



III – 215 – AVALIAÇÃO DO USO DE DIFERENTES PROPORÇÕES ENTRE BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA* E HIDROLISADO VIA PRÉ-TRATAMENTO TERMO-ALCALINO NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Amanda Lima Moraes dos Santos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal do Maranhão. Mestra em Recursos Hídricos e Saneamento pela Universidade Federal de Alagoas. Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil/Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (POSDEHA) da Universidade Federal do Ceará.

Amanda de Sousa e Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pelo Instituto Federal em Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Mestra em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental na Universidade Federal do Ceará. Bolsista de Pós-Doutorado no POSDEHA.

Bianca Holanda Albano Girão⁽³⁾

Biotechnologista pela Universidade Federal do Ceará. Pesquisadora DTI-C do CNPq.

Isabele Clara Cavalcante Malveira⁽⁴⁾

Biotechnologista pela Universidade Federal do Ceará. Pesquisadora DTI-C do CNPq.

André Bezerra dos Santos^(5,*)

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutor em Environmental Sciences pela Wageningen University - Holanda. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço^(*): Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Rua Prof. Armando Farias, 713, Pici, Fortaleza, Ceará. CEP: 60.440-900. E-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

O bagaço de malte (BM) é principal resíduo gerado nas cervejarias e apresenta alto potencial para ser utilizado em um esquema de biorrefinaria lignocelulósica, mas as estratégias para produção de bioenergia a partir de resíduo ainda não estão totalmente elucidadas. O uso de pré-tratamentos é necessário para que a conversão da biomassa lignocelulósica em bioprodutos ocorra de forma eficaz. Os pré-tratamentos termo-alcálicos em condições menos agressivas (< 160 °C) tem se mostrado eficientes no aumento da sacarificação enzimática e na minimização da liberação de compostos inibitórios para a digestão anaeróbia. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes proporções entre bagaço de malte *in natura* e pré-tratado por meio do pré-tratamento termo-alcálico na produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia. Os resultados evidenciaram que o pré-tratamento termo-alcálico contribuiu para o aumento da produção de biogás quando utilizado em baixas proporções, já que o aumento da presença do hidrolisado no sistema resultou na diminuição da eficiência de conversão da matéria orgânica solúvel em biogás rico em metano.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão Anaeróbia, Biorrefinaria, Biomassa Lignocelulósica, Bioprodutos de Valor Agregado, Metano.

INTRODUÇÃO

Na indústria cervejeira, o aumento dos custos de energia, matéria-prima e descarte de resíduos impulsionou a busca por um modelo de produção mais sustentável. Este é um setor altamente poluidor que gera grandes quantidades de resíduos, como o bagaço de malte (BM), responsável por 85% dos subprodutos gerados (TEKLE et al., 2019). Devido à rápida contaminação microbiana, o gerenciamento do material tem sido um desafio para



as cervejarias (MENESES et al., 2013). Contudo, o seu alto teor de energia e baixo custo proporcionam uma oportunidade para a indústria cervejeira utilizar a digestão anaeróbia (DA) para tratar o bagaço de malte e recuperar bioprodutos de valor agregado (MAINARDIS et al., 2019).

Porém, os avanços atingidos nos trabalhos que utilizaram o BM como substrato ainda não permitiram que o tratamento do mesmo alcance a escala industrial. As dificuldades para utilizá-lo ocorrem principalmente devido à sua composição estrutural complexa (HAKOBYAN et al., 2020). O teor elevado de lignina faz com que a hidrólise seja difícil e a digestão muito lenta. Portanto, a aplicação de pré-tratamentos é crucial para aumentar a eficiência do tratamento anaeróbio (Ravindran et al., 2018). Diferentes estratégias vêm sendo testadas para fontes de biomassa lignocelulósica como o bagaço de malte. Dentre as alternativas, os pré-tratamentos que utilizam reagentes alcalinos mostram-se muito eficazes em relação ao aumento da sacarificação enzimática, já que permitem a diminuição do grau de polimerização e cristalinidade da estrutura ao romper a matriz formada por lignina, celulose e hemicelulose (SINGH et al., 2015).

