



III – 216 – AVALIAÇÃO DO USO DE DIFERENTES PROPORÇÕES ENTRE BAGAÇO DE MALTE *IN NATURA* E HIDROLISADO VIA PRÉ-TRATAMENTO POR EXPLOSÃO A VAPOR 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.

Marina Lopes Ferreira⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal do Ceará.

Tiago Rocha Nogueira⁽⁴⁾

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Química pela Universidade Federal do Ceará. Pesquisador DTI 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 o principal subproduto da produção de cerveja, mas ainda existem desafios para a obtenção de bioprodutos de valor agregado a partir do BM em um esquema de biorrefinaria. O pré-tratamento por explosão de vapor é uma estratégia potencial para aumentar a digestibilidade do BSG na digestão anaeróbia, mas a liberação de compostos furânicos durante o pré-tratamento pode limitar a utilização do hidrolisado produzido. 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 explosão a vapor na produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia. Os resultados mostraram que os reatores somente com bagaço de malte *in natura* apresentaram os melhores resultados em relação a produção de biogás, evidenciando que, mesmo em diferentes proporções de hidrolisado, a presença dos compostos furânicos liberados durante o processo de pré-tratamento pode reduzir significativamente a eficiência de conversão da matéria orgânica solúvel em biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão Anaeróbia, Biorrefinaria, Biomassa Lignocelolósica, Pré-tratamento hidrotermal, Metano.

INTRODUÇÃO

As biorrefinarias tradicionais, baseadas em combustíveis fósseis, causam uma série de efeitos ambientalmente negativos em razão da alta emissão de gases de efeito estufa (GEE) (SHAHID et al., 2021). Os GEE aumentaram significativamente no século passado e atingiram os maiores valores já registrados, passando de 400 ppm em



2006 para 417 ppm em 2020 (NEGRI et al., 2020). Dessa forma, a busca por alternativas para diminuir o uso de fontes poluidoras e reduzir as emissões de GEE tornou-se uma demanda urgente.

A produção de energia limpa a partir de fontes de biomassa lignocelulósica por meio da digestão anaeróbia (DA) é uma estratégia promissora para diminuir as pressões ambientais exercidas pelo uso de combustíveis fósseis (SHAHID et al., 2022). O bagaço de malte (BM) é um resíduo lignocelulósico obtido durante a produção de cerveja. O processo produtivo das cervejarias gera grandes quantidades do material, uma vez que a cada 100 L de cerveja são produzidos aproximadamente 20 kg de BM (GUNES et al., 2019). Apesar da alta disponibilidade, a composição do material tem limitado a sua utilização no tratamento anaeróbio, uma vez que a alta recalcitrância da lignina torna a biodegradação do BM muito lenta (HAKOBYAN et al., 2020). Portanto, o uso de pré-tratamentos é crucial para que o potencial de produção de bioprodutos do bagaço de malte seja explorado em uma biorrefinaria lucrativa (RAVINDRAN et al., 2018).

Dentre os pré-tratamentos utilizados para diversas fontes de biomassa, a explosão a vapor tem se destacado como um dos mais eficientes e facilmente escalonáveis para a indústria (YU et al., 2022). O processo já foi aplicado para uma série de resíduos lignocelulósicos e os resultados mostram que a explosão a vapor é eficaz na solubilização da matéria-orgânica (HOANG et al., 2023). Apesar disso, durante os pré-tratamentos hidrotérmicos, como a explosão a vapor, há a liberação de compostos inibitórios, como o HMF e furfural, que diminuem a atividade microbiana (DUWE et al., 2019). Logo, o uso do substrato totalmente hidrolisado na DA pode levar à inibição dos microrganismos envolvidos no processo, reduzindo a eficiência da produção de biogás (PANJIČKO et al., 2017). Dessa forma, verifica-se que é necessário avaliar do efeito de diferentes proporções entre o BM *in natura* e hidrolisado via explosão a vapor na produção de biogás por meio da digestão anaeróbia.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito das proporções entre bagaço de malte *in natura* e pré-tratado por meio do pré-tratamento explosão a vapor 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. Após a coleta, o material foi lavado e congelado por 4 °C. O hidrolisado foi obtido após submeter o material ao pré-tratamento por explosão a vapor a 185 °C, 15 bar por 10 min. O reator pré-aquecido foi preenchido com 500 g de BM úmido por batelada.

