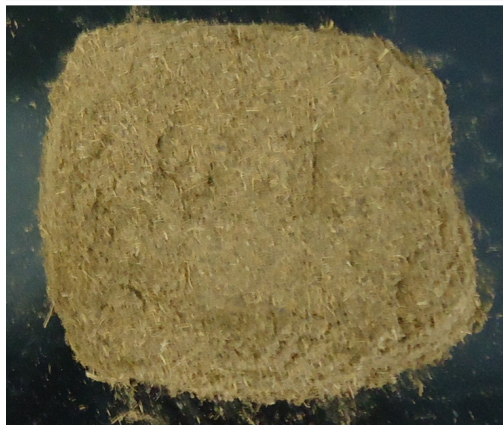


Boletim de Pesquisa / 2 **e Desenvolvimento** ISSN 1679-6543 Dezembro, 2012

Biodegradabilidade Anaeróbica dos Resíduos Provenientes das Cadeias Produtivas dos Biocombustíveis: Bagaço do Dendê



ISSN 1679-6543

Novembro, 2012

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroindústria Tropical
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 72

Biodegradabilidade Anaeróbia dos Resíduos Provenientes das Cadeias Produtivas dos Biocombustíveis: Bagaço do Dendê

Renato Carrhá Leitão

Adriana Guimarães Costa

Ana Ribeiro Cassales

Lílian Chayn Alexandre

Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro

Gleycielle Cavalcante Pinheiro

Alexsandro Freitas Viana

Sandra Tédde Santaella

André Bezerra dos Santos

Morsyleide de Freitas Rosa

Embrapa
Fortaleza, CE
2012

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici

CEP 60511-110 Fortaleza, CE

Fone: (85) 3391-7100

Fax: (85) 3391-7109

www.cnpat.embrapa.br

cnpat.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente: *Marlon Vagner Valentim Martins*

Secretário-Executivo: *Marcos Antonio Nakayama*

Membros: *José de Arimatéia Duarte de Freitas, Celli Rodrigues*

Muniz, Renato Manzini Bonfim, Rita de Cassia Costa

Cid, Rubens Sonsol Gondim, Fábio Rodrigues de Miranda

Revisão de texto: *Marcos Antonio Nakayama*

Normalização bibliográfica: *Edineide Maria Machado Maia*

Capa: Foto de Renato Carrhá Leitão - *Fibra do mesocarpo de dendê in natura, moída e peneirada*

Editoração eletrônica: *Arilo Nobre de Oliveira*

1ª edição (2012): versão eletrônica

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroindústria Tropical

Biodegradabilidade anaeróbica dos resíduos provenientes das cadeias produtivas dos biocombustíveis: bagaço do dendê / Renato Carrhá... [et al.] – Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

37 p.; 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543, 72).

1. Biocombustível de segunda geração. 2. Digestão anaeróbica. 3. Resíduos lignocelulósicos. 3. Metano. 4. PPM. I. Leitão, Renato Carrhá. II. Costa, Adriana Guimarães. III. Cassales, Ana Ribeiro. IV. Alexandre, Lílian Chayn. V. Pinheiro, Francisca Gleyciara Cavalcante. VI. Pinheiro, Gleycielle Cavalcante. VII. Viana, Alexandro Freitas. VIII. Santaella, Sandra Tédde. IX. Santos, André Bezerra dos. X. Rosa, Morsyleide de Freitas.

CDD 628.35

© Embrapa 2012

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução	8
Materiais e Métodos	9
Substrato: fibra do mesocarpo de dendê	9
Preparação e determinações físico-químicas da fibra do mesocarpo do dendê	10
Procedimentos experimentais de hidrólise.....	11
Análise estatística	12
Cálculos das eficiências de hidrólise	13
Teste de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano.....	17
Resultados e Discussão	19
Pré-tratamento hidrotérmico	19
Pré-tratamento usando hidrólise ácida.....	22
Pré-tratamento usando hidrólise alcalina.....	26
Biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano...	29
Conclusões	32
Agradecimentos.....	33
Referências.....	34

Biodegradabilidade Anaeróbia dos Resíduos Provenientes das Cadeias Produtivas dos Biocombustíveis: Bagaço do Dendê

Renato Carrhá Leitão

Adriana Guimarães Costa

Ana Ribeiro Cassales

Lílian Chayn Alexandre

Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro

Gleycielle Cavalcante Pinheiro ⁽⁶⁾

Alexsandro Freitas Viana

Sandra Tédde Santaella

André Bezerra dos Santos

Morsyleide de Freitas Rosa

Resumo

Os resíduos lignocelulósicos provenientes das cadeias produtivas dos biocombustíveis podem ser aproveitados para produção de combustíveis de segunda geração como o metano. No entanto, o aproveitamento dessa biomassa normalmente requer pré-tratamentos, visando à solubilização de açúcares ou remoção de lignina.

¹Engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, renato.leitao@embrapa.br

²Engenheira sanitária, doutoranda em Saneamento Ambiental na Universidade Federal do Ceará, professora do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, Fortaleza, CE, engedri@yahoo.com.br

³Química industrial, mestre em Ciências e Tecnologia dos Alimentos, analista da Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, ana.cassales@embrapa.br

⁴Engenheira química, técnica da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, lilian.alexandre@embrapa.br

⁵Tecnóloga em Processos Químicos, mestranda em Química na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, gleyciaracavalcante@gmail.com

⁶Graduanda em Tecnologia em Gestão Ambiental no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), bolsista de Iniciação Científica do IFCE, gleycielcavalcante@gmail.com

⁷Graduando em Engenharia Química na Universidade Federal do Ceará, bolsista de graduação UFC/Embrapa, Fortaleza, CE, alex_vfreitas@yahoo.com.br

⁸Química, doutora em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, sandra@ufc.br

⁹Engenheiro civil, doutor em Ciências Ambientais, professor-adjunto da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, andre23@ufc.br

¹⁰Engenheira química, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, morsyleide.rosa@embrapa.br

Este trabalho teve como objetivos avaliar diferentes tipos de pré-tratamento a fim de aumentar a biodegradabilidade anaeróbia e o potencial de produção de metano (PPM) da fibra do mesocarpo do dendê. Para tanto, empregaram-se três diferentes tipos de pré-tratamentos físico-químicos (hidrólise hidrotérmica, hidrólise ácida e hidrólise alcalina), variando-se o tempo de reação, temperatura, razão massa:volume e concentração de ácido ou álcali. O material hidrolisado que possuía maior concentração de açúcares fermentescíveis ou menor teor de lignina foi submetido a ensaios de biodegradabilidade anaeróbia. Os resultados mostraram que a hidrólise alcalina é mais eficiente para aumentar a biodegradabilidade do material. No entanto, perdas de material biodegradável, inerentes a esse processo, causam redução do PPM. Se o objetivo é apenas produzir metano, os pré-tratamentos hidrotérmico e ácido são mais eficientes, alcançando PPM de 198,9 L CH₄/kg de fibra seca, suficiente para gerar 6,9 MJ/kg fibra seca. Caso haja aproveitamento da lignina extraída, a fibra do mesocarpo do dendê hidrolisada com álcali gerará 180,0 L CH₄/kg de fibra seca, o que possibilitará a produção de energia de 6,2 MJ/kg fibra seca.

Termos para indexação: Digestão anaeróbia, resíduos lignocelulósicos, biocombustível de segunda geração, metano, PPM.

Anaerobic Biodegradability of the Waste from the Biofuels Industry: the Palm Kernel Bagasse

Abstract

The lignocellulosic waste from biofuel production chains can be exploited for production of second-generation biofuels such as methane. However, the use of this biomass usually requires pre-treatments, in order to solubilize the sugars or to remove the lignin. This study aimed to evaluate the anaerobic biodegradability and methane production potential (MPP) of the palm mesocarp fiber. Three different types of physical-chemical pretreatments were used (hydrothermal hydrolysis, acid hydrolysis and alkaline hydrolysis), varying the reaction time, temperature, ratio mass:volume and concentration of acid or alkali. The hydrolyzed material that had the higher concentration of fermentable sugars or lower lignin content was subjected to anaerobic biodegradability tests. The results showed that the alkali hydrolysis is more efficient to increase the biodegradability of the material. However, loss of biodegradable material, which is inherent to this process, causes a reduction of PPM. If the goal is merely to produce methane, the hydrothermal and acid pretreatment should be used, reaching PPM of 198.9 L CH₄/kg dry fiber, which is enough to generate 6.9 MJ/kg dry fiber. However, if there is a use for the extracted lignin, the hydrolyzed palm mesocarp fiber using alkali pretreatment will generate 180.0 L CH₄/kg dry fiber, which will allow energy production of 6.2 MJ/kg of dry fiber.

