcar, o chamado setor sucroenergético (BIOSEV, 2013), deve levar em consideração a elevada geração de rejeitos, necessitando de metodologias adequadas para seu descarte e reaproveitamento (KLAVON et al., 2013). Dentre os principais rejeitos na produção de etanol, pode-se citar a vinhaça gerada na destilação do vinho de caldo de cana ou mosto fermentado (YANG; LI, 2013; MORAES et al., 2014; SILVA, 2012), na ordem de 14 litros por litro de etanol produzido (NOVACANA; SILVA, 2012).

O Plano Decenal de Expansão de Energia (PDEE) 2021 estima-se que 1.710 milhões de metros cúbicos de vinhaça serão produzidos no ano de 2021, com aproximadamente metade decorrente da produção do etanol e a outra parte da produção de açúcar e derivados da cana destinados ao uso industrial (Brasil, PDEE 2021, 2012). O descarte no solo não é indicado e sua disposição direta em cursos d'água é proibida (VON SPERLING, 1997) e regulamentada pela Lei Federal nº 303/67 que proíbe o lançamento e a poluição das águas superficiais por resíduos líquidos e a Portaria pelo Gabinete do Ministro do Estado do Interior nº 323/78 que proíbe o lançamento, direto ou indireto, do vinhoto em qualquer coleção hídrica.

Também em relação aos resíduos, a palha e o bagaço da cana-de-açúcar, juntos, representam duas de três partes da energia contida na cana-de-açúcar, sendo que o bagaço, principalmente, é encaminhado à cogeração de vapor para movimentar a indústria sucroenergética, podendo ser suplementados ou induzidos a

queima com a utilização de cavaco, madeira, entre outros. A palha é geralmente queimada, ainda no campo antes da colheita da cana-de-açúcar, principalmente na colheita não mecanizada, visando facilitar o acesso ao corte do caule, sendo que tal prática ocorre ainda em alguns locais desperdiçando um terço da energia da cana-de-açúcar (MASSAGARDI et al. 2013; CORTEZ et al. 2014).

Porém, esta prática já é proibida em alguns estados brasileiros pois, apesar da Lei Estadual de São Paulo 10.547/00, autorizá-la em atividades agropastoris, o Supremo Tribunal de Justiça Brasileiro, a pedido do Ministério Público Brasileiro, considerou que violava o art. 225 da Constituição Federal Brasileira, que dispunha sobre a obrigatoriedade da sociedade e o Estado prevenirem danos ambientais. Desta forma, mediante um Termo de Ajuste de Conduta (TAC) algumas usinas da região de São Paulo assinaram o chamado Protocolo Verde que visa extinguir o fogo nas lavouras até 2014 em áreas mecanizadas e até 2017 em áreas ainda não mecanizadas (Secretaria do Meio Ambiente - SP, 2014), prática também adotada por outros estados brasileiros. Do mesmo modo, está proibida no Paraná pela Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (RESOLUÇÃO SEMA 076/2010), sendo que a despalha com queima deverá ser erradicada nas áreas mecanizadas paranaenses até 2025.

A palha da cana-de-açúcar é deixada atualmente na superfície do solo buscando redução de erosão, disponibilidade de nutrientes, dentre outros benefícios. Contudo, o setor tem requisitado a retirada desta do campo visando levá-la à indústria para viabilizar a cogeração de etanol de segunda geração ou energia, além de outros produtos (RABELO et al., 2011; OLIVEIRA et al. 2013). Com a utilização destes para produção de energia, pode-se reduzir o possível impacto gerado sobre a migração de áreas produtoras de alimento para produtoras de biocombustíveis o que, segundo Searchinger (2011), acarretaria em deslocamento da produção de alimentos para regiões mais distantes aumentando, por conseguinte, os preços destes.

Para produzir biocombustíveis, existem algumas tecnologias de tratamento de resíduos lignocelulósicos classificadas de acordo com a sua atividade: biológicas, físico, químico e físico-químico (ZHENG et al., 2014; BRODEUR et al. 2011; UJU et al. 2012).

As formas de tratamento biológico são reduzidas devido à complexidade do

material, pois envolve a hidrólise enzimática de ligações glicosídicas responsáveis por afetar a degradação natural e a ação de microrganismos; sendo assim, o material lignocelulósico torna-se recalcitrante à hidrólise (CHANDRA et al., 2007; DIAS et al., 2010; ZHONG et al., 2011). Em contrapartida, há diversas formas de pré-tratamentos que podem ser utilizados para a degradação do material lignocelulósico (CHEN et al. 2014).

O pré-tratamento objetiva a separação de componentes fortemente ligados, pois permite maior acessibilidade às hidrólises biológicas e químicas (SARKAR et al. 2012). Esta é uma etapa muito importante que visa uma maior eficiência destes no processo posterior (BRODEUR et al. 2011). Os tratamentos físico-químicos apresentam-se como tratamentos alternativos para resíduos lignocelulósicos, propiciando em alguns casos maior facilidade da digestão com estes resíduos (MTUI et al. 2009). Os objetivos de relacionar o tratamento de digestão a um pré-tratamento associam-se a redução da cristalinidade da celulose, dissociação da lignina-celulose, aumento da área superficial evitando-se a presença de compostos inibidores na fermentação (HSU, 1996).

Os métodos de pré-tratamento são etapas desafiadoras para que se alcance a síntese dos biocombustíveis de segunda geração e esses se referem à solubilização e desaglutinação dos componentes da biomassa, devido à complexidade natural da cristalinidade da celulose e a barreira física formada por ligninas ao redor das fibras de celulose e a interação desta com a hemicelulose (SARKAR et al. 2012).

Depois de degradado ou rompido o material lignocelulósico, há possibilidade de redirecionamento a uma maior gama de tratamentos. Chemmés et al. (2013) relatam que, para um pré-tratamento ser eficaz, este precisa disponibilizar grandes quantidades de açúcares fermentescíveis, evitar degradação de carboidratos, formação de subprodutos inibidores para os processos de hidrólise e fermentação, além de ser viável economicamente (REZENDE et al. 2011).

Os principais pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos são os alcalinos e ácidos associados à temperatura, caracterizados por diferentes agentes e mecanismos de modificações químicas e estruturais do material (BETANCUR e PEREIRA, 2010; HUBER et al. 2006; YUAN et al. 2011).

Considerando-se que os tratamentos químicos e físicos mais utilizados

tendem a ser muito agressivos e dispendiosos, pode-se utilizar alternativamente tratamentos mais brandos, como o utilizado por Qi et al. (2009) ao degradar material lignocelulósico (algodão) utilizando solução de hidróxido de sódio e ureia submetida a temperatura de -12,5 °C, ou também como o utilizado por Rodrigues et al. (2006) que, buscando a modificação química no material lignocelulósico (madeira), utilizaram solução 1,2 mol L⁻¹ de ácido cítrico e temperaturas elevadas. Estas poderiam ser opções para se degradar a palha da cana-de-açúcar que, em relação ao bagaço, possui menor complexidade, por conter menor quantidade de lignina responsável por conferir menor rigidez ao material.

O presente trabalho buscou estudar a degradação do material lignocelulósico (palha de cana-de-açúcar) utilizando-se as metodologias com ácido cítrico e elevada temperatura e solução ureia/NaOH a baixa temperatura visando futuras aplicações em digestores anaeróbios.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Desenvolvimento experimental

As amostras de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) foram coletadas na região de Palotina (PR), nas coordenadas 24°17'53.5"S e 53°50'29.4"W, (Figura 1), e armazenadas em recipiente de poliestireno, para manter as condições de umidade da palha na coleta. Posteriormente, o material coletado foi cortado no tamanho de 5 mm buscando-se homogeneidade, após diversos testes prévios.



Figura 1. Localização do município de Palotina – Paraná.

Fonte: IBGE, 2007.

2.2.2. Solução NaOH / Ureia

Utilizando-se planejamento fatorial 2^3 , determinaram-se os fatores: temperatura (-12,0 °C e -5,0 °C), proporção massa de celulose:volume de solvente (4:96 e 10:90) e proporção dos reagentes na solução de NaOH:Ureia (7:12% e 10:10%), embasando-se nos trabalhos de Qi et al. (2009) e Rodrigues et al. (2006), buscando-se minimizar custos com energia, reagentes e aferir o quanto a proporção dos reagentes é significativa, totalizando oito reações, realizadas em duplicata.

Para este experimento, as soluções de NaOH/Ureia (7:12% ou 10:10% m/m)

foram adicionadas a béqueres e, em seguida, estes foram refrigerados em solução de água/etanol em um banho termostatzado com circulação (Solab, potência de 4.000 W) e resolução de $\pm 1,0$ °C. Após atingir as temperaturas estabelecidas do fatorial adicionou-se a palha de cana-de-açúcar até atingir a proporção (4:96 ou 10:90) com agitação por 15 minutos e repouso por 105 minutos.

2.2.3. Solução ácido cítrico

De acordo com o planejamento fatorial 2^3 , determinaram-se os fatores: concentração da solução de ácido cítrico (50 e 70 g.L⁻¹), tempo de reação (15 min e 30 min) e utilização da autoclave vertical (Phoenix, potência: 4.000 W) a 120 °C (presença/ausência), totalizando oito reações, realizadas em duplicata. Embasando-se nos trabalhos de Qi et al. (2009) e Rodrigues et al. (2006).

Neste experimento, três gramas de palha de cana-de-açúcar foram adicionados em cada frasco de 100 mL de polietileno e adicionaram-se 75 mL da solução contendo ácido cítrico (50 ou 70 g.L⁻¹), fechando-se os frascos, e estes agitados por 20 segundos e colocados em autoclave a 120 °C por 15 ou 30 minutos. Uma parte das amostras não foi tratada em autoclave para efeito de comparação, e avaliação da necessidade de um elevado dispêndio de energia.

2.2.4. Análises

2.2.4.1. Espectrofotômetro na região do infravermelho

Após filtrado em papel filtro semiquantitativo, o material sólido resultante de cada tratamento foi lavado com água destilada e seco ao ar em temperatura ambiente. Em seguida, o material foi analisado na região do infravermelho entre 4000 e 700 cm⁻¹ com reflectância total atenuada (ATR), resolução de 2 cm⁻¹ e 20 varreduras sucessivas em um espectrofotômetro Pelkin Elmer, no laboratório de Análise Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – campus Toledo. Os espectros obtidos foram comparados entre si e com um padrão de celulose microcristalina (celofane). Empregou-se esta técnica de análise no material

sólido com o intuito de investigar possíveis mudanças estruturais do material lignocelulósico. Segundo Provenzano et al. (1998) a presença de estruturas de ligninas geralmente é comprovada quando observam-se bandas ocorridas próximas à 1458, 1377, 1230 e 1157 cm^{-1} .

2.2.4.2. UV-Visível

A solução líquida resultante dos tratamentos foi analisada em espectrofotômetro de varredura UV-visível, duplo feixe, marca Shimadzu, nos comprimentos de onda de 700 a 190 nm, com cada solução inicial de tratamento como branco (linha de base), medindo-se a absorvância. Para efeito de comparação realizou-se a extração de clorofila com álcool etílico e também analisou-se em espectrofotômetro.

2.2.4.3. Teste de Youden

Aplicou-se o teste de Youden nos dados obtidos por meio dos valores da absorvância na região do UV-visível buscando-se avaliar a influência de cada variável no resultado final. Este teste é recomendado para até oito ensaios, realizado seguindo o plano de controle de fatores. Os ensaios foram efetuados em duplicatas, buscando-se aferir corretamente os resultados (Brasil, 2010), utilizando-se a Equação 1.

$$R_i = \frac{\sum REi(1) - \sum REi(-1)}{\sum REi(1)} \quad \text{Equação 1}$$

na qual R_i é o grau de influência do fator; $REi(1)$ é o valor nominal do fator e $REi(-1)$ é o valor da variação do fator. O R_i pode ser expresso em valor absoluto de 0 a 1 ou valor percentual de 0 a 100.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As bandas vibracionais da referência e da palha são equivalentes, dentro do erro instrumental ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$), indicando a eficiência do método na detecção de grupos funcionais no material vegetal (Tabela 1).

Tabela 1. Atribuição das bandas vibracionais na região do infravermelho

Atribuição	Celofane - Ref. (cm^{-1})	Amostra de palha (cm^{-1})
Deformação axial OH (associação polimérica)	3386	3381
Vibração C-H	2921 e 2847	2921 e 2846
C=O hemicelulose	1731	1733
Deformação simétrica CH ₂ celulose	1471	1471
C-O-C celulose e lignina	1239	1237
C-O álcoois primários celulose	1171	1173
C-O-C vibração anel piranase	1035	1035

Outras duas bandas foram observadas, no espectro da palha, próximas a 915 e 1033 cm^{-1} atribuídos à presença do anel piranase, anel pirano e anel guaiacílico associados à celulose e hemicelulose (SILVIA et al., 2012; SUN et al., 2002).

Ao analisar os espectros presentes na Figura 2 pode-se observar a presença de três das quatro bandas de lignina citadas por Provenzano et al. (1998), no celofane e da palha da cana-de-açúcar, sendo que a banda não observada foi de 1377 cm^{-1} , enquanto as observadas foram próximas a 1458, 1230 e 1157 cm^{-1} .

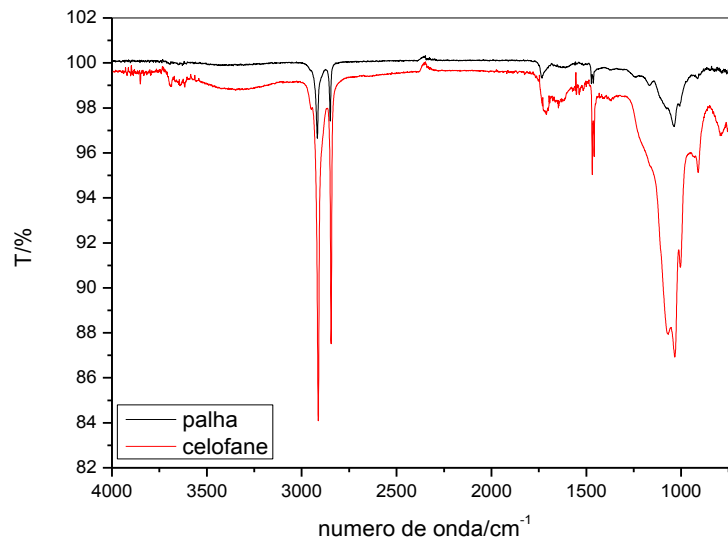


Figura 2. Espectro na região do infravermelho para amostras de celofane e palha sem tratamento.