Em seguida, foram realizados testes biológicos de Potencial Bioquímico de Metano (PBM) para avaliar o efeito de diferentes proporções entre o BM *in natura* e hidrolisado via pré-tratamento por explosão a vapor (HID) na digestão anaeróbia, especialmente em relação à produção volumétrica 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 sólidos totais (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 e purgados com N₂, durante 1 minuto, a fim de formar um ambiente anaeróbio. Posteriormente, foram armazenados em incubadora *shaker* (MA-420, Marconi LTDA, Brasil) sob agitação orbital de 150 rpm a 37 °C por 83 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 de acordo com APHA (2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado médio das análises físico-químicas realizadas no início e no final dos experimentos encontram-se na Tabela 1.

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

Amostras	DQO 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	11.104	6808,6	10,2	7,2	29,55	8,34	4,9	41,6
HID-0,75	3.218	2840,2	10,8	7,3	32,4	8,89	5,0	43,7
HID-0,5	2.553	3992,3	10,5	7,6	27,4	8,5	5,3	38,2
HID-0,25	2.297	2855,5	10,8	7,8	27,9	8,9	5,7	34,3
HID-0	1.592	1555,3	11,0	7,9	28,7	8,7	6,0	30,8

Os grupos HID-0 e HID-0,75 demonstraram-se mais eficientes com relação aos resultados de remoção de matéria orgânica (Tabela 1), o que coincidiu com o fato de suas produções volumétricas acumuladas de biogás no experimento terem sido elevadas. Portanto, a redução de DQO solúvel indica que o processo de digestão anaeróbia foi eficiente, uma vez que houve a conversão da fração hidrolisada em biogás rico em metano (MEEGODA et al., 2018). Já o aumento de DQO solúvel em HID-0,25 e HID-0,50 se deu devido à conversão da matéria orgânica complexa em matéria orgânica solúvel, mas que não foi totalmente consumida durante a DA.

Como também pode ser visto na Tabela 1, em todos os reatores houve redução de sólidos de forma efetiva. O grupo HID-0,75 obteve a maior redução de sólidos totais e voláteis, seguido pelo grupo de controle positivo, os grupos HID-1, HID-0, HID-0,25 e HID-0,5, devido à degradação da matéria orgânica. Em relação à produção acumulada de biogás ao longo dos 83 dias de operação (Figura 1), os reatores HID-0 apresentaram a maior produção (184 mL de biogás/gSV), seguidos dos reatores HID-0,25 (174 mL de biogás/gSV), HID-0,5 (172 mL de biogás/gSV) e HID-0,75 (172 mL de biogás/gSV). Por outro lado, a menor produção de biogás foi dos HID-0,25 (163,7 mL de biogás/gSV).

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 acumulada de biogás parecida com a do controle endógeno até o 17º dia de operação, quando começou a crescer progressivamente e alcançou uma produção acumulada final de biogás semelhante aos demais reatores de trabalho.

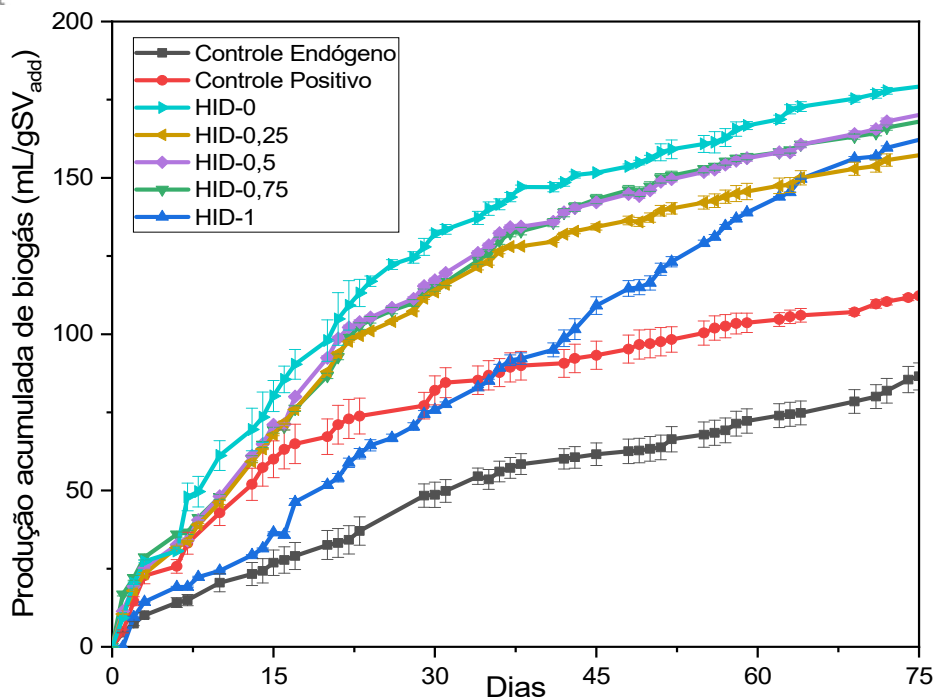


Figura 1 – Produção acumulada de biogás nas diferentes condições submetidas ao Teste de Potencial Bioquímico de Metano