Index terms: Anaerobic digestion, lignocellulosic waste, second-generation biofuel, methane, MPP.

Introdução

Visando substituir o uso do óleo diesel, o Brasil vem incorporando o biodiesel na matriz energética nacional adicionando 5% de biodiesel (B5) ao diesel, lei nº 11.097, que passou a vigorar em 1º de janeiro de 2010 com base na Resolução nº 6 do Conselho Nacional de Política Energética CNPE, de 16 de setembro de 2009 (BRASIL, 2009).

O Brasil possui uma grande variedade de espécies vegetais que podem ser aproveitadas para a produção de óleos visando à produção de biodiesel. Dentre as oleaginosas, o dendê tem teor de óleo mais de cinco vezes maior que soja, canola, girassol ou oliva, podendo ser colhido ao longo de todo o ano. Segundo Venturieri (2011), a área de plantio de dendê no Brasil passou de 28.160 ha em 1985 para 117.689 ha em 2011, e esse crescimento pode ser ainda mais expressivo, pois a Amazônia brasileira possui um potencial de cerca de 70×10^6 ha cultiváveis para esse tipo de plantio (BARCELOS, 1993; BARCELOS et al., 2004). O governo brasileiro identificou que mais de 31×10^6 ha no Acre, Amazônia, Amapá, Maranhão, Mato Grosso, Pará, Rondônia e Roraima são adequados para a plantação da palma. Considerando-se que são produzidos de 25 t/(ha.ano) a 28 t/(ha.ano) de cachos e que são geradas 12 t de fibra do mesocarpo do dendê para cada 100 t de cachos processados (FURLAN JÚNIOR, 2006), pode-se estimar que o Brasil gerou, no ano de 2011, cerca de $374,25 \times 10^3$ t de fibra do mesocarpo do dendê. Considerando ainda as potencialidades identificadas, esse valor pode ser acrescido em $98,58 \times 10^6$ t de fibra do mesocarpo do dendê por ano.

A princípio, os resíduos orgânicos provenientes da cadeia produtiva do biocombustível são biodegradáveis anaerobiamente e podem ser usados para produção de energia por meio do biogás. No entanto, por se tratar de um material lignocelulósico, a digestão anaeróbia é limitada pela hidrólise (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). Isso ocorre pela barreira física proporcionada pela lignina e hemicelulose e pela porção cristalina da celulose. Para aumentar a biodegradabilidade e acelerar o processo de hidrólise, faz-se necessário que o material sofra primeiramente um pré-tratamento (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

Diversos pré-tratamentos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade dos materiais lignocelulósicos, dentre os quais se pode destacar: a) pré-tratamento físico de moagem que promove uma redução da cristalinidade do material e aumento da acessibilidade; b) pré-tratamento alcalino para aumentar a acessibilidade à celulose por meio da solubilização da lignina; c) pré-tratamento com ácido diluído que propicia a solubilização dos açúcares oriundos da celulose e hemicelulose; d) pré-tratamento hidrotérmico que utiliza apenas água em temperaturas elevadas para promover a liberação de ácido acético, o qual funciona como catalisador da hidrólise, aumentando a acessibilidade da celulose. Cada pré-tratamento deve ter seus parâmetros operacionais estudados (tempo de reação, temperatura, pressão e concentração do catalisador) para maximização da produção de açúcares, aumento de acessibilidade ou remoção de lignina e minimização da produção de furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) (PETERSEN et al., 2009; SUN; CHENG, 2002; VÁZQUEZ et al., 2007).

Este trabalho teve como objetivos avaliar diferentes tipos de pré-tratamentos a serem aplicados à fibra do mesocarpo do dendê visando à digestão anaeróbia e, por fim, determinar a biodegradabilidade anaeróbia e o potencial de produção de metano a partir desse resíduo com e sem pré-tratamento.

Material e Métodos

Substrato: fibra do mesocarpo de dendê

A fibra do mesocarpo de dendê utilizada neste estudo, fornecida pela Embrapa Amazônia Oriental, em Belém, PA (Figura 1), era constituída de 21,41% de celulose, 21,77% de hemicelulose, 33,89% de lignina, 7,38% de umidade, 3,60% de cinzas e 9,99% de extrativos. A fibra foi inicialmente moída em um moinho de facas (Tecnal-TE 058), selecionada com auxílio de uma peneira granulométrica de 18 mesh (1 mm), homogeneizada e armazenada à temperatura ambiente.

Fotos: Renato Carrhá Leitão

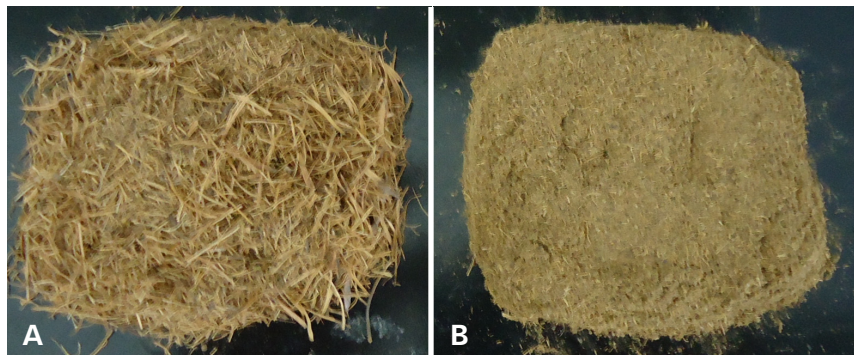


Figura 1. Fibra do mesocarpo de dendê in natura (A) e moída e peneirada (B).

Preparação e determinações físico-químicas da fibra do mesocarpo de dendê

As determinações físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical. A série de sólidos (totais, fixos e voláteis), a demanda química de oxigênio (DQO) total e dissolvida e o pH foram determinados de acordo os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

Para as determinações dos teores de lignina solúvel extraída durante a hidrólise alcalina, adotou-se o método espectrofotométrico descrito por Rocha (2000), que foi utilizado para determinação do ponto ótimo de cada pré-tratamento por ser menos laborioso. Apesar de superestimar os resultados, esse método é eficaz para comparar os diferentes pré-tratamentos.

Para determinação mais precisa da eficiência de extração da lignina, utilizou-se o método TAPPI T222 om-02 no hidrolisado empregado nos ensaios de biodegradabilidade e PPM. Para caracterização das fibras bruta e hidrolisadas, foram determinados os teores de cinzas, extrativos, celulose, hemicelulose e lignina de acordo com Morais et al. (2010), baseado nas normas TAPPI T211 om-02, T413 om-93, T204 cm-97, T222 om-02, T203 cm-09 (TAPPI, 1993, 1997, 2002a, 2002b, 1999), e Yokoyama et al. (2002).

Os açúcares totais, em termos de Grupos Redutores Totais (GRT), foram determinados pelo método do DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico) descrito por Miller (1959).

As concentrações de furfural e HMF no hidrolisado foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sob as seguintes condições: coluna Agilent Zorbax SB C-18 mantida a 25 °C; detector ultravioleta/visível a 276 nm, tendo acetonitrila/água (2:8) com 1% de ácido acético como eluente em fluxo de 0,7 mL/min. O volume de amostra injetada foi de 20 μ L. As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com porosidade de 0,45 μ L e diâmetro de 13 mm. As determinações de glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram obtidas por CLAE.

Procedimentos experimentais de hidrólise

Os ensaios de hidrólise foram realizados em reatores de alta pressão, marca Berghof, modelo BR-300. No total, foram realizados 50 ensaios, sendo 12 de hidrólise hidrotérmica, 19 de hidrólise ácida e 19 de hidrólise alcalina. A fibra moída foi introduzida junto ao catalisador (ácido ou base), ou mesmo sem catalisador, no caso da hidrólise hidrotérmica, em um vaso de Teflon de 500 mL instalado no reator de alta pressão. O reator foi controlado automaticamente por um dispositivo da marca Berghof, modelo BTC-3000, equipado com termostato PID. A temperatura, o tempo de reação e a concentração do catalisador foram pré-estabelecidos conforme planejamento experimental apresentado na Tabela 1.

O pré-tratamento hidrotérmico foi avaliado em termos das variáveis independentes: temperatura (T entre 180 °C e 200 °C), tempo de reação (t entre 5 min e 15 min) e razão massa:volume (m:v entre 5% e 15%), visando maximizar a hidrólise da fração holocelulósica da fibra do mesocarpo do dendê sem a utilização de catalisadores.

