

**Biodegradabilidade Anaeróbia dos
Resíduos Provenientes das Cadeias
Produtivas dos Biocombustíveis: Línter**



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

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 87

Biodegradabilidade Anaeróbia dos Resíduos Provenientes das Cadeias Produtivas dos Biocombustíveis: Líter

*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 Agroindústria Tropical
Fortaleza, CE
2013

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 Antônio 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 Antônio Nakayama*

Normalização bibliográfica: *Rita de Cassia Costa Cid*

Foto da capa: *Renato Carrhá Leitão*

Editoração eletrônica: *Arilo Nobre de Oliveira*

1ª edição (2013): 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: *Ílter / Renato Carrhá Leitão... [et al.]. – Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2013.*

39 p. : Il. color. ; 14,8 cm x 21 cm. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543 ; 87).

1. Digestão anaeróbica. 2. Resíduos lignocelulósicos. 3. Biocombustível de segunda geração. 4. Metano. 5. 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, Alessandro Freitas. VIII. Santaella, Sandra Tédde. IX. Santos, André Bezerra dos. X. Rosa, Morsyleide de Freitas. XI. Série.

CDD 628.354

© Embrapa 2013

Sumário

Resumo	4
Abstract.....	6
Introdução.....	7
Material e Métodos.....	9
Substrato: línter.....	9
Preparação e determinações físico-químicas	9
Procedimentos experimentais de hidrólise	10
Análise estatística.....	11
Cálculos das eficiências de hidrólise	12
Severidade.....	14
Teste de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano	14
Resultados e Discussão.....	17
Pré-tratamento hidrotérmico.....	17
Pré-tratamento usando hidrólise ácida.....	22
Biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano	26
Conclusões.....	28
Agradecimentos	29
Referências	30

Biodegradabilidade Anaeróbia dos Resíduos Provenientes das Cadeias Produtivas dos Biocombustíveis: Linter

Renato Carrhá Leitão¹

Adriana Guimarães Costa²

Ana Ribeiro Cassales³

Lilian Chayn Alexandre⁴

Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro⁵

Gleycielle Cavalcante Pinheiro⁶

Alexsandro Freitas Viana⁷

Sandra Tédde Santaella⁸

André Bezerra dos Santos⁹

Morsyleide de Freitas Rosa¹⁰

Resumo

O linter, um subproduto lignocelulósico do processamento do caroço de algodão, foi utilizado como substrato para a produção de biogás. O pré-tratamento ácido usando HCl e o hidrotérmico foram investigados com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade anaeróbia e a produção de biogás. Foram observados efeitos positivos

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

² Engenheira 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

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

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

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

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

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

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

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

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

dos pré-tratamentos sobre a produção de metano. O melhor resultado foi obtido quando se utilizou pré-tratamento ácido (HCl 1 M), a 136 °C por 20 minutos, o qual resultou em potencial de produção de metano de 401,4 L CH₄/kg línter, com aumento de 142% da produção de metano em relação ao línter sem pré-tratamento. Usando-se o tratamento hidrotérmico, o potencial de produção de metano foi aumentado em 48%. A produção de energia a partir do línter pré-tratado com HCl, via digestão anaeróbia, foi de 13,1 MJ/kg línter.

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

Anaerobic Biodegradability of the Waste from the Biofuels Industry: Linter

Abstract

The linter, a lignocellulosic byproduct of cottonseed oil industry, was used as substrate for biogas production. The hydrothermal and acid pre-treatments using HCl were investigated for increasing the anaerobic biodegradability and biogas production. We observed positive effects of pre-treatments on the production of methane. The best result was obtained when the acid pretreatment was used (HCl 1 M, 136 °C, 20 min), which resulted in methane production potential of 401.4 L CH₄/kg linter, with an increase of 142% when compared with the non-pretreated linter. Using the hydrothermal treatment, the methane production potential increased by 48%. The energy production from linter pre-treated with HCl, via anaerobic digestion, was 13.1 MJ/kg linter.

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

Introdução

O línter do algodão é um subproduto lignocelulósico, constituído por fibras curtas resultantes do descaroçamento da semente do algodão (DA MOTA, 2009). De acordo com o levantamento de safras de grãos da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2013), a produção anual da safra de algodão em caroço no Brasil para o ano de 2012 foi de $3,91 \times 10^7$ t. Admitindo-se um teor de línter de 4% (BELTRÃO, 2006), e que metade do algodão em caroço produzido possua línter na semente, a geração desse subproduto corresponde a um total de $78,2 \times 10^4$ t.