2.3.1.1. FT-IR NaOH / Ureia

Com os tratamentos, não observou-se as bandas próximas a 1230 e 1157 cm^{-1} , anteriormente presentes na matéria-prima sem tratamento, correspondentes a ligninas e celulosas que possivelmente foram degradadas ou modificadas. Estas bandas correspondem ao éter de cadeia celulósica e ao estiramento C-O de álcool, respectivamente (SILVIA et al., 2012).

Com os tratamentos observou-se que a banda em 2916-2921 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico C-H, apresentou intensidade diminuída em 12% e a banda a 1035-1044 cm^{-1} referente à vibração C-O-C do anel pirase apresentou intensidade diminuída em 10%, indicando desgaste da superfície do material e consequente exposição de grupos celulose e hemicelulose.

Uma banda em 1650 cm^{-1} foi detectada a partir do tratamento com NaOH/ureia, caracterizada como álcoois primários e secundários de hemicelulose, que não estava presente na amostra da palha de cana-de-açúcar (branco), indicando que o tratamento expos este grupo funcional no material.

2.3.1.2. FT-IR ácido cítrico

Verificou-se em todos os espectros de FT-IR obtidos a partir das amostras sólidas resultantes dos pré-tratamentos utilizando-se ácido cítrico, que bandas em 1230 e 1157 cm^{-1} não foram mais observadas como na matéria-prima original, com exceção do tratamento mais brando (sem emprego de autoclave, 15 minutos de reação e com menor concentração de ácido cítrico).

Apesar do tratamento mais brando ainda apresentar estas duas bandas como na matéria-prima de origem, não apresentou a banda em 915 cm^{-1} , diferentemente dos outros testes, utilizando-se o ácido cítrico, que ainda apresentavam esta banda. Possivelmente pode ter ocorrido uma quebra ou modificação química em compostos como anel pirano ou guaiacílico, por se tratar de uma quebra mais simples quando comparada a outros compostos presentes na palha da cana-de-açúcar, fazendo com que a análise de FT-IR, responsável por gerar uma resposta de superfície não mais detectasse estes anéis. Em compensação, os outros tratamentos ainda apresentaram em sua resposta de FT-IR a banda correspondente a estes anéis, possivelmente pelo fato de outras moléculas terem sido degradadas ou modificadas possibilitando que estes, quando presentes no interior do material, se apresentassem na superfície possibilitando sua detecção.

2.3.2. UV-Visível

Nos espectros de UV-visível referentes aos pré-tratamentos propostos os possíveis picos de absorvância da clorofila não foram observados ou foram sobrepostos pelos picos relacionados aos produtos extraídos pelos tratamentos, indicando que a clorofila foi parcialmente extraída. Os picos de absorvância em 247,7 nm, 278,2 nm e 322,0 nm para o tratamento com ácido cítrico e os picos em 303,2 nm e 330,2 nm para o tratamento com NaOH:Ureia indicaram a presença de compostos fenólicos (aromáticos) e grupos cetona, carboxílicos e ésteres (SILVA et al., 2012; PAVIA et al., 2010; WEN et al., 2011), (Figura 3). Estes espectros indicam que houve um processo de extração ou quebra de ligações de lignina, favorecendo a exposição da celulose ao processo seguinte de hidrólise.

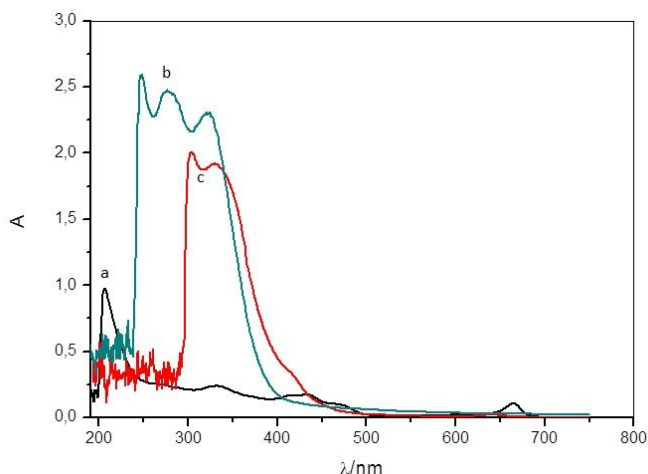


Figura 3. Espectros na região do UV-visível dos tratamentos com ácido cítrico e solução NaOH:ureia a frio, comparados com extrato de clorofila.

Legenda: a- clorofila; b- extrato ácido cítrico; c- extrato NaOH/Ureia.

2.3.2.1. Pré-tratamento NaOH/Ureia

Aplicando-se o teste de Youden nos resultados obtidos do pré-tratamento com solução de NaOH/Ureia a frio, verificou-se que o parâmetro temperatura é significativo e com maior influência no processo e, em seguida, o fator proporção massa de celulose e volume da solução. A razão entre os reagentes NaOH e ureia afeta em menor grau o resultado para as condições estudadas. O aumento na absorvância e, conseqüentemente, na extração de compostos foi de 218,8% no processo de melhor resposta (-5,0 °C; proporção celulose:solução de 4:96 m/v; proporção NaOH/Ureia/água de 7:12:81), pelo teste de Youden, em comparação aos tratamentos iniciais (branco).

O pré-tratamento proposto necessitou de temperatura menos negativa da que foi proposta por Qi et al. (2009) para solubilização de algodão, que era de -12,5 °C, devido à entalpia de dissolução, provavelmente, ser menor para a palha do que para o algodão.

Referente a proporção da massa de celulose/volume da solução, a proporção 96:4 (solução:celulose) como descrita por Qi et al. (2009), foi efetivamente a melhor, dentre as testadas, enquanto que a utilização de uma maior concentração da

solução de NaOH/Ureia pouco influenciou no resultado final, frente aos outros parâmetros.

2.3.2.2. Pré-tratamento ácido cítrico

Para o pré-tratamento com ácido cítrico e autoclave, o teste de Youden mostrou que a utilização de autoclave é imprescindível para a eficiência do processo de extração e o aumento de 40% na concentração de ácido cítrico, frente a indicada por Rodrigues et al. (2006), provoca um aumento de 157,3% na eficiência de extração. O tempo de permanência do material na autoclave tem significância menor (3,2%) nos resultados indicando que o processo em 15 minutos tem eficiência similar ao tempo de 30 minutos e isto é importante, pois se pode diminuir o custo energético do processo. O aumento na absorvância e, conseqüentemente, na extração de compostos foi de 677,5% no processo de melhor resposta que utilizou-se de autoclave e de maior concentração de ácido cítrico pelo teste de Youden em comparação aos tratamentos iniciais (branco).

2.4. CONCLUSÃO

Por meio dos espectros na região do infravermelho foi possível verificar a modificação estrutural na superfície da palha de cana-de-açúcar, nas quais bandas associadas à lignocelulose não foram observadas após os tratamentos ácido ou básico.

Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos da análise de UV-visível aplicada no extrato líquido, pode-se inferir que o nível de seccionamento ou degradação do material lignina foi maior com o aumento da agressividade do tratamento em ambos os pré-tratamentos químicos analisados.

O melhor tratamento alcalino ocorreu em temperatura de $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, proporção celulose:solução de 4:96 m/v, proporção NaOH/Ureia/água de 7:12:81. Enquanto o melhor tratamento ácido ocorreu ao se utilizar de autoclave e maior concentração de ácido cítrico sendo irrelevante o tempo de 15 para 30 minutos.

Os pré-tratamentos estudados foram efetivos ao reduzir o teor de lignina no material e expor a celulose e hemicelulose, o que possibilita uma melhora na eficiência enzimática do processo de hidrólise na digestão anaeróbia.

A espectroscopia na região do UV-visível e IV são metodologias rápidas e eficientes para detecção de modificações no materiais celulósicos submetidos a pré-tratamentos.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J.L.E.; CHÁVEZ, P.I.T.; MILLÁN, E.C.; WONG, B.R.; PÉREZ, L.A.B.; LEVYA, B.M. Ionic liquids and organic solvents for recovering lignin from lignocellulosic biomass. **BioResources**, v. 9, n. 2. p. 1-28, 2014.

AF News Agrícola, 2014. Disponível em: <<http://www.afnews.com.br/acucar-e-alcool/producao-de-acucar-avanca-apesas-0-57-enquanto-etanol-teve-salto-de-quase-20-.html>> Acesso em: 29 de abril de 2014.

Arranjo Produtivo Local do Alcool – APLA, Ethanol Clustes, 2014. Disponível em: <<http://www.apla.org.br/>> Acesso em: 28 de abril de 2014.

BETANCUR, G.V.J.; PEREIRA, N.J. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: diluted acid pretreatment optimization. **Electron Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 3, p. 1-9, 2010

Biomassabioenergia, 2014. Disponível em: <http://www.biomassabioenergia.com.br/noticia/bicombustivel-precos-dispam-no-mercado-americano/20140331090624_X_9877> Acesso em: 10 de Abril de 2014.

BRASIL, Companhia de Abastecimento – CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira, Cana-de-açúcar. v.1 n.1 Abril/2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_15_15_44_37_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_14.pdf> Acesso em: 29 de abril de 2014.

BRASIL, Decreto-Lei nº 303, de 28 de Fevereiro de 1967 - Cria o Conselho Nacional de Controle da Poluição Ambiental e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/declei/1960-1969/decreto-lei-303-28-fevereiro-1967-376059-norma-pe.html>> Acesso em: 12 de Abril de 2014.

BRASIL, IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapeamento das unidades territoriais. Malha municipal digital 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/default_prod.shtm> Acesso em: Dez/20014.

BRASIL, INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, qualidade e tecnologia. Orientação sobre validação de Métodos Analíticos. **DOQ-CGCRE-008, Revisão 03, 2010.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf> Acesso em: 15 de maio de 2014.

BRASIL, Ministério das Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética, **Plano Nacional de Expansão de Energia 2022 (PDEE 2022)**, 2014, Brasil. Edição para consulta pública. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20140124_1.pdf> Acesso em: 20 de abril de 2014.

BRASIL, Ministério das Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética, **Plano**

Nacional de Expansão de Energia 2021 (PDEE 2021), 2013, Brasil. Edição para consulta pública. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20130326_1.pdf> Acesso em: 20 de abril de 2014.

BRASIL, PORTARIA/GM Nº 323 - de 29 de novembro de 1978 - Considera os danosos efeitos da vinhaça, também conhecida como vinhoto, restilo ou caldas de destilaria, sobre a qualidade das águas interiores; entre outros. Disponível em: <<http://www.assemae.org.br/arquivosLegislacao/agua/Port323.pdf>> Acesso em: 5 de Abril de 2014.

BRASIL, SEMA, 76/2010 – Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **D.O.E.PR. Nº8369**.

BRASIL, Secretaria do Meio Ambiente – SMA. **Projeto Etanol Verde**: fechamento de safra 2011/2012. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/>> Acesso em: 20 de Abril de 2014.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K.B.; RAMAKRISHNAN, S. chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Enzyme Research**, Tallahassee, p.1-17, 2011.

CHAMMAS R. **Setor Sucroalcooleiro**, Biosev, 2013. Disponível em: <http://ri.biosev.com/biosev/web/conteudo_pt.asp?idioma=0&conta=28&tipo=30884> Acesso em: 18 Junho de 2014.

CHANDRA, R.; BURA, R.; MABEE, W.; BERLIN, A.; PAN, X.; SADDLER, J. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 108, p. 67–93, 2007.

CHEMMÉS, C.S.; SILVA, F.C.; SOUZA, L.S.; Jr. AZEVEDO, R.A.; CAMPOS, L.M.A. Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 12, p. 58-72, 2013.

CHEN, R.; ZHU, S.; CHEN, C.; CHENG, B.; CHEN, J.; WU, Y. Reviving the acid hydrolysis process of lignocellulosic material in biorefinery, **BioResources** v.9, n.2, p.1824-1827, 2014.

CORTEZ, L.; SOUZA, G.; BRITO CRUZ, C.; MACIEL, R. An Assessment of Brazilian Government Initiatives and Policies for the Promotion of Biofuels Through Research, Commercialization, and Private Investment Support. In S. S. da Silva & A. K. Chandel (Eds.), *Biofuels in Brazil SE - 2* p.31–60, 2014. Disponível em: <http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783319050195-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1451908-p176574596> Acesso em: 29 de Junho de 2014. doi:10.1007/978-3-319-05020-1_2

DIAS, A.A.; FREITAS, G.S.; MARQUES, G.S.M.; SAMPAIO, A.; FRAGA, I.S.; RODRIGUES, M.A.M.; EVTUGUIN, D.V.; BEZERRA, R.M.F. Enzymatic saccharification of biologically pretreated wheat straw with white rot fungi. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6045–6050, 2010.

HSU, T. pretreatment of biomass. In Handbook on bioethanol production and utilization. **Taylor & Francis**, p.179-195, 1996.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v.106, p.4044-4098, 2006.

KLAVON, K.; LANSING, S.; MULBRY, W.; MOSS, A.; FELTON, G. Economic analysis of small-scale agricultural digesters in the US. **Biomass Bioenergy**, v. 54, p. 36–45, 2013.

LESCHINE, S. Cellulose degradation in anaerobic environments. **Annual Review of Microbiology**, Palo Alto, v.49, p.399-426, 1995.

MACEDO, I.C. **Balanco das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético da Universidade Estadual de Campinas (NIPE). Campinas, Abril 2004. Disponível em: <www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=11168105> Acesso em: 14 de Abril de 2014.

MASSAGARDI, M.A.; FERNANDES, V.; VASCONCELOS, E.C.; JANISSEK, P. Análise crítica do Plano Decenal de Expansão de Energia – PDEE 2021 - Questões socioeconômicas e ambientais decorrentes das estratégias brasileiras para o etanol combustível. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, 2013. n.29, p.139-151.

MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETT, O.; MANTELATTO, P.E.; BONOMI, A.; ZAIAT, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825-835, 2014.

MTUI, G.Y.S. Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. **African Journal of Biotechnology**, v.8, n.8, p.1398-1415, 2009.

OLIVEIRA, F.M.V.; PINHEIRO, I.O.; SOUTO-MAIOR, A.M.; MARTIN, C.; GONÇALVES, A.R.; ROCHA, G.J.M. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 168-173, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRITZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PROVENZANO, M.R.; SENESI, N; MIIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by dsc in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis**, v.52, p.1037-1046, 1998.

QI, H.; CHANG, C.; ZHANG, L. Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process. **Green Chemistry**, v.2, n.11, p.177–184, 2009.

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–95, 2011.

REZENDE, C.A.; LIMA, M.A.; MAZIERO, P.; AZEVEDO, E.R.; GARCIA, W.; POLIKARPOV, I. I and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 54, 2011.

RODRIGUES, R.F.; TREVENZOLI, R.L.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.11, n.1, p.21-26, 2006.

SARKAR, N.; GROSH, S.K.; BANNERJEE, S.; AIKAT,K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v.37, n.1, p.19-27, 2012.

SEARCHINGER T. **How biofuels contribute to food crisis**, 2011. Disponível em: <www.washingtonpost.com> Acesso em: 24 de Abril de 2014.

SILVA, A.A.; NASCIMENTO, E.S.P.; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 563-566, 2012.

SILVA, G.A. **Avaliação das tecnologias de disposição de vinhaça de cana de açúcar quanto ao aspecto de desenvolvimento ambiental e econômico**. Tese. Engenharia Mecânica. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, p.208, 2012.

SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J. Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. **European Polymer Journal**, v.38, p.1399-1407, 2002.

TOLMASQUIM, M.T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. **Estudos Avançados**, v.2, p.433, 2014.

UJU; SHODA, Y.; NAKAMOTO, A.; GOTO, M.; TOKUHARA, W.; NORITAKE, Y.; KATAHIRA, S.; ISHIDA, N.; NAKASHIMA, K.; OGINO, C.; AND KAMIYA, N. "Short time ionic liquids pretreatment on lignocellulosic biomass to enhance enzymatic saccharification" **Bioresource Technology** v.103, n.1, p. 446-452, 2012.

(US), E. I. A. International Energy Outlook 2013 With Projections to 2040 In: **U.S. Energy**, 312p., 2013. Washington.

WEN, J.-L.; XIAO, L.-P.; SUN, Y.-C.; SUN, S.-N.; XU, F.; SUN, R.C. Comparative Study of Alkali-Soluble Hemicelluloses Isolated from Bamboo (*Bambusa Rigida*). **Carbohydrate Research** v.111, n.20, p.349, 2011.

YANG, H.; LI, S. Energy analysis of cassava vinasse treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v.91, n.6, p. 503-507, 2013.

YUAN, T.Q.; SUN, S.N.; XU, F.; SUN, R.C. Characterization of lignin structures and lignin-carbohydrate complex (LCC) linkages by quantitative ¹³C and 2D HSQC NMR spectroscopy. **Journal Agriculture Food Chemistry**, n.59, p.10604–10614, 2011.

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

ZHONG, W.; ZHANG, Z.; LUO, Y.; SUN, S.; QIAO, W.; XIAO, M. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. **Bioresource technology**, v. 102, n. 24, p. 11177–82, 2011.

CAPITULO 2 – DIGESTÃO ANAERÓBIA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR APÓS PRÉ-TRATAMENTOS ÁCIDO E ALCALINO

DE ROSSI, Eduardo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2014. **Digestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar após pré-tratamentos ácido e alcalino.** Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

RESUMO

O presente estudo buscou realizar o processo de digestão anaeróbia do material lignocelulósico palha de cana-de-açúcar, utilizando-se de palha *in natura*, palha pré-tratada com ácido cítrico, palha pré-tratada com Ureia e NaOH, e palha com ambos pré-tratamentos anteriores em mistura, utilizando-se de digestores de escala laboratorial em orientação vertical com modo de operação batelada. Delimitou-se quantidades de palha de 0; 2,5; 5; 7,5 e 10% m/m, no volume útil de 3 L do reator, correspondendo ao teste de 12 bateladas. Para a digestão que utilizou ambos os pré-tratamentos realizou-se mistura de 2,5 e 5% de cada um deles, correspondendo a 2 bateladas, e 2 reatores foram utilizados para digestão de apenas ARS. Em todos os reatores utilizou-se 20% v/v de inóculo. Pode-se identificar que ao se aplicarem os pré-tratamentos propostos na palha de cana-de-açúcar, tem-se um ganho significativo na produção de biogás gSVR⁻¹, além de que as proporções visando produção de biogás mais indicadas quando se aplicam os pré-tratamentos é a de 5% de palha pré-tratada com ácido cítrico em ARS. Enquanto os melhores resultados de digestão da palha de cana-de-açúcar, no âmbito da redução de carga orgânica foram obtidos dos reatores alimentados com 7,5% de palha *in natura* e 7,5% de palha pré-tratada com NaOH e Ureia a -5 °C.

Palavras-chave: biogás, bioenergia, resíduo sólido.

DE ROSSI, Eduardo. Western Parana State University, August 2014. **Anaerobic digestion of straw sugarcane after acid and alkaline pretreatments.** Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

ABSTRACT

This study aimed to carry out the process of anaerobic digestion of straw of sugarcane, lignocellulosic material, using straw inato, straw pre-treated with acid Citric, straw pre-treated with Urea and NaOH, and straw with both previous pretreatments in mixture, using the laboratory-scale digesters in vertical orientation with boatload mode of operation. Was delimited values from 0 to 10% w/w, the working volume of 3 L reactor at intervals of 2.5% for the treatments with straw inato straw pretreated with acid Citric and straw pretreated with urea and NaOH, corresponding to 12 boatload. While digestion that used for both pre-treatment was carried out mixing 2.5 to 5% each, corresponding to two batches. And two reactors were used for digestion of only ARS. In all reactors was used, 20% v/v inoculum. The inoculum consisted of 30% v/v of bed-of-avian and 70% of ARS. The experiment was conducted with greenhouses maintained at mesophilic condition. It can be identified that to apply the pre-treatments proposed in the straw cane sugar, has a significant gain in production biogas.gSVR⁻¹, and the proportions order to produce more biogas indicated when apply pre-treatments are 5 and 7.5% of straw in ARS. While the best results from digestion of straw cane sugar in the framework of organic load reduction were obtained from reactors fed with 7.5% straw fresh and 7.5% pretreated straw with NaOH and Urea at -5 ° C.

Keywords: biogas, bioenergy, solid residue.

3.1. INTRODUÇÃO

Observando-se o cenário de esgotamento das reservas fósseis, a instabilidade de preços dos biocombustíveis, a pressão pública para diminuir a poluição, principalmente advindas de países desenvolvidos, a condição energética brasileira encontra-se em um patamar privilegiado, pois, em conjunto com as pressões populares advêm as pressões políticas incentivando a mudança do foco do setor industrial para os biocombustíveis (RANKOVIC et al. 2009).

A biomassa se apresenta como alternativa de baixo custo, disponível, ambientalmente mais correta que a utilização de fontes fósseis, porém com processos específicos, dependendo da destinação, principalmente por possuírem composições diferentes (CHANDEL et al. 2011; BINOD et al. 2010).

A energia proveniente da biomassa tradicional tende a ceder espaço para biomassa moderna como o bioálcool, bioquerosene, biodiesel e biogás, apresentando-se de formas eficientes quanto à geração de energia (GHAF FOUR et al., 2014).

Considerando o elevado potencial de redução das emissões de gás de efeito estufa, o uso de resíduos agrícolas para produção de biogás pode contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável em áreas rurais, sendo que o material biomássico, mais especificamente o lignocelulósico, pode adquirir uma destinação mais aplicável, principalmente no Brasil que, em muitas situações este material é desperdiçado (TAHERZADEH, 2007; MENON e RAO et al., 2012).

3.1.1. Água Residuária De Suinocultura (ARS)

No Brasil foram abatidos 36.061.516 suínos em 2013, sendo o Paraná responsável por 19,2% ou 6.911.202 de suínos (IBGE, 2014). Os municípios detentores dos maiores rebanhos de suínos no Paraná em 2011 foram Toledo em primeiro lugar e Marechal Cândido Rondon que passou da 30ª posição em 2010 para a 5ª posição nacional, em 2011, devido ao surgimento de novas granjas (IBGE, 2012).

A poluição causada pelos dejetos suínos é elevada. Os resíduos apresentam

altas cargas de fósforo e nitrogênio, sedimentos, patógenos e alguns metais pesados como manganês, cobre etc. Segundo Ye et al. (2013) os dejetos suínos são constituídos pelas fezes, urina, água dos bebedouros e de higienização, ração residual, pelos, poeiras e outros materiais decorrentes do processo criatório. Podem apresentar grandes variações em seus componentes, dependendo do sistema de manejo adotado e, principalmente, da quantidade de água e nutrientes em sua composição. A composição da ARS pode ser visualizada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química média de ARS

Variável	Mín. (mg.L ⁻¹)	Méd. (mg.L ⁻¹)	Máx. (mg.L ⁻¹)
Sólidos Totais	12697	22399	49432
Sólidos Voláteis	8429	16388,8	39024
Sólidos Fixos	4268	6010,2	10408
Sólidos Sedimentáveis	220	428,9	850
Nitrogênio Total	1660	2374,3	3710
Fósforo Total	320	577,8	1180
pH	6,6	7	7,4
Potássio Total	260	535,7	1140
DQO		1685,0	

Fonte: EMBRAPA (2002); CABRAL et al. (2011).

A destinação ou manejo da ASR tem constituído sério problema operacional e ambiental, devido ao elevado número de contaminantes, potencial de diminuição da qualidade do ar, do solo e principalmente das águas superficiais e subterrâneas (JIMÉNEZ et al., 2015).

A ARS é utilizada como biofertilizante em muitos países por causa de sua elevada carga orgânica e conteúdo de nitrogênio e fósforo. Quando lançados *in natura* na água reduzem a capacidade de dissolver o oxigênio, tendo como consequência a morte dos diversos organismos, e propiciando o crescimento de outros, ocasionando o desequilíbrio do ecossistema aquático (DENG et al. 2006).

Em relação à contaminação da água do lençol freático, Fernandes (2012) relata que, quando fornecido nitrogênio em quantidade superior à demanda das culturas, este, na forma de nitrato (NO₃⁻), poderá ser lixiviado juntamente com a água de percolação.

Desta forma, a ARS pode ser utilizada em biorreatores anaeróbios para seu

tratamento, além de proporcionar cogeração de energia para diversos fins, como produção de eletricidade (PANICHNUMSIN et al., 2010).

3.1.2. Palha de cana-de-açúcar

A celulose é o composto orgânico mais abundante da natureza, seguido pela lignina e estes geralmente são encontrados juntos na forma sólida (ZHENG et al., 2014). Desta forma, este composto tem grande disponibilidade, podendo ser utilizado para aumentar a quantidade de sólidos empregados no reator anaeróbio.

Segundo Cortez et al. (2013), para cada tonelada de cana-de-açúcar produzida, gera-se aproximadamente 140 kg de palha e 135 kg de bagaço, correspondendo a 32,9 e 31,8% do conteúdo mássico em base seca, da planta, respectivamente, e também a 33,8 e 32,4% do conteúdo energético da planta. Portanto, a palha da cana-de-açúcar contém um terço da energia total disponível na planta (REGIS et al., 2013). A palha possui poder calorífico superior de 18,07 MJ kg⁻¹ (Ramos e Paula, 2011). As composições químicas da palha e do bagaço, para comparação, podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição do bagaço e da palha de cana-de-açúcar

	Bagaço Seco % m/m	Palha % m/m
Celulose	43,69	45,1
Hemicelulose	32,62	25,6
Lignina	13,93	12,7
Umidade	-	9,7
Outros Materiais Orgânicos	4,35	4,3
Cinzas	-	8,0

Fonte: Rossell (2005).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013), o Paraná, na safra 2013/2014, foi responsável por 7,04% da área utilizada para produção nacional de cana-de-açúcar, com 620.330 hectares. O Paraná teve produção média anual de 72.215 kg.ha⁻¹ de cana-de-açúcar. Considerando estes valores há uma geração, no estado do Paraná, de aproximadamente 6 milhões de toneladas de palha de cana-de-açúcar por ano.

Torna-se importante destacar que a prática de queima da palha já foi proibida em alguns estados brasileiros e uma das suas maiores aplicações atualmente é disposta no solo buscando redução de erosão, disponibilidade de nutrientes, dentre outros benefícios. Contudo, o setor tem requisitado a retirada desta do campo visando levá-la à indústria para viabilizar a cogeração de etanol de segunda geração ou energia, além de outros produtos (CORTEZ et al. 2014; Secretaria do Meio Ambiente - SP, 2014).

Pode-se também encaminhá-la a biorreatores anaeróbios para produção de biogás visando geração de energia para diversos fins e alguns trabalhos na literatura utilizaram materiais lignocelulósicos pré-tratados e *in natura*, como exposto na Quadro 1.