O pré-tratamento da fibra do mesocarpo do dendê usando hidrólise ácida com HCl diluído foi avaliado baseando-se no efeito da temperatura (T entre 103 °C e 137 °C), concentração de ácido

([HCl] entre 0,63 M e 1,97 M) e tempo de reação (t entre 6,4 min e 73,6 min) sobre a hidrólise da celulose e hemicelulose, produzindo açúcares fermentescíveis. Utilizou-se um delineamento composto central rotacional 2^3 , com ponto central em triplicata e seis pontos-estrela. Os ensaios de hidrólise ácida foram realizados utilizando misturas de 5 g da fibra moída e peneirada e 50 mL de solução de HCl.

O pré-tratamento da fibra do mesocarpo do dendê usando hidrólise alcalina com NaOH foi avaliado baseando-se no efeito da temperatura (T entre 116 °C e 184 °C), concentração de álcali ([NaOH] entre 0,80 M e 1,80 M) e tempo de reação (t entre 13 min e 47 min) sobre a solubilização da lignina. Utilizou-se um delineamento composto central rotacional 2^3 , com ponto central em triplicata e seis pontos-estrela. As hidrólises alcalinas foram feitas com 10 g dessa fibra e 100 mL da solução de NaOH.

Em todas as hidrólises, as misturas ficavam em repouso por 5 minutos em temperatura ambiente antes de serem inseridas em reatores de alta pressão. A contagem do tempo de reação era iniciada após a temperatura dentro da mistura atingir os valores pré-definidos na Tabela 1. Depois de atingido o tempo de reação, o reator foi desligado e resfriado com água e gelo para encerrar a reação de hidrólise. A fração líquida foi então retirada e analisada em termos de açúcares (GRT), ácido acético, HMF e furfural (nos casos de pré-tratamentos ácidos e hidrotérmicos) e concentração de lignina (nos casos de pré-tratamentos alcalinos). O pH da solução foi medido antes e após o procedimento de hidrólise. Após os diversos pré-tratamentos, o material hidrolisado foi preservado a -20 °C e posteriormente encaminhado para os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia a potencial de produção de metano.

Análise estatística

Utilizou-se delineamento composto central 2^3 (2 níveis e 3 variáveis independentes), com ponto central (nível 0) em triplicata, aplicável à metodologia de superfície de resposta para todos os experimentos de hidrólise. As variáveis independentes foram o tempo de reação

(t), Temperatura (T), concentração de catalisador ([HCl] ou [NaOH]) e proporção de massa de fibra por volume de água. As variáveis dependentes foram a produção específica de lignina (para a hidrólise alcalina) e a produção específica de açúcares (para a hidrólise ácida e hidrotérmica). Para análise estatística, as variáveis foram codificadas, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis dos diversos pré-tratamentos usados nos experimentos de hidrólise da fibra do mesocarpo do dendê.

Fator	Nível				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Hidrotérmico					
Tempo (min)	-	5	10	15	-
Temperatura (°C)	-	180	190	200	-
Razão m:v (%)	-	5	10	15	-
Hidrólise ácida					
[HCl] M	0,63	0,9	1,3	1,7	1,97
Tempo (min)	6,4	20	40	60	73,6
Temperatura (°C)	103	110	120	130	137
Hidrólise alcalina					
[NaOH] M	0,80	1,00	1,30	1,60	1,80
Tempo (min)	13	20	30	40	47
Temperatura °C	116	130	150	170	184

Cálculos das eficiências de hidrólise

O cálculo das eficiências de hidrólise em termos de produção de GRT foi realizado baseando-se nos percentuais de celulose e hemicelulose, contidas na fibra bruta (antes da hidrólise), considerando-se que toda holocelulose seja convertida em GRT e adotando as equações de Irick et al. (1988), conforme descrito por Canettieri et al. (2007). As equações 1 e 2 foram usadas para cálculo da massa de GRT no hidrolisado e a massa de GRT máxima obtida caso toda a holocelulose fosse hidrolisada.

$$M_{\text{GRT}} = [\text{GRT}] \times V_{\text{Hid}} \quad (1)$$

Em que:

M_{GRT} é a massa de GRT contida no material hidrolisado (g).

[GRT] é a concentração de GRT no material hidrolisado (g/L) .

V_{Hid} é o volume final do material hidrolisado após o experimento (L).

$$M_{\text{GRT_Max}} = \left(\frac{\% \text{Cel}}{\text{FCC} \times \text{FPC}} + \frac{\% \text{Hem}}{\text{FCH} \times \text{FPH}} \right) \times m_{\text{seca}} \quad (2)$$

Em que:

$M_{\text{GRT_Max}}$ é a massa total de açúcares (em termos de GRT) (g), que constitui a fibra bruta.

%Cel é o percentual de celulose na fibra bruta.

%Hem é o percentual de hemicelulose na fibra bruta.

FCC é o fator de conversão da celulose (0,9).

FPC é o fator de perda por hidrólise da celulose (1,055).

FCH é o fator de conversão da hemicelulose (0,88).

FPH é o fator de perda por hidrólise da hemicelulose (1,155).

m_{seca} é a massa de fibra bruta usada no ensaio de hidrólise, em base seca (g).

O rendimento da hidrólise em termos de GRT foi calculado pela equação 3. A produção específica de GRT, com base na massa seca de substrato, foi calculada pela equação 4.

$$\eta_{\text{GRT}} = \frac{M_{\text{GRT}}}{M_{\text{GRT_Max}}} \quad (3)$$

Em que:

η_{GRT} é a eficiência de conversão em GRT a partir da fração holocelulósica da fibra bruta (%).

$$P_{\text{GRT}} = \frac{M_{\text{GRT}}}{m_{\text{seca}}} \quad (4)$$

Em que:

P_{GRT} é a produção específica de GRT, com base na massa seca de fibra bruta (g GRT/g fibra seca).

O cálculo das eficiências de hidrólise em termos de lignina foi realizado baseando-se no percentual de lignina contida na fibra bruta, determinado pelo método descrito por Morais et al. (2010), Yokoyama et al. (2002) e nas normas TAPPI citadas anteriormente. As equações 5 e 6 foram usadas para cálculo da massa de lignina no hidrolisado e a massa de lignina máxima que poderia ser obtida caso toda lignina contida na fibra fosse solubilizada.

$$M_{Lig_Hid} = [Lig] \times V_{Hid} \quad (5)$$

Em que:

M_{Lig_Hid} é a massa de lignina contida no material hidrolisado (g).

[Lig] é a concentração de lignina no hidrolisado (g/L), medida pelo método espectrofotométrico descrito anteriormente.

V_{Hid} é o volume final do material hidrolisado após o experimento (L).

$$M_{Lig_Amostra} = \%Lig \times m_{seca} \quad (6)$$

Em que:

$M_{Lig_Amostra}$ é a massa de lignina contida na fibra bruta (g).

$\%Lig$ é o percentual de lignina contida na fibra bruta.

m_{seca} é a massa de fibra bruta usada no ensaio de hidrólise, em base seca (g).

Para os testes de hidrólise com o método espectrofotométrico, o rendimento da hidrólise em termos de lignina foi calculado pela equação 7.

$$\eta_{Lig} = \frac{M_{Lig_Hid}}{M_{Lig_Amostra}} \quad (7)$$

Em que:

η_{Lig} é a eficiência de solubilização da lignina contida na fibra bruta (%).

A produção específica de lignina, com base na massa seca de substrato, foi calculada pela equação 8.

$$P_{Lig} = \frac{M_{Lig_Hid}}{m_{seca}} \quad (8)$$

Em que:

P_{Lig} é a produção específica de lignina, com base na massa seca de fibra bruta (g Lig/g fibra seca).

Para os testes de hidrólise com o método descrito por Morais et al. (2010), baseado na norma TAPPI T222, o rendimento da hidrólise em termos de lignina foi calculado pelas equações 9 e 10.

$$\%Lig_{Hid_BFB} = \frac{\%Lig_{Hid} \times \%Hol_{FB}}{(1 - \%Lig_{Hid})} \quad (9)$$

$$\eta_{Lig} = \frac{\%Lig_{FB} - \%Lig_{Hid_BFB}}{\%Lig_{FB}} \quad (10)$$

Em que:

$\%Lig_{Hid_BFB}$ é o percentual de lignina no hidrolisado com base na massa de fibra bruta (%).

$\%Lig_{Hid}$ é o percentual de lignina no hidrolisado com base na massa de fibra hidrolisada.

$\%Hol_{FB}$ é o percentual de holocelulose na fibra bruta (%).

$\%Lig_{FB}$ é o percentual de lignina no hidrolisado com base na massa de fibra hidrolisada (%).