Conforme a Portaria N° 55 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1990), em seu Artigo 33, o línter é classificado em 4 tipos (de 1 a 4), sendo o tipo 1 o superior (de perfeito estado, seco e de coloração clara), e o tipo 4, o de bom estado (seco e de coloração mais escura). O línter deve ser descartado quando úmido e em estado de fermentação. Os líniers do tipo 1 ao 3 já são utilizados na indústria, logo não representam problemas ambientais.

Estudos estão sendo desenvolvidos para reduzir drasticamente as fontes de energia a partir de combustíveis fósseis, incentivando sua substituição por fontes provenientes da biomassa (PERES et al., 2005). O línier pode ser usado para fabricação de briquetes ou queimado diretamente em caldeiras para aproveitamento da energia. No entanto, a eficiência desse processo é muito baixa e gera emissões que diminuem a eficiência ambiental. Uma alternativa mais amigável ambientalmente para o uso desse resíduo é fazer sua digestão anaeróbia para produção de metano visando à geração de energia renovável. No entanto, para maximizar a produção de energia via digestão anaeróbia, é importante considerar a hidrólise anaeróbia como a etapa limitante do processo (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004). De uma maneira geral, na digestão anaeróbia do material lignocelulósico, a matéria orgânica sofre inicialmente hidrólise, decompondo polímeros orgânicos complexos em monômeros como açúcares e ácidos orgânicos por meio de enzimas. O línier de algodão é composto

basicamente por celulose e hemicelulose, esta última acaba atuando como barreira ao ataque de enzimas à celulose. Nesse caso, um pré-tratamento que vise à solubilização da fração de hemicelulose em açúcares poderá aumentar a velocidade da hidrólise anaeróbia da celulose e, conseqüentemente, aumentar a biodegradabilidade do material (TAHERZADEH; KARIMI, 2008).

O pré-tratamento físico mais utilizado é a moagem, cujo objetivo é diminuir a cristalinidade e o grau de polimerização da celulose (BINOD et al., 2010). Entre os pré-tratamentos químicos mais usados, estão: a) hidrólise ácida (com ácido diluído ou concentrado), em que uma parte da celulose e da hemicelulose é convertida em açúcares fermentescíveis (MORAIS, 2010); b) hidrólise hidrotérmica, na qual a hemicelulose é convertida em açúcares e ácido acético, que atua como catalisador para a reação (MOSIER et al., 2005); c) hidrólise alcalina, que é tipicamente utilizada em materiais lignocelulósicos com elevado teor de lignina, já que promove a solubilização desta, além de provocar o inchamento do material (aumentando a porosidade) e, conseqüente, o aumento da superfície acessível para exoenzimas (SUN; CHENG, 2002; SUN et al., 2004); d) hidrólise enzimática, catalisada por um complexo enzimático composto por celulase, hemicelulase, β -licosidase, xilanase, arabinase e pectinase (PAN et al., 2005; VÁSQUEZ et al., 2007; SANTOS et al., 2010). Este último método é geralmente usado em conjunto com outros tipos de pré-tratamento, para reduzir as barreiras físicas promovidas pela lignina.

Este estudo teve por objetivo avaliar a biodegradabilidade anaeróbia e o potencial de produção de metano do línier de algodão tipo 4. Para tanto, o línier foi submetido a um pré-tratamento físico de moagem seguido de um pré-tratamento físico-químico, hidrotérmico ou ácido, para solubilização da hemicelulose em açúcares fermentescíveis, antes dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano.

Material e Métodos

Substrato: linter

O linter do algodão tipo 4 (Figura 1) utilizado nas análises desta pesquisa foi fornecido pela Delta Opal, localizada no cerrado baiano. Para melhor homogeneização da amostra, o material foi submetido, inicialmente, à moagem no moinho de facas (Tecnal-TE 058) (Tecnal-TE 058) no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa Agroindústria Tropical, peneirado por uma malha de 18 mesh (1 mm), homogeneizado e armazenado em temperatura ambiente (entre 25 °C e 30 °C).

