



## Pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos visando ao aumento da geração de metano nos processos de digestão anaeróbia: uma revisão

### *Pretreatments of lignocellulosic waste to increase methane production in anaerobic digestion processes: a review*

Matheus Vitor Diniz Gueri<sup>1</sup>, Waldir Nagel Schirmer<sup>2</sup>, Luan Matheus Gonçalves Torres<sup>1</sup>, Andreia Cristina Furtado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA, Fox do Iguaçu, Paraná, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO, Urati, Paraná Brasil

Contato: [guerieng@gmail.com](mailto:guerieng@gmail.com)

#### Palavras-Chave

resíduos lignocelulósicos  
pré-tratamentos  
digestão anaeróbia  
biogás  
energias renováveis

#### Key-word

lignocellulosic wastes  
pretreatments  
anaerobic digestion  
biogas  
renewable energy

#### RESUMO

A digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos visando o aproveitamento energético do biogás é inerente ao desenvolvimento sustentável. No entanto, alguns resíduos orgânicos podem apresentar limitações devido suas características recalcitrantes, tais como os resíduos lignocelulósicos. Para aprimorar a digestibilidade destes materiais, diversos pré-tratamentos foram desenvolvidos. Nesse sentido, este estudo revisou os diferentes métodos de pré-tratamento aplicados a resíduos lignocelulósicos para aprimorar a produção de metano. A partir de intensa pesquisa bibliográfica em banco de dados nacionais e internacionais, foram desenvolvidas as discussões sobre os principais efeitos dos pré-tratamentos quanto a produção de metano. Os pré-tratamentos foram agrupados em físico, químico, biológico e combinado (duas ou mais técnicas de pré-tratamento). Os resultados da revisão de literatura demonstram que a aplicação do pré-tratamento no resíduo aprimora a etapa de hidrólise na digestão anaeróbia, proporcionando um aumento da biodegradabilidade e facilitando a ação dos microrganismos envolvidos na conversão dos açúcares a metano. No entanto, a aplicação de elevadas quantidades de reagentes e catalizadores pode acarretar na ocorrência de inibidores ao processo, cessando a produção de metano. Portanto, conclui-se que a escolha do método de pré-tratamento a ser aplicado no resíduo deve levar em conta as características da biomassa, o objetivo do uso do hidrolisado e os custos envolvidos.

#### ABSTRACT

*Anaerobic digestion to the treatment of organic waste aiming at the energy use of biogas is inherent to sustainable development. However, some organic residues may have limitations due to their recalcitrant characteristics, such as lignocellulosic residues. To improve the digestibility of these materials, several pre-treatments have been developed. In this sense, this study reviewed the different pretreatment methods applied to lignocellulosic residues to improve methane production. From intense bibliographic research in national and international databases, discussions on the main effects of pretreatments regarding methane production were developed. The pretreatments were divided into physical, chemical, biological and combined (two or more pre-treatment techniques). The results of the literature review demonstrate that the application of pre-treatment to the waste improves the hydrolysis stage in anaerobic digestion, providing an increase in biodegradability and facilitating the action of microorganisms involved in the conversion of sugars to methane. However, the application a lot of reagents and catalysts can lead to the occurrence of inhibitors to the process, ceasing the production of methane. Therefore, it is concluded that the choice of the pre-treatment method to be applied to the waste must take into account the characteristics of the biomass, the purpose of using the hydrolyzed and the costs involved.*

#### Informações do artigo

Recebido: 07 de maio, 2021

Aceito: 22 de novembro, 2021

Publicado: 22 de dezembro, 2021

## Introdução

O aproveitamento de resíduos orgânicos para a geração de energia se tornou uma área de investigação intensiva, em virtude do constante aumento populacional que proporcionalmente eleva a demanda por energia e aumenta a geração de resíduos que necessitam de destinação final correta (BEDOIC et al., 2020). Vale ressaltar que, embora grande parte dos resíduos orgânicos ainda sejam destinados a aterros sanitários, é fato que governo, agências ambientais e pesquisadores vêm tentando achar formas sustentáveis de disposição ou mesmo aproveitamento de resíduos dessa natureza, em função do seu potencial energético.

Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de resíduos orgânicos vem sendo catalisado por incentivos fiscais e normativas que se fundamentam em promover avanços ao sistema de manejo dos resíduos orgânicos bem como para a geração de energia limpa e renovável no país. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PRNS), instituída pela Lei nº. 12.305/2010 (BRASIL, 2010), regulamentada pelo Decreto Federal nº. 7.404/2010, dispõe sobre aspectos determinantes quanto ao gerenciamento dos resíduos sólidos no Brasil. Do ponto de vista energético, dentre os incentivos que buscam aprimorar a capacidade de geração de energia no Brasil, destaca-se a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio, instituída pela Lei nº. 13.576/2017), criada com o objetivo de sofisticar os aspectos regulatórios sobre a produção e consumo de biocombustíveis e tratando com exclusividade o desenvolvimento do setor do biogás no Brasil, de modo a contribuir para a superação dos desafios técnicos e econômicos pertinentes (BRASIL, 2017).

A rota biológica se apresenta com mais relevância para o tratamento e aproveitamento energético de resíduos orgânicos, principalmente via digestão anaeróbia (BEDOIC et al., 2020), uma vez que essa tecnologia reduz drasticamente o potencial poluidor da matéria orgânica produzindo, concomitantemente, o biogás, um combustível com elevado teor energético, além de um efluente rico em nitrogênio, fósforo e o digestato, que podem ser utilizados para melhorar a fertilidade e textura dos solos (WOON e LO, 2016; FENG et al., 2019).

A digestão anaeróbia (DA) consiste em um processo microbiológico, que na ausência de oxigênio, proporciona interações enzimáticas e metabólicas sobre compostos orgânicos convertendo-os em água, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), principalmente (XU et al., 2015; YONG et al., 2015). As principais vantagens frente aos demais procedimentos biológicos de estabilização são: balanço energético favorável com menor consumo de energia, baixa produção de sólidos, demanda de menor área, suporta maior carga volumétrica e possibilita o tratamento da maioria dos compostos orgânicos (CHERNICHARO, 2007).

No entanto, alguns tipos de resíduos orgânicos (substratos) podem apresentar baixa digestibilidade, em virtude da presença da lignocelulose na sua composição, denominados resíduos lignocelulósicos, que compreendem uma variedade de resíduos agrícolas como palha de milho,

bagaço de cana-de-açúcar, alguns resíduos industriais como os cereais usados nas cervejarias e algumas culturas energéticas, como capim elefante, entre outras (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Rubin (2008) ressalta que a evolução das tecnologias de uso de resíduos lignocelulósicos para produção de biocombustíveis ainda está em estágios iniciais, devido a histórica baixa demanda por combustíveis provenientes desta fonte. Em contrapartida, o recente interesse em utilizar a lignocelulose para gerar energia, intensificaram-se as pesquisas sobre o uso e aproveitamento destes resíduos em processos de digestão anaeróbia, em virtude principalmente da sua ampla disponibilidade.

Nesse sentido, de modo a inserir os resíduos lignocelulósicos no rol de substratos com digestibilidade compatível às demandas dos microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia, é necessária a aplicação do pré-tratamento, que viabiliza tecnicamente o desenvolvimento do processo (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). Montgomery e Bochmann (2014) comentam que, nos resíduos lignocelulósicos, as principais fontes de alimento para os microrganismos produtores de metano são os açúcares e outras moléculas menores provenientes da quebra do amido, da celulose e da hemicelulose. Enquanto o amido é de fácil degradação, a celulose e hemicelulose, presentes na lignocelulose, podem apresentar um perfil modesto de quebra. Em geral, acredita-se que a lignina também presente na lignocelulose retarda o processo da quebra, bem como as áreas cristalinas da celulose e a presença de pectina que une as fibras de celulose e dificultam o acesso dos microrganismos e enzimas hidrolíticas ao substrato (resíduo).

Portanto, a aplicação do pré-tratamento nos resíduos lignocelulósicos busca: a) tornar o processo de digestão anaeróbia mais rápido; b) incrementar a produção de biogás; c) permitir o uso de novos tipos de substratos (disponíveis localmente); e d) evitar problemas de processamento como a alta demanda de energia para realizar a mistura dos resíduos e/ou retirar camadas sobrenadantes no interior dos reatores (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Neste cenário, o presente trabalho teve como objetivo central apresentar as principais formas de pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos utilizadas atualmente para a produção de metano por meio da tecnologia de digestão anaeróbia.

## Material e Métodos

A metodologia deste estudo de revisão narrativa consistiu primeiramente em intensa pesquisa bibliográfica, de caráter descritivo, com abordagens qualitativas sobre os pré-tratamentos utilizados em resíduos lignocelulósicos.

As informações sobre os tipos de pré-tratamentos e detalhes relevantes foram pesquisadas em bases de dados nacionais e internacionais (nos idiomas português, inglês e espanhol), tais como periódicos, jornais, dissertações e teses, utilizando-se principalmente os canais: Science Direct, Scientific Electronic Library Online – SciELO e Periódicos Capes.

Os descritores utilizados no levantamento bibliográfico foram: biomassa residual, lignocelulose, digestão anaeróbia, biogás, pré-tratamento físico, pré-tratamento químico, pré-tratamento biológico, pré-tratamento combinado, pré-tratamento físico-químico, e a combinação dos descritores por meio de operadores booleanos: ‘and’, sendo considerados apenas os artigos que apresentaram o desenvolvimento da tecnologia de digestão anaeróbia nos resíduos lignocelulósicos pré-tratados dos últimos 11 anos (2010-2021).

Após a coleta do material de estudo, a revisão foi desenvolvida de modo a contextualizar o processo de digestão anaeróbia, elucidar as características dos resíduos lignocelulósicos e por fim, apresentar diversos métodos de pré-tratamento físicos, químicos, biológicos e combinados, discutindo os principais efeitos relacionados a produção de metano.