Teste de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano

Os testes de biodegradabilidade foram realizados baseando-se nos procedimentos para determinação da atividade metanogênica específica, descritos em Soto et al. (1993). Foram utilizados frascos com volume útil de 0,2 L, preenchidos com quantidade de inóculo necessária para atingir aproximadamente 1,5 gSV/L, substrato (1,5 gDQO/L), água destilada, solução tampão (1,0 g/L, de bicarbonato de sódio). Adicionaram-se nutrientes utilizando-se as seguintes concentrações (mg/L): NH_4Cl (0,28), K_2HPO_4 (0,25), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,10), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01) e CaCO_3 (0,60). Também foi adicionado 1 mL/L de uma solução contendo os micronutrientes (mg/L): $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2000), H_3BO_3 (50), ZnCl_2 (50), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (38), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (500), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90) e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2000). Os testes foram realizados a 35 °C, com agitação orbital de 120 rpm e em triplicata. Utilizaram-se frascos de “controle”, sem a adição de substrato, para subtração do volume de biogás produzido por endogenia (AQUINO et al., 2007). O inóculo constituiu-se de uma mistura em igual proporção de líquido ruminoso de caprinos e lodos anaeróbios provenientes de três reatores UASB tratando: a) esgoto doméstico; b) efluente de cervejaria; c) glicerol com nutrientes. Os ensaios foram realizados em um respirômetro anaeróbio automático, Micro-Oximax, produzido pela Columbus Instruments, cuja produção de biogás foi monitorada automaticamente on-line por sensores de pressão, sendo o metano analisado em um sensor de infravermelho não dispersivo.

A biodegradabilidade e o PPM foram calculados baseando-se na produção acumulada de metano e na massa de substrato utilizada nos testes, conforme Equações 11 e 12.

$$\text{Bio} = \frac{(\text{DQO}_{\text{CH}_4}^{30} - \text{DQO}_{\text{CH}_4\text{controle}}^{30})}{\text{DQO}_{\text{Subst}}^0} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

Bio é a biodegradabilidade da amostra (%).

$DQO_{CH_4}^{30}$ é o volume total de metano produzido após 30 dias em termos de DQO (g) no frasco contendo substrato, já que em temperatura de 35 °C, 0,395 L CH_4 equivale a 1 gDQO.

$DQO_{CH_4 \text{ Controle}}^{30}$ é o volume total de metano produzido no frasco “controle”, em termos de DQO (g).

DQO_{Subst}^0 é a massa inicial de substrato a ser testado (em termos de DQO) adicionada a cada reator.

A $DQO_{CH_4}^{30}$ foi calculada baseada na lei de Henry. A massa de substrato (hidrolisado) testada foi calculada por meio da multiplicação da concentração de matéria orgânica em termos de DQO pelo volume de substrato em cada reator.

Os testes de PPM foram realizados baseando-se no método proposto por Pabón-Pereira (2009), que é uma variação dos testes de biodegradabilidade, com algumas modificações nos cálculos:

$$PPM = \frac{(V_{CH_4-Sub}^{30} - V_{CH_4-0}^{30})}{m_{seca}} \quad (12)$$

Em que: “PPM” é o potencial de produção de metano ($LCH_4/kg \text{ SV}$).

$V_{CH_4-Sub}^{30}$ é o volume total de metano ($L CH_4$) produzido após 30 dias no reator contendo substrato.

$V_{CH_4-0}^{30}$ é o volume total de metano produzido após 30 dias ($L CH_4$) no reator de controle (sem substrato).

m_{seca} é a massa de substrato (kg), em base seca, adicionada ao reator.

A taxa de hidrólise na digestão anaeróbia foi medida a partir da produção de metano e da DQO dissolvida no início e no final do ensaio, sendo calculada pela equação 13, de acordo com Fernandes et al. (2009).

$$H(\%) = \frac{(DQO_{CH_4-Subst}^{30} - DQO_{CH_4-Ctr}^{30}) + (DQO_{Diss-Subst}^{30} - DQO_{Diss-Ctr}^{30}) - DQO_{Diss-Subst}^0}{DQO_{Total}^0} \quad (13)$$

Em que:

$H(\%)$ é a eficiência de hidrólise (%).

$DQO_{CH_4\text{-Subst}}^{30}$ é a massa acumulada de metano produzido no frasco contendo o substrato após 30 dias de teste, em termos de DQO (gDQO).

$DQO_{CH_4\text{-Ctr}}^{30}$ é a massa acumulada de metano produzido no frasco controle após 30 dias de teste, em termos de DQO (gDQO).

$DQO_{Diss\text{-Subst}}^{30}$ é a massa de DQO dissolvida (gDQO) no frasco contendo o substrato após 30 dias de teste.

$DQO_{Diss\text{-Subst}}^{30}$ é a massa de DQO dissolvida (gDQO) no frasco controle após 30 dias de teste.

$DQO_{Diss\text{-Subst}}^0$ é a massa inicial de DQO dissolvida (gDQO) no frasco contendo o substrato.

DQO_{Total}^0 é a massa inicial de substrato em termos de DQO (gDQO).

Resultados e Discussão

Pré-tratamento hidrotérmico

Os resultados das hidrólises foram obtidos baseando-se na produção específica de GRT (P_{GRT}). Os valores das variáveis dependente (P_{GRT}) e independentes (T , t e $m:v$), bem como os resultados de $[GRT]$, η_{GRT} , HMF e Furfural dos diversos experimentos de hidrólise estão apresentados na Tabela 2.

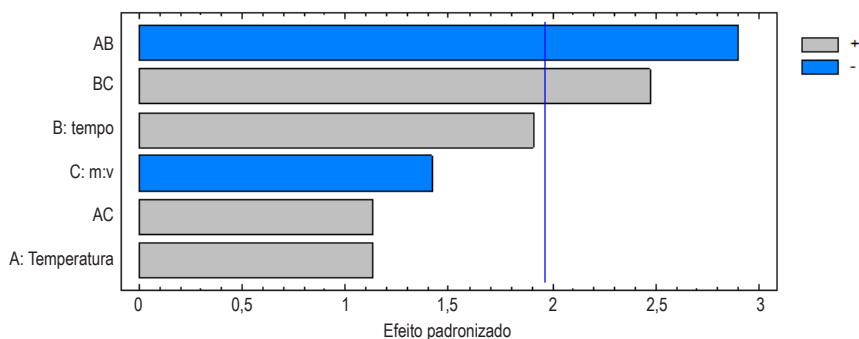
Os resultados sobre os efeitos estimados, erro padrão e nível de significância para o modelo representando a solubilização de açúcares a partir da fração holocelulósica contida na fibra do mesocarpo do dendê são apresentados na Tabela 3. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,33$) obtido na análise de regressão foi baixo, indicando que o modelo da superfície resposta não é adequado para determinação do ponto ótimo.

Tabela 2. Resultados dos testes de hidrólise hidrotérmica da fibra do mesocarpo do dendê.

Ensaio	t (min)	T (°C)	m:v (%)	[GRT] (g/L)	P_{GRT} (g GRT/g Subst ⁽¹⁾)	η_{GRT} (%)	HMF (mM)	Furfural (mM)
5	5	180	5	3,95	0,058	22,22	0,1	0,1
2	15	180	5	7,65	0,121	45,72	2,0	3,9
3	5	200	5	8,30	0,125	47,46	1,0	1,2
4	15	200	5	3,69	0,054	20,41	0,2	0,5
5	5	180	15	10,99	0,069	7,71	0,9	1,2
6	15	180	15	11,67	0,074	8,31	0,9	1,4
7	5	200	15	9,83	0,059	6,60	3,0	8,5
8	15	200	15	20,87	0,116	12,97	3,2	8,1
9	10	190	10	12,69	0,098	17,50	1,2	1,7
10	10	190	10	9,38	0,087	15,55	0,9	2,7
11	10	190	10	11,85	0,093	16,61	1,2	2,1
Ponto adotado	5	200	5	8,3	0,125	47,46	1,0	1,2

⁽¹⁾Subst: substrato.

A Figura 2 apresenta o diagrama de Pareto, o qual representa os efeitos estimados de acordo com a ordem de significância. É possível observar que, sob as condições estudadas, as variáveis independentes (tempo, Temperatura e m:v) não apresentaram efeito significativo ($p = 0,05$), indicando que, na faixa de valores usados, a produção de GRT é estatisticamente semelhante em todos os experimentos.

**Figura 2.** Diagrama de Pareto dos testes de hidrólise hidrotérmica da fibra do mesocarpo do dendê, dos efeitos de t, T e m:v sobre P_{GRT} .