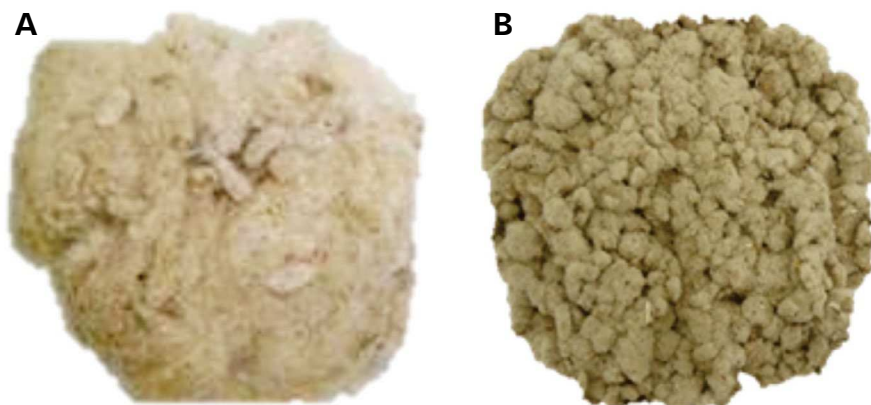


Figura 1. Linter bruto (A) e moído e peneirado (B).

Preparação e determinações físico-químicas

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 com os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para caracterização da fibra bruta e das hidrolisadas, foram determinados os teores de cinzas, extrativos, celulose, hemicelulose

e lignina de acordo com Moraes et al. (2010), com base nas normas TAPPI T211 om-02 (TAPPI, 2002a), T413 om-93 (TAPPI, 1993), T204 cm-97 (TAPPI, 1997), T222 om-02 (TAPPI, 2002b), T203 cm-09 (TAPPI, 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 5-hidroximetilfurfural (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. Foram injetados 20 µL de amostra. As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com porosidade de 0,45 µm e diâmetro de 13 mm. As determinações de glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram obtidas por CLAE.

Para avaliar a cristalinidade, análises de difração de raios X foram conduzidas em difratômetro RX Xpert Pro, modelo MPD, com tubo de cobalto (Co) em 40 kV e 40 mA na escala de 3° a 50° em 2θ°.

Procedimentos experimentais de hidrólise

Os ensaios de hidrólise foram realizados em reatores de alta pressão, marca Berghof, modelo BR-300. No total, foram realizados 22 ensaios, sendo 9 de hidrólise hidrotérmica e 13 de hidrólise ácida. O lúter moído foi introduzido com catalisador (solução de ácido clorídrico), 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 150 °C e 200 °C) e tempo de reação (t entre 10 min e 30 min) visando maximizar a hidrólise da fração holocelulósica sem a utilização de catalisadores.

O pré-tratamento do línter usando hidrólise ácida com HCl diluído foi avaliado com base no efeito da temperatura (T entre 90 °C e 136 °C) e concentração de ácido ([HCl] entre 1 M e 3 M sobre a hidrólise da celulose e hemicelulose, produzindo açúcares fermentescíveis. Em testes preliminares, verificou-se que o tempo de reação entre 20 min e 60 min não causou efeito significativo na produção de açúcares. Sendo assim, o tempo foi fixado no valor mínimo de 20 minutos.

Em todos os ensaios de hidrólise, utilizaram-se misturas de 5 g do línter moído e peneirado e 100 mL de líquido (água destilada com ou sem catalizador), mantendo-se a relação massa de substrato por volume de solução de 1/20. As misturas ficavam em repouso por 5 minutos em temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) 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 e potencial de produção de metano.

Análise estatística

Utilizou-se delineamento composto central 2^2 (dois níveis e duas variáveis independentes), com ponto central (nível 0) em triplicata e quatro pontos-estrela, aplicável à metodologia de superfície de resposta para todos os experimentos de hidrólise. As variáveis independentes

foram o tempo de reação (t), a temperatura (T) e a concentração de catalisador ([HCl]). A variável dependente foi a produção específica de açúcares. 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 do lúter.

Fator	Nível				
	-1,414	-1	0	+ 1	+ 1,414
Hidrotérmico					
Tempo (min)	-	10	20	30	-
Temperatura (°C)	-	150	175	200	-
Hidrólise ácida					
[HCl] M	1,0	1,3	2,0	2,7	3,0
Temperatura (°C)	90	100	125	150	160

Cálculos das eficiências de hidrólise

O cálculo das eficiências de hidrólise em termos de produção de GRT foi realizado com base nos percentuais de celulose e hemicelulose, contidas no lúter bruto (antes da hidrólise), considerando-se que toda holocelulose é 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 da massa de GRT máxima obtida caso toda a holocelulose fosse hidrolisada.

$$M_{GRT} = [GRT] \times V_{Hid} \tag{Eq. 1}$$

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).

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

em que:

M_{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.