## Resultados e Discussão

Por meio de intensa pesquisa bibliográfica, resultando em mais de 245 trabalhos, dentre artigos, teses e dissertações, foram elencados para este estudo 81 trabalhos, cujo estavam publicados em periódicos com elevado fator de impacto. A partir daí, os trabalhos foram agrupados de acordo com os pré-tratamentos estudados, sendo eles: 15 trabalhos sobre pré-tratamentos físicos, 17 trabalhos sobre pré-tratamentos químicos, 17 trabalhos sobre pré-tratamentos biológicos e 15 trabalhos sobre pré-tratamentos combinados, que diz respeito a combinação de duas ou mais técnicas de pré-tratamento; além destes trabalhos, também foram utilizados na contextualização 10 trabalhos sobre digestão anaeróbia e 7 trabalhos sobre resíduos lignocelulósicos.

### Tecnologia de digestão anaeróbia

A tecnologia da digestão anaeróbia se caracteriza como um processo microbiológico natural que proporciona ações enzimáticas e metabólicas sobre materiais orgânicos (resíduos orgânicos), em ambientes onde o oxigênio ( $O_2$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ) e o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) não estejam disponíveis como aceptores de elétrons (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993). Como produto das interações, a matéria orgânica é reduzida a metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), outros gases em concentrações em nível de traço (KAINTHOLA et al., 2019), água ( $H_2O$ ), biofertilizante líquido e material mineralizado (digestato) (CHERNICHARO, 2007; PITK et al., 2013).

A partir de um sistema ecologicamente balanceado, diversos microrganismos operam simbioticamente em duas etapas: a) digestão ácida e b) digestão metanogênica, nas quais agem pelo menos três grupos fisiológicos de microrganismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas), e microrganismos metanogênicos. Cada grupo tem funções específicas, operando em quatro estágios sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

A hidrólise é a primeira etapa da digestão anaeróbia, em que bactérias fermentativas excretam enzimas extracelulares que reduzem os polímeros orgânicos complexos em compostos mais simples, ou seja, as proteínas, os carboidratos e os lipídios são quebrados em aminoácidos, monossacarídeos e ácidos graxos, respectivamente (KAINTHOLA et al., 2019), em virtude dos microrganismos que somente podem utilizar matéria orgânica solúvel capaz de atravessar sua parede celular.

A hidrólise é considerada a etapa mais ativa do processo anaeróbio e também pode afetar a velocidade global de reação quando se trata de substratos complexos, sobretudo substratos com alto conteúdo de sólidos, como alguns tipos de resíduos lignocelulósicos, cuja degradação é tão lenta em virtude da presença de lignina que é muito resistente à ação dos microrganismos (AMANI et al., 2010). Nesse sentido, buscando aprimorar as condições iniciais do processo de DA, a partir de pré-tratamentos é possível favorecer a etapa de hidrólise, com a redução do tamanho das partículas orgânicas que facilita a ação das enzimas hidrolíticas extracelulares (celulases, hemicelulases, dentre outras), representando um benefício geral ao processo, tais como menores tempos de retenção e reatores menores.

A partir da hidrólise, as moléculas orgânicas reduzidas são capazes de penetrar o citoplasma dos microrganismos para serem metabolizadas. Isso ocorre por duas vias: difusão passiva segundo o gradiente de concentração ou por transporte ativo das proteínas membranáceas, dando início a uma segunda etapa do processo, ainda que constituída pelos mesmos tipos de microrganismos (RABELO, 2010).

Na acidogênese, segunda etapa da digestão anaeróbia, os microrganismos envolvidos, como as bactérias anaeróbias e facultativas, são responsáveis por metabolizar a diversidade de produtos solubilizados na hidrólise, formando dióxido de carbono ( $CO_2$ ), hidrogênio ( $H_2$ ) e ácidos orgânicos de cadeia curta (1 a 5 carbonos), tais como: ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido láctico, ácido valérico e ácido sulfúrico (CHERNICHARO, 2007).

A terceira etapa da digestão anaeróbia é conduzida por um grupo de bactérias acetogênicas que promovem uma relação de simbiose com as arqueas metanogênicas e as bactérias homoacetogênicas. É considerada uma etapa crítica para o processo, com a conversão dos compostos intermediários (ácidos de cadeia longa e álcoois) em ácidos de um ou dois carbonos (fórmico e acético), além de hidrogênio e dióxido de carbono, que serão consumidos pelos microrganismos metanogênicos. A relação sintrófica é fundamental para que a reação seja termodinamicamente favorável, uma vez que as arqueas metanogênicas consomem o hidrogênio que pode ser inibidor do crescimento das bactérias acetogênicas (AMANI et al., 2010).

Na metanogênese os microrganismos envolvidos, procariontes estritamente anaeróbios, convertem o acetato e o hidrogênio produzidos nas etapas anteriores em metano e dióxido de carbono, por um grupo composto por várias espécies de diferente forma e estrutura celular (CHERNICHARO, 2007; DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Kainthola et al. (2019) destacam que os microrganismos metanogênicos tem um crescimento lento, portanto, a metanogênese também pode ser considerada como etapa limitante da velocidade global de reação na digestão anaeróbia.

O grupo dos microrganismos metanogênicos desenvolvem funções de grande importância para o processo, uma vez que convertem o carbono orgânico dissolvido em metano (gás insolúvel) e promovem a manutenção da pressão parcial de hidrogênio, etapa crucial para que as bactérias fermentativas e formadoras de ácido envolvidas na acidogênese, tenham capacidade para consumir esse hidrogênio e produzir mais produtos solúveis oxidados que serão substrato das metanogênicas, mantendo assim o equilíbrio da reação de fermentação (CHERNICHARO, 2007; APPELS et al., 2012).

### Biogás

O biogás é uma mistura de gases provenientes do processo de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. O principal constituinte dessa mistura é o gás metano que concede características combustíveis ao biogás (BRASIL, 2020).

No entanto, o gás metano retém calor na estratosfera 25 vezes a mais que o dióxido de carbono, sendo considerado um gás precursor do efeito estufa (IPCC, 2014).

Nesse sentido, buscando atender aos critérios de sustentabilidade mundiais, a recuperação energética do biogás se torna fundamental do ponto de vista ambiental, na medida que permite oxidar o metano a dióxido de carbono, além de contribuir com a ampliação e diversificação da matriz energética (MACHADO, 2011).

Além do metano, o biogás também é composto por outros gases, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), amônia (NH<sub>3</sub>) e outros gases em concentrações traço.

A Tabela 1 apresenta os principais constituintes do biogás e suas respectivas características.

Tabela 1. Composição e características do biogás

Componente	Teor	Observações
CH <sub>4</sub>	50 – 75%	Elevado poder calorífico.
CO <sub>2</sub>	25 – 50%	Baixo poder calorífico; Modifica as propriedades antidetonação quando usado em motores; Causa corrosão na presença de vapor d'água.
H <sub>2</sub> S	0 – 0,5%	Efeito corrosivo em estruturas metálicas; Emissão de SO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S em combustão incompleta.
NH <sub>3</sub>	0 – 0,05%	Emissão de NO <sub>x</sub> na combustão; Aumenta as propriedades antidetonação.
Vapor d'água	1 – 5%	Causa corrosão em equipamentos.
N <sub>2</sub>	0 – 5%	Diminui o poder calorífico; Aumenta as propriedades antidetonação.
Siloxanos	0 – 50 mg.m <sup>-3</sup>	Age como abrasivo e danifica motores.

Fonte: Deublein e Steinhauser (2008)

Para utilização do biogás é necessário selecionar tecnologias e sistemas capazes de aprimorar sua qualidade até o nível exigido pelo tipo de aproveitamento. O biogás pode ser usado para a produção de energia elétrica através de motores *Combined Heat & Power* (CHP), energia mecânica (grupo motor gerador) e energia térmica (aquecer, secar, resfriar). Portanto, para cada forma de aproveitamento do biogás é recomendado uma ou mais formas de refinamento, como a remoção de CO<sub>2</sub>, água e H<sub>2</sub>S, principalmente. Ryckesbosch et al. (2011) relatam que o tratamento do biogás tem por intuito elevar seu valor comercial e, principalmente, energético.

O biogás também pode ser utilizado na forma in natura, como na queima direta em caldeiras de cogeração, fornos, estufas, onde a remoção de contaminantes não é essencial. Por outro lado, para usos mais nobres, como em células a combustível ou como gás combustível veicular, a qualidade do biogás deve atender a padrões de qualidade mais criteriosos (ZANETTE, 2009). Evidentemente, a escolha da forma de aproveitamento do biogás depende da sua composição, volume, continuidade de produção e das condições locais da planta.

As principais aplicações do biogás de plantas industriais são para geração de energia elétrica, por meio da sua queima em grupo motor gerador e por meio da sua purificação, para uso do biometano como combustível veicular (MILANEZ et al., 2018). No caso das plantas domésticas, tal como o biodigestor de um pequeno produtor rural, a principal aplicação se dá para a geração de calor através da queima do biogás (MARIANI, 2018).

### Resíduos lignocelulósicos

Os resíduos lignocelulósicos têm despertado interesse para o aproveitamento energético, visto que são matérias-primas abundantes no planeta, são facilmente acessíveis, possuem ampla variedade tipológica, são renováveis, são de baixo custo e não competem com a produção de alimentos (BROWN et al., 2017).

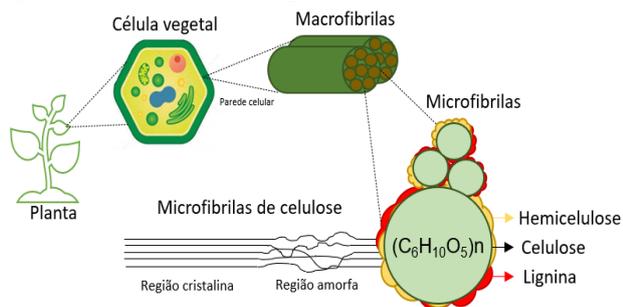
Tais resíduos lignocelulósicos compreendem toda a matéria vegetal não comestível, proveniente de florestas, culturas energéticas e fazendas agrícolas. Destacam-se os resíduos de lavoura (palha de milho, palha de trigo, casca de arroz, etc.), resíduos silviculturais (galhos e folhas de árvores, etc.), resíduos industriais (resíduos de papel e celulose, resíduos de madeira, etc.) (SILVA, 2017) e uma parcela da fração orgânica considerada “não alimentar” dos resíduos sólidos urbanos (folhas e galhos de árvores, restos de podas de jardim, etc.) (VIANA et al., 2006).