A interação da variável tempo com a temperatura apresentou efeito linear negativo em $P_{GRT'}$, indicando que o aumento do tempo de reação está relacionado a uma diminuição da temperatura e vice-versa. Isso ocorre porque o aumento da severidade do pré-tratamento (temperatura e tempo de reação elevados) pode causar a degradação catalítica dos açúcares produzidos, formando furfural e HMF, o que diminui P_{GRT} (MOSIER et al., 2005). Já a interação da variável tempo com a razão massa/volume provocou efeito positivo em $P_{GRT'}$, indicando que um aumento do tempo de reação deve ser acompanhado com um aumento de m:v para maximizar $P_{GRT'}$, já que, quanto maior a massa de substrato, maior deve ser o tempo de reação para hidrólise do material lignocelulósico.

Tabela 3. Estimativas dos parâmetros do modelo e respectivos erros padrões, e níveis de significância (p), o qual representa a solubilização de GRT por meio de pré-tratamento hidrotérmico.

Fator	Efeito estimado	Erro estimado	p
Constante	0,0867	0,0030	0,2579
A: Temperatura	0,008	0,0071	0,0562
B: tempo	0,0135	0,0071	0,1573
C: m:v	-0,01	0,0071	0,0037
AB	-0,0205	0,0071	0,2579
AC	0,008	0,0071	0,0133
BC	0,0175	0,0071	0,0000

Já que os efeitos das variáveis independentes (tempo, Temperatura e m:v) não apresentaram efeito significativo, buscaram-se valores na literatura que norteassem uma definição para os parâmetros de pré-tratamento hidrotérmico. Assim, de acordo com Laser et al. (2002), Pertersen (2009) e Diaz et al. (2010), e usando-se o gráfico de Pareto, as condições adotadas para maximizar a solubilização de GRT e aumentar a biodegradabilidade anaeróbia foram: Temperatura (200 °C), tempo (5 min) e m:v (5%). A maior temperatura está relacionada ao menor tempo de reação (efeito negativo) e o menor tempo está relacionado à menor razão m:v (efeito positivo).

De acordo com Mosier et al. (2005), sob elevada temperatura, pode haver a degradação dos açúcares em HMF e furfural, os quais são inibidores biológicos potenciais. No entanto, *archaeas* metanogênicas, como *Methanococcus* sp. apresentam melhor crescimento em presença de furfural nas concentrações entre 5 mM e 15 mM, mas são inibidas quando a concentração desse composto excede 25 mM (BOOPATHY, 2009). Já entre as bactérias produtoras de hidrogênio, as *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16 não foram afetadas na presença de 0,5 g/L de furfural e 0,5 g/L de HMF (CAO et al., 2010). De acordo com a Tabela 2, pode-se constatar que as concentrações de HMF e furfural obtidas em todos os experimentos foram inferiores às concentrações que causam inibição.

Pré-tratamento usando hidrólise ácida

Os resultados das hidrólises foram verificados baseando-se em P_{GRT} . Os valores das variáveis dependente (P_{GRT}) e independentes (T, t e [HCl]), bem como os resultados de [GRT], η_{GRT} , HMF e Furfural dos diversos experimentos de hidrólise estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos testes de hidrólise ácida da fibra do mesocarpo do dendê.

Ensaio	t (min)	T (°C)	[HCl] (M)	[GRT] (g/L)	P_{GRT} (g GRT/g Subst)	η_{GRT} (%)	HMF (mM)	Furfural (mM)
1	20	110	0,9	19,92	0,212	53,28	0,3	4,6
2	60	110	0,9	23,77	0,259	63,58	0,5	7,0
3	20	130	0,9	24,49	0,264	65,52	1,0	8,0
4	60	130	0,9	20,51	0,226	54,86	1,4	11,6
5	20	110	1,7	24,19	0,265	64,72	0,4	6,9
6	60	110	1,7	21,30	0,238	56,98	0,7	9,8
7	20	130	1,7	14,12	0,154	37,78	1,2	12,0
8	60	130	1,7	10,86	0,121	29,06	1,7	12,9
9	40	120	1,3	22,12	0,242	59,18	1,3	13,2
10	40	120	1,3	22,32	0,247	59,71	0,7	9,7
11	40	120	1,3	22,75	0,252	60,85	1,1	11,9
12	6,4	120	1,3	21,43	0,234	57,33	0,4	6,7
13	73,6	120	1,3	15,31	0,176	40,95	1,3	12,7
14	40	103	1,3	26,00	0,280	69,57	0,5	5,7
15	40	138	1,3	9,32	0,101	24,92	1,7	14,6
16	40	120	0,61	22,58	0,235	60,41	0,8	8,7
17	40	120	1,97	16,89	0,185	45,18	1,0	12,8
Ponto ótimo p/ modelo	34	103	1,97	-	0,293	-	-	-
Ponto ótimo experimental	34	103	1,97	23,77	0,263	63,58	0,4	6,6

As estimativas dos parâmetros do modelo e respectivos erros padrões e níveis de significância (p), representando a solubilização de açúcares a partir da fração holocelulósica contida na fibra do mesocarpo do dendê, são apresentadas na Tabela 5. A análise de regressão mostrou um elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,89$). O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,89$) obtido na análise de regressão foi elevado, indicando que o modelo da superfície resposta é adequado para determinação do ponto ótimo.

Tabela 5. Estimativas dos parâmetros do modelo e respectivos erros padrões e níveis de significância (p), o qual representa a solubilização de GRT por meio de pré-tratamento.

Fator	Efeito estimado	Erro estimado	p
Constante	0,2458	0,00288	<0,01
A: tempo	-0,02175	0,00271	<0,01
B: Temperatura	-0,07469	0,00271	<0,01
C: [HCl]	-0,03911	0,00271	<0,01
AA	-0,02158	0,00298	<0,01
AB	-0,02275	0,00354	<0,01
AC	-0,01725	0,00354	<0,01
BB	-0,03183	0,00298	<0,01
BC	-0,06175	0,00354	<0,01
CC	-0,01804	0,00298	<0,01

A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto, que representa os efeitos estimados de acordo com sua ordem de significância. É possível observar que, sob as condições estudadas, todas as variáveis resultaram em efeito negativo e significativo em P_{GRT} , indicando que quanto menores forem os valores das variáveis independentes (T , t e $[HCl]$), maior será a produção de açúcares. No entanto, todas as interações também apresentaram efeito negativo, o que mostra que, para maximizar P_{GRT} , deve-se reduzir uma variável enquanto se aumenta outra. Assim, verifica-se que o aumento da temperatura, nas condições estudadas, promoveu efeito negativo na solubilização de açúcares quando associado a um aumento da $[HCl]$, e vice-versa.

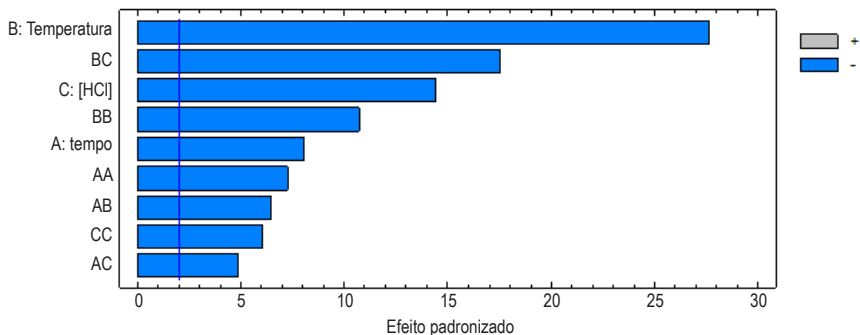


Figura 3. Diagrama de Pareto dos testes de hidrólise ácida da fibra do mesocarpio do dendê, dos efeitos de t , T e $[HCl]$ sobre P_{GRT} .