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

em que:

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

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

em que:

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

Severidade

A severidade dos pré-tratamentos foi calculada usando-se as Equações 5 e 6 (PEDERSEN; MEYER, 2010).

$$R_0 = t \times e^{\left(\frac{T-100}{14,78}\right)} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Log}R_0'' = \text{Log}R_0 + |\text{pH} - 7| \quad (\text{Eq. 6})$$

em que:

R_0 é o fator de severidade.

$\text{Log}R_0''$ é a severidade.

t é o tempo de reação do pré-tratamento (min).

T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), sendo 100 a temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$).

O valor 14,78 é uma constante arbitrária (ω) (adimensional) que se baseia na energia de ativação ao assumir uma cinética de pseudoprimeira ordem (CARVALHEIRO et al., 2009).

Teste de biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano

Os testes de biodegradabilidade foram realizados com base nos procedimentos para determinação da atividade metanogênica específica, descritos em Soto et al. (1993). Foram utilizados frascos com volume útil de 0,2 L, contendo: inóculo (1,5 g SV/L), substrato (1,5 g DQO/L) e solução tampão (1,0 g NaHCO_3 /L). Adicionaram-se nutrientes com 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): $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.000), 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 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.000). 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 usado foi composto por uma mistura em igual proporção de líquido ruminoso de caprinos e lodos anaeróbios provenientes de três reatores UASB tratando: esgoto doméstico, efluente de cervejaria e 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, e o metano, analisado em um sensor de infravermelho não dispersivo.

A biodegradabilidade foi calculada com base na produção acumulada de metano e na massa de substrato utilizada nos testes, conforme Equação 7.

$$\text{Bio} = \frac{(\text{DQO}_{\text{CH}_4}^{30} - \text{DQO}_{\text{CH}_4 \text{ Ctr}}^{30})}{\text{DQO}_{\text{Subst}}^0} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

em que:

Bio é a biodegradabilidade da amostra (%).

$\text{DQO}_{\text{CH}_4}^{30}$ 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 g DQO.

$\text{DQO}_{\text{CH}_4 \text{ Ctr}}^{30}$ é o volume total de metano produzido no frasco “controle”, em termos de DQO (g).

$\text{DQO}_{\text{Subst}}^0$ 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 pela multiplicação entre a concentração de matéria orgânica em termos de DQO e o volume de substrato em cada reator.

Os testes de PPM foram realizados com base no método proposto por Pabón-Pereira (2009), que é uma variação dos testes de biodegradabilidade, com algumas modificações nos cálculos (Equação 8):

$$PPM = \frac{(V_{CH_4-Subst}^{30} - V_{CH_4-Ctr}^{30})}{m_{seca}} \quad (Eq. 8)$$

em que:

PPM é o potencial de produção de metano (L CH_4 /kg SV).

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

$V_{CH_4-Ctr}^{30}$ 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 9, de acordo com Fernandes et al. (2010).

$$H(\%) = \frac{(DQO_{CH_4-Subst}^{30} - DQO_{CH_4-Ctr}^{30}) + (DQO_{Diss-Subst}^{30} - DQO_{Diss-Ctr}^{30}) - DQO_{Diss-Subst}^0}{DQO_{Total}^0} \quad (Eq. 9)$$

em que:

H(%) é a eficiência de hidrólise (%).

$DQO_{CH4-Subst}^{30}$ é a massa acumulada de metano produzido no frasco contendo o substrato após 30 dias de teste, em termos de DQO (g DQO).

$DQO_{CH4-Ctr}^{30}$ é a massa acumulada de metano produzido no frasco controle após 30 dias de teste, em termos de DQO (g DQO).

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

$DQO_{Diss-Ctr}^{30}$ é a massa de DQO dissolvida (g DQO) no frasco controle após 30 dias de teste.

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

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

Resultados e Discussão

Pré-tratamento hidrotérmico

Os resultados das hidrólises foram obtidos com base na produção específica de GRT (P_{GRT}). Os valores da variável dependente (P_{GRT}) e das independentes (T e t), bem como os resultados de [GRT], η_{GRT} , HMF e furfural dos diversos experimentos de hidrólise estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos testes de hidrólise hidrotérmica do línter.

Ensaio	t (min)	T (°C)	P_{GRT} (g GRT/g Subst)	[GRT] (g/L)	η_{GRT} (%)	HMF (g/L)	Furfural (g/L)	Sev.
1	10	150	0,028	1,34	4,78	0,016	0,0452	4,85
2	10	200	0,049	2,41	8,38	0,028	0,0494	6,40
3	30	150	0,027	1,28	4,63	0,027	0,0836	5,63
4	30	200	0,029	1,40	4,92	0,051	0,1402	7,22
5	20	175	0,039	1,82	6,62	0,033	0,0978	6,23
6	20	175	0,031	1,51	5,25	0,024	0,0809	6,21
7	20	175	0,037	1,78	6,24	0,021	0,0914	6,26
POM	10	200	0,051					
POE	10	200	0,050	2,49	8,59	0,033	0,0601	6,44

POM: ponto ótimo do modelo; POE: ponto ótimo experimental; Sev.: severidade.