Os processos termoquímicos mostraram-se eficazes na solubilização da matéria orgânica complexa, mas durante os pré-tratamentos também ocorre a liberação de compostos que podem prejudicar o metabolismo microbiano durante a DA (DUWE et al., 2019). Neste sentido, trabalhos recentes verificaram que o emprego de pré-tratamentos em condições mais brandas, como em temperaturas inferiores a 160 °C, reduzem a liberação de compostos que podem prejudicar a DA (GOMES et al., 2022).

Contudo, ainda não há um consenso sobre a proporção entre o substrato hidrolisado e o substrato *in natura* a ser utilizado, uma vez que há relatos de que o uso do substrato totalmente hidrolisado ou em concentrações altas podem levar à inibição da atividade microbiana, prejudicando a recuperação de recursos (GOMES et al., 2022; PANJIČKO et al., 2017). Dessa forma, verifica-se que é necessário avaliar o efeito de diferentes razões entre o substrato hidrolisado e *in natura* na produção de biogás.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso de diferentes proporções entre bagaço de malte *in natura* e pré-tratado por meio do pré-tratamento termo-alcálico na produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia.

MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de malte utilizado no trabalho foi coletado em uma cervejaria de grande escala localizada em Pacatuba, Ceará, Brasil. O material foi lavado, seco a 60 °C e triturado em liquidificador de cozinha (1 – 2 mm). O hidrolisado foi obtido após submeter o material ao pré-tratamento termo-alcálico com adição de hidróxido de sódio (NaOH 3%), teor de sólidos totais de 12,5% e incubação em autoclave a 121 °C, 1 atm por 30 minutos.

Em seguida, foram realizados testes biológicos de Potencial Bioquímico de Metano (PBM) para avaliar o efeito de diferentes proporções entre o material *in natura* e hidrolisado via pré-tratamento termo-alcálico (HID) na digestão anaeróbia, especialmente em relação à produção de biogás rico em metano. Os experimentos foram realizados em triplicata em frascos de borossilicato de 250 mL, sendo 125 mL o volume de trabalho e 125 mL de *headspace*.

O teste se deu em diferentes proporções entre BM e HID (gSV/gSV), sendo: Somente HID (HID-1); 25% BM e 75% HID (HID-0,75); 50% BM e 50% HID (HID-0,5); 75% BM e 25% HID (HID-0,25); 100% BM (HID-0). Além do substrato nas diferentes proporções mencionadas, o meio reacional foi constituído também do inóculo (lodo de estação de tratamento anaeróbio de água residuária de cervejaria) e solução de macro e micronutrientes em uma razão substrato/inóculo (S/I) de 0,5. O teor de ST foi ajustado para 10% com adição de água deionizada e o pH do meio foi corrigido para 7,0 utilizando HCl ou NaOH. O meio basal foi tamponado com bicarbonato de sódio. Além dos reatores de trabalho, também foram adotados dois grupos controle: um controle endógeno (inóculo) e um controle positivo (inóculo e glicose).

Os reatores foram selados com rolhas de borracha butílica, purgados com N₂ (1 min) e armazenados em incubadora *shaker* (MA-420, Marconi LTDA, Brasil) sob agitação orbital de 150 rpm a 37 °C por 70 dias.

A quantificação da produção de biogás foi feita de modo indireto por meio da medição da pressão manométrica no reator. Já a análise qualitativa do biogás foi feita em um cromatógrafo gasoso com detecção de descarga por

ionização de barreira dielétrica (*gas chromatography-barrier ionization discharge*, GC BID-2010 Plus, Shimadzu Corporation, Japão), equipado com coluna GS-GASPRO (60 m x 0,32 mm) (Agilent Technologies Inc., EUA). As temperaturas do forno, do injetor e do detector foram de 250, 50 e 100 °C, respectivamente. O gás hélio (White Martins LTDA, Brasil) foi utilizado como gás de arraste em um fluxo de 2 mL min⁻¹, e o tempo de corrida do método foi de 12 min. A quantificação do biogás produzido no experimento foi realizada por um transmissor de pressão manométrico (Warne LTDA, Brasil).