A partir dos dados das Tabelas 4 e 5, foi deduzida a equação 14, que representa o modelo estatístico de uma superfície resposta que melhor representa a distribuição dos conjuntos de valores de t , T , $[HCl]$ e P_{GRT} no espaço.

$$\begin{aligned}
 P_{Lig} = & -3,1844 + 0,0098 \times t + 0,0468 \times T + 1,067 \times [HCl] - \\
 & 0,000027 \times t^2 - 0,000057 \times t \times T - 0,0011 \times t \times [HCl] \\
 & - 0,00016 \times T^2 - 0,0077 \times T \times [HCl] - 0,056 \times [HCl]^2
 \end{aligned} \quad (14)$$

Baseando-se na equação 14, foram estimadas as condições experimentais que maximizam a solubilização dos açúcares (em termos de GRT) por meio das derivadas dessa equação em função de t , T e $[HCl]$. O resultado dessa análise foi: $t = 34$ min, Temperatura de 103 °C e $[HCl]$ de $1,97$ M. Nessas condições, o resultado para produção específica de açúcares (P_{GRT}) foi de $0,293$ g GRT/g.fibra. Um novo experimento sob as condições ótimas estabelecidas pelo modelo foi testado para avaliar se o resultado calculado é semelhante ao experimental. O valor de P_{GRT} experimental encontrado foi de $0,263$ g GRT/g fibra. Esse valor está bem próximo daquele previsto pelo modelo em um intervalo de confiança de 95%. Esse comportamento indica que o modelo é adequado para analisar os

resultados experimentais. Sob essas condições, foi possível obter um hidrolisado contendo 23,77 gGRT/L, 6,6 g/L de Furfural e 0,4g/L de HMF. Esse hidrolisado foi submetido ao teste de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano. A eficiência de hidrólise da fração holocelulósica foi de aproximadamente 63,58%. Os resultados de concentrações de HMF e furfural obtidos em todos os experimentos de hidrólise ácida apresentaram valores inferiores aos que causam inibição ao consórcio metanogênico (BOOPATHY, 2009; CAO et al., 2010).

Na Figura 4, apresenta-se a superfície de resposta utilizada para estimar P_{GRT} em relação às variáveis independentes (T e [HCl]). Utilizou-se $t = 34$ min, que teoricamente maximiza P_{GRT} , para gerar a superfície.

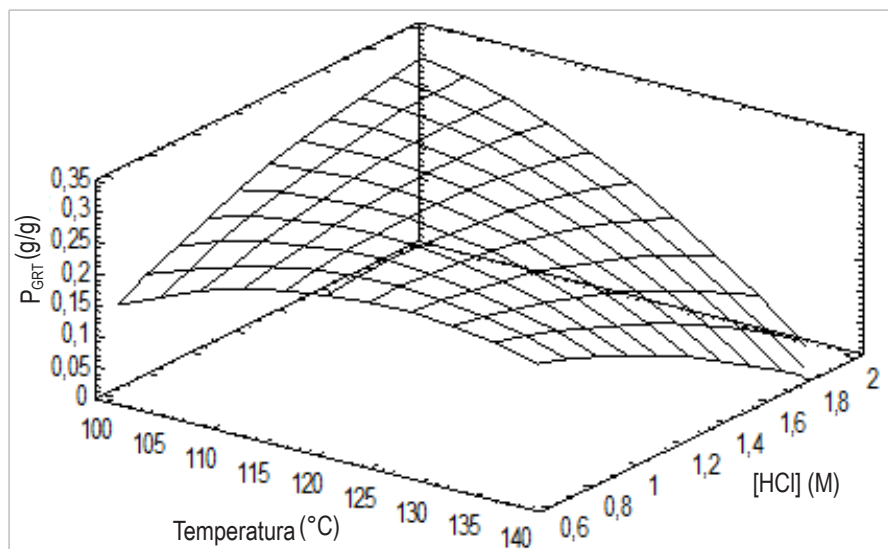


Figura 4. Superfície de resposta descrita pelo modelo da Equação 15 representando P_{GRT} a partir da fração holocelulósica da fibra do mesocarpo do dendê ($t = 34$ min).

Pré-tratamento usando hidrólise alcalina

Os resultados das hidrólises foram verificados baseando-se na produção específica de Lignina (P_{Lig}). Os valores das variáveis dependente (P_{Lig}) e independentes (T , t e $[NaOH]$), bem como os resultados de concentração de lignina $[Lig]$ e η_{Lig} dos diversos experimentos de hidrólise da fibra do mesocarpo do dendê estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados dos testes de hidrólise alcalina da fibra do mesocarpo do dendê.

Ensaio	t (min)	T (°C)	[NaOH] (M)	[Lig] (g/L)	P_{Lig} (g Lig/g Subst)
1	130	20	1,00	23,24	0,27
2	170	20	1,00	30,24	0,33
3	130	40	1,00	21,91	0,24
4	170	40	1,00	32,75	0,37
5	130	20	1,60	25,72	0,29
6	170	20	1,60	27,10	0,30
7	130	40	1,60	31,70	0,36
8	170	40	1,60	38,57	0,43
9	150	30	1,30	30,45	0,34
10	150	30	1,30	31,79	0,35
11	150	30	1,30	30,87	0,34
12	116	30	1,30	22,03	0,24
13	184	30	1,30	38,53	0,43
14	150	13	1,30	25,92	0,29
15	150	47	1,30	31,20	0,35
16	150	30	0,80	28,02	0,31
17	150	30	1,80	34,55	0,38
Ponto ótimo Modelo	47	183	1,80		0,52
Ponto ótimo experimental	47	183	1,80	37,71	0,41

Os resultados sobre os efeitos estimados, erro padrão e nível de significância para o modelo representando a extração da lignina contida na fibra do mesocarpo do dendê são apresentados na Tabela 7. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,96$) obtido na análise de regressão foi elevado, indicando que o modelo da superfície resposta é adequado para determinação do ponto ótimo.

Tabela 7. Estimativas dos parâmetros do modelo e respectivos erros padrões e níveis de significância (p), o qual representa a solubilização da lignina contida na fibra do mesocarpo do dendê por meio de pré-tratamento usando hidrólise alcalina.

Fator	Efeito estimado	Erro estimado	p
Constante	0,3432	0,0046	<0,01
A: Temperatura	0,0878	0,0043	<0,01
B: tempo	0,0458	0,0043	<0,01
C: [NaOH]	0,0432	0,0043	<0,01
AA	-0,0089	0,0048	0,064
AB	0,0321	0,0057	<0,01
AC	-0,0261	0,0057	<0,01
BB	-0,0203	0,0048	<0,01
BC	0,0463	0,0057	<0,01
CC	-0,0024	0,0048	0,617

Na Figura 5, apresenta-se o diagrama de Pareto, o qual representa os efeitos estimados de acordo com sua ordem de significância. É possível observar que as variáveis t e T apresentaram efeitos lineares positivos e quadráticos negativos e significativos. Isso mostra que, quanto maiores forem os valores da temperatura e do tempo de reação, maior a produção de açúcares, porém com tendência a diminuir a partir de um certo valor, o que mostra que existe um ponto máximo em P_{Lig} . A diminuição da concentração de lignina quando se aplicam valores elevados de t e T (alto fator de severidade) ocorre devido à sua degradação em compostos fenólicos (como, por exemplo, o ácido 4-hidroxibenzoico, originado na ruptura das ligações éster que unem os grupos hidroxilas dos álcoois cinâmicos da lignina), em compostos como o siringaldeído e o ácido siríngico, procedentes da degradação das unidades siringilpropano da lignina; e outros, como 4-hidroxibenzaldeído, ácidos gentísico, salicílico, protocatéuico, vanílico e homovanílico, vanilina, catecol, guaiacol, hidroquinona e aldeído coniferílico (CANETTIERI et al., 2007).

A variável [NaOH] apresentou efeito linear positivo, mas o efeito quadrático não foi significativo ($p = 0,05$), indicando que, quanto maior a concentração, maior será a remoção de lignina, não havendo um ponto de máximo nas faixas de valores utilizadas.

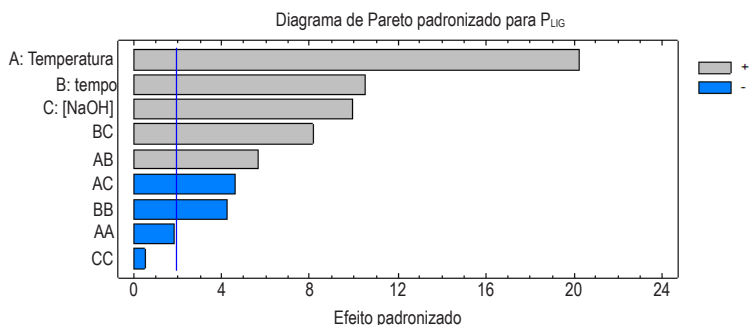


Figura 5. Diagrama de Pareto dos testes de hidrólise alcalina da fibra do mesocarpo do dendê, dos efeitos de t , T e [NaOH] sobre P_{Lig} .