Quadro 1. Digestão anaeróbia de materiais lignocelulósicos

Pré tratamento	Material	Inóculo	Quantidade de inóculo	Produtividade	TRH*dias/°C digestão	Referências
Não houve	Carboximetilcelulose	Lama de reator anaeróbio	10%	-	55 / 52	(WAGNER et al., 2013)
Não houve	Recortes de gramado (seco e em pó)	Lama de reator anaeróbio	10%	-	55 / 52	
Não houve	Arvore de corte (madeira, ramos, secas e em pó)	Lama de reator anaeróbio	10%	-	55 / 52	
<i>n-methylmorpholine-oxide</i> (30 horas)	Algodão	Digestor de resíduos sólidos	Aprox. 80%	Atinge 62 à 88% do potencial teórico em metano	6 / 55	(JEIHANIPOUR et al., 2010) (KABIR et al., 2014)
Tamanho de partículas (03-30 mm)	Palha de trigo e arroz, aveia, trevo, bagaço, fibra de coco, cânhamo, folhas, feno de capim	-	-	Elevou em 30% a produção de metano	-	(ZHENG et al., 2014)
Irradiação (115 - 300 °C)	Palha de trigo e cevada, aveia palha e talos de arroz, grama	-	-	Elevou de 4 à 28% a produção de metano	-	
Extrusão – 0,45 - 3,5 Mpa durante alguns minutos	Palha	-	Aprox. 30%	Elevada de 8 à 70% a produção de metano	90-110 / 35	(HJORTH et al., 2011)
CaO – 6, 8 e 10% m/m (15 °C – 25 dias)	Biofibras	Compostagem de jardim e efluente de uma instalação de biogás (termófila)	2-10%	Elevou em 66% a produção de metano	10 / 52	(BRUNI et al., 2010)
Biológico parcial com fungos (27 °C – 20 dias)			2-10%	Sem efeito	10 / 52	
Vapor e 4% de NaOH			2-10%	Elevou em 26% a produção de metano	10 / 52	

*TRH: Tempo de Retenção Hidráulica.

Os TRH's são muito extensos para materiais lignocelulósicos não pré-tratados, o que demandaria um reator que comporta elevado volume de resíduo e, desta forma, faz-se necessário o emprego de pré-tratamentos para que o material lignocelulósico seja exposto ou degradado ou modificado possibilitando a ação rápida do consórcio de microrganismos responsáveis pela fermentação anaeróbia e produção de biogás, diminuindo, por conseguinte, o TRH e também o tamanho do reator ou aumentando a capacidade deste.

Contudo, ao se aplicar um tratamento químico, por exemplo, pode-se utilizar um composto químico que ao decorrer do processo fermentativo pode vir a ser inibitório tanto do desenvolvimento das bactérias e das arqueas, quanto na reprodução destas. Desta forma, a codigestão anaeróbia apresenta-se como uma ferramenta de bom termo para corrigir tal empecilho (ZHONG et al., 2011).

3.1.2.1. Pré-Tratamento

Alguns dos pré-tratamentos utilizados em estudos que visam disponibilizar matéria orgânica presente em materiais lignocelulósicos à fermentação alcoólica, podem ser visualizados na Tabela 4. Contudo, deve-se levar em consideração que, apesar dos processos terem sido desenvolvidos para um fim, há possibilidade de aplicação em outros tipos de fermentação, como a anaeróbia.

Tabela 4. Característica de alguns pré-tratamentos químicos

Pré-tratamento	Características		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Ácido diluído	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura
Hidróxido de Sódio	Inchação significativa	Considerável solubilidade	Considerável solubilização >50%
Químico Hidróxido de cálcio	Pouca despolimerização	Significativa solubilização	Solubilização parcial (~40%)
Ozonólise	Não foi observada	Pequena solubilização	Solubilização acima de 70%
Organosolv	Pouca inchação	Significativo, quase completa	Significativo, pode ser quase completa

Fonte: Santos et al. (2012).

Os pré-tratamentos com ácido diluído e hidróxido de sódio, proporcionam remoção e solubilização do material lignina perante Santos et al. (2012), além de

frente aos outros possuírem um preço de maior acessibilidade.

3.1.3. Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um ecossistema no qual os microrganismos em consórcio convertem compostos orgânicos complexos em CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2S e NH_3 , além de novas células bacterianas que atuam de forma simbiótica na remoção de carga orgânica (FRIGON; GUIOT, 2010).

A digestão anaeróbia tende a se estabilizar ou ocorrer de forma simbiótica constante, sendo possível dividi-la em distintas fases sendo a mais comum a expressa na Figura 4, na qual se considera como sendo as principais reações bioquímicas, que ocorrem na digestão anaeróbia, a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (LI et al., 2011).

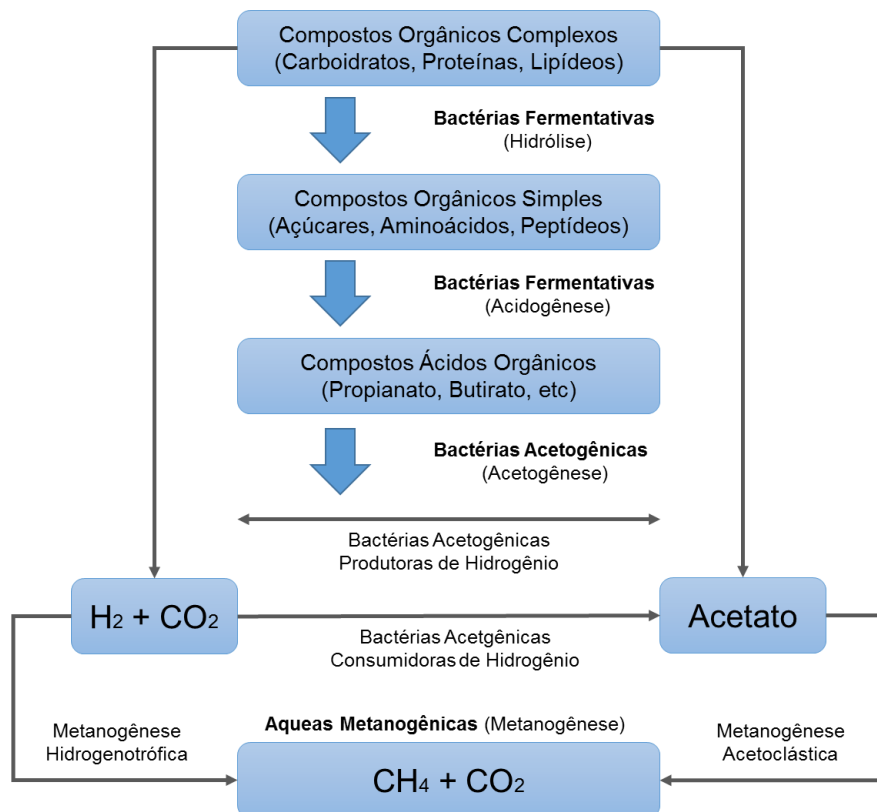


Figura 4. Sucessão metabólica simplificada e grupos microbianos na digestão anaeróbia.

Fonte: Mendes et al. (2005).

As bactérias hidrolíticas podem fermentar moléculas orgânicas complexas, dentre as quais se destacam os polissacarídeos, lipídeos e proteínas, resultando em produtos como ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, compostos de apenas um carbono, alguns ácidos orgânicos e compostos neutros (BALMANT et al., 2014).

As bactérias acidogênicas, principais consumidoras de ácidos graxos voláteis, são o principal produto das bactérias fermentativas que realizam a hidrólise, as acidogênicas são anaeróbias estritas em sua maioria (CHERNICHARO 2008).

Já quando se trata das bactérias acetogênicas estas produzem hidrogênio por meio de espécies facultativas e estritamente anaeróbias, responsáveis por fermentar ácidos voláteis maiores que o acético, como o butirato e propionato, e compostos neutros maiores que o metanol, decompondo a hidrogênio e acetato (BALMANT et al., 2014).

E, por último, as arqueas metanogênicas fermentam hidrogênio e o dióxido de carbono ou compostos constituídos por carbono como metanol, monóxido de carbono e acetato possuindo como produto de seu metabolismo o metano (BALMANT et al., 2014).

A digestão anaeróbia é estudada como tecnologia econômica e ambientalmente correta, para tratar o material e gerar energia. Contudo, há algumas limitações, como o tempo em que resíduos gordurosos demoram a serem digeridos, além da ineficácia em degradar os sólidos complexos. Neste sentido, utilizam-se de artifícios, como o pré-tratamento do material, no atual caso lignocelulósico, visando maior exposição dos compostos orgânicos as hidrólises, no processo da digestão (LEI et al., 2010; OKUDOH et al., 2014).

3.1.3.1. Condução da Digestão Anaeróbia

Diversos fatores podem afetar a digestão anaeróbia, dentre os quais pode-se citar, temperatura de operação do reator, tempo de residência do substrato no reator, composição do substrato, tamanho das partículas, pH do meio, entre outros (CHERNICHARO, 2008).

Pode-se correlacionar o crescimento microbiológico a três faixas de temperatura. Primeiramente, há a psicrófilas que correspondem às bactérias que se

desenvolvem na faixa de 0 a 20 °C. Em segundo, mesófilas condizentes com as que metabolizam na faixa de 20 a 45 °C. E em terceiro, as bactérias termófilas que se desenvolvem entre 45 a 70 °C (GANNOUN et al., 2009). Chernicharo (2008), afirma que as bactérias que se desenvolvem na faixa considerada mesófila, tem crescimento ótimo na temperatura de 30 a 35 °C.

3.1.3.1.1. Codigestão

Para Sosnowski, et al. (2003), o crescimento pode ser maximizado utilizando-se a codigestão anaeróbia. Esta tende a apresentar benefícios como a diluição de compostos tóxicos, proporcionando equilíbrio de nutrientes e possibilidades de aumentar o consórcio de microrganismos e regular a carga orgânica, potencializando a geração de biogás.

A codigestão anaeróbia trata-se de uma mistura de resíduos, sendo o termo utilizado independentemente da proporção em que é realizada a mistura dos afluentes a serem utilizados no digestor. A codigestão possibilita balancear os nutrientes, equalizar as partículas como flutuantes, acidificantes e fixas, por meio da diluição, entre outros (MIAO et al., 2014).

Objetivou-se no atual trabalho avaliar a codigestão anaeróbia da palha de cana-de-açúcar (*in natura*, pré-tratada com ácido cítrico e com NaOH/Ureia) em ARS, com emprego de inóculo conduzindo-se a digestão em temperatura mesófila à 35 °C (± 1), buscando aumentar a eficiência, principalmente no que se refere a produção de biogás.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Local do Experimento

O experimento da digestão foi conduzido na Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, na cidade de Palotina-PR, com latitude de 24°18' Sul; longitude 53°55' Oeste e altitude de 310 metros. As temperaturas médias anuais variam entre 17 e 19 °C (IAPAR, 2006).

3.2.2. Palha de Cana-de-açúcar

As amostras de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) foram coletadas na região de Palotina (PR), nas coordenadas 24°17'53.5"S e 53°50'29.4"W e foram armazenadas em recipiente de poliestireno, para manter as condições de umidade da palha na coleta. Posteriormente, o material coletado foi cortado em tamanhos de 0,5 a 2 cm buscando-se homogeneidade, principalmente para reduzir externalidades e também para facilitar o tratamento físico-químico.

3.2.2.1. Pré-tratamento com NaOH e Ureia

O pré-tratamento alcalino foi realizado à temperatura de -5,0 °C, proporção massa de celulose:volume de solvente 4:96 e proporção dos reagentes na solução de NaOH:Ureia 70:120 g.L⁻¹.

Para este pré-tratamento, utilizou-se ultrassom na preparação de 33,6 L da solução de NaOH/Ureia 70:120 g.L⁻¹, nas dependências da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *campus* de Toledo. Em seguida, a solução foi encaminhada ao Instituto de Pesquisa em Aquicultura Ambiental – InPAA, onde ficou sob refrigeração por aproximadamente 18h até que atingir-se a temperatura de -5 °C, utilizando-se de um refrigerador horizontal com capacidade de comportar o volume de 510 L. Aferiu-se a temperatura utilizando-se de um termômetro digital (erro de ± 0,5 °C). Após atingir a temperatura, adicionou-se 1,4 kg da palha de cana-de-açúcar

até atingir a proporção 4:96, agitou-se por 15 minutos, seguida de repouso durante 105 minutos (Figura 5).



Figura 5. Pré-tratamento da palha com Ureia e NaOH

3.2.2.2. Pré-tratamento com ácido cítrico

Para o pré-tratamento ácido utilizou-se concentração da solução de ácido cítrico a 70 g L^{-1} , tempo de reação de 15 min e utilização da autoclave vertical (Phoenix, potência: 4.000 W) a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme encontrado no capítulo 1.

Para este pré-tratamento, preparou-se 33,6 L da solução de ácido cítrico com concentração de 70 g L^{-1} , nas dependências da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *campus* de Toledo, onde também realizou-se o pré-tratamento ao se adicionar 1,4 kg de palha de cana-de-açúcar à solução preparada, e mantida em autoclave por 15 minutos à $120 \text{ }^\circ\text{C}$. A diferença visual deste pré-tratamento, ocasionado na palha pode ser observada na Figura 6 – A e B.



Figura 6. Palha *in natura* (A); Palha pré-tratada com ácido cítrico (B).

3.2.3. Água Residuária de Suinocultura (ARS) e Inóculo

Utilizou-se como matéria-prima para produção de biogás, água residuária de suinocultura (ARS), obtida de empreendimento matrizeiro de suínos com capacidade para até 900 animais localizado no município de Palotina-PR, Brasil. O resíduo foi obtido após etapa de gradeamento.

O inóculo utilizado para partida do reator foi obtido em propriedade rural localizada no município de Palotina-PR, Brasil, proveniente de digestor anaeróbio, modelo canadense, operado com resíduos líquidos de suinocultura e conjunto com cama de aviário proveniente da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. A proporção dos inóculos foi de 30 % cama-de-aviário e 70 % ARS digerida. Optou-se por trabalhar com 20 % (v/v) de inóculo do volume total do reator, baseando-se em estudos realizados por Sánchez (2001).

3.2.4. Digestores e gasômetros

A escala do dispositivo utilizado como biorreator foi de bancada com sistema de operação de digestão em batelada. Os 16 reatores foram confeccionados a partir de tubo de policloroeteno ou policloreto de polivinila (PVC), com diâmetro de 10 cm, comprimento 50 cm, conforme esquema presente na Figura 7 (a-b). Delimitou-se em 3 L o volume útil do reator, chegando a aproximadamente 1 L de volume morto.