Os resultados sobre os efeitos estimados e níveis de significância para o modelo representando a solubilização de açúcares a partir da fração holocelulósica contida no línier estão apresentados na Figura 2. É possível observar que, nas condições estudadas, as variáveis independentes t e T bem como a interação entre elas apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$).

A variável t apresentou efeito linear significativo negativo, indicando que o aumento do tempo de reação causa redução na produção de açúcares. Na faixa de valores de temperatura, pode ter havido maior degradação dos açúcares em HMF e furfural, que, por sua vez, podem ter sido degradados em ácido fórmico e levulínico (PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000), os quais não foram investigados neste estudo.

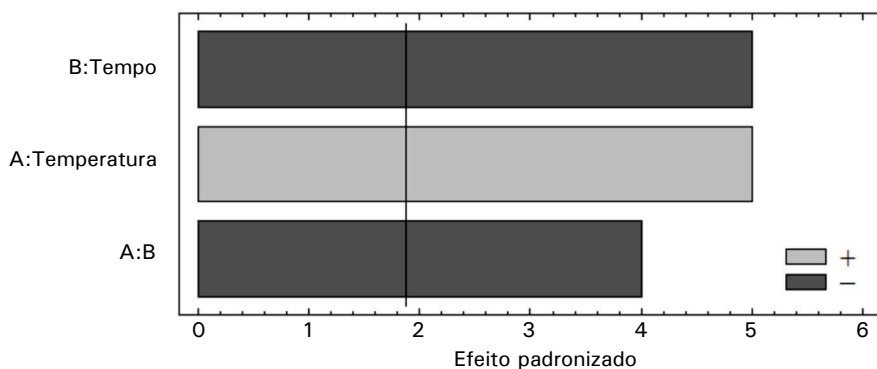


Figura 2. Diagrama de Pareto dos ensaios do pré-tratamento hidrotérmico do LA4, com os efeitos de T , t e m/v relacionados ao P_{GRT} .

A variável T apresentou efeito positivo, logo o aumento da temperatura favorece a solubilização dos açúcares contidos na fração holocelulósica do línier. No entanto, a interação das variáveis t versus T apresentou efeito linear negativo em P_{GRT} , indicando que, para maximizar P_{GRT} , o aumento da temperatura tem que ser realizado paralelamente com uma diminuição do tempo de reação. A variável T exerceu maior efeito sobre a solubilização dos açúcares. O modelo mostrou a maior

temperatura e menor tempo de reação como condição que maximiza a solubilização de açúcares. Condições mais severas de pré-tratamento, como, por exemplo, temperatura e tempo de reação elevados, causam degradação dos açúcares a HMF e furfural, conforme observado no ensaio 4. As concentrações de HMF e furfural em todos os ensaios foram menores que as que podem causar inibição das arqueias metanogênicas (BOOPATHY, 2009; CAO et al., 2010; BARAKAT et al., 2012). Nas condições estudadas, severidades maiores que 6,44 devem ser evitadas para diminuir a degradação dos açúcares no hidrolisado.

A condição ótima para a hidrólise hidrotérmica do línier foi calculada a partir da derivada da Equação 10, que representa o modelo estatístico de uma superfície de resposta, com P_{GRT} como uma função de t e T . O coeficiente de determinação (R^2) obtido da análise de regressão foi de 0,89, mostrando que o modelo se adapta aos resultados experimentais. O resultado da análise foi: tempo de reação de 10 min e temperatura de 200 °C. Nessas condições, o resultado do modelo para P_{GRT} foi de 0,050 g GRT/g línier. A superfície de resposta gerada a partir dos resultados de P_{GRT} em relação às variáveis independentes (T e t), descrita pelo modelo da Equação 10, está apresentada na Figura 3.

$$P_{GRT} = -0,02607 + 0,00026 \times T + 0,00115 \times t - 0,000008 \times T \times t \quad (\text{Eq. 10})$$

Um novo ensaio foi realizado, usando as condições estabelecidas pelo modelo, a fim de comparar os resultados experimentais e calculados. Nessas condições, foi possível obter P_{GRT} de 0,022 g GRT/g línier e atingir um rendimento de hidrólise da fração holocelulósica de 8,59%. Esse valor está abaixo do encontrado para outros resíduos em outros trabalhos (DÍAZ et al., 2010; PETERSEN et al., 2009). Isso provavelmente se deve ao elevado teor de celulose cristalina contida no línier (65%), sendo necessário um pré-tratamento mais agressivo para solubilização dos açúcares, provavelmente com a utilização de um catalizador.