No processo de explosão a vapor o material é tratado com vapor quente (180-240 °C) e altas pressões (10-30 bar) seguido de uma descompressão explosiva que resulta na ruptura violenta da estrutura rígida das fibras da biomassa (Yu et al., 2022). Assim, o processo modifica abruptamente a estrutura da parede celular, produzindo uma fração solúvel rica em açúcares, mas também liberando compostos furânicos, como o furfural, o 5-hidroximetilfurfural. Ao analisar a produção acumulada de biogás, é possível perceber que o meio reacional sem o substrato pré-tratado obteve mais biogás que os demais. Esse fenômeno está possivelmente ligado a presença dos compostos furânicos liberados durante o pré-tratamento, uma vez que estes são nocivos às células microbianas (LECH E LABUS, 2022). Além disso, intermediários fenólicos oriundos da quebra da lignocelulose durante a DA, como o p-cresol, também podem impactar principalmente a etapa de metanogênese (PANJIČKO et al., 2017).

Além da metanogênese, os compostos furânicos e fenólicos também limitam a digestibilidade da matéria-orgânica ainda na primeira etapa da DA, a hidrólise (MITRI et al., 2022). Como é possível observar na Figura 1, com exceção da condição HID-1, os reatores com diferentes proporções entre bagaço de malte *in natura* e hidrolisado apresentaram inclinações da reta semelhante à condição somente com o BM *in natura* nos primeiros dias de ensaio. Enquanto no reator com o substrato totalmente *in natura* a hidrólise é mais lenta porque a lignina funciona como uma barreira ao ataque microbiano, nos reatores com o substrato totalmente hidrolisado, a presença dos compostos furânicos em concentrações mais altas pode ter levado a inibição das enzimas hidrolíticas, afetando diretamente a digestão das macromoléculas orgânicas complexas durante a etapa da hidrólise (MITRI et al., 2022).

A presença de compostos inibitórios requer ainda um tempo de adaptação microbiana mais longo (DUWE et al., 2019). Na Figura 1, nota-se que a produção do reator HID-1 se mantinha baixa até que começou a crescer progressivamente a partir do 17º de operação e alcançou uma produção acumulada final de biogás semelhante aos demais reatores, indicando uma possível adaptação dos microrganismos com meio reacional contendo maior fração de hidrolisado ao longo do tempo.

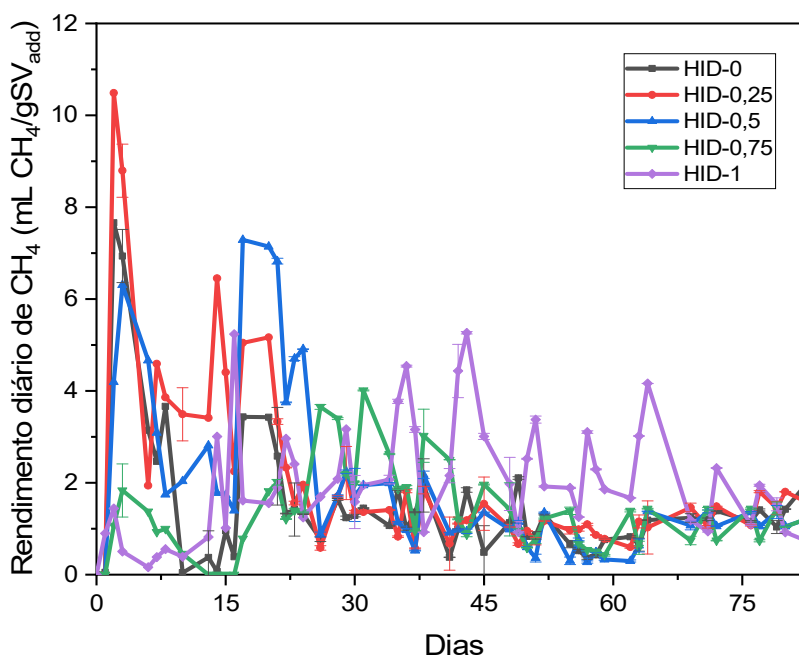


Figura 2 – Volume diário de metano nas diferentes condições submetidas ao Teste de Potencial Bioquímico de Metano