A partir dos dados das Tabelas 6 e 7, foi deduzida a equação 15, que é o modelo matemático da superfície resposta que melhor representa a distribuição dos conjuntos de valores de (t , T , [NaOH] e P_{Lig}) no espaço. Baseando-se nessa equação, foram estimadas as condições experimentais que maximizam a extração da lignina por meio das derivadas da equação em função de t , T e [NaOH]. Os resultados nessa análise foram: $t = 47$ min, Temperatura de 184 °C e [NaOH] de $1,80$ M. Nessas condições, o resultado para produção específica de lignina (P_{Lig}) foi de $0,52$ g Lig/g fibra. Na Figura 6, apresenta-se a superfície de resposta utilizada para estimar a solubilização de lignina a partir da fibra do mesocarpo do dendê.

$$\begin{aligned}
 P_{Lig} = & -0,273 + 0,0059 \times T - 0,0137 \times t + 0,2011 \times [\text{NaOH}] - \\
 & 0,00001108 \times T^2 + 0,00008 \times T \times t - 0,00217 \times T \times [\text{NaOH}] \\
 & - 0,0001 \times t^2 + 0,0077 \times T \times [\text{NaOH}] - 0,0133 \times [\text{NaOH}]^2
 \end{aligned} \quad (15)$$

Um novo experimento sob as condições ótimas estabelecidas pelo modelo foi testado para avaliar se o resultado calculado era semelhante ao experimental. O valor de P_{Lig} experimental encontrado foi de $0,41$ g Lig/g fibra.

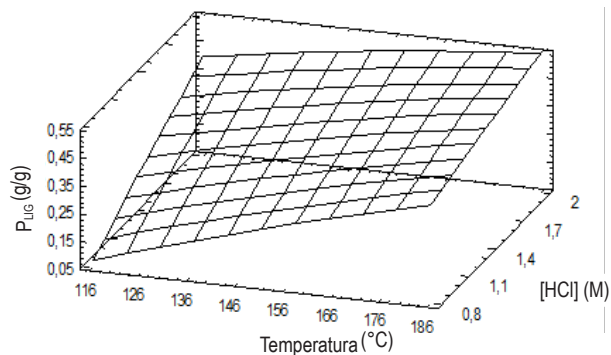


Figura 6. Superfície de resposta descrita pelo modelo da Equação 15 representando a solubilização de lignina a partir da fibra do mesocarpo do dendê ($t = 47$ min).

Biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano

O monitoramento da biodegradabilidade anaeróbia dos hidrolisados produzidos por meio dos diversos pré-tratamentos (hidrotérmico, ácido e alcalino) está apresentado na Figura 7, em conjunto com os resultados relativos à fibra que não foi submetida a pré-tratamento físico-químico.

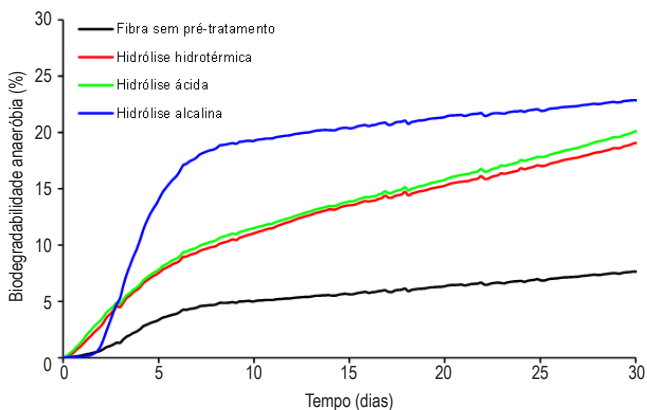


Figura 7. Biodegradabilidade anaeróbia da fibra do mesocarpo de dendê após diversos tipos de pré-tratamentos.

Dentre os pré-tratamentos aplicados à fibra do mesocarpo do dendê, o que promoveu maior biodegradabilidade da biomassa foi o pré-tratamento alcalino. A hidrólise alcalina promoveu uma redução de aproximadamente 91% da concentração de lignina da fibra. Isso porque a lignina atua como uma barreira mecânica, sendo responsável pela integridade, rigidez estrutural, impermeabilidade, aderência da celulose e hemicelulose, o que aumenta sua resistência ao ataque microbiano. Segundo Gallert e Winter (2005), o processo de deslignificação melhora a taxa e extensão da hidrólise enzimática e, por consequência, a etapa de hidrólise da digestão anaeróbia (TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

No entanto, a hidrólise alcalina também hidrolisa parte da hemicelulose, fazendo com que os açúcares que constituem a hemicelulose fiquem dissolvidos na fase líquida do hidrolisado. Assim, o processo de lavagem da fibra para remoção da lignina também remove os açúcares que poderiam ser digeridos anaerobiamente, o que diminui o potencial de produção de metano.

O pré-tratamento alcalino produziu uma fibra mais facilmente hidrolisável anaerobiamente ($H\% = 22,8\%$) e, conseqüentemente, mais biodegradável ($Bio = 25,3\%$) e com PPM de $180,0 \text{ L CH}_4/\text{kg Subst}$. No entanto, apenas parte do material lignocelulósico ($\%r_{\text{Hid}} = 25,5\%$) foi utilizada para a digestão anaeróbia. Considerando-se todo o material utilizado para a hidrólise, o novo cálculo da biodegradabilidade e do PPM resulta em valores de biodegradabilidade e de PPM mais baixos, $6,4\%$ e $45,8 \text{ L CH}_4/\text{kg Subst}$, respectivamente. Os valores de biodegradabilidade e PPM de todos os testes estão apresentados na Tabela 8.

Os resultados de hidrólise anaeróbia do material pré-tratado com NaOH comprovam que a lignina representa um impedimento para hidrólise do material lignocelulósico, visto que a fibra sem pré-tratamento físico-químico atingiu valores de apenas $7,8\%$ de hidrólise anaeróbia. Segundo Sun e Cheng (2002) e Sun et al. (2004), a hidrólise alcalina também promove o aumento da superfície acessível, o que também pode ter aumentado a hidrólise anaeróbia.

Tabela 8. Resultados do teste de biodegradabilidade anaeróbia e PPM para todos os pré-tratamentos da fibra do mesocarpo do dendê.

Tipo de pré-tratamento	% _{r Hid} (%)	Hidrólise anaeróbia (%)	Biodeg Hid ⁽¹⁾ (%)	Biodeg total ⁽²⁾ (%)	PPM Hid ⁽¹⁾ (LCH ₄ /kg Subst)	PPM total ⁽²⁾ (LCH ₄ /kg Subst)
Sem ⁽³⁾	100,0	7,8	8,7	8,7	77,8	77,8
NaOH	25,5	22,8	25,3	6,4	180,0	45,8
HCl	84,0	4,3	22,4	18,8	236,9	198,9
Hidrotérmico	95,9	1,8	21,5	20,7	180,5	173,2

⁽¹⁾Biodegradabilidade e PPM baseados na massa seca da fibra após a hidrólise.W

⁽²⁾Biodegradabilidade e PPM baseados na massa seca da fibra antes da hidrólise.

⁽³⁾Utilizou-se fibra seca e moída, sem pré-tratamento físico-químico para hidrólise.

Os resultados de hidrólise anaeróbia do material pré-tratado com NaOH comprovam que a lignina representa um impedimento para hidrólise do material lignocelulósico, visto que a fibra sem pré-tratamento físico-químico atingiu valores de apenas 7,8% de hidrólise anaeróbia. Segundo Sun e Cheng (2002) e Sun et al. (2004), a hidrólise alcalina também promove o aumento da superfície acessível, o que também pode ter aumentado a hidrólise anaeróbia.

Analisando-se os resultados dos pré-tratamentos ácido e hidrotérmico apresentados na Tabela 8, observa-se que o percentual de hidrólise na digestão anaeróbia em ambos os casos foi muito baixo. Isso ocorreu porque a grande parte da fração holocelulósica foi dissolvida previamente nos pré-tratamentos, restando apenas material mais recalcitrante. Isso pode ser em função da lignina remanescente, que dificultou o acesso enzimático à fração holocelulósica (FERNANDES et al., 2009) e/ou da cristalinidade da fração celulósica remanescente na fibra (WYMAN, 1996; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

As maiores biodegradabilidades e potenciais de produção de metano foram obtidos com hidrólise hidrotérmica e ácida. O PPM da fibra do mesocarpo do dendê pode atingir até 198,9 L CH₄/kg Subst, que é comparável com PPM de outros subprodutos da cadeia produtiva do biocombustível – o glicerol oriundo da produção de biodiesel tem PPM de 220 L CH₄/kg Subst (VIANA et al., 2012). Considerando que o

metano tem poder calorífico inferior (PCI) de 34.450 kJ/m³ (SALOMON; LORA, 2005), o melhor rendimento energético pela via anaeróbia é de 6,9 MJ/kg fibra seca. Já a fibra fresca do mesocarpo do dendê (umidade de 40%) tem PCI entre 9,6 e 11,5 MJ/kg (UEMURA et al., 2011; FURLAN JÚNIOR, 2006), indicando que realizar pré-tratamentos na fibra do mesocarpo do dendê não é viável economicamente, caso o único objetivo seja a produção de energia. Por outro lado, a lignina extraída na hidrólise alcalina pode ser usada na indústria química em geral, na fabricação de pesticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo, entre outras aplicações (HERNÁNDEZ, 2007). Nesse caso, além do valor agregado pelo aproveitamento da lignina, o material hidrolisado gerará 180 L CH₄/kg Subst, que possibilitará a produção de energia de 6,2 MJ/kg Subst.