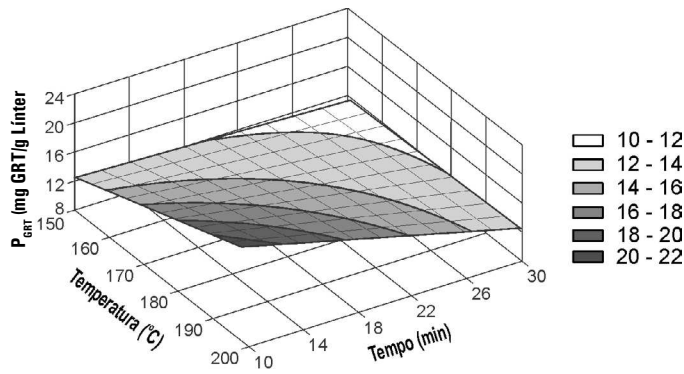


Figura 3. Superfície de resposta de acordo com Equação (10), que descreve a produção específica de açúcares provenientes do pré-tratamento hidrotérmico do linter em função da temperatura e tempo de reação.

A Figura 4 apresenta os perfis de difração de raios X das amostras de linter antes e após hidrólise hidrotérmica. As fibras do linter após hidrólise hidrotérmica apresentaram padrão de difração característico da Celulose I (WADA et al., 2008), com picos em aproximadamente 17° (plano 101); 19° (plano 101); 26° (plano 002) e 41° (plano 040). É possível observar que houve uma modificação da linha de base do difratograma após hidrólise hidrotérmica, a qual se apresenta mais linear. Isso ocorreu devido à remoção de parte da fração de hemicelulósica (amorfa), promovendo um aumento do índice de cristalinidade de 65% para 78%.

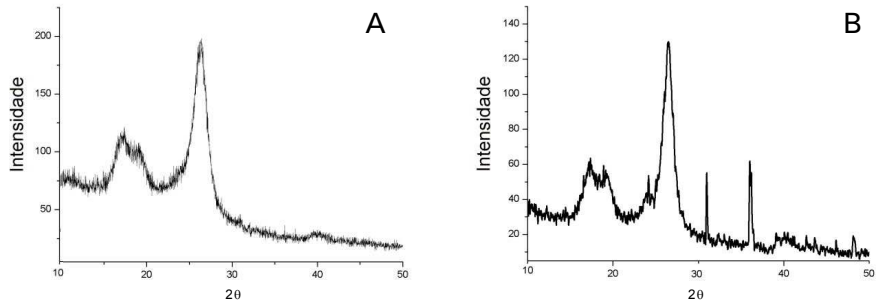


Figura 4. Perfis de difração de raios X das amostras de linter antes (A) e após (B) hidrólise hidrotérmica.

Petersen et al. (2009), em seus estudos com palha de trigo (35% celulose, 22,3% hemicelulose e 15,6% lignina), buscou maximizar a recuperação de açúcares para produção de etanol por meio do pré-tratamento hidrotérmico. Os resultados mostraram que foi possível hidrolisar aproximadamente 70% de hemicelulose e 10% de celulose. Aplicando-se a Equação 3, pode-se estimar que a eficiência de hidrólise da fração holocelulósica foi de 33,35%.

Díaz et al. (2010) estudaram o efeito do pré-tratamento hidrotérmico na hidrólise enzimática da palha de colza (*Brassica napus*) (36,57% de celulose, 24,11% de hemicelulose e 17,13% de lignina). A maior eficiência em termos de solubilização de açúcares foi obtida com temperatura de 190 °C e tempo de reação de 1,7 minuto. Com esse pré-tratamento, extraiu-se 50,46% da fração de xilose e 3,61% da fração de glicose, correspondendo a GRT de 10,59 g/L. Analisando-se esses valores e relacionando-se com a fração holocelulósica, pode-se concluir que a máxima eficiência de hidrólise em termos GRT foi em torno de 22%, valor próximo ao encontrado neste trabalho para o línier.