Além da produção de biogás ao longo do tempo, no início e no final dos experimentos, foram analisados os seguintes parâmetros de controle do processo: pH, série de sólidos e DQO solúvel de acordo com APHA (2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das análises físico-químicas realizadas no início e no final dos experimentos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análises físico-químicas realizadas no início e no final dos experimentos

Amostras	DQO (s) mg O ₂ /L		ST (%)			SV (%)		
	Inicial	Final	Inicial	Final	Redução	Inicial	Final	Redução
C. Endógeno	1276,4	1162,7	10,5	7,8	25,2	8,4	5,9	30,2
C. Positivo	4242,5	3979,0	10,9	7,6	30,1	9,4	5,7	38,6
HID-1	6641,6	17781,4	7,5	5,9	20,8	5,1	3,8	26,4
HID-0,75	5164,2	13992,3	9,7	6,4	33,3	7,9	4,1	47,7
HID-0,5	3064,8	8393,9	9,8	6,8	30,7	7,9	4,3	45,8
HID-0,25	4622,9	3085,6	9,8	7,2	26,4	8,2	4,8	41,1
HID-0	2351,7	2343,1	9,7	7,2	26,3	8,1	5,0	38,4

O reator HID-0,25 demonstrou os resultados mais eficientes em relação a remoção de DQO (Tabela 1). A condição também obteve a maior produção volumétrica acumulada de biogás no experimento (Figura 1). Logo, a redução de DQO solúvel indica que o processo de digestão anaeróbia foi completo, uma vez que houve a conversão da fração hidrolisada em biogás rico em metano (LI et al., 2019). Os reatores HID-0 também demonstraram uma pequena redução na DQO solúvel, indicando que houve conversão do conteúdo orgânico em biogás na condição somente com o bagaço de malte *in natura*. Já o aumento da DQO solúvel em HID-1, HID-0,75, HID-0,50 deve-se ao fato de que a matéria orgânica complexa foi convertida em matéria orgânica solúvel, mas não foi totalmente consumida durante a DA.

Em relação à produção acumulada de biogás ao longo dos 70 dias de operação, os reatores HID-0,25 apresentaram a maior produção (315,5 mL de biogás/gSV), seguidos dos reatores HID-0,50 (268,3 mL de biogás/gSV) e HID-0,75 (243,8 mL de biogás/gSV). Por outro lado, a menor produção de biogás foi dos reatores alimentados somente com o bagaço de malte hidrolisado via pré-tratamento alcalino HID-1 (108,4 mL de biogás/gSV).

Os resultados mostram que a fração lignocelulósica submetida ao pré-tratamento termo-alcalino foi exposta à bioconversão de forma eficaz, aumentando a acessibilidade da matéria orgânica aos microrganismos e reduzindo a etapa limitante da hidrólise (RAVINDRAN et al., 2018). Apesar disso, as condições em que o meio reacional continha com uma proporção maior do BSG hidrolisado (HID-1 e HID 0,75) produziram menos biogás em relação as condições em que há uma presença menor do material pré-tratado (HID-0,25 e HID-0,5), proporcionalmente. Logo, é possível concluir que o pré-tratamento termo-acalino contribuiu para o aumento do rendimento de metano quando utilizado em baixas proporções, uma vez que o incremento da presença de hidrolisado no sistema foi prejudicial à digestão anaeróbia.