Conclusões

- Os pré-tratamentos usando hidrólise hidrotérmica com tempos de reação entre 5 e 15 minutos, temperaturas entre 180 °C e 200 °C e relação m:v entre 5 e 15 não resultaram em produção específica de GRT significativamente diferentes.
- O pré-tratamento hidrotérmico com tempo de reação de 5 minutos, temperatura de 200 °C e relação m:v de 5 resultou em um hidrolisado com 8,3 g GRT/L, P_{GRT} de 0,125 g GRT/g Subst, η_{GRT} de 47,46 %. Esse material possui biodegradabilidade anaeróbia de 8,7% e PPM de 77,8 L CH₄/kg Subst.
- O pré-tratamento ácido com tempo de reação de 34 minutos, temperatura de 103 °C e concentração de HCl de 1,97 M resultou em um hidrolisado com 23,77 g GRT, P_{GRT} de 0,263 g GRT/g Subst, η_{GRT} de 63,58%. Esse material possui biodegradabilidade anaeróbia de 18,8% e PPM de 198,9 L CH₄/kg Subst.

- O pré-tratamento alcalino com tempo de reação de 47 minutos, temperatura de 183 °C e concentração de NaOH de 1,80 M extraiu 80% da lignina presente no material lignocelulósico, resultando em P_{Lig} de 0,41 g Lig/g Subst. Esse material possui biodegradabilidade anaeróbia de 6,4% e PPM de 45,8 L CH₄/kg Subst.
- Os pré-tratamentos hidrotérmicos e ácidos geraram HMF e furfural em concentrações menores que aquelas que causam efeito tóxico para o consórcio metanogênico.
- O pré-tratamento ácido foi o mais eficiente para aumentar o PPM da fibra do mesocarpo do dendê, caso o objetivo seja apenas produzir energia a partir do metano.
- Caso haja aproveitamento da lignina extraída, a fibra do mesocarpo do dendê hidrolisada com álcali gerará 180,0 L CH₄/kg Subst, o que possibilitará a produção de energia de 6,2 MJ/kg Subst.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa, Edital 01/2009 PAC-Embrapa – Macroprograma 2, e à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap), pelas bolsas de iniciação científica.

Referências

ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 3, n. 2, p.117-129, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 19th ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association: Water Pollution Control Federation, 2005. 1200 p.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.12, n. 2, p.192-201, 2007.

BARCELOS, E. Dendeicultura no Brasil: diagnóstico. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE PALMA ECEITEIRA, 10., 1993. Santa Marta, Colômbia. **Anais...** Santa Marta: Burotrop; San Jose: IICA; Bogotá: Fedepalma, 1993. 18 p.

BARCELOS, E.; CHAILARD, H.; NUNES, C. D. M.; MACÊDO, J. L. V.; RODRIGUES, M. do R. L.; CUNHA, R. N. V. da; TAVARES, A. M.; DANTAS, J. C. R.; BORGES, R. de S.; SANTOS, W. C. dos. **A cultura do dendê**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 64 p. (Embrapa-SPI. Coleção Plantar, 32) Edição especial para o Fome Zero.

BOOPATHY, R. Anaerobic biotransformation of furfural to furfuryl alcohol by a methanogenic archaeobacterium. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Barking, v. 63, n. 8, p.1070-1072, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n. 6, de 16 de setembro

de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 out. 2009. Seção 1, p. 99.

CANETTIERI, E. V.; ROCHA, G. J. de M.; CARVALHO JUNIOR, J. A. de; SILVA, J. B. de A. e. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 2, p. 422-428, 2007.

CAO, G.-L.; REN, N.-Q.; WANG, A.-J.; GUO, W.-Q., XU, J.-F.; LIU, B.-F. Effect of lignocellulose-derived inhibitors on growth and hydrogen production by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 35, n. 24, p. 13475-13480, 2010.

DÍAZ, M. J.; CARA, C.; RUIZ, E.; ROMERO, I.; MOYA, M.; CASTRO, E. Hydrothermal pre-treatment of rapeseed straw. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, n. 7, p. 2428-2435, 2010.

FERNANDES, T. V.; KLAASSE BOS, G. J.; ZEEMAN, G.; SANDERS, J. P. M.; VAN LIER, J. B. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 9, p. 2575-2579, 2009.

FURLAN JÚNIOR, J. **Dendê: manejo e uso dos subprodutos e dos resíduos**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. 40 p. il. (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 246).

GALLERT, C.; WINTER, J. Bacterial metabolism in wastewater treatment systems. In: JÖRDENING, H-J; WINTER, J. (Ed.). **Environmental biotechnology: concepts and applications**. Weinheim: John Wiley-VCH, 2005. p.1-48.

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

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii maiden*, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

IRICK, T.J.; WEST, K.; BROWNELL, H.H.; SCHWALD, W.; SADDLER, J.N. Comparison of colorimetric and HPLC techniques for quantitating the carbohydrate components of steam-treated wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 17, n. 1-3, p. 137-149, 1988.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S. G.; LICHWA, J.; ANTAL JUNIOR, M. J.; LYND, L. R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse

for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, Essex, v.81, n.1, p.33-44, 2002.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. 54 p. (Embrapa Algodão. Documentos, 236).

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

PABÓN-PEREIRA, C. P. **Anaerobic digestion in sustainable biomass chains**. Wageningen. 2009. 262 f. Ph.D. Thesis (Degree of Doctor) - Universidade de Wageningen, Wageningen.

PETERSEN M. O.; LARSEN J.; THOMSEN, M. H. Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 5, p.834-840, 2009.

ROCHA, G. J. M. **Deslignificação de bagaço de cana de açúcar assistida por oxigênio**. 2000. 136 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. **Biomassa & Energia**, Viçosa, MG, v. 2, n. 1, p.57-67, 2005.

SOTO, M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Methanogenic and non-methanogenic activity tests. Theoretical basis and experimental set up. **Water Research**, New York, v. 27, n. 8, p.1361-1376, 1993.

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

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 84, n. 2, p. 331-339, 2004.

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.

TAPPI. **T 203 cm-09. Alpha-, beta-and gamma-cellulose in pulp**. 1999. 7 p. Disponível em: <<http://cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/T203.PDF>>. Acesso em: 1º jan. 2013.

TAPPI. **T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp.** 1997. 4 p. Disponível em: <<http://www.tappi.org/Bookstore/Standards--TIPs/Standards/Fibrous-Materials/Solvent-Extractives-of-Wood-and-Pulp-Test-Method-T-204-cm-07.aspx>> . Acesso em: 1º jan. 2013.

TAPPI. **T 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.** 2002a. 5p. Disponível em: <<http://cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/T211.PDF>> . Acesso em: 1º jan. 2013.

TAPPI. **T222 om-02. Acid-insolub lignin in wood and pulp.** 2002b. 5p. Disponível em: <<http://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf>> . Acesso em: 1º jan. 2013.

TAPPI. **T 413 om-93. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900°C.** 4 p. 1993.

UEMURA, Y.; OMAR, W. N.; TSUTSUI, T.; YUSUP, S. B. Torrefaction of oil palm wastes. **Fuel**, London, v. 90, n. 8, p. 2585-2591, 2011.

VÁZQUEZ, M.; OLIVA, M.; TÉLLEZ-LUIS; S. J.; RAMÍREZ, J. A. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: evaluation of furfural production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 16, p. 3053-3060, 2007.

VENTURIERI, A. Evolução da área plantada com palma de óleo no Brasil, com ênfase no estado do Pará. **Agroenergia em Revista**, Brasília, DF, v. 2, n. 2, p. 18, 2011.

VIANA, M. B.; FREITAS, A. V.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 66, n. 10, p. 2217-2222, 2012.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H. M. Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 5, p.1040-1044, 2002.

WYMAN, C. E. Ethanol production from lignocellulosic biomass: overview. In: WYMAN, C. E. (Ed.). **Handbook on bioethanol, production and utilization**. Washington, DC: Taylor & Francis, 1996. cap. 1, p. 1-18. (Applied energy technology series).



Agroindústria Tropical

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