Os principais componentes da lignocelulose presente nos resíduos lignocelulósicos são a celulose (35-50%), a hemicelulose (20-35%) e a lignina (10-25%), além de pequenas quantidades de minerais (cinzas), extrativos e outras substâncias (VASCONCELOS, 2012). As características químicas e estruturais das cadeias lignocelulósicas são específicas para cada biomassa. Tais características atribuem recalcitrância à estrutura da biomassa, o que dificulta o acesso enzimático e microbiológico aos açúcares presentes na sua composição.

Portanto, a identificação de parâmetros como o índice de cristalinidade, área superficial, grau de polimerização, composição química, distribuição da lignina e da hemicelulose são de grande importância para o aproveitamento destes resíduos em processos biológicos, uma vez que as comunidades microbianas conseguem decompor apenas cadeias químicas de tamanhos menores e estruturas mais simples (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

A Figura 1 ilustra as características da lignocelulose que compõem os resíduos orgânicos vegetais.

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: Os Autores (2021)

Na Figura 1, destaca-se que a celulose, hemicelulose e lignina formam as estruturas chamadas microfibrilas, que são organizadas em macrofibrilas que garantem a estabilidade estrutural da parede celular dos resíduos lignocelulósicos.

Portanto, quando há interesse no aproveitamento energético da lignocelulose, como em processos de conversão à etanol, metano ou hidrogênio, é necessário submetê-la a determinados pré-tratamentos. Tais pré-tratamentos consistem principalmente na desorganização do complexo lignocelulósico, a fim de reduzir o teor de lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade, rompendo a parede celular de modo a facilitar a digestibilidade da fração de celulose na etapa da hidrólise enzimática (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009).

A celulose é a principal estrutura da parede celular das plantas, é um polímero semicristalino constituído por subunidades de glicose que são unidas umas às outras por ligações β-1,4-glicosídicas, apresentando como unidade fundamental, a celobiose (RUBIN, 2008; VASCONCELOS, 2012). A celulose possui regiões cristalinas, fases amorfas e seu grau de cristalinidade varia com tipo de fonte. A forma em que está disposta na parede celular da planta é variável, consiste em partes cristalinas, altamente organizadas e estabilizadas por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Também apresenta regiões pouco organizadas, denominada estrutura amorfa, em que as cadeias apresentam uma orientação altamente ramificada (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; TIBOLLA et al., 2018). A organização da estrutura fibrosa da celulose, constituída pela matriz de lignina e hemicelulose, é responsável por atribuir à planta: rigidez, impermeabilidade, resistência a ataques microbianos e estresses oxidativos (PELLISSARI et al., 2014; YAHYA et al., 2018).

A hemicelulose não é um composto químico bem definido, mas sim uma família dos polissacarídeos de baixo peso molecular, como pentoses e hexoses, que ligam as fibras de celulose em microfibrilas e fazem ligações cruzadas com a lignina, criando uma complexa rede de ligações que atribui resistência estrutural (RUBIN, 2008). Portanto, as hemiceluloses estão intimamente associadas à celulose na parede celular dos vegetais.

A hemicelulose apresenta a xilose como seu principal componente, que pode representar cerca de 25% da sua composição. O grau de ramificação e identidade dos açúcares secundários tendem a variar na hemicelulose para cada tipo de vegetal (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

A lignina é um polímero tridimensional de unidades fenilpropanóides que envolve, através de ligações covalentes, os outros componentes da biomassa vegetal, principalmente a celulose e a hemicelulose.

Apresenta estrutura amorfa de alta complexidade e diversidade e é altamente recalcitrante à degradação química e biológica, ou seja, naturalmente de difícil acessibilidade à celulose por enzimas hidrolíticas (BOND et al., 2013).

Taherzadeh e Karimi (2008) relataram que o grau de polimerização da lignina pode ser afetado por solventes, pH, força iônica e temperatura.

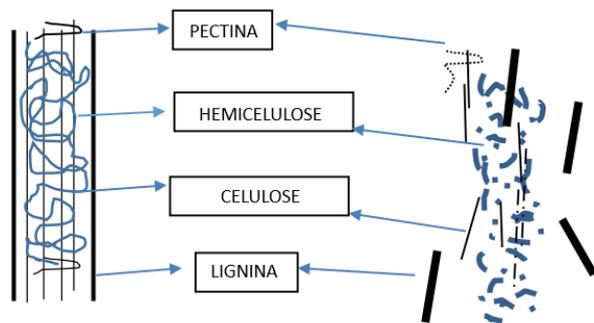
Carrillo et al. (2004) relatam que o aproveitamento energético da lignocelulose por meio de processos biológicos é dificultosa principalmente pela presença da lignina, bem como pela cristalinidade da celulose e devidos às associações entre a lignina, hemicelulose e celulose. A lignocelulose apresenta uma estrutura forte e compacta (ACHINAS et al., 2017), devido à lignina e suas ligações covalentes com os polissacarídeos, o grau de acetilação das hemiceluloses e o grau de polimerização e cristalinidade da celulose, que conferem recalcitrância ao material, ou seja, resistência a ataques enzimáticos e hidrolíticos às fibras de celulose (MENDES et al., 2012).

### Pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos para otimizar a produção de metano via digestão anaeróbia

A aplicação de um pré-tratamento na lignocelulose tem por objetivo disponibilizar os açúcares fermentescíveis a partir da celulose (glucose) e da hemicelulose (xilose, arabinose, glucose, manose e galactose), frações representativas na composição da biomassa lignocelulósica, além de outras moléculas menores (Figura 2), o que torna o material muito mais atraente para aplicações em processos fermentativos, como na digestão anaeróbia.

A Figura 2 ilustra os efeitos dos pré-tratamentos na estrutura da biomassa lignocelulósica. O efeito do pré-tratamento na lignocelulose, tem por objetivo aumentar a área superficial acessível e o volume de poros, reduzir o teor de lignina e/ou remover seletivamente as hemiceluloses (SUN e CHENG, 2002).

Figura 2. Efeitos dos pré-tratamentos na estrutura lignocelulósica



Fonte: Brown et al. (2017)

O pré-tratamento também busca desestruturar grande parte da celulose que é constituída por fibrilas altamente ordenadas, que correspondem a aproximadamente 85% da estrutura celulósica, em uma região cristalina e extremamente compacta que torna a celulose insolúvel em água e de difícil biodegradação (KIIPPER, 2009).

Portanto, a aplicação de técnicas de pré-tratamento na lignocelulose pode ampliar consideravelmente o horizonte de aplicação destas biomassas residuais. No caso da digestão anaeróbia, a aplicação do pré-tratamento no resíduo torna o processo mais rápido, incrementa a produção de biogás, proporciona o uso de novos substratos (disponíveis localmente), reduz problemas como flotação de material no interior do biodigestor, o que implica em menores custos com eletricidade para eventuais mecanismos de misturas, entre outros benefícios (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Um pré-tratamento deve atender aos seguintes critérios para ser utilizado em processos de digestão anaeróbia: (a) aumentar a produção de reativos que favoreçam o ataque enzimático das fibras celulósicas; (b) evitar a destruição de hemicelulose e celulose; (c) evitar a formação de possíveis inibidores da fermentação (compostos tóxicos, como furfural e 5-hidrometilfurfural (HMF)); (d) minimizar a demanda de energia; (e) reduzir o custo energético relacionado com pré-tratamento físico, (f) reduzir custo com os reatores químicos, (g) produzir menos resíduos (h) reduzir o consumo de produtos químicos (TAHERZADEH e KARIMI, 2008).

Os efeitos dos pré-tratamentos na produção de biogás no tocante à taxa de produção e à produção acumulada de metano, podem ser verificados por meio ensaios de bancada, como o teste Potencial Bioquímico de Metano (PBM), ou *BMP assay* (GUERI et al., 2018). Neste ensaio, é possível verificar por meio das curvas de produção de metano, que ao se aplicar um pré-tratamento, é possível aumentar a taxa diária de produção de metano e/ou aumentar o rendimento total de produção de metano (geração acumulada), em comparação à lignocelulose sem um pré-tratamento (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

A escolha do método de pré-tratamento deve levar em conta as características do material, dado que cada tipo de estrutura lignocelulósica requer um tipo específico de pré-tratamento (ACHINAS et al., 2017).

Deste modo, um pré-tratamento adequado às características do material pode promover melhores resultados aos parâmetros envolvidos.

De forma geral, os mecanismos atuantes nos pré-tratamentos consistem basicamente em processos físicos, químicos, biológicos ou a combinação desses (ZHANG et al., 2014). No entanto, os pré-tratamentos ainda não alcançaram um desenvolvimento tecnicamente e economicamente viáveis de modo a serem implantados em escalas comerciais (RABELO, 2010). Por esse motivo, apesar de existirem diversos métodos para o pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas, essa área de estudo ainda é bastante incipiente e demanda de intensa investigação de modo a aprimorar as técnicas, otimizar a eficiência, reduzir os custos e identificar novas possibilidades de aplicações.

A Tabela 2 apresenta algumas das principais vantagens e desvantagens de cada tipo de pré-tratamento submetido à lignocelulose.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos pré-tratamentos.