O pré-tratamento alcalino é uma estratégia difundida, em especial, para a solubilização da lignina e redução da cristalinidade da celulose (LORENCI WOICIECHOWSKI et al., 2020). Unido às vantagens do tratamento



alcalino, o pré-tratamento térmico é eficiente na transferência dos compostos da hidrólise do substrato para o meio solúvel e, conseqüentemente, contribui para aumentar a conversão biológica da fração solúvel em metano nas etapas posteriores da digestão anaeróbia (CABEZA et al., 2023).

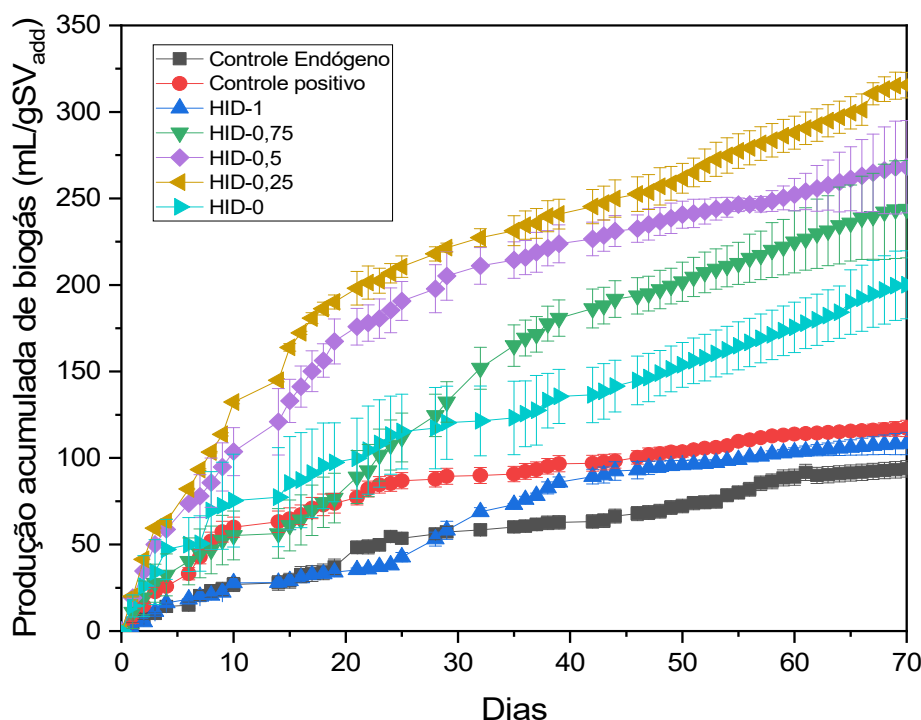


Figura 1 – Produção acumulada de biogás ao longo do teste de Potencial Bioquímico de Metano

Na Figura 1, também é possível observar que nos cinco primeiros dias de operação os reatores que resultaram na maior produção acumulada de biogás (HID 0,25 e HID 0,5) também apresentaram a maior inclinação da reta de rendimento de biogás nesse período. Os reatores somente com o bagaço de malte *in natura* (HID-0) apresentaram a terceira maior inclinação da reta até o 5º dia, mas a produção acumulada de biogás dessa condição foi ultrapassada pelos reatores HID-0,75 no 24º dia de operação. O grupo controle positivo também apresentou uma inclinação da reta acentuada nos primeiros cinco dias, enquanto o controle endógeno e os reatores HID-1 mantiveram-se abaixo da média. Além disso, é possível observar a condição HID-1 manteve a produção de acumulada de biogás parecida com a do controle endógeno até o 29º dia, quando a ultrapassou e manteve-se estável a partir do 40º dia.