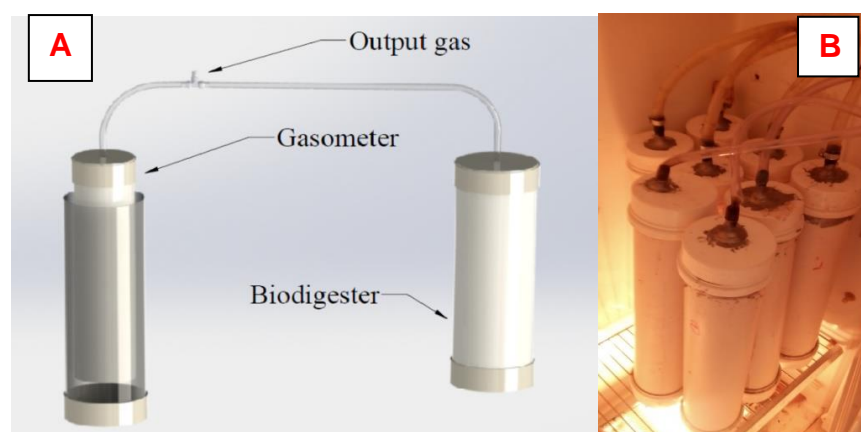


Figura 7. a-Esquema do digestor e gasômetro; b-Reatores utilizados.

Fonte: Autoral.

O gasômetro foi confeccionado utilizando-se tubo de PVC de 7,5 cm, com 30 cm de comprimento e este foi inserido em um tubo de PVC contendo 10 cm de diâmetro que continha um tubo guia também de PVC com 2,5 cm (Figura 8), foi utilizada uma solução salina ácida para evitar o escape do biogás e impedir a dissolução do CO₂ utilizou-se solução salina ácida com 25% (v/v) de cloreto de sódio e 3% (v/v) de ácido sulfúrico concentrado (LARSEN, 2013). Imergiram-se parcialmente, em recipientes, os gasômetros e suas guias no selo líquido de solução salina ácida.



Figura 8. Gasômetros confeccionados.

Uniram-se os reatores aos gasômetros, utilizando-se de mangueiras cristal e conexões PVC. As retiradas de gás foram realizadas por meio de conexões em T inseridas na mangueira entre o reator e o gasômetro (Figura 9).



Figura 9. Conexão em T, utilizada para coleta e saída de gás.

Os gasômetros foram mantidos sob as condições de variação de temperatura ambiental, para aferir corretamente o volume de biogás gerado mediu-se o deslocamento vertical dos gasômetros e posteriormente corrigiu-se para condições normais de temperatura e pressão (CNTP) conforme Equação 2.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1 \text{ (CNTP)}} = \frac{P_2 V_2}{T_2 \text{ (EXP.)}} \quad \text{Equação 2}$$

em que:

P_1 – Pressão CNTP (mmHg);

V_1 – Volume CNTP (L);

T_1 – Temperatura CNTP (K);

P_2 – Pressão Local (Palotina-PR);

V_2 – Volume medido em amostragem (L);

T_2 – Temperatura medida no momento da amostragem (K).

3.2.5. Incubadora

O controle da temperatura foi realizado utilizando-se duas incubadoras, conforme Figura 10, sob a temperatura média de 35 °C ($\pm 1,0$ °C). As incubadoras foram confeccionadas com casco térmico e termostato digital marca Full Gauge®, modelo TIC-17RGTi, para o controle da temperatura e definição de *set-point* juntamente com um segundo termômetro digital independente.

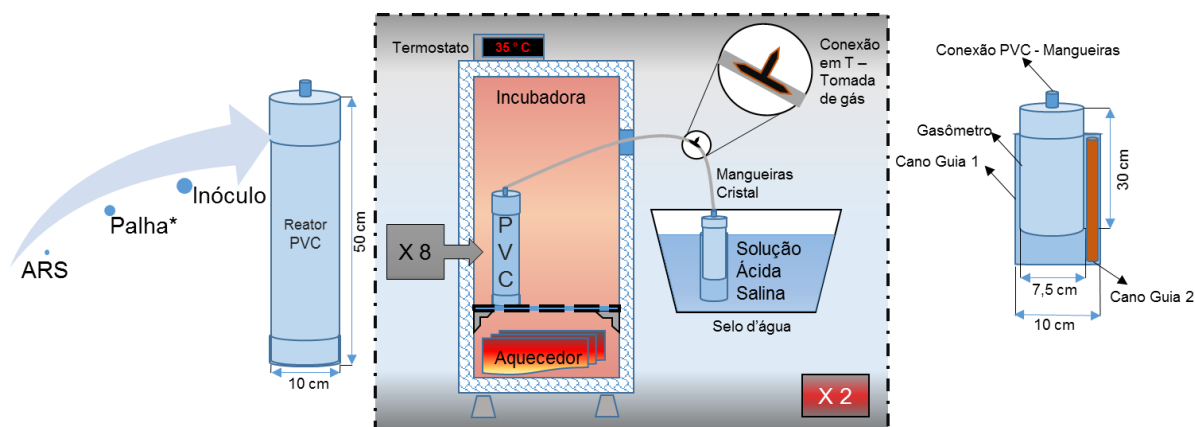


Figura 10. Esquema construtivo dos reatores, gasômetros e incubadora.

Apenas os reatores foram mantidos na parte interior das incubadoras. Foram feitos orifícios nas incubadoras visando a passagem das mangueiras cristal até os gasômetros como pode-se visualizar na Figura 10, também utilizados para a entrada dos termômetros responsáveis pelo acionamento do aquecimento, regulado pelo termostato.

3.2.6. Configuração experimental

Foram realizadas 16 bateladas experimentais, sendo duas delas apenas com ARS e inóculo, considerando-se estes como “branco” ou referência (Reator 1 e 2). Os outros 14 experimentos foram divididos em 4 grupos como descrito no Quadro 2.

Quadro 2. Experimento e a divisão dos grupos

Reator	Grupo	% palha	% ARS	% Inóculo	Solução líquida do pré-tratamento
1	Branco	0	80	20	-
2	Branco	0	80	20	-
3	1. Palha <i>in natura</i>	2,5	77,5	20	-
4		5	75	20	-
5		7,5	72,5	20	-
6		10	70	20	-
7	2. Palha pré-tratada com ácido cítrico	2,5	77,5	20	-
8		5	75	20	-
9		7,5	72,5	20	-
10		10	70	20	-
11	3. Palha pré-tratada com NaOH e Ureia	2,5	77,5	20	-
12		5	75	20	-
13		7,5	72,5	20	-
14		10	70	20	-
15	4. 50% de palha pré-tratada com ácido cítrico e 50% de palha pré-tratada com NaOH e Ureia	5	75	20	*16,7 mL.L ⁻¹ solução Ácido Cítrico; *6,7 mL.L ⁻¹ solução Ureia/NaOH.
16		10	70	20	*33,3 mL.L ⁻¹ solução Ácido Cítrico; *13,3 mL.L ⁻¹ solução Ureia/NaOH.

Determinou-se como Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) 30 dias, buscando avaliar principalmente o delineamento da produção de biogás.

3.2.7. Parâmetros de análise e controle

A ARS, juntamente com o inóculo, foram submetidos a testes de pH, AV e AT, AI e AP. Também avaliou-se ST, SV e SF, sendo aplicado também na palha de cana-de-açúcar. Todas as análises realizadas no afluente do reator também foram efetuadas em amostras coletadas na saída deste, tornando possível o estudo, a comparação e a avaliação da eficiência de todos os tratamentos. Os parâmetros utilizados para realizar as análises e medições estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros avaliados e metodologias utilizadas

Parâmetros	Unidades	Método	
ST	g.L ⁻¹	Gravimétrico	2540-B - Protocolo APHA (1995)
SV	g.L ⁻¹	Gravimétrico	2540-E - Protocolo APHA (1995)
SF	g.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA (1995)
pH	-	Potenciométrico	4500-H - Protocolo APHA (1995)
AT	mg.L ⁻¹	Volumétrico	Silva (1977)
AI	mg.L ⁻¹	Volumétrico	Silva (1977)
AP	mg.L ⁻¹	Volumétrico	Silva (1977)
AV	mg.L ⁻¹	Volumétrico	Silva (1977)
Temperatura	°C	Leitura Direta	-
Biogás	mL	Volumétrico	CNTP
Metano	%	MiniOrsat	AlfaKit® e Cromatografia
CO ₂	%	MiniOrsat	AlfaKit® e Cromatografia

3.2.8. Caracterização do biogás

Os componentes principais do biogás são metano e dióxido de carbono, sendo assim, pode-se quantificar o percentual de metano ou dióxido de carbono gerado por meio da lavagem do biogás, utilizando-se uma solução de NaOH (40g.L⁻¹) de modo que ocorra a absorção do CO₂ (KISMURTONO, 2011).

O biogás gerado foi coletado utilizando-se um coletor de amostras de gás, sendo em seguida realizado as análises com o Kit de Análise de Biogás, desenvolvido pela EMBRAPA Suínos e Aves e a empresa AlfaKit Ltda., no qual há a determinação de dióxido de carbono (CO₂) pela adaptação do método de Orsat, em uma reação de solução básica de NaOH com o CO₂ para medir sua concentração, por meio do kit específico. O resultado de gás metano (CH₄) foi obtido indiretamente

pela diferença do resultado de CO₂ presente no biogás.

O kit da empresa AlfaKit[®] com metodologia utilizada pela rede oficial de laboratórios de solos da EMBRAPA apresenta precisão de 2,5% e pode-se controlar parâmetros como percentual de metano, dióxido de carbono, amônia e ácido sulfídrico presentes no biogás.

3.2.8.1. Cromatografia a gás

Para análise cromatográfica a gás, utilizou-se cromatógrafo Construmaq U-13, coluna empacotada Hayesep D de 80/100 mesh como fase estacionária, detector de condutividade térmica e, como fase móvel, utilizou-se gás Hélio, ultrapuro 2.2 (Gama Gases), com fluxo de 20 mL min⁻¹.

3.2.9. Análise estatística

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, com os cinco tratamentos (0; 2,5; 5; 7,5 e 10%) de palha adicionada aos reatores, repetindo-se o procedimento experimental para a palha *in natura*; palha pré tratada com ácido cítrico e palha pré tratada com hidróxido de sódio e ureia. Para verificar a diferença estatística entre os tratamentos aplicando-se análise de variância, fator único sem repetição, a 5% de probabilidade utilizou-se software Excel (Office 2013), analisou-se produção de biogás e redução de sólidos voláteis.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores do Potencial Hidrogeniônico (pH) inicial nos reatores situaram-se entre 7,0 e 7,30 tornando-se extremamente importante ao processo de multiplicação do consórcio de microrganismos, destacando-se o principal grupo, responsável pela produção de metano, as arqueas metanogênicas que tem reprodução ótima em pH entre 6,6 - 7,8. (APPELS et al. 2011; LEI et al. 2010).

Lei et al. (2010) realizaram a digestão anaeróbia da palha de arroz particulada, utilizando lodo anaeróbio em temperatura ambiente com adição de diferentes quantidades de fosfato (0, 155, 465 e 775 mg P.L⁻¹) e os pH iniciais foram corrigidos para 7,1 - 7,2, utilizando-se de solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹. Operou-se oito reatores, com 4 tratamentos distintos em temperatura mesófila (22 ± 2°C), em sistema de batelada com mistura completa (agitação), por 120 dias. Apesar de ter iniciado as reações de digestão com o mesmo valor de pH, nas quatro diferentes concentrações de fosfato testadas, o pH caiu para valores entre 5,8 - 6,3 até o dia 15 da digestão, mas deste ponto em diante, até completar os 120 dias, recuperou-se o pH para valores próximos a 7.

No atual trabalho, os 16 reatores, ao final dos 30 dias pré-determinados de fermentação anaeróbia, não apresentaram pH inferiores a 7,5 podendo-se caracterizar que os reatores encontravam-se em estabilidade de pH na reação, no momento da análise.

Como pode-se visualizar na Figura 11, os reatores 9 e 10, que foram utilizados para digerir palha pré-tratada com ácido cítrico com concentrações maiores de SV, apresentaram um pH menor. Estes foram os únicos que apresentaram pH abaixo de 7,7 correlacionando-se ao material de alimentação. Apesar disto, na maioria dos reatores, não pode-se observar uma correlação entre a forma de tratamento realizada na palha de cana-de-açúcar e o pH final dos reatores anaeróbios, indicando que a digestão anaeróbia da palha *in natura* e pré tratada com ácido cítrico ou ureia com hidróxido de sódio é estável até o trigésimo dia da digestão em questão de manutenção do pH, nas condições estudadas.

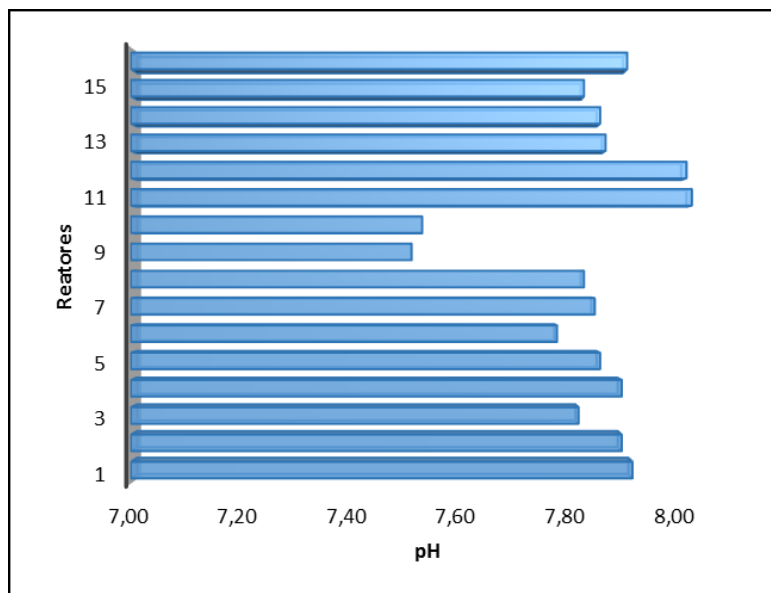


Figura 11. pH dos reatores após 30 dias de digestão.

Chandra et al. (2012), ao digerir palha de trigo utilizando 4% (massa) de NaOH (em relação à massa de palha) para pré-tratar o material, chegou ao pH final de 8,3, superior ao atual trabalho e o autor relata ter começado a digestão em um pH 6,91. Estes mesmos autores, ao utilizarem 5% de NaOH para pré-tratar o material lignocelulósico, também obtiveram material para digestão com pH inicial baixo 6,64 e pH final, após digestão, de 8,19.