Jollet et al. (2009) estudaram a conversão da celulose (Avicel®) em glicose pela hidrólise hidrotérmica (190 °C, 5 MPa de H₂) na ausência de catalisador. A máxima conversão (35%) foi obtida após 24 horas de reação. Os resultados mostraram que, embora tenha havido alterações morfológicas na fibra, não foi observada nenhuma alteração da cristalinidade. Observa-se, ao analisar os resultados obtidos por Jollet et al. (2009), que o pré-tratamento hidrotérmico não apresentou efeitos expressivos sobre a fração celulósica, mesmo em condições mais severas, usando tempos de reação elevados.

Sasaki et al. (1998) obtiveram rendimentos de solubilização de celulose na ordem de 75% em reatores com fluxo supercrítico e temperatura de 400 °C. Esses autores observaram que, em temperatura mais baixa (entre 290 °C e 320 °C), a velocidade de degradação da glicose ou oligômeros era muito mais rápida do que a velocidade de hidrólise da celulose. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, a velocidade de solubilização da celulose superava a da glicose ou oligômeros.

Esses resultados mostram que a hidrólise hidrotérmica do material lignocelulósico teria que ser feita em dois estágios, o primeiro mais brando – com temperatura de até 200 °C e tempo de reação de 5 minutos, responsável pela solubilização da fração hemicelulósica –, e o segundo mais agressivo – com temperatura de 400 °C e tempo de reação inferior a 1 minuto, de modo que a fração celulósica fosse solubilizada.

Pré-tratamento usando hidrólise ácida

Os resultados das hidrólises foram verificados com base em P_{GRT} . Os valores da variável dependente (P_{GRT}) e das independentes (T e [HCl]) bem como os resultados de [GRT], η_{GRT} , HMF e furfural dos diversos experimentos de hidrólise estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos testes de hidrólise ácida do Lúnter.

Ensaio	T (°C)	[HCl] (M)	P_{GRT} (g GRT/g Subst)	[GRT] (g/L)	η_{GRT} (%)	HMF (g/L)	Furfural (g/L)	Sev.
1	100	1,3	0,052	2,73	8,96	0,04	0,01	8,10
2	150	1,3	0,139	6,93	23,72	0,23	0,66	9,58
3	100	2,7	0,074	3,74	12,64	0,04	0,11	8,30
4	150	2,7	0,092	4,23	15,74	0,16	0,78	9,77
5	125	2	0,112	5,71	19,22	0,10	0,72	9,04
6	125	2	0,118	5,43	20,21	0,11	0,75	9,04
7	125	2	0,116	5,65	19,79	0,10	0,75	9,04
8	90	2	0,049	2,32	8,35	0,03	0,01	8,01
9	160	2	0,022	1,02	3,68	0,12	0,84	10,07
10	125	1	0,111	5,37	19,01	0,10	0,48	8,44
11	125	3	0,126	5,93	21,64	0,14	0,49	9,04
Ponto ótimo do modelo	136	1	0,132	-	-	-	-	-
Ponto ótimo experimental	136	1	0,142	6,58	24,25	0,16	0,69	8,76

Os efeitos estimados de acordo com o nível de significância (p), representando a solubilização de açúcares a partir da fração

holocelulósica contida no línier, estão apresentados no diagrama de Pareto da Figura 5. A variável T apresentou efeito linear positivo, indicando que o aumento da temperatura promoveu um aumento da solubilização dos açúcares. A interação entre as variáveis T e [HCl] foi negativa; nesse caso, o aumento de uma variável deve ser realizado com a redução da outra para maximização de P_{GRT} . Tal fato possivelmente decorre do aumento da degradação de açúcares a HMF e furfural com o aumento concomitante das duas variáveis estudadas.

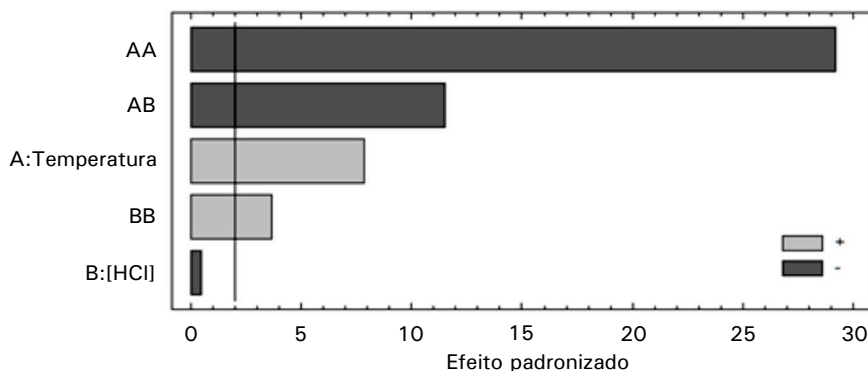


Figura 5. Diagrama de Pareto dos testes de hidrólise ácida do línier, dos efeitos de T e [HCl] sobre P_{GRT} .