Na Figura 2 nota-se ainda que o rendimento diário de metano dos reatores com as menores proporções em relação a presença de hidrolisado via pré-tratamento termo-alcalino (HID-0 e HID-0,25) foram superiores aos demais até o 12º dia de operação. De forma geral, o rendimento diário de metano dos reatores de trabalho, com exceção do grupo HID-1, cresceu a partir do 10º dia de operação e diminuiu no 40º dia. Os reatores HID-1 obtiveram um rendimento alto em relação as outras condições no 17º dia (6,1 mL CH₄/gSV), mantiveram rendimentos mais baixos por 18 dias e voltaram a produzir. A partir o 42º dia até o final do teste, os reatores alimentados somente com o hidrolisado via pré-tratamento alcalino (HID-1) obtiveram os maiores rendimentos diários de metano dentre todas as condições estudadas, mostrando possivelmente houve uma adaptação dos microrganismos no meio reacional contendo apenas o hidrolisado ao longo do tempo.

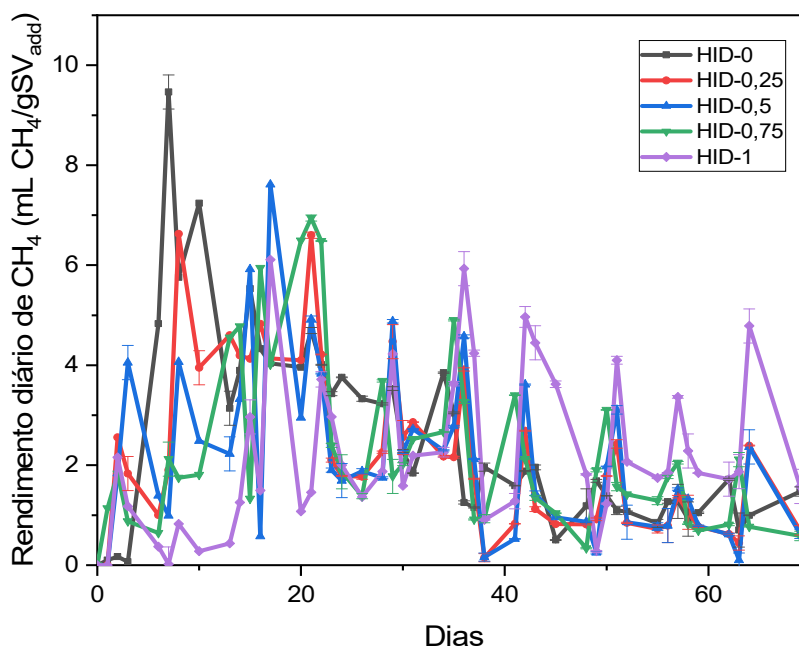


Figura 2 – Rendimento diário de metano ao longo do teste de Potencial Bioquímico de Metano

Com relação à composição do biogás, a porcentagem de CH_4 presente nos grupos controle foi de 65-70%, 60% em HID-0,25 e HID-0,5 e 57% nos reatores HID-0,75 e HID-0. Já os reatores HID-1 obtiveram uma composição média de 55% de CH_4 . Todos os valores são condizentes com o esperado na digestão anaeróbia (50-70%) (AL-RUBAYE et al., 2019).

Em todos os reatores houve redução de sólidos de forma efetiva (Tabela 1). O grupo HID-0,75 obteve a maior redução de sólidos totais e voláteis, seguido pelos grupos HID-0,50 e HID-0,25, devido a degradação da matéria orgânica. Com exceção dos reatores HID-1, os reatores que continham substrato pré-tratado foram mais eficientes na remoção de sólidos de sólidos que o reator que não continha o hidrolisado (HID-0). O reator HID-1 obteve a menor redução de sólidos, corroborando com os demais resultados.

CONCLUSÕES

O pré-tratamento termo-alcálico com NaOH 3% em autoclave a 121 °C promoveu o aumento da produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia em condições mesofílicas e alto teor de ST (10%). A condição com 25% de bagaço de malte hidrolisado via pré-tratamento termo-alcálico e 75% de bagaço de malte *in natura* apresentou os melhores resultados em relação a produção de biogás e remoção de DQO.