3.3.2. Determinação da Alcalinidade e Acidez Volátil

O afluente utilizado nos reatores possuía razão de 0,69 de Alcalinidade Total pela Acidez Volátil (AT:AV) e Alcalinidade Intermediária por Alcalinidade Parcial (AI:AP) próxima a 12, muito diferente do encontrado no efluente após 30 dias de digestão, para todos os reatores (Figura 12), indicando que a AI já havia sido bastante consumida em relação a AP, e que a AV havia aumentado em relação a AT, com exceção dos reatores 9 e 10 que também apresentaram pH mais acidificado, indicando que a AI não estava sendo consumida, por algum motivo, provavelmente pela palha ter se depositado ao fundo, ao passar dos dias, impedindo um contato com o material líquido do reator, pelo fato de não haver agitação.

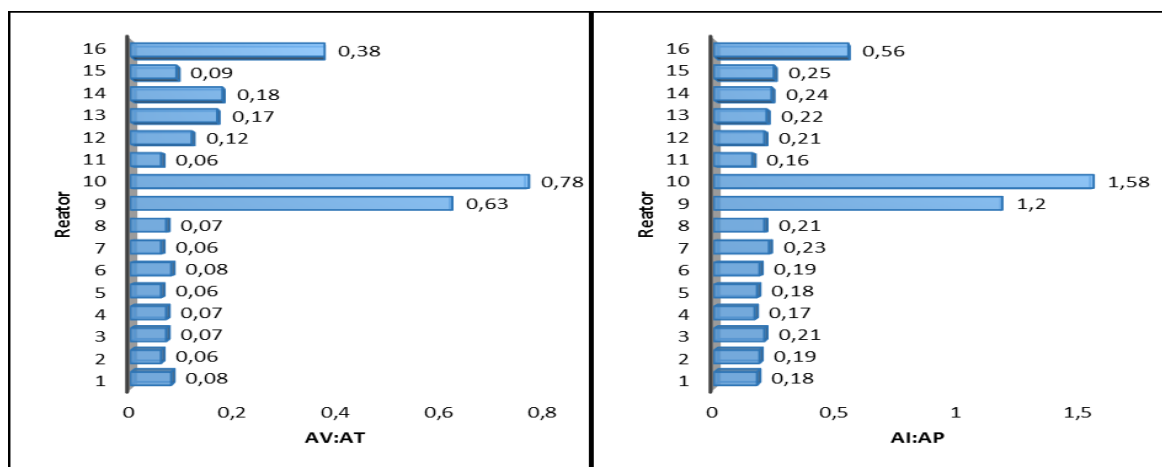


Figura 12. Acidez Volátil/Alcalinidade Total e Alcalinidade Intermediária/parcial

A AV é um parâmetro que influencia diretamente o pH do meio. Ao se analisar a AV, tem-se principalmente os ácidos acético e propiônico. As bactérias responsáveis por essa produção de ácidos acabam por alterar o pH, assim como as consumidoras deste, por isto um desequilíbrio dentro de um consórcio de microrganismos digestores que pode resultar em variação de pH, e até mesmo provocar o colapso do sistema (APPLES et al., 2011; MARTÍN-GONZÁLEZ et al., 2013).

3.3.3. Concentração de Sólidos

Analisando-se a Figura 13, pode-se visualizar a diferença de concentração, em g.L^{-1} , de SV alimentado *versus* a concentração de SV ao final dos 30 dias de digestão anaeróbia. Colocou-se a concentração em g.L^{-1} de forma a equalizar os reatores e compara-los por redução total de SV em percentual.

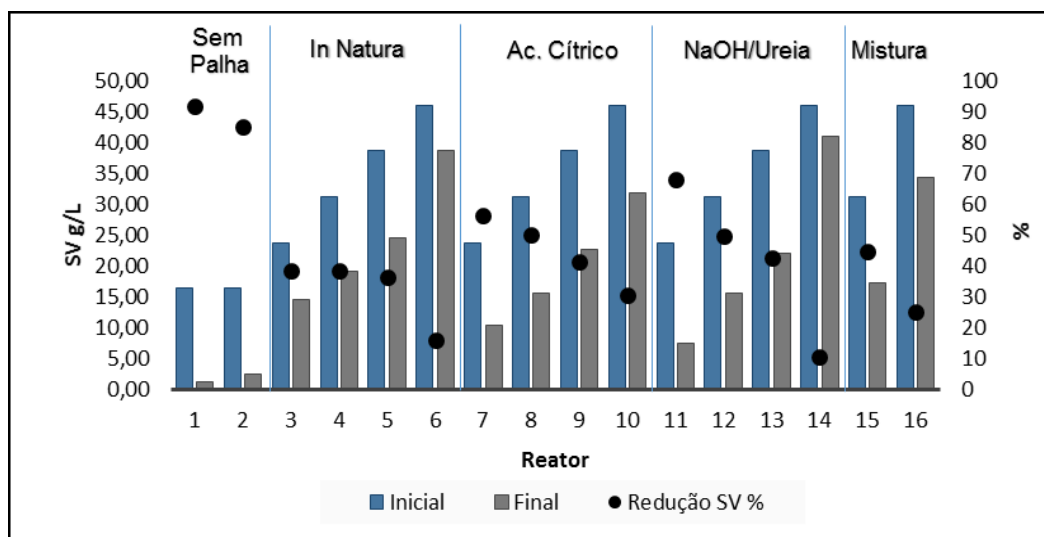


Figura 13. Desempenho dos reatores referente a redução de SV.

Ao se avaliar a Figura 13, nota-se que houve uma maior redução em percentual de SV nos reatores sem palha, o que já era de se esperar, pois não há quase disponibilidade de matéria orgânica para fermentação frente os outros reatores, que tiveram adições diferenciadas de matéria orgânica.

Quando se leva em consideração a forma de pré-tratamento, ou ausência desta, na redução de SV em percentual, não houve diferença estatística significativa, ao nível de 5%, entre os reatores, ao se aplicar o teste anova, fator único.

Já em relação às diferentes concentrações de alimentação verificou-se diferença significativa, ao nível de 5%, entre os tratamentos, e não levou-se em consideração o tratamento referência (branco), sendo que o que se apresenta como melhor tratamento para redução de sólidos voláteis em percentual, durante 30 dias, é o alimentado com 2,5% de palha pré-tratada com NaOH/Ureia (reator 11), enquanto os de menor redução de SV em percentual são os reatores com alimentação de 10% de sólidos voláteis, sendo os piores resultados verificados nas análises realizadas nos reatores alimentados com palha in natura e palha pré-tratada com NaOH/Ureia ao nível de 10%, reatores 6 e 14.

Contudo, deve-se levar em consideração que os reatores alimentados com 7,5% de palha de cana-de-açúcar apresentaram redução de SV% acima da linha de tendência, como demonstrado na Figura 14. No caso de implantação de um reator, em uma propriedade, para tratamento de efluente, aumentaria as possibilidades de se fazer cálculo de carga de alimentação, ao nível de 7,5% de palha, nos reatores

que se utilizariam de alimentação de palha *in natura* ou pré-tratadas com ureia e hidróxido de sódio, o que resultaria em menor custo de reator, pois resultaria em menor TRH para uma maior redução de SV em termos globais.

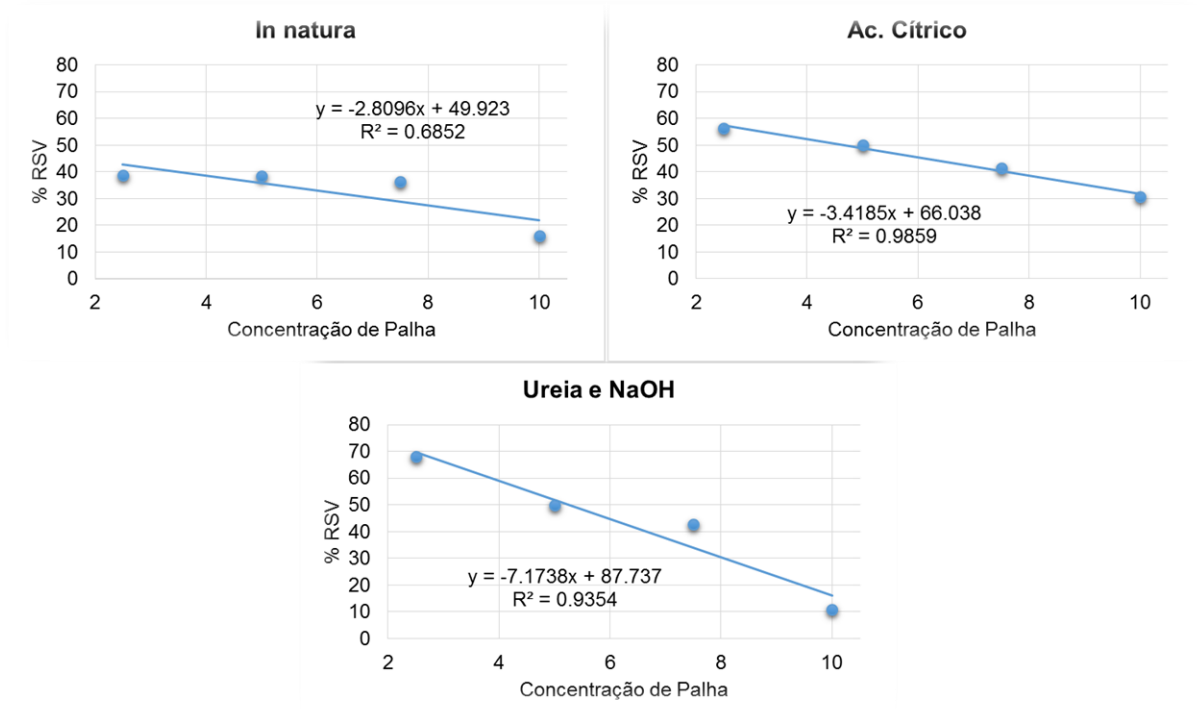


Figura 14. Redução de SV%.

Os reatores foram alimentados com uma carga de SV na ordem de 16,44 até 46,06 g.L⁻¹ e obtiveram reduções de SV significativas, até mesmo quando comparadas a outros trabalhos, que realizaram digestão de materiais lignocelulósicos como pode-se averiguar no Quadro 3.

Quadro 3. Comparação dos dados obtidos da digestão anaeróbia com outros trabalhos na literatura

Material	Pré-tratamento	Reator	Codigestão	Inóculo	Dias	°C	Alimentação g.L ⁻¹	RSV %	Biogás L.g ⁻¹ SVR	Biogás L.g ⁻¹ SV	Ref.
Palha de cana-de-açúcar	Sem pré-tratamento	Batelada	2,5; 5; 7,5 e 10% em ARS	Proveniente de reator anaeróbio operado com ARS e Cama de Aviário 20%	30	35±1	23,84–46,06	38-16	0,3-0,54	0,17-0,61	Atual Trabalho
Palha de cana-de-açúcar	Ácido cítrico		2,5; 5; 7,5 e 10% em ARS				23,84–46,06	56-30	0,42-0,65	0,38-0,98	Atual Trabalho
Palha de cana-de-açúcar	NaOH e Ureia		2,5; 5 e 7,5% em ARS				23,84–38,65	68-42	0,64-0,79	0,85-1,30	Atual Trabalho
Palha de arroz	3-5 mm	Batelada	-	-	120	22±2	12,63	65	0,52	-	Lei et al., (2010)
Palha de arroz	Moinho de martelos; 5% em peso de fungos da podridão branca; e 2,5% de NaHCO ₃	Batelada	-	30% Proveniente de reator anaeróbio	89	55±1	21,35	-	0,28	-	Lianhua et al. (2010)
			-			35±1		-	0,24		
			-			25±1		-	0,18		
Palha de cevada	Sem Pré-tratamento	Batelada	Dejeto suíno e estrume de vaca	0 – 100%	80	15-37	55,49-72,66	53,59 - 76,71	-	0,10-0,23	Wei et al. (2014)
Palha de arroz, trigo e triticales (híbrido de centeio e trigo)	N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO ou NMO) - 130 °C durante 1-15 h	Batelada	-	Proveniente de digestor de resíduos sólidos municipais	42	55	5 – 6,25	-	-	0,20-0,36	Teghammar et al. (2012)
	Sem pré-tratamento		-					-	-	0,15-0,25	
Palha de trigo Palha de Trigo	NaOH 4 e 5% em relação ao peso seco da palha de trigo; temperatura: 37 °C; tempo de residência: 120 h; Hidrotérmica temperatura: 200 °C; tempo de residência: 10 min - 1,55 MPa.	Batelada	-	50% - preparado com palha de trigo 7 dias antes do início da digestão	40	37	44,5	41,5-22,2	-	0,35 -0,20	Chandra et al. (2012)

3.3.4. Temperatura

A temperatura, das incubadoras utilizadas no experimento, foi mantida a 35 °C ($\pm 1,0$ °C), não havendo interrupções, de modo a manter estável a produção de biogás. A temperatura é um dos principais fatores na digestão, tem relação direta na atividade dos microrganismos e isto faz com que produção de metano possa ser afetada (APPELS et al., 2011).

De acordo com Wei et al. (2014), ao codigerir palha de cevada, com dejetos suíno e esterco bovino, concluiu-se que a digestão de materiais lignocelulósicos pode ser influenciada, além do substrato alimentado, pela temperatura em que este é submetido. Segundo Hendriks e Zeeman (2009) os resultados de produção de biogás inferior, quando se utiliza temperaturas menores, podem ser atribuídos à baixa atividade bacteriana que tende a ser mais importante, que o normal, devido este ser um material recalcitrante (lignina), limitando o grau de degradação.