Pré-tratamento	Vantagens	Desvantagens
Físico	Redução do grau de cristalinidade e do grau de polimerização da celulose; Aumento da área superficial.	Elevado gasto energético; Não remove a lignina.
Químico	Alto rendimento de glicose; Solubilização parcial ou total da lignina (deslignificação); Diminuição da cristalinidade da celulose; Aumento da área superficial da biomassa; Diminuição do grau de polimerização da celulose.	O tratamento com ácidos promove a corrosão dos equipamentos; Alto custo de reagentes; Dificuldade de recuperação dos reagentes; Formação de produtos inibidores de hidrólise e de fermentação.
Biológico	Remoção de quantidade significativa de lignina; Não formação de produtos inibidores de fermentação.	Demanda um maior tempo de retenção; Necessita de monitoramento durante o crescimento dos microrganismos; Consumo dos carboidratos da biomassa e consequente redução do rendimento dos açúcares.
Combinado	Solubilização parcial ou total das hemiceluloses; Elevados rendimentos de glicose e açúcares da hemicelulose.	Formação de produtos de degradação; Pode ou não precisar de deslignificação posterior ao pré-tratamento.

Fonte: Adaptado de Silva (2017)

## Pré-tratamento físico

Os pré-tratamentos físicos utilizam agentes mecânicos, térmicos ou aplicação de radiação. Embora haja um elevado custo energético nesse método, seja na forma de calor ou eletricidade, sua vantagem se dá por não utilizar reagentes químicos ou microrganismos e também

pela não geração de compostos inibidores à fermentação (TAHERZADEH e KARIMI, 2008). Os principais métodos de pré-tratamentos físicos empregados atualmente são: moagem, cisalhamento, esmagamento, micro-ondas, ultrassom e pirólise.

De acordo com Cesaro e Belgiorno (2013), a demanda energética para efetuar um pré-tratamento físico é elevada, o que insere um custo considerável no projeto, principalmente quando se trata de resíduos de varrição (podas de árvores) que demandam ainda mais esforço mecânico para a redução do tamanho da partícula.

Silva (2017) apresenta que o pré-tratamento físico promove o aumento da área superficial específica acessível e a redução da cristalinidade da celulose. Além disso, é possível reduzir o grau de polimerização da celulose, aumentando a capacidade de adsorção e acelerando o processo de hidrólise. Conforme Hendriks e Zeeman (2009), com o aumento da superfície específica, a redução do grau de polimerização e o cisalhamento, pode-se aumentar em 5 a 25% a taxa de hidrólise e reduzir o tempo de digestão entre 23 a 59%.

Zhang et al. (2014) relatam que a moagem e o esmerilhamento são de grande importância para o processo de digestão anaeróbia, pois reduzem o tamanho das partículas do substrato e isso influencia diretamente no desempenho da taxa da hidrólise. Ou seja, o pré-tratamento mecânico de redução do tamanho da partícula resulta em uma maior quantidade de substrato disponível para os microrganismos, o que pode aprimorar a performance do processo de digestão anaeróbia e de geração de metano (KUCZMAN et al., 2018). Isso também foi verificado por Sharma et al. (1988), que verificaram um aumento de 56% na produtividade máxima de metano de amostras de grama quando o tamanho das partículas foi diminuído de 30 mm para 1 mm. Por outro lado, partículas muito pequenas podem acelerar demasiadamente a taxa de hidrólise e a etapa de acidogênese, levando a um acúmulo de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) no reator e reduzindo assim a produção de metano (CESARO e BELGIORNO, 2013).

Os pré-tratamentos físicos térmicos melhoram as propriedades de desidratação dos resíduos bem como alteram a estrutura da fração insolúvel e a torna mais propícia à biodegradabilidade. Qiao et al. (2011) verificaram o efeito do pré-tratamento térmico a 170°C por 1 h em diferentes substratos. Os resultados mostraram um aumento na produção de metano de 14,6% para o substrato esterco de suínos, um aumento de 65,5% para o substrato lodo de esgoto e uma redução de 6,9% para o substrato resíduos alimentares. Kuo e Cheng (2007), por sua vez, estudando os efeitos do pré-tratamento térmico em resíduos de cozinha (resíduos de alimentos em geral) sob temperaturas de 37, 50 e 60°C, encontraram que o pré-tratamento com temperatura de 60°C foi o mais eficiente, apresentando a velocidade na taxa da hidrólise 27,3% mais rápida e a remoção de óleos e graxas 37,7% maior.

Um método de pré-tratamento físico que vem sendo amplamente estudado é o microondas, que se dá via radiação e quando é aplicado em materiais lignocelulósicos, o efeito é a injeção de calor seletivamente na parte mais polar da estrutura, e o resultado é a ruptura da estrutura recalcitrante.

O pré-tratamento com microondas atua com ondas no range de 0,3 a 300 GHz do espectro eletromagnético. Inclui os tipos de radiação infravermelho, ultravioleta, ondas de rádio, raio X e raios gama (ARA, 2012).

Toreci et al. (2009) verificaram uma melhoria de 10 a 12% na produção de biogás após submeter o lodo de esgoto ao pré-tratamento com micro-ondas em temperaturas superiores a 100°C. Por outro lado, Shahriari et al. (2013) que investigaram o pré-tratamento de micro-ondas em resíduos de cozinha, em um reator de duas fases, nas condições de 175°C com acréscimo de 2,7 °C.min<sup>-1</sup>, obtiveram um acréscimo de 26% na DQO solúvel e isso não correspondeu em uma maior produção de metano.

Outro pré-tratamento físico de destaque é o esmerilhamento mecânico com o uso de gradientes de pressão para a ruptura da parede celular dos substratos. Nah et al. (2000) aplicaram um jato de 30 bar de pressão com lodo de esgoto colidindo em uma placa de colisão. Os resultados apresentaram um aumento de 6 vezes na demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), além de reduzir o tempo de digestão do reator mesofílico de 13 para 6 dias.

A aplicação do pré-tratamento ultrassom pode provocar alterações físicas e químicas em soluções líquidas, devido a propagação do som na forma de ondas com determinada altura (intensidade) e distância entre as ondas (frequência) (FOSTER-CARNEIRO et al., 2012). Os efeitos do ultrassom na hidrólise e acidogênese foram investigados Chet et al. (2008), que encontraram uma redução 53% para os sólidos voláteis.

Com relação ao uso de baixas temperaturas para realizar o pré-tratamento, os efeitos do congelamento foram estudados por Ma et al. (2011). O pré-tratamento com o congelamento de resíduos orgânicos causa o rompimento das células devido a formação de cristais de gelo com o material intracelular, causando danos a membrana celular, mas não sua destruição completa. Ma et al. (2011) realizaram o congelamento de resíduos de cozinha a -80°C e após 6 horas de permanência no freezer de temperaturas ultrabaixas, os resíduos foram descongelados em forno térmico por 55°C por 30 min. Os autores obtiveram 16 ± 4% a mais na solubilização dos resíduos de cozinha e alcançaram a produção acumulada de biogás de 0,38 L.g<sup>-1</sup>DQO<sub>r</sub>, que corresponde a um acréscimo de aproximadamente 9% se comparado a produção do reator controle (sem pré-tratamento).

## Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos utilizam de uma ampla variedade de ácidos, bases ou solventes orgânicos, que promovem alterações na estrutura física e química da lignocelulose. Diferentemente dos pré-tratamento térmicos, os pré-tratamentos químicos são bastante promissores quando aplicados em resíduos alimentares, uma vez que podem degradar as estruturas complexas dos carboidratos, proteínas e lipídeos, melhorar ainda mais a disponibilidade de açúcares fermentescíveis, remover a lignina e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade da celulose (HERNÁNDEZ-BELTRÁN et al., 2019).

Hernández-Beltrán et al. (2019) comentam que os pré-tratamentos químicos têm recebido maior atenção porque geralmente são mais baratos e resultam em taxas mais rápidas na hidrólise, que implica em menores tamanho de reatores e tempo de retenção hidráulica. No entanto, embora o pré-tratamento químico promova essa eficiência positiva com relação a solubilização dos açúcares, Panagiotopoulos et al. (2011) relatam que alguns pré-tratamentos químicos que utilizam de ácidos diluídos, principalmente com o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e temperaturas entre 150 – 200°C, podem gerar substâncias inibidoras que afetam a digestibilidade do substrato. Rabelo (2010) também reportou que os pré-tratamentos com ácidos são eficientes e relativamente baratos, porém, seus subprodutos gerados podem ser inibidores da fermentação, devido à degradação parcial da glicose, da fração hemicelulósica e da lignina.

O pré-tratamento ácido, principalmente com o uso de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (MOSIER et al., 2005), tem por objetivo solubilizar a hemicelulose, principalmente em xilose, tornando a celulose mais acessível (STAMATELATOU et al., 2012). A remoção da lignina nesse tipo de pré-tratamento é baixa, independentemente da biomassa e solvente utilizados (KUMAR et al., 2009); já o pré-tratamento alcalino proporciona um efeito de inchaço na planta, por meio dos processos de solvatação e saponificação (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009), devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio (JACKSON, 1977), bem como assegura a quebra de parte da lignina intrinsecamente ligada às hemiceluloses facilitando o acesso de enzimas à celulose.

Por outro lado, os pré-tratamentos químicos que utilizam agentes básicos recebem mais destaque para o processo de digestão anaeróbia por facilitarem a ações das enzimas hidrolíticas, removendo os grupos acetis da hemicelulose (CHANG, 1999). Além disso, o pré-tratamento alcalino causa inchaço na biomassa lignocelulósica e promove a solubilização parcial da lignina. Os agentes alcalinos mais utilizados no pré-tratamento por hidrólise alcalina são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Esse tipo de pré-tratamento pode ser realizado com diferentes agentes básicos, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) o mais comumente utilizado (MOSIER et al., 2005; MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

He et al. (2008) ao realizarem o pré-tratamento alcalino da palha de arroz, sob as condições de 6% de NaOH por 3 semanas em temperatura ambiente, obtiveram um aumento significativo na produção de biogás. Liew et al. (2011) verificaram que ao aplicar 3,5% de NaOH em resíduos de jardinagem, elevaram em 20% a taxa de geração de metano em seu experimento batelada.

Montgomery e Bochmann (2014) afirmam que o pré-tratamento alcalino pode elevar consideravelmente a produção de biogás de substratos ricos em lignocelulose. Ainda assim, os autores relatam que para experimentos em regime de alimentação contínuo, o uso do pré-tratamento alcalino leva ao aumento do pH. Isso gera um efeito adverso na relação amônio-amônia que pode inibir a etapa da metanogênese. No entanto, o aumento do pH pode ser benéfico para substratos com baixo pH e elevados teores de óleos e graxas, como resíduos alimentares.