Na Figura 2 nota-se ainda que o rendimento diário de metano dos reatores com as menores proporções em relação à presença de hidrolisado via pré-tratamento de explosão a vapor (HID-0 e HID-0,25) foram superiores nos primeiros doze dias de operação. De maneira geral, com exceção do grupo HID-1, o rendimento diário de metano dos reatores de trabalho começou a crescer a partir do 15º dia de operação e manteve-se até o final da operação. Os reatores alimentados somente com o hidrolisado (HID-1) apresentaram um comportamento muito distinto: obtiveram rendimentos baixos nos primeiros 15 dias, mas a partir o 34º dia obtiveram os maiores rendimentos diários de metano dentre todas as condições estudadas, mostrando que ao longo do tempo houve possivelmente uma adaptação dos microrganismos no meio reacional contendo apenas o hidrolisado.

Com relação à composição do biogás, a porcentagem de CH₄ presente nos grupos controle (65-70%), HID-0,5 (74%), nos reatores HID-0,25, HID-0,75 e HID-0 (70%), HID-1 (66%) estão condizentes com o esperado na digestão anaeróbia (50-70%) (AL-RUBAYE et al., 2019).

CONCLUSÕES

O pré-tratamento por explosão a vapor a 185 °C, 15 bar por 10 min promoveu o aumento da matéria orgânica solúvel, mas não teve efeitos positivos na produção de biogás rico em metano a partir da digestão anaeróbia do bagaço de malte *in natura* e hidrolisado em diferentes proporções. A condição com 100% de bagaço de malte *in natura* apresentou os melhores resultados em relação a produção de biogás.

Os resultados demonstraram que a presença do bagaço de malte pré-tratado foi prejudicial ao processo nas condições estudadas, uma vez que o hidrolisado pode conter compostos furânicos que são liberados durante o processo de pré-tratamento e que podem inibir o metabolismo microbiano, resultando na redução da eficiência de conversão da matéria orgânica solúvel em biogás.

AGRADECIMENTOS



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



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., SHIVASHANKARAIHAH, M.M., SMITH, J.D.. Process Simulation of Two-Stage Anaerobic Digestion for Methane Production. 2019. *Biofuels* 10, 181–191.
3. CASTILLA-ARCHILLA, J., PAPIRIO, S., LENS, P.N.L. Two step process for volatile fatty acid production from brewery spent grain: hydrolysis and direct acidogenic fermentation using anaerobic granular sludge. 2020. *Process Biochem.*
4. HAKOBYAN, L., GABRIELYAN, L., BLBULYAN, S., TRCHOUNIAN, A., The prospects of brewery waste application in biohydrogen production by photofermentation of *Rhodobacter sphaeroides*. 2020. *Int. J. Hydrogen Energy*.
5. HOANG, A.T., NGUYEN, X.P., DUONG, X.Q., AĞBULUT, Ü., LEN, C., NGUYEN, P.Q.P., KCHAOU, M., CHEN, W.H. Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: Characteristics and challenges. 2023. *Bioresour. Technol.* 385, 129398.
6. LORENTE, A., REMÓN, J., BUDARIN, V.L., SÁNCHEZ-VERDÚ, P., MORENO, A., CLARK, J.H., Analysis and optimisation of a novel “bio-brewery” approach: Production of bio-fuels and bio-chemicals by microwave-assisted, hydrothermal liquefaction of brewers’ spent grains. 2019. *Energy Convers. Manag.* 185, 410–430.
7. MOHAMMAD RAHMANI, A., GAHLOT, P., MOUSTAKAS, K., KAZMI, A.A., SHEKHAR PRASAD OJHA, C., TYAGI, V.K. Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges. 2022. *Fuel* 319, 123726.
8. NEGRI, C., RICCI, M., ZILIO, M., D’IMPORZANO, G., QIAO, W., DONG, R., ADANI, F. Anaerobic digestion of food waste for bio-energy production in China and Southeast Asia: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 133, 110138.
9. 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.
10. 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.
11. SHAHID, M.K., BATOOL, A., KASHIF, A., NAWAZ, M.H., ASLAM, M., IQBAL, N., CHOI, Y., Biofuels and biorefineries: Development, application and future perspectives emphasizing the environmental and economic aspects. 2021. *J. Environ. Manage.* 297, 113268. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113268>
12. YU, Y., WU, J., REN, X., LAU, A., REZAEI, H., TAKADA, M., BI, X., SOKHANSANJ, S. Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: A review. 2022. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 154, 111871.