Os resultados demonstraram ainda o pré-tratamento termo-alcálico contribuiu para o aumento do rendimento de metano quando utilizado em baixas proporções, uma vez que o incremento da presença de hidrolisado no sistema resultou na redução da eficiência de conversão da matéria orgânica solúvel em biogás.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico–CNPq, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior–CAPES, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais–FAPEMIG e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto–INCT ETEs Sustentáveis.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd ed.). 2017. Washington DC: American Public Health Association.
2. AL-RUBAYE, H., KARAMBELKAR, S., SHIVASHANKARAI AH, M.M., SMITH, J.D. Process Simulation of Two-Stage Anaerobic Digestion for Methane Production. 2019. *Biofuels* 10, 181–191.
3. CABEZA, C., VAN LIER, J.B., VAN DER STEEN, P. Effects of thermal and enzymatic pre-treatments on the solubilisation of extracellular polymeric substances (EPS) and subsequent anaerobic digestion of microalgae-bacterial biomass. 2023. *Algal Res.* 72, 103130.
4. DUWE, A., TIPPKÖTTER, N., ULBER, R.. Lignocellulose-biorefinery: Ethanol-focused. *Adv. Biochem. 2019. Eng. Biotechnol.* 166, 177–215.
5. GOMES, M.M., RABELO, C.A.B.S., SAKAMOTO, I.K., SILVA, E.L., VARESCHE, M.B.A., Methane Production Using Brewery Spent Grain: Optimal Hydrothermolysis, Fermentation of Waste and Role of Microbial Populations. 2022. *Waste and Biomass Valorization* 13, 1179–1194.
6. HAKOBYAN, L., GABRIELIAN, L., BLBULYAN, S., TRCHOUNIAN, A.. The prospects of brewery waste application in biohydrogen production by photofermentation of *Rhodobacter sphaeroides*. 2020. *Int. J. Hydrogen Energy*.
7. LI, Y., CHEN, Y., WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. 2019. *Appl. Energy* 240, 120–137.
8. LORENCI WOICIECHOWSKI, A., DALMAS NETO, C.J., PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE, L., DE CARVALHO NETO, D.P., NOVAK SYDNEY, A.C., LETTI, L.A.J., KARP, S.G., ZEVALLOS TORRES, L.A., SOCCOL, C.R. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. 2020. *Bioresour. Technol.* 304, 122848.
9. MAINARDIS, M., FLAIBANI, S., MAZZOLINI, F., PERESSOTTI, A., GOI, D. Techno-economic analysis of anaerobic digestion implementation in small Italian breweries and evaluation of biochar and granular activated carbon addition effect on methane yield. 2019. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103184
10. MENESES, N.G.T., MARTINS, S., TEIXEIRA, J.A., MUSSATTO, S.I., Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. 2013. *Sep. Purif. Technol.* 108, 152–158.
11. PANJIČKO, M., ZUPANČIČ, G.D., FANEDL, L., LOGAR, R.M., TIŠMA, M., ZELIĆ, B. Biogas production from brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage process composed of solid-state anaerobic digestion and granular biomass reactors. 2017. *J. Clean. Prod.* 166, 519–529.
12. RAVINDRAN, R., JAISWAL, S., ABU-GHANNAM, N., JAISWAL, A.K.. A comparative analysis of pretreatment strategies on the properties and hydrolysis of brewers' spent grain. 2018. *Bioresour. Technol.* 248, 272–279.
13. SINGH, J., SUHAG, M., DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. 2015. *Carbohydr. Polym.* 117, 624–631.
14. TEKLE, B., ANURADHA JABASINGH, S., FANTAW, D., GEBRESLASSIE, T., RAM MOHAN RAO, S., BARAKI, H., GEBREGZIABHER, K.. An insight into the Ethiopian traditional alcoholic beverage: Tella processing, fermentation kinetics, microbial profiling and nutrient analysis. 2019. *LWT* 107, 9–15.