A hidrólise alcalina tem despertado interesse para aplicações em larga escala, pois pode ser desenvolvida em temperatura e pressão ambientes. Muller (2019) relata que a hidrólise alcalina pode ser realizada em baixas temperatura, o que resulta em uma menor degradação de açúcares de interesse na produção de metano. Vale ressaltar que sob temperatura ambiente, a hidrólise alcalina demanda mais tempo em contato das fibras com o reagente, que pode durar horas ou dias, dependendo do teor de lignina do substrato (PEI et al., 2014).

O NaOH recebe mais destaque devido à alta eficiência de deslignificação, a menor geração de agentes inibidores e também ao baixo valor comercial (XIE et al., 2011). Além disso, o agente alcalino remanescente que permanece na mistura com o substrato, colabora paralelamente para o controle do pH no interior do digestor, prevenindo acidificações e possíveis problemas de azedamento.

Muller (2019) relata que a hidrólise alcalina com NaOH aprimora a biodegradabilidade dos substratos, devido a desestruturação dos grupos funcionais da lignina, hemicelulose e celulose, que são quebrados ou destruídos após o pré-tratamento. Isso facilita a ação dos microrganismos no processo de digestão anaeróbia, em virtude do aumento da porosidade do substrato (PEI et al., 2014) e da liberação de compostos solúveis facilmente digeríveis na fase metanogênica (CHENG e LIU, 2010), podendo resultar em um acréscimo de até 27% na produção de metano (DAI et al., 2016).

A eficiência do pré-tratamento alcalino pode sofrer interferência de alguns fatores, tais como: concentração de reagente, comprimento das fibras do substrato, tempo de exposição e carga orgânica. Concentrações elevadas de NaOH, acima de 5 – 9% em relação aos sólidos totais do substrato, podem ser tóxicas ao processo de digestão anaeróbia devido a função dos íons  $Na^+$ . O comprimento das fibras pode se tornar um fator limitante da eficiência do pré-tratamento, entretanto, pode ser corrigido com o auxílio do pré-tratamento físico para reduzir o comprimento. O tempo de exposição do substrato ao agente alcalino também é fundamental para assegurar a eficiência do pré-tratamento, que depende das condições experimentais e tipo de biomassa. A carga orgânica é o fator que irá determinar a concentração de agente alcalino, portanto, interfere na eficiência do pré-tratamento (MULLER, 2019).

Xie et al. (2011) realizaram a hidrólise alcalina de silagem de gramíneas com NaOH para a produção de metano via ensaio de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) em reatores de 1 L sob temperatura mesofílica de 35°C. A hidrólise alcalina foi realizada nas concentrações de 1;2,5; 5 e 7,5% e temperaturas de 20, 60, 100 e 150°C durante 48 horas. Os resultados apresentam os acréscimos na produção de metano de 10, 23, 38 e 39%, respectivamente. Os autores concluíram que o pré-tratamento sob as condições de 100°C e 5% de NaOH apresentou a melhor performance, devido a fase *lag* prolongada observada na concentração de 7,5%.

Muller (2019) desenvolveu a hidrólise alcalina na cama da bovinocultura com concentrações de NaOH de 2, 4, 5, 6 e 7% durante 24 horas de exposição em temperatura ambiente.

Os autores submetem o substrato pré-tratado ao ensaio de BMP de acordo com a norma VDI 4630 (2006), que resultou no acréscimo da produção de biogás de 19,3% se comparado ao substrato sem pré-tratamento. A maior produção do gás foi obtida com o substrato pré-tratado na concentração de 3% de NaOH, correspondente a 771 mL<sub>biogás</sub>/kg<sub>SV</sub>.

Edwiges et al. (2019) submetem resíduos de jardinagem (contendo diversas gramíneas) ao pré-tratamento hidrólise alcalina, nas concentrações de 1, 3 e 5% de NaOH durante 12 horas de exposição sob temperatura de 20°C. O ensaio BMP realizado de acordo com a norma VDI 4630 (2006), proporcionaram os melhores resultados na concentração de 3% de NaOH, correspondente a 458 L<sub>CH<sub>4</sub></sub>.kg<sub>SV</sub>, que foi 42% maior do que o volume gerado com o resíduo sem o pré-tratamento.

Costa et al. (2014) comentam que a hidrólise ácida consiste no aquecimento do substrato com uma solução ácida por curto período (por exemplo: 5 min) em altas temperaturas (por exemplo: 180°C) ou com tempo de residência longo (por exemplo: 90 min) em temperaturas mais baixas (por exemplo: 120°C). Taherzadeh e Karimi (2008) apontam que a hidrólise ácida é um processo rápido, tem baixo consumo de energia e um alto rendimento em termos de açúcares redutores, quais são fundamentais para o processo de fermentação.

Nesse tipo de pré-tratamento, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é preferível em razão do baixo custo frente aos demais ácidos, como o clorídrico (HCl), o nítrico (HNO<sub>3</sub>) e o fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Os fatores de maior importância na hidrólise ácida são a concentração dos ácidos e a temperatura de reação, visto que condições severas levam a degradação da celulose e da hemicelulose, com a formação do furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que são inibidores da fermentação. Outros fatores como o tempo de reação e a pressão geram menos influência ao processo (ASSUMPTO et al., 2016).

O uso de ácidos concentrados (>10%) aprimoram a digestibilidade do substrato e paralelamente degradam a lignina por meio de reações de condensação, no entanto, podem ser tóxicos, corrosivos e perigosos e requerem equipamentos resistentes à corrosão; já com a utilização de ácidos diluídos a menores concentrações (0,1 a 10%), é verificada uma maior degradação da hemicelulose associada aos baixos custos operacionais. A hidrólise ácida que utiliza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentrações de 30 a 70% e temperaturas de 40°C estão sendo amplamente utilizadas para o pré-tratamento da lignocelulose (SARROUH et al., 2005). Vale ressaltar que após a hidrólise ácida, o substrato deve ser submetido a um processo que permita a recuperação do ácido utilizado de modo a viabilizar economicamente o processo (COSTA et al., 2014).

Sarrouh et al. (2005) desenvolveram a hidrólise ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no bagaço de cana-de-açúcar. Obtiveram a taxa máxima de conversão de açúcares fermentescíveis de 97,5%, utilizando a seguinte configuração no pré-tratamento: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentração de 30%, 2% de sólidos e temperatura de 50°C por 1 hora.

Lorencini (2013) utilizando os agentes HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar, obteve a maior concentração de açúcares redutores totais (ART) de 13,88 g/L utilizando a concentração de 6,0% de

HCl, durante 360 minutos sob temperatura de 90°C. No entanto, nessas condições o autor identificou concentrações elevadas de inibidores. De modo a otimizar as condições do pré-tratamento, a condição ótima obtida por meio da estatística, que minimizou a geração de inibidores e maximizou a geração de ART foi de 96,80°C, 441,6 min e 7,36% (m/v) de HCl. Para o pré-tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, as condições ótimas foram iguais ao pré-tratamento com HCl, e obteve 4,89 g/L de ART.

Segundo Costa et al. (2014), a partir dos estudos analisados em sua pesquisa de revisão, foi identificado que o agente HCl se mostrou como o catalisador mais eficiente no pré-tratamento da lignocelulose destinados à digestão anaeróbia.

Ma et al. (2011) realizaram o pré-tratamento ácido de resíduos de cozinha com HCl na concentração de 10 mol.L<sup>-1</sup>, em temperatura ambiente (18°C) por 24 horas e foi possível obter 13 ± 7% na solubilização e uma produção de biogás 0,16 L.g<sup>-1</sup>DQO<sub>r</sub>. No entanto, o valor de biogás acumulado obtido a partir do pré-tratamento ácido com HCl foi 54% menor que o do reator controle (sem pré-tratamento), cujo foi de 0,35 L.g<sup>-1</sup>DQO<sub>r</sub>.

Outro mecanismo de pré-tratamento químico é a ozonização. Cesaro e Belgiorno (2014) ressaltam que a ozonização tem ganhado destaque na comunidade científica nos últimos anos, devido a degradação dos compostos tóxicos e recalcitrantes e aumento da digestibilidade dos resíduos. Esse pré-tratamento pode ser realizado com agentes como o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e o ozônio (O<sub>3</sub>), atuando de forma semelhante ao pré-tratamento alcalino, pois também decompõe a lignina (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Yokota et al. (2006) realizaram o pré-tratamento químico com a ozonização, também conhecido como deslignificação com ozônio, sobre cipreste japonês. A ozonização ocorreu durante 120 minutos em fluxo igual a 100 L.h<sup>-1</sup> de uma mistura ozônio-oxigênio contendo 3% de ozônio em temperatura ambiente (20°C). Os autores concluíram que a ozonização leve foi eficiente na remoção da lignina das regiões morfológicas do tecido vegetal, e apontam que um tempo de 10 a 30 minutos é suficiente para a reação.

## Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico é o método que envolve organismos vivos, direta ou indiretamente, no mecanismo de solubilização dos açúcares da biomassa. A principal função deste pré-tratamento, por meio da ação de enzimas e exoenzimas, é a degradação parcial dos materiais insolúveis e a quebra das ligações cruzadas entre as estruturas da biomassa. Para a remoção da lignina, a aplicação de micróbios, enzimas ou pré-tratamento com fungos podem apresentar melhores resultados (ATELGE et al., 2020).

Montgomery e Bochmann (2014) comentam que a grande vantagem desta técnica frente aos pré-tratamentos químicos e térmicos, é que no pré-tratamento biológico é possível operar em baixas temperaturas e sem a adição de agentes químicos. Por outro lado, esta técnica pode levar mais tempo para alcançar valores equivalentes quanto à solubilização dos açúcares da biomassa.