Kaparaju et al. (2010) testou a digestão de material lignocelulósico em condições termófilas obtendo elevada produção de biogás. Lianhua et al. (2010) também avaliaram as condições reacionais na produção de biogás utilizando-se palha de arroz, variando a temperatura como exposto na Quadro 3, e estes autores relataram maiores taxas de produção de biogás na faixa mesófila. A produção de biogás foi inibida em condições termófilas, principalmente pelo fato de haver uma rápida multiplicação das bactérias acidogênicas, levando a uma redução do pH, dificultando a reprodução das arqueas metanogênicas que tende a ser mais lenta (LIANHUA et al., 2010).

3.3.5. Produção de Biogás

Aferindo-se a produção de biogás torna-se possível avaliar qual dos pré-tratamentos testados para a digestão da palha de cana-de-açúcar é mais efetivo, em relação a produção de gás. Na Figura 15 estão expostas as quantidades produzidas de biogás acumulado durante os 30 dias de digestão anaeróbia.

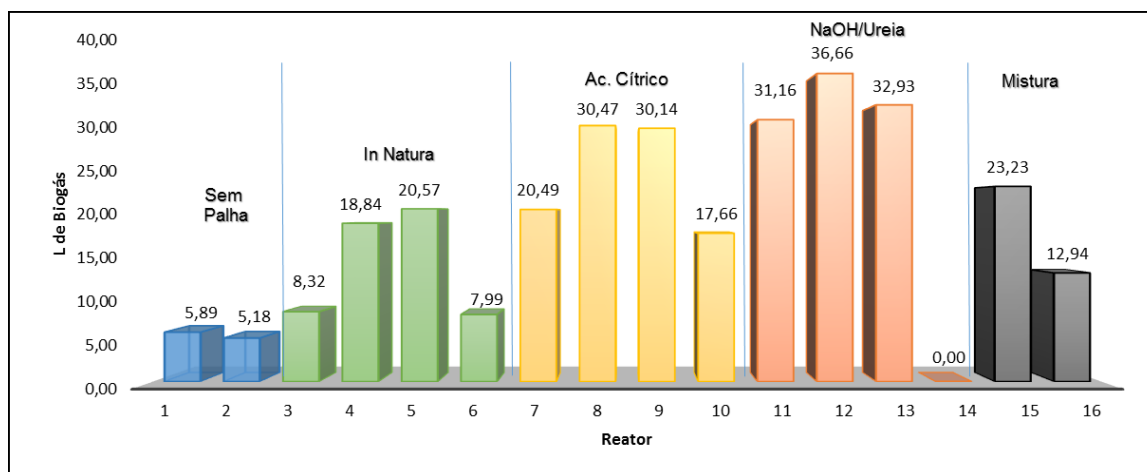


Figura 15. Produção de biogás acumulada

Ao avaliar os dados coletados após os 30 dias de digestão, nota-se que o biogás acumulado proporciona diferenças significativas, ao nível de 5%, ao se digerir palha de cana-de-açúcar, em diferentes formas de alimentação dos reatores: palha *in natura*, ácido cítrico e hidróxido de sódio e ureia, ao se aplicar o teste anova. Indicando que ao realizar os pré-tratamentos há um aumento real frente à digestão de palha sem pré-tratamento.

A média de produção de biogás nos reatores que foram alimentados com palha *in natura* foi inferior aos reatores alimentados com palha de cana pré-tratada com ácido cítrico que por sua vez foi inferior a digestão da palha pré-tratada com hidróxido de sódio e ureia, comparando-se as concentrações de sólidos de forma individual, descartando-se o reator 14 que teve sua produção inibida, provavelmente pela baixa redução de SV e a presença de NaOH/Ureia no reator em maior , o que possibilitou a dissolução do CO₂ produzido.

Assim como a mudança dos pré-tratamentos proporcionou diferenças significativas na produção de biogás, alterar a concentração de palha nos digestores também apresentou diferenças significativas, ao nível de 5% indicando que a melhor concentração utilizada para produção de biogás, dentre as testadas, é de 5%, seguida pelas concentrações de: 7,5; 2,5; 10; e 0% respectivamente. Contudo, para que haja uma comparação entre os reatores de forma ainda mais efetiva deve-se normalizá-la em volume gerado pela quantidade de matéria orgânica reduzida, de acordo com a Figura 16.

Chandra et al. (2012), ao digerir palha de trigo pré-tratada com NaOH,

adicionou ureia antes da digestão para equilibrar a razão C/N (carbono nitrogênio). Isto também pode justificar a elevada produção de biogás nos reatores alimentados com palha de cana-de-açúcar pré-tratadas com NaOH/Ureia, ou seja, a relação C/N otimizada propiciou uma elevada produção de biogás. Contudo, este fato também pode ter ocasionado a não produção de gás no reator 14, por inibição por excesso (MARTÍN-GONZÁLEZ et al. 2013).

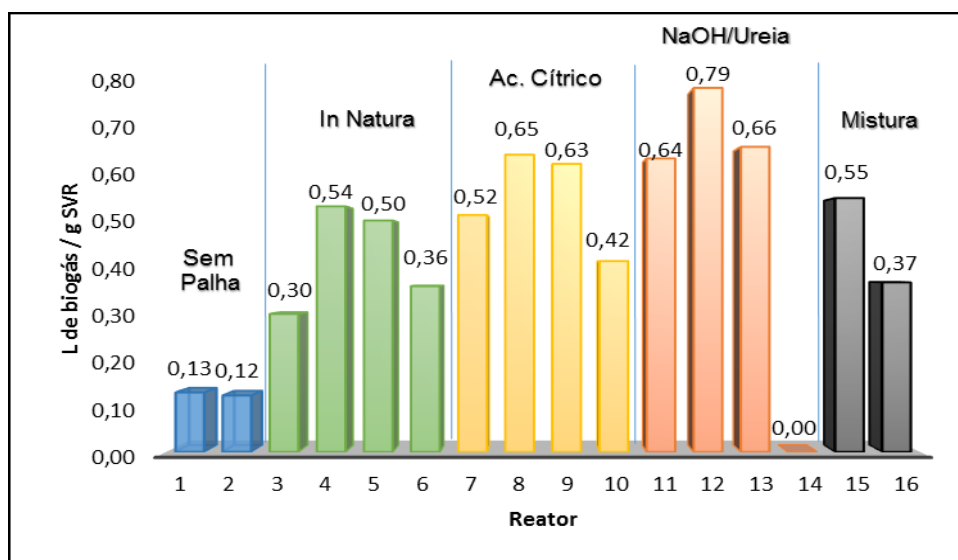


Figura 16. Volume de biogás produzido por grama de sólidos voláteis removidos.

As melhores produções de biogás por grama de sólidos voláteis removidos ocorreram nos tratamentos com 5; 7,5; e 2,5% de palha pré-tratada com NaOH/Ureia, sendo que estes dois últimos não diferenciaram-se significativamente entre si, e entre os tratamentos com concentrações de 5 e 7,5% de palha pré-tratada com Ácido cítrico. E, apesar da digestão do material dejetado de suíno utilizado como “branco” ser facilitada, a produção de biogás $L \cdot gSVR^{-1}$ foi muito inferior as testadas até mesmo quando se utilizou palha *in natura*.

Ao se aplicar os pré tratamentos na palha de cana-de-açúcar aumentou-se o potencial de produção de biogás em $L \cdot gSVR^{-1}$ em aproximadamente 34% com o pré-tratamento com ácido cítrico (autoclave) e 56% ao se aplicar o pré-tratamento com NaOH/Ureia a frio, descartando-se os reatores com aplicação de 10% de palha, devido ao reator 14 não ter produzido gás.

Vivekanand et al. (2012) estudaram a digestão de palha de canola pré-

tratada, utilizando-se da explosão a vapor e compararam com a digestão desta *in natura*. O rendimento em metano das amostras pré tratadas foi de 17% superior a digestão da palha *in natura*. Apesar dos resultados mostrarem que o pré-tratamento utilizando explosão a vapor aumenta o rendimento final de metano, ao se comparar com o atual trabalho verifica-se uma maior diferença de produção ao se aplicar os pré-tratamentos ácido e básico, indicando a necessidade de estudos de viabilidade e custos comparando-se estes pré-tratamentos, em uma mesma metodologia de digestão. Segundo Kaparaju et al. (2010) a concentração de substrato e a carga orgânica adicionada ao sistema influencia o desempenho do processo e os rendimentos de metano.

Levando-se isto em consideração, outra forma de se verificar a maximização da digestão ao se aplicar o pré-tratamento antes de realizar a digestão, é avaliar, levando-se em consideração as análises realizadas no biogás, utilizando-se os resultados obtidos por meio do cromatógrafo e do kit AlfaKit® (Figura 17).

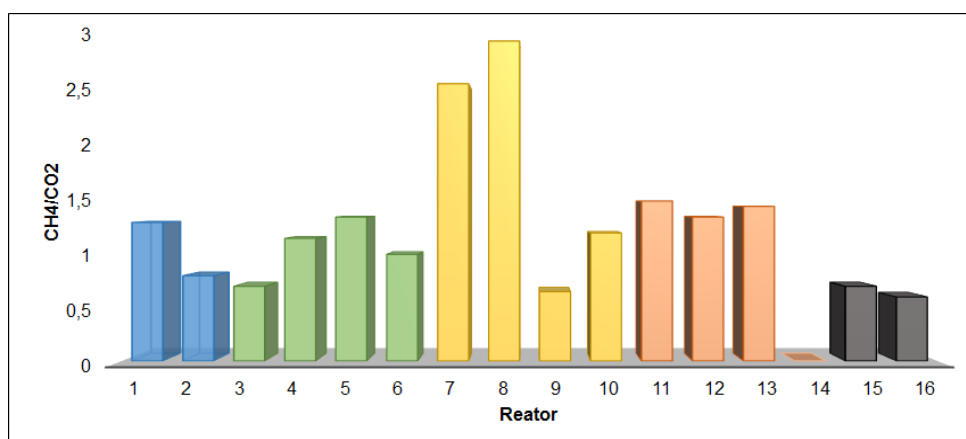


Figura 17. Razão metano/dióxido de carbono produzido.

Ao avaliar a proporção de produção de CH₄ e CO₂, busca-se evidenciar as diferenças de composição no biogás gerado, em cada reator, considerando-se que 99-100% do biogás é composto por metano e dióxido de carbono, pois outros componentes orgânicos ou inorgânicos não excedem 1% (MAKARUK et al., 2010; YAN et al., 2015).

Neste sentido, houve um destaque proporcional nos reatores 7 e 8, que foram utilizados para digerir palha de cana-de-açúcar pré-tratada com ácido cítrico nas

concentrações de 2,5 e 5%, indicando que o biogás produzido nestas condições aproxima-se do nível máximo de produção de metano ótima, com maior valor energético frente às outras produções. Sendo que estes reatores evidenciam a diferença máxima de produção de metano, comparou-se as respostas da análises de cromatografias a gás (Figura 18).

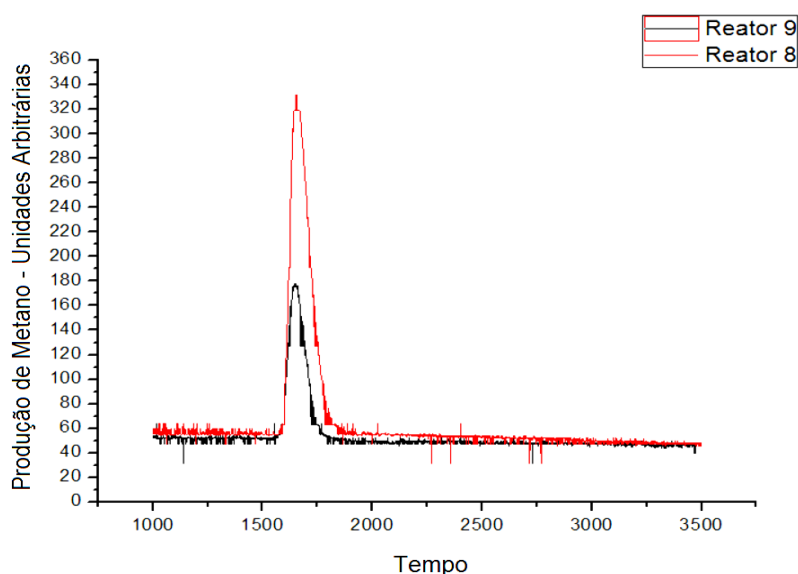


Figura 18. Resposta do metano nos reatores 8 e 9.

Bekkering et al. (2010), afirmam que a proporção de CH_4/CO_2 pode ser encontrada de 0,8 a 3 em condições de digestão estável, caso contrário pode-se encontrar valores abaixo deste. Já Lim et al. (2015), afirmam ser possível encontrar proporções de 0,8 a 5 em condições estáveis de produção, corroborando com o que Baciocchi et al. (2013) também afirmam.

Rabelo et al., (2011) realizaram dois tipos de pré-tratamento no bagaço de cana-de-açúcar: ácido e alcalina e, em seguida, submeteu-se ao processo de digestão anaeróbia e a proporção de CH_4/CO_2 foi de 2,33 para o pré-tratamento básico e 1,97 para o tratamento ácido.

Os reatores que mais se diferenciaram dentro da mesma forma de pré-tratamento do material lignocelulósico foram os reatores 8 e 9, como exposto na Figura 17 e evidenciado na Figura 18, provavelmente pela abrupta diferença de AV:AT e AI:AP entre estes reatores como já explicitado na Figura 12, indicando que a proporção entre estes tem provavelmente reflexo na produção de gás pelas

arqueas metanogênicas.

As proporções dos gases CH_4/CO_2 encontradas ao se realizar a cromatografia a gás nas alíquotas de biogás, produzidas pelos reatores, encontraram-se dentro dos descritos na literatura, com exceção dos reatores que realizaram a digestão de palhas pré-tratadas das duas diferentes formas testadas, o reator 9 alimentado com palha pré-tratada com ácido cítrico, que também apresentou AV:AT e AI:AP muito diferente dos valores encontrados nos outros reatores, e quando se alimentou com apenas 2,5% de palha de cana-de-açúcar *in natura*, indicando que os processos de pré-tratamento em sua maioria tendem a maximizar o teor de metano no biogás.