Uma técnica amplamente utilizada no pré-tratamento biológico, também conhecida como fermentação de duas fases, fermentação escura ou pré-acidificação (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014), é o pré-tratamento microbiológico anaeróbio, que implica na separação das fases da digestão anaeróbia, onde primeiramente são realizadas as etapas de hidrólise e acidogênese do substrato e, posteriormente, desenvolve-se a metanogênese sob condições melhoradas. Essa prática busca otimizar a cinética dos processos de um grande grupo de reações bioquímicas que ocorrem em ambas as fases da digestão anaeróbia.

Isso ocorre porque cada fase da digestão anaeróbia é constituída por diferentes grupos fisiológicos de bactérias e microrganismos que demandam de condições específicas para o seu melhor desenvolvimento, tais como: pH, Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) e temperatura. Geralmente, nas duas primeiras fases da digestão anaeróbia, envolvendo as bactérias fermentativas ácidas, o pH ótimo fica no intervalo de pH entre 5,5 e 6,5, enquanto na metanogênese, as arqueias metanogênicas se desenvolvem melhor no pH entre 6,8 e 7,2 (ATELGE et al., 2020).

Além disso, a separação das fases da digestão anaeróbia, promove uma redução no acúmulo de ácidos graxos voláteis na fase metanogênica, proporcionando um valor de pH ideal para essa fase que, conseqüentemente, se desenvolve em melhor performance e maiores rendimentos de metano.

Montgomery e Bochmann (2014) comentam que as enzimas que degradam celulose, hemicelulose e amido têm uma performance melhorada sob um pH de 4 a 6 e temperatura de 30 a 50°C. Portanto, a aplicação do pré-tratamento microbiológico anaeróbio cria um ambiente ótimo para essas enzimas que aumentam a taxa de degradação destes materiais.

Além disso, é possível aumentar o teor de metano no biogás, dado que o CO<sub>2</sub> produzido na primeira etapa da digestão anaeróbia, devido ao baixo pH, é expelido do reator na forma de gás. Isso ocorre porque o CO<sub>2</sub> se apresenta em três formas nesse pré-tratamento: íon carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) em valores de pH elevado, bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em pH neutro e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em pH ácido. Portanto, devido ao baixo pH da primeira etapa da digestão anaeróbia, grande parte do carbonato está na forma gasosa e pode ser purgado do reator. Isso representa maiores teores de CH<sub>4</sub> no biogás produzido na etapa da metanogênese (KUNZ et al., 2019).

Por exemplo, Nizami et al. (2012) obtiveram biogás com 71% de teor de metano, operando a digestão de duas fases com silagem de grama. Assim como Grimberg et al. (2015), que realizaram a digestão anaeróbia de duas fases de resíduos alimentares e obtiveram um aumento de 17,4% na produção de metano se comparado com o reator de estágio único.

Existem outros meios biológicos para realizar o pré-tratamento dos substratos, como a utilização de microrganismos aeróbios. Algumas culturas aeróbias de ocorrência natural produzem grandes quantidades de enzimas que degradam a celulose, hemicelulose e lignina (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

Da mesma forma que o pré-tratamento anaeróbio, essa técnica demanda de alguns parâmetros essenciais, como pH, temperatura, aeração, entre outros. A grande vantagem é que o processo é muito mais rápido e o substrato pré-tratado, em especial a lignocelulose, fica mais acessível para os micro-organismos da digestão anaeróbia. Por outro lado, como desvantagem, pode ocorrer demasiada degradação da matéria orgânica se a etapa do pré-tratamento for longa (ATELGE et al., 2020).

Também é comum a aplicação de agentes biológicos para a degradação mais lenta da matéria orgânica. Como a aplicação de fungos de podridão branca com seletividade para a degradação da lignina sobre a celulose apresenta alta eficiência de deslignificação na biomassa lignocelulósica (CESARO e BELGIORNO, 2013). Diversos parâmetros influenciam o desenvolvimento desse pré-tratamento, os principais são: tamanho do substrato, tempo de pré-tratamento e teor de umidade.

Atelge et al. (2020) comentam que o pré-tratamento fúngico apresenta uma série de vantagens, como crescimento rápido, ausência de insumos químicos, baixo consumo de energia, produção mínima de inibidores e desenvolve a decomposição da lignocelulose com numerosos fungos de podridão parda, branca e mole.

Vale ressaltar que os fungos de podridão branca geralmente são usados para a produção de ração animal, uma vez que degradam a lignina da biomassa lignocelulósica, no entanto, frações da matéria orgânica também são consumidas (CESARO e BELGIORNO, 2013).

Montgomery e Bochmann (2014) relatam que os fungos têm capacidade de degradar compostos fenólicos que usualmente são bastante tóxicos no processo de digestão anaeróbia.

Kasprzycka et al. (2018) desenvolveram o pré-tratamento fúngico sobre a palhada de trigo não esterilizada, por meio de fungos de podridão branca (*Flammulina velutipes*), para verificar os efeitos sobre a biodegradabilidade do resíduo lignocelulósico e a produção de metano. O resíduo permaneceu 28 dias sob ação dos fungos sob diferentes condições operacionais. Os resultados mostraram um aumento de 280% na produção de metano comparado ao resíduo não pré-tratado.

Montgomery e Bochmann (2014) ainda apresentam a aplicação de enzimas como uma forma de pré-tratamento biológico. Tais enzimas existem naturalmente no processo de digestão anaeróbia, porém, a adição de um grupo de enzima, como a lipase, celulase, amilase, xilanase, dextranase e protease (ATELGE et al., 2020) ao substrato pode promover melhores resultados, principalmente quando aplicadas na biomassa lignocelulósica.

Bochman et al. (2007) desenvolveram o pré-tratamento biológico enzimático, aplicando enzimas cultivadas na fermentação em estado sólido (FES) em grãos de cervejaria.

Os autores obtiveram um aumento de até 60% na solubilidade do material com a aplicação de até 70% de enzimas. Além disso, foi obtido um maior teor de metano no biogás (73,4%) e maior volume de biogás gerado no ensaio pré-tratado com enzimas.

O pré-tratamento com a ensilagem dos resíduos também é alvo de estudo, visto que tem baixo custo e podem gerar hidrolisados eficientemente. A coensilagem (ou coarmazenamento) é uma técnica que visa, por meio da ação natural, aprimorar a biodegradabilidade, preservar a umidade e mitigar as perdas de nutrientes da biomassa (EDWIGES et al., 2019). É um processo semelhante a ensilagem usualmente aplicada na biomassa para a alimentação animal.

No pré-tratamento de coensilagem ocorre a formação do ácido láctico e outros ácidos orgânicos que reduzem o pH do sistema a níveis ácidos, por volta de 4. Essa acidificação cessa o processo de decomposição da matéria orgânica, em virtude da inibição do crescimento de fungos e outros microrganismos que consomem carboidratos (RODRIGUEZ et al., 2017),

Edwiges et al. (2019) realizaram a coensilagem de gramíneas com resíduos de frutas e verduras (RFV) para a produção de metano. A mistura dos resíduos antes da coensilagem foi na proporção da qual os resíduos de feiras umidificassem completamente os resíduos de jardinagem, correspondente a 22,5:1 (m/m). As misturas de resíduos foram armazenadas e submetidas a diferentes tempos de residência (1 hora, 3 e 7 dias) e diferentes temperaturas (20, 37 e 100°C). Os melhores resultados foram obtidos a partir de 7 dias de coensilagem dos resíduos em temperatura ambiente (20°C), quando os resultados obtidos do BMP se apresentaram 13% maiores do que o ensaio controle, que utilizou apenas RFV como substrato. Esse efeito positivo demonstra que os ácidos orgânicos gerados na degradação prévia dos resíduos de feiras em mistura com os resíduos de jardinagem, promoveram melhores condições para a solubilização dos açúcares dos resíduos de jardinagem e, consequentemente, melhores resultados na produção de metano.

### Pré-tratamento combinado

Estudos indicam que a combinação de pré-tratamentos apresenta melhores resultados se comparados a aplicação de um único tipo de pré-tratamento (ATELGE et al., 2020). A combinação de pré-tratamentos é bastante interessante para a remoção efetiva tanto da hemicelulose quanto da lignina (VITOR, 2013). Portanto, devido a essa forma de pré-tratamento utilizar-se de vários mecanismos, não pode ser categorizada como físico, químico ou biológico, pois usa de ambos os mecanismos para alcançar a solubilização dos substratos.

Dentre as técnicas presentes nesse pré-tratamento, Taherzadeh e Karimi (2008) ressaltam como principais a hidrólise hidrotérmica, hidrólise alcalina, hidrólise com ácido, hidrólise enzimática e explosão a vapor. Inúmeras são as combinações de pré-tratamentos, como foi estudado por Mustafa et al. (2017), que desenvolveram a moagem da palhada de arroz após ser submetida ao pré-tratamento biológico com *Pleurotus ostreatus* (DSM 11191) e obtiveram 30,4% de remoção da lignina e uma produção de metano 165% maior se comparada ao resíduo não pré-tratado.

Peng et al. (2014) utilizaram a combinação dos pré-tratamentos físico, químico e biológico em águas residuais oleosas.

O método consistiu na aplicação da bactéria *Bacillus* 9% (base úmida), seguido de ultrassom por 10 minutos e adição de 500 mg.L<sup>-1</sup> de ácido cítrico. Esse pré-tratamento aumentou em 280% a digestibilidade do material e resultou num biogás contendo 69% de metano.

Considerado destaque dentre as técnicas de pré-tratamento combinado, a explosão a vapor consiste no aquecimento de 160 a 220°C do substrato em um sistema fechado que causa o aumento da pressão seguido de uma depressurização repentina. Geralmente, depois de 5 a 60 minutos, a pressão é exaurida do reator abruptamente e isso causa a evaporação intracelular promovendo o fenômeno conhecido como explosão a vapor que rompe as fibras das células vegetais (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014). Bauer et al. (2009) encontraram uma taxa de produção de metano 20% maior quando aplicaram a explosão a vapor em palha no seu estudo com reatores batelada.

Risberg et al. (2013) realizaram a explosão a vapor de palha de trigo nas condições de temperatura de 210°C e tempo de 10 min em ambiente pressurizado visando a codigestão com esterco bovino para a produção de metano. No entanto, os autores relataram que não houve um incremento significativo na produção de metano após a realização do pré-tratamento.

Na hidrólise hidrotérmica, a hemicelulose é solubilizada em água sob temperaturas elevadas, onde os radicais acetila da hemicelulose são hidrolisados em ácido acético, que atua como catalisador da hidrólise da celulose (COSTA et al., 2014). No entanto, se não houver um controle das condições do pré-tratamento, como temperatura e pH entre 4 e 7, pode ocorrer a formação de agentes inibidores, como o furfural e o HMF.

Nizami et al. (2009) sugerem o uso de grandes quantidades de água para promover a diluição da lignina solúvel durante o pré-tratamento, impedindo que ela precipite ou condense sobre a superfície celulósica. Da mesma forma, os processos de hidrólise ácida e alcalina são muito semelhantes aos pré-tratamentos químicos combinados com a adição de temperatura no processo.

Outro processo de grande relevância, considerado pré-tratamento combinado é a Explosão da Fibra por Amônia (*Ammonia Fiber Explosion*, AFEX). Seu mecanismo de funcionamento depende da carga de água, temperatura, carga de amônia e tempo de reação. Nesse pré-tratamento, amônia líquida e o processo de explosão a vapor são aplicados.

Hernández-Beltrán et al. (2019) relatam que nesse pré-tratamento não são requeridas partículas pequenas do substrato, agentes inibidores não são formados e a amônia pode ser recuperada. Entretanto, substratos com elevado teor de lignina não apresentam boa eficiência de deslignificação nesse procedimento.

Wang et al. (2019) alcançaram 99,3% de recuperação da amônia após o pré-tratamento AFEX. Além disso, os autores observaram um aumento de 31,9% na produção de metano após realizarem esse pré-tratamento em palha de trigo.

## Conclusão

O presente estudo explorou as principais técnicas de pré-tratamento de natureza química, física, biológica e suas combinações, destinadas à melhoria das condições de digestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos, observadas na literatura nos últimos 10 anos.

Os resíduos lignocelulósicos apresentam limitações à digestão anaeróbia por parte de diversos fatores, como a cristalinidade da celulose, área superficial disponível e conteúdo de lignina. Ainda assim, com a aplicação de um pré-tratamento nos resíduos lignocelulósicos é possível promover resultados positivos em termos de produção de metano. A aplicação de pré-tratamento físico reduz o tamanho das partículas e reduz o grau de cristalinidade da celulose, facilitando o acesso das enzimas. Os pré-tratamentos químicos apresentaram altos rendimentos de glicose, o que favorece a conversão a metano. Os pré-tratamentos biológicos se destacaram pela remoção da lignina e pela não geração de inibidores. A combinação de pré-tratamentos se mostrou uma alternativa eficiente, porém, ainda incipiente e que demanda de intensa investigação de modo a compreender as sinergias envolvidas nos mecanismos atuantes.

Sobretudo, o pré-tratamento químico através da hidrólise alcalina com NaOH se apresentou como a rota mais promissora, devido ao grande número de trabalhos que foram encontrados com resultados positivos para a produção de metano, visto que além do baixo custo também existe a possibilidade de recuperação do insumo químico.

## Agradecimentos

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA, pelo apoio financeiro.

## Contribuição dos autores

Os autores desse artigo declaram que contribuíram de forma igualitária na sua elaboração.

## Referências

- ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVEREINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. **Engineering**, v. 3, n. 3, p. 299–307, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.002>
- AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T.R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - a review. **Environmental Reviews**, v. 18, n. 1, p. 255-278, 2010. <https://doi.org/10.1139/A10-011>
- APPELS, L.; ASSCHEB, A. V.; WILLEMSB, K.; DEGRÈVEA, J.; IMPEA, J. V.; 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. 4124–4130, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.070>
- ARA, E. **Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and municipal sludge with and without microwave pre-treatment**. 181p. Thesis (Master of Applied Sciences in Environmental Engineering). Ottawa-Carleton Institute for Environmental Engineering. University of Ottawa, Ottawa/CA, 2012.
- ASSUMPÇÃO, D.; CARVALHO, D.; ANDRADE, D. Pré-Tratamento Combinado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH para Obtenção das Frações Lignocelulósicas do Bagaço da Cana-de-Açúcar. **Rev. Virtual Química**, v. 8, n. 3, 2016. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160059>
- ATELGE, M. R.; ATABANI, A. E.; BANU, J. R.; KRISA, D.; KAYA, M.; ESKICIOGLU, C.; KUMAR, G.; LEE, C.; YILDIZ, Y. S.; UNALAN, S.; MOHANASUNDARAM, R. DUMAN, F. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. **Fuel**, v. 270, n. 117494, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
- BAUER, A.; BÖSCH, P.; FRIEDL, A.; AMON, T. Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production. **Journal of Biotechnology**, v. 142, p. 50–55, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.01.017>
- BEDOIC, R.; ŠPEHAR, A.; PULJKO, J.; ČUČEK, L.; ČOSIĆ, B.; PUKŠEC, T.; DUIĆ, N. Opportunities and challenges: Experimental and kinetic analysis of anaerobic co-digestion of food waste and rendering industry streams for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, n. 109951, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109951>
- BOCHMANN, G.; HERFELLNER, T.; SUSANTO, F.; KREUTER, F.; PESTA, G. Application of enzymes in anaerobic digestion. **Water Science Technology**, v. 56, n. 10, p. 29-35, 2007. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.727>
- BOND, J. Q.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A. **Catalytic Strategies for Converting Lignocellulosic Carbohydrates to Fuels and Chemicals**. Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals, p. 61–102, 2013. <https://doi.org/10.1002/9780470975831.ch5>
- BRASIL. Lei nº. 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, ago., 2010.
- BRASIL. Lei nº. 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, dez., 2017.
- BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Resolução nº 828 de 1 de setembro de 2020. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2020. Dispõe sobre as informações constantes dos documentos da qualidade e o envio dos dados da qualidade dos combustíveis produzidos no território nacional ou importados e dá outras providências.
- BROWN, L. M.; HAWKINS, G. M.; DORAN-PETERSON, J.; LOVE, J.; BRYANT, J. A. Ethanol Production from Renewable Lignocellulosic Biomass. In: LOVE, J.; BRYANT, J. A. **Biofuels and Bioenergy**. Chichester Wiley Blackwell: 1 ed. 2017. p. 89-104. <https://doi.org/10.1002/9781118350553.ch5>
- CARRILLO, F.; COLOM, X.; SUÑOL, J. J.; SAURINA, J. Structural FTIR analysis and thermal characterization of lyocell and viscose-type fibers. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 9, p. 2229-2234, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>
- CESARO, A.; BELGIORNO, V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 931-936, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.017>

- CESARO, A.; VELTEN, S.; BELGIORNO, V.; KUCHTA, K. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 74, n. 1, p. 119-124, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.030>
- CHANG, S. **Lime pretreatment of lignocellulosic biomass**. 309p. (PhD thesis) Texas A&M University, 1999.
- CHEN, L.; LI, B.; LI, D.; GAN, J.; JIANG, W.; KITAMURA, Y. Ultrasound-assisted hydrolysis and acidogenesis of solid organic wastes in a rotational drum fermentation system. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8337-8343, 2008.
- CHENG, X. Y.; LIU, C. Z. Enhanced biogas production from herbal-extraction process residues by microwave-assisted alkaline pretreatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 1, p. 127-131, 2010.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2278>
- CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, v. 5, n. 2, 380 p., 2007.  
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300001>
- COSTA, A. G.; PINHEIRO, F. G. C.; PINHEIRO, G. C.; SANTOS, A. B. dos; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção de biocombustível: revisão. **Revista DAE**, v. 194, n. 1, 2014.  
<http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.003>
- DAI, X.; LI, X.; ZHANG, D.; CHEN, Y.; DAI, L. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 323-330, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.100>
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: An introduction**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.  
<https://doi.org/10.1002/9783527621705>
- EDWIGES, T.; BASTOS, J. A.; ALINO, J. H. L.; D'AVILA, L.; FRARE, L. M.; SOMER, J. S. Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 103495, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103495>
- FENG, R. Z.; ZAIDI, A. A.; ZHANG, K.; SHI, Y. Optimization of microwave pretreatment for biogas enhancement through anaerobic digestion of microalgal biomass. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 63, n. 1, p. 65-72, 2019.  
<https://doi.org/10.3311/PPch.12334>
- FOSTER-CARNEIRO, T.; ISAAC, R.; PÉREZ, M.; SCHVARTZ, C. Anaerobic digestion: pretreatments of substrates. In: MUDHOO, A. (org.). **Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion**. Massachusetts: **Scrivener Publishing LCC**, 2012. p. 1-25.  
<https://doi.org/10.1002/9781118404089.ch1>
- GONZALES, H. V.; TAKYU, K.; SAKASHITA, H.; NAKANO, Y.; NISHIHIMA, W.; OKADA, M. Biological solubilization and mineralization as novel approach for the pretreatment of food waste. **Chemosphere**, v. 58, p. 57-63, 2005.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.092>
- GRIMBERG, S. J.; HILDERBRANDT, D.; KINNUNEN, M.; ROGERS, S. Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-phase pilot scale digester - Assessment of variable loadings on system performance. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 226-9, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.001>
- GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M. de; KUCZMAN, O.; SCHIRMER, W. N.; BURATTO, W. G.; RIBEIRO, C. B.; BESINELLA, G. B. Digestão anaeróbica de resíduos alimentares utilizando ensaios BMP. **Biofix Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 08-16, 2018.  
<http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v3i1.55831>
- HE, Y.; PANG, Y.; LIU, Y.; LI, X.; WANG, K. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. **Energy Fuels**, v. 22, p. 2775-2781, 2008.  
<https://doi.org/10.1021/ef8000967>
- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
- HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J. U.; LIRA, I. O. H. de; CRUZ-SANTOS, M. M.; SAUCEDO-LUEVANOS, A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, F.; BALAGURUSAMY, N. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges and opportunities. **Applied Science**, v. 9, n. 18, p. 3721-3759, 2019.  
<https://doi.org/10.3390/app9183721>
- IPCC. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Bruckner T., I.A. Bashmakov, Y. Mulugetta, H. Chum, A. de la Vega Navarro, J. Edmonds, A. Faaij, B. Fungtammasan, A. Garg, E. Hertwich, D. Honnery, D. Infield, M. Kainuma, S. Khennas, S. Kim, H.B. Nimir, K. Riahi, N. Strachan, R. Wisser, and X. Zhang, 2014: Energy Systems. In: **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- JACKSON, M. G. Review article: the alkali treatment of straws. **Animal Feed Science and Technology**, v. 2, n. 2, p. 105-130, 1977.  
[https://doi.org/10.1016/0377-8401\(77\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0377-8401(77)90013-X)
- KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A.S.; GOUD, V.V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. **Process Biochemistry**, v. 84, p. 81-90, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>
- KASPRZYCKA, A.; LALAK-KAŃCZUGOWSKA, J.; TYS, J. Flammulina velutipes treatment of non-sterile tall wheat grass for enhancing biodegradability and methane production. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 660-664, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.024>
- KIIPPER, P. G. **Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolen tannophilus***. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência Biológicas, Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- KUCZMAN, O.; GUERI, M. V. D.; SOUZA, S. N. M. de.; SCHIRMER, W. N.; ALVES, H. J.; SECCO, D.; BURATTO, W. G.; BASTOS, C. B.; HERNANDES, F. B. Food waste anaerobic digestion of a popular restaurant in Southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 382-389, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.282>
- KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. E. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 17, p. 3948-3962, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.075>