3.4. CONCLUSÃO

Com o atual trabalho pode-se identificar que os pré-tratamentos propostos na palha de cana-de-açúcar proporcionam um ganho significativo na produção de biogás/gSVR. As proporções visando produção de biogás mais indicadas foram de 2,5 a 7,5% de palha pré-tratada com NaOH e Ureia em ARS, e de 2,5 a 5% de palha pré-tratada com ÁcidoCítrico, sendo que esta, resultou em maior teor de metano.

Já no que tange a efetividade na redução de sólidos voláteis, há um maior ganho ao se trabalhar com a digestão em concentrações de 7,5% de palha, no caso da palha *in natura* ou pré-tratada com NaOH e Ureia, enquanto a pré-tratada com ácido cítrico não apresentou em questões de redução dos sólidos voláteis uma variação entre as concentrações aplicadas, indicando ser diretamente proporcional nas concentrações testadas.

3.5. REFERÊNCIAS

APHA. **Standard methods**. 19 Ed. American Public Health Association, Washington, DC. 1995.

APPELS, L.; ASSCHE, A. VAN; WILLEMS, K.; VAN IMPE J, DEWIL R. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource technology**, v. 102, n. 5, p. 4124–30, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21227687>>. Acesso em: 30/11/2014.

BACIOCCHI, R.; CARNEVALE, E.; COSTA, G.; GAVASCI, R.; LOMBARDI, L.; OLIVEIRI, T.; ZANCHI, L.; ZINGARETTI, D. Performance of a biogas upgrading process based on alkali absorption with regeneration using air pollution control residues. *Waste Management*, v. 33, n. 12, p. 2694–2705, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.022>>. .

BALMANT, W.; OLIVEIRA, B. H.; MITCHELL, D. A.; VARGAS, J. V. C.; ORDONEZ, J. C. Optimal operating conditions for maximum biogas production in anaerobic bioreactors. **Applied Thermal Engineering**, v. 62, n. 1, p. 197–206, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.09.033>>.

BEKKERING, J.; BROEKHUIS, A. A.; GEMERT, W. J. T. VAN. Bioresource Technology Optimization of a green gas supply chain – A review. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 2, p. 450–456, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.106>>.

BINOD, P.;SINDHU, R.; SINGHANIA, R.R.; VIKRAM, S.; DEVI, L.; NAGALAKSHMI, S.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R.K.; PANDEY, A. Bioethanol production from rice straw: an overview **Bioresource Technology**, n.101, p.4767–4774, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.079>> Acesso em: 07/2014.

BRASIL, CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra brasileira – **Cana-de-açúcar – safra 2013/2014**. Agosto de 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_08_08_09_39_29_boletim_cana_portugues_-_abril_2013_1o_lev.pdf> Acesso em: 07/2014.

BRASIL, EMBRAPA – Suínos e Aves e Extensão – EMATER/RS. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. **Boletim Informativo de Pesquisa n°14** Ago/2002.

BRASIL, IBGE – Indicadores, **Estatística da produção pecuária, 2013**. 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201303_publ_completa.pdf> Acesso em: 07/2014.

BRASIL, IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da**

Pecuária Municipal 2011. Comunicação Social. Out./2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2241&id_pagina=1> Acesso em: 07/2014.

BRASIL, Secretaria do Meio Ambiente – SMA. **Projeto Etanol Verde:** fechamento de safra 2011/2012. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/>> Acesso em: 20 de Abril de 2014.

BRAUN, R.; WELLINGER, A., Potential of Co-digestion. IEA Bioenergy. Task 37. **Energy from biogas and landfill gas.** 2002. Disponível em: <<http://www.iea-biogas.net/>>. Acesso em: out de 2012.

BRUNI, E.; PETER, A.; ANGELIDAKI, I. Bioresource Technology Comparative study of mechanical , hydrothermal , chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. **Bioresource Technology**, v.101, n.22, p.8713–8717, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.108>>. Acesso em: 07/2014.

CABRAL, J. R.; FREITAS, P. S. L.; REZENDE, R.; MUNIZ, A. S.; BERTONHA, A. Impacto da água residuária de suinocultura no solo e na produção de capim-elefante. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.8, p.823–831, 2011

CHANDEL, A.K.; CHANDRASEKHAR, G.; RADHIKA, K.; RAVINDER, R.; RAVINDRA P. Bioconversion of pentose sugars into ethanol: a review and future directions **Biotechnology and Molecular Biology Reviews**, n.6, p.08–20, 2011. Disponível em: <<http://www.researchgate.net/publication/228352645>> Acesso em: 07/2014.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T.; KUMAR, R. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. **Energy**, v. 43, n. 1, p. 273–282, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036054421200309X>>. Acesso em: 1/12/2014.

CHERNICHARO, C.A. de L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – **Reatores Anaeróbios**, v. 5. 2008.

CORTEZ, L. A. B.; JUNIOR, R. B.; ALMEIDA, E. Energia da cana-de-açúcar. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. (Eds). **Bioenergia e Biorrefinaria – Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais** -. Viçosa: 2013. p 17-58.

CORTEZ, L.; SOUZA, G.; BRITO CRUZ, C.; MACIEL, R. An Assessment of Brazilian Government Initiatives and Policies for the Promotion of Biofuels Through Research, Commercialization, and Private Investment Support. In S. S. da Silva & A. K. Chandel (Eds.), **Biofuels in Brazil SE - 2** p.31–60, 2014. Disponível em: <http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9783319050195-c2.pdf?SGWID=0-0-45-1451908-p176574596> Acesso em: 07/2014. doi:10.1007/978-3-319-05020-1_2

DENG, L.; ZHENG, P.; CHEN, Z. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC–SBR process with bypass of raw wastewater. **Process Biochemistry**, v.41, p.965-969. 2006.

FERNANDES, D. M. Biomassa e biogás da suinocultura, 2012. Dissertação: Energia na Agricultura. Cascavel, PR: Unioeste.

FRIGON, J.C.; GUIOT, S.R. Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review. **Biofuel Bioprod Biorefining**, v.4, p. 447–458, 2010.

GANNOUN, H.; BOUALLAGUI, H.; OKBI, A; SAYADI, S.; HAMDI, M. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of biologically pretreated abattoir wastewaters in an upflow anaerobic filter. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 1, p. 263–71, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19501962>>. Acesso em: 30/11/2014.

GHAFFOUR, N.; BUNDSCHUH, J.; MAHMOUDI, H.; GOOSEN, M. F. A. Renewable energy-driven desalination technologies: A comprehensive review on challenges and potential applications of integrated systems. **Desalination**, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414005475>>. Acesso em: 31/10/2014.

HENDRIKS, A T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 10–8, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18599291>>. Acesso em: 10/7/2014.

HJORTH, M.; GRÄNITZ, K.; ADAMSEN, A. P. S.; MØLLER, H. B. Bioresource Technology Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. **Bioresource Technology**, v.102, n.8, p.4989–4994, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.128>>. Acesso em: 07/2014.

JEIHANIPOUR, A.; KARIMI, K.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. A novel process for ethanol or biogas production from cellulose in blended-fibers waste textiles. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2504–2509, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.026>>. Acesso em: 07/2014.

JIMÉNEZ, J.; GUARDIA-PUEBLA, Y.; CISNEROS-ORTIZ, M. E.; MORGAN-SAGASTUME, J.M.; GUERRA, G.; NOYOLA, A. Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 703–714, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894714010857>>. Acesso em: 15/11/2014.

KABIR, M. M.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J.; SÁRVÁRI, I. Bioresource Technology Biogas production from lignocelluloses by N -methylmorpholine- N -oxide (NMMO) pretreatment: Effects of recovery and reuse of NMMO. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 446–450, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.107>>. Acesso em: 07/2014.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. **Applied Energy**, v. 87, n. 12, p. 3779–3783, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261910002199>>. Acesso em: 24/11/2014.

KISMURTONO, M. Upgrade Biogas Purification in Packed Column with Chemical Absorption of CO₂ For Energy Alternative Of Small Industry (UKM-Tahu). **International Journal of Engineering & Technology**, v.11, n.1, p.59-62, 2011.

LARSEN, A.C.; GOMES, B.M.; GOMES, S.D.; ZENATTI, D.C.; TORRES, D.G.B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.33, n.2, p.341-352, 2013

LEI, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Z.; SUGIURA, N. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: effect of phosphate supplementation. **Bioresource technology**, v. 101, n. 12, p. 4343–8, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20153179>>. Acesso em: 1/12/2014.

LI, Y.; PARK, Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.15, p. 821–826, 2011.

LIANHUA, L.; DONG, L.; YONGMING, S.; LONGLONG, M.; ZHENHONG, Y.; XIAOYING, K. Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7261–7266, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910005550>>. Acesso em: 13/11/2014.

LIM, C.; KIM, D.; SONG, C.; KIM, J.; HAM, J.; CHA, J. Performance and emission characteristics of a vehicle fueled with enriched biogas and natural gases. **Applied Energy**, v. 139, p. 17–29, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.084>>.

MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification Technology**, v. 74, n. 1, p. 83–92, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.010>>.

MARTÍN-GONZÁLEZ, L.; FONT, X.; VICENT, T. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. **Biochemical Engineering Journal**, v. 76, p. 1–5, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X13000879>>. Acesso em: 18/9/2014.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform

chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, n.4, p. 522-550, 2012.

MENDES, A.A.; CASTRO, H.F.; Ernandes B.; FURIGO J.A. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. *Quím. Nova* [online]. 2005, vol.28, n.2, pp. 296-305, 2005.

MIAO, H.; WANG, S.; ZHAO, M.; HUANG, Z.; REN, H.; YAN, Q.; RUAN, W. Codigestion of Taihu blue algae with swine manure for biogas production. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 643–649, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890413006602>>. Acesso em: 25/11/2014.

OKUDOH, V.; TROIS, C.; WORKNEH, T.; SCHMIDT, S. The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1035–1052, 2014. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114005942>>. Acesso em: 3/10/2014.

PANICHNUMSIN, P.; NOPHARATANA, A.; AHRING, B.; CHAIPRASERT, P., Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. **Biomass and Bioenergy**. v.34, p.1117-1124, 2010.

RAMOS e PAULA, L. E. de; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A. BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne, Lavras**, v.17, n. 2, p. 237-246, 2011.

RANKOVIC, J.; DODIC, J; DODIC, S.; POPOV, S. Bioethanol production from intermediate products of sugar beet processing with different types of *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Energy**, n.15, p.13–16, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2298/CICEQ0901013R>> Acesso em: 07/2014.

REGIS, M.; LEAL, L. V; GALDOS, M. V; SCARPARE, F.V.; SEABRA, J.E.A.; WALTER, A.; OLIVEIRA, C.O.F. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use : A literature review. **Biomass and Bioenergy**. v.53, p.11-19, 2013.

Rossell, C.E.V., Grupo Energia – **Projeto Etanol** (MCT/NIPE). - O Setor Sucroalcooleiro e a produção de etanol, 2005. Transformações após o protocolo de Kioto. Disponível em: <www.inovacao.unicamp.org.br> Acesso em: 07/2014.

SÁNCHEZ, E; BORJA, R.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry**, v.37, p.483-489. 2001.

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol - **Química Nova**, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>> Acesso em: 07/2014.

SILVA, M.O.S.A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. 1977.

SOSNOWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. **Advances in Environmental Research**, v.7, n.3, p.609, 2003.

TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Acid based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review **BioResources**, v.2, n.3, p.472–499, 2007. Disponível em: <http://bada.hb.se/bitstream/2320/2959/2/5_Taherzadeh.pdf> Acesso em: 07/2014.

TEGHAMMAR, A.; KARIMI, K.; SÁRVÁRI HORVÁTH, I.; TAHERZADEH, M. J. Enhanced biogas production from rice straw, triticale straw and softwood spruce by NMMO pretreatment. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 116–120, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953411005289>>. Acesso em: 12/6/2013.

VIVEKANAND, V.; RYDEN, P.; HORN, S. J.; TAPP HS, WELLNER N, EIJSINK VG, WALDRON KW. Impact of steam explosion on biogas production from rape straw in relation to changes in chemical composition. **Bioresource technology**, v. 123, p. 608–15, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22947446>>. Acesso em: 24/11/2014.

WAGNER, A. O.; LINS, P.; MALIN, C.; REITSCHULER, C.; ILLMER, P. Science of the Total Environment Impact of protein-, lipid- and cellulose-containing complex substrates on biogas production and microbial communities in batch experiments. **Science of the Total Environment**, The, v.458-460, p.256–266, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.034>>. Acesso em: 07/2014.

WEI, S.; ZHANG, H.; CAI, X.; XU, J.; FANG, J.; LIU, H. Psychrophilic anaerobic co-digestion of highland barley straw with two animal manures at high altitude for enhancing biogas production. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 40–48, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414007420>>. Acesso em: 25/11/2014.

YAN, S.; HE, Q.; ZHAO, S.; ZHAI, H.; CAO, M.; AI, P. CO₂ removal from biogas by using green amino acid salts: Performance evaluation. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 203–212, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.019>>.

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Wast Management**, v. 33, n.12, p. 2653-2658, 2013.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.42,

p.35–53, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>>. Acesso em: 07/2014.

ZHONG, W.; ZHANG, Z.; LUO, Y.; SUN, S.; QIAO, W.; XIAO, M. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. **Bioresource technology**, v. 102, n. 24, p. 11177–82, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em:
<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22000969>>. Acesso em: 4/6/2013.

4. CONCLUSÃO GERAL

Os pré-tratamentos ácido e básico estudados foram efetivos ao reduzir o teor de lignina no material e expor a celulose e hemicelulose, melhorando a eficiência enzimática do processo de hidrólise, nas etapas de digestão para geração de biogás, elevando a velocidade de degradação do material para produção de biogás.

Além de propiciar aumento de rendimento com maior produção de biogás por material orgânico consumido, ao se aplicar os pré-tratamentos, principalmente o ácido cítrico em autoclave, que apresentou os melhores proporções de metano.

Possíveis trabalhos futuros poderiam ser realizados buscando-se a aplicabilidade do material líquido utilizado para o pré-tratamento, ou até mesmo a reutilização, sendo que ao se aplicar esta nos digestores em mistura (ácido cítrico com NaOH e Ureia), buscando neutralizar um material com o outro, não houve ganhos significativos frente a digestão apenas do material sólido pré-tratado.