- KUO, W.; CHENG, K. Use of respirometer in evaluation of process and toxicity of thermophilic anaerobic digestion for treating kitchen waste. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1805–1811, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.016>
- LIEW, L. N.; SHI, J.; LI, Y. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8828–8834, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.005>
- LORENCINI, P. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**. 2013. 74p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo - USP, Ribeirão Preto, 2013.
- MA, J.; DUONG, T. H.; SMITS, M.; VERSTRATE, W.; CARBALLA, M. Enhanced biomethanization of kitchen waste by different pretreatments. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 592-9, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.122>
- MACHADO, L. L. N. **Aspectos técnicos relacionados à geração de energia elétrica a partir do lodo de esgoto**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2011.
- MARIANI, L. **Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil**. 2018. 144 p. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2018.
- MENDES, T. D.; PACHECO, F. B. T.; CARVALHO, F. B. P.; NAKAI, D. K.; RODRIGUES, D. S.; MACHADO, C. M. M.; AYRES, M. Avaliação de diferentes pré-tratamentos para desconstrução da biomassa lignocelulósica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19., 2012, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: Búzios, 2012. p. 1 – 9. ISSN 2178-3659
- MILANEZ, A. Y.; GUIMARÃES, D. D.; MAIA, G. B. da S.; SOUZA, J. A. P. de.; LEMOS, M. L. F. Biogás de resíduos agroindustriais: panorama e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 47, p. 221-276, 2018. <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/15384>
- MONTGOMERY, L. F. R.; BOCHMANN, G. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production**. IEA Task 37 – Energy from Biogas, IEA Bioenergy: Paris, France, 2014. ISBN 978-1-910154-05-2
- MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Feature of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- MULLER, R. **Pré-tratamento alcalino da cama de bovinocultura leiteira para produção de biogás**. 2019. 79 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2019.
- MUSTAFA, A. M.; POULSEN, T. G.; XIA, Y.; SHENG, K. Combinations of fungal and milling pretreatments for enhancing rice straw biogas production during solid-state anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 174–82, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.028>
- NAH, I. W.; YW, HAWANG, K-Y.; SONG, W. K. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. **Water Resources**, v. 34, n. 8, p. 2362-8, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00361-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00361-9)
- NIZAMI, A-S.; KORRES, N. E.; MURPHY, J. D. Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane. **Environmental Science Technology**, v. 43, n. 22, p. 8496–8508, 2009. <https://doi.org/10.1021/es901533j>
- NIZAMI, A-S.; OROZCO, A.; GROMM, E.; DIETERICH, B.; MURPHY, J. D. How much gas can we get from grass? **Applied Fuel**, v. 92, p. 783-790, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.033>
- PANAGIOTOPOULOS, I. A.; BAKKER, R. R.; BUDDÉ, M. A. W.; VRUJE, T. de; CLAASSEN, P. A. M.; KOUKIOS, E. G. Fermentative hydrogen production from pretreated biomass: a comparative study. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6331-6338, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.011>
- PEI, P.; ZHANG, C.; LI, J.; CHANG, S.; LI, S.; WANG, J.; ZHAO, M.; LI, J.; YU, M.; CHEN, X. Optimization of NaOH Pretreatment for Enhancement of Biogas Production of Banana Pseudo-Stem Fiber using Response Surface Methodology. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5073- 5087, 2014. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5073-5087>
- PELISSARI, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 417-432, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0138-6>
- PENG, L.; BAO, M.; WANG, Q.; WANG, F.; SU, H. The anaerobic digestion of biologically and physicochemical pretreated oily wastewater. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 236-43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.056>
- PITK, P.; KAPARAJU, P.; PALATSI, J.; AFFES, R.; VILU, R. Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 227-232, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.029>
- QIAO, W.; YAN, X.; YE, J.; SUN, TY.; WANG, W.; ZHANG, Z. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3313–3318, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.002>
- RABELO, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. 447p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 2010.
- RISBERG, K.; SUN, L.; LEVÉN, L.; HORN, S. J.; SCHNÜRER, A. Biogas production from wheat straw and manure - Impact of pretreatment and process operating parameters. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 232-237, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.054>
- RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–5, 2008. <https://doi.org/10.1038/nature07190>
- RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1633-1645, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- SARROUH, B. F.; JOVER, J.; GONZÁLEZ, E. Estudio de la hidrólisis del bagazo con ácido sulfúrico concentrado utilizando dos variantes de una sola etapa y una sola etapa modificada para la obtención de etanol y análisis técnico-económico de dicho proceso. **Rev. Ingeniería e Investigación**, v. 25, n. 3, p. 34-38, 2005. ISSN 0120-5609
- SHARMA, S. K.; MISHRA, I. M.; SHARMA, M. O.; SAINI, J. S. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. **Biomass**, v. 17, n. 4, p. 251-263, 1988. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90107-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90107-2)

- SILVA, T. A. L. **Avaliação do pré-tratamento de explosão a vapor catalisado por ácido cítrico e hidróxido de sódio sobre a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 70p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis. Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, MG, 2017.
- STAMATELATOU, K.; ANTONOPOULOU, G.; NTAIKOU, I.; LYBERATOS, G. **The effect of physical, chemical and biological pretreatments of biomass on its anaerobic digestibility and biogas production**. In: MUDHOO, A (org.). *Biogas production: pretreatment methods in anaerobic digestion*. Massachusetts: Scrivener Publishing LCC, 2012. p. 55-90.  
<https://doi.org/10.1002/9781118404089.ch3>
- SUN, Y.; CHENG, J.; Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.  
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.  
<https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. **Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues**. New York: McGraw- Hill, 1993. 978p. ISBN: 0070632375
- TIBOLLA, H.; PELISSARI, F. M.; RODRIGUES, M. I.; MENEGALLIA, F. C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: characterization and cytotoxicity assessment. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 192-201, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.08.027>
- TORECI, I.; KENNEDY, K. J.; DROSTE, R. L. Effect of high temperature microwave thickened waste-activated sludge pretreatment on distribution and digestion of soluble organic matter. **Environmental Engineer Science**, v. 26, n. 5, p. 981-991, 2009.  
<https://doi.org/10.1089/ees.2008.0297>
- VASCONCELOS, S. M. **Pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com ácido fosfórico diluído para aplicação em biorrefinarias**. 2012. 184f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2012.
- VIANA, E.; SCHULZ, H. E.; ALBUQUERQUE, R.; NORONHA, A. B. Resíduos alimentares do lixo domiciliar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 203-211, 2006.  
<https://doi.org/10.1590/S1415-43662006000100030>
- VITOR, C. C. **Estudo de pré-tratamento da biomassa e da interação enzimática por meio de técnicas espectroscópicas e de microscopia óptica de alta resolução**. 2013. 94 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física Aplicada. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2013.
- WANG, D.; XIN, Y.; SHI, H.; AI, P.; YU, L.; LI, X.; Chen, S. Closing ammonia loop in efficient biogas production: recycling ammonia pretreatment of wheat straw. **Biosystems Engineering**, v. 180, p. 182-190, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.02.010>
- WOON, K. S.; LO, I. M. C. A proposed framework of food waste collection and recycling for renewable biogas fuel production in Honk Kong. **Waste Management**, v. 47, p. 3-10, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.022>
- XIE, S.; FROST, J. P.; LAWLOR, P. G.; WU, G.; ZHAN, X. Effects of thermo-chemical pre-treatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8748-8755, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.078>
- XU, C.; SHI, W.; HONG, J.; ZHANG, F.; CHEN, W. Life cycle assessment of food waste-based biogas generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 169-177, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.164>
- YAHYA, M.; CHEN, Y. W.; LEE, H. V.; HASSAN, W. H. W. Reuse of Selected Lignocellulosic and for the Fabrication of Nanocellulose via Ni(II)-Catalyzed Hydrolysis Approach: A Comparative Study. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 2, p. 2825-2844, 2018.  
<https://doi.org/10.1007/s10924-017-1167-2>
- YOKOTA, S.; IIZUKA, K.; ISHIGURI, F.; ABE, Z.; YOSHIZAWA, N. Ozone-dioxane delignification from the cell walls of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa* Endl.). **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 8, p. 140-144, 2006.  
<https://doi.org/10.1007/s10163-006-0149-6>
- YONG, Z.; DONG, Y.; ZHANG, X.; TAN, T. Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. **Renewable Energy**, v. 78, p. 527-530, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.033>
- ZANETTE, A. L. **Potencial do aproveitamento energético do biogás no Brasil**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestre em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
- ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>