Observa-se que a variável T apresentou efeito quadrático negativo, indicando que existe uma temperatura ótima que maximiza a solubilização de açúcares na faixa de valores estudados. Nessas condições, o aumento da severidade a partir de 8,76 não promoveu aumento da concentração de açúcares. As concentrações de HMF e furfural ficaram abaixo daquelas que causam inibição das arqueias metanogênicas (BOOPATHY, 2009; CAO et al., 2010; BARAKAT et al., 2012).

A partir dos dados da Tabela 3, foi deduzida a Equação 11, que representa o modelo estatístico de uma superfície de resposta que melhor representa a distribuição dos conjuntos de valores de (T, [HCl] e P_{GRT}) no espaço ($R^2 = 0,78$).

$$P_{\text{GRT}} = 1,055 + 0,017 \times T - 0,00006 \times T^2 - 0,00099 \times T \times [\text{HCl}] + 0,009 \times [\text{HCl}]^2$$

(Eq. 11)

Com base nessa equação, 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 e [HCl]. O resultado dessa análise foi: temperatura de 136 °C e [HCl] de 1,0 M. Nessas condições, o resultado do modelo para P_{GRT} foi de 0,132 g GRT/g línier. O ensaio realizado com essas condições resultou em P_{GRT} de 0,142 g GRT/g línier, com uma eficiência de solubilização de açúcares de 24,3%. Esse valor está próximo daquele previsto pelo modelo em um intervalo de confiança de 95%. Esse comportamento indica que o modelo se adapta aos resultados experimentais. A Figura 6 apresenta a superfície de resposta utilizada para estimar P_{GRT} em função das variáveis independentes (T e [HCl]).

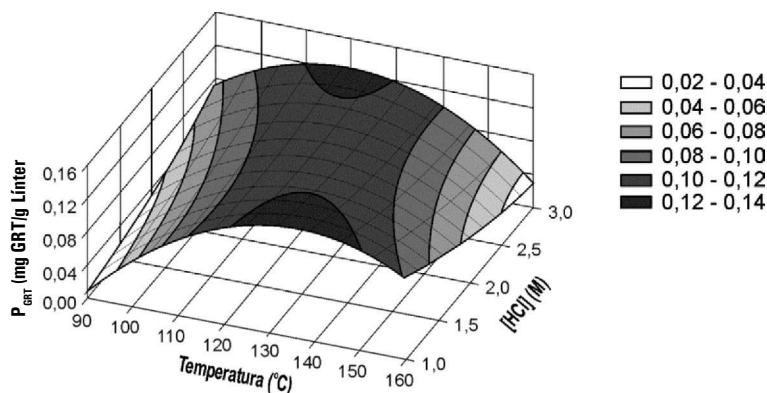


Figura 6. Superfície de resposta descrita pelo modelo da Equação 11 representando P_{GRT} a partir da fração holocelulósica do línier.

Considerando que 24,3% da fração holocelulósica foi solubilizada e que o pré-tratamento com ácido diluído solubiliza principalmente a fração hemicelulósica, pode-se inferir que 76% da fração de hemicelulose (31,8% da fração de holocelulose) foi hidrolisada. Esses resultados

são muito semelhantes aos encontrados por Zhao et al. (2007) ao investigarem a eficiência da hidrólise ácida da fração celulósica do línter de algodão usando 0,4 M de H_2SO_4 , temperatura de 150 °C por 30 minutos, resultando em eficiência de solubilização da celulose de 25,5%, com baixa formação de HMF e furfural. Ainda de acordo com Zhao et al. (2007), a hidrólise parcial da celulose do línter do algodão não apresentou efeito significativo sobre a cristalinidade da celulose da fibra após a hidrólise, quando comparada à fibra bruta. Segundo esses autores, isso sugere que a celulose amorfa na massa (e não na superfície) não é acessível à hidrólise e que microfibrilas são hidrolisadas por meio de um processo de reação na superfície.

Nada et al. (2009) avaliaram os efeitos da hidrólise ácida no índice de cristalinidade (IC) e o grau de polimerização da fração celulósica do línter do algodão. Os autores usaram HCl em concentrações entre 1,25 M e 6,75 M, em temperatura ambiente, por 1 hora, e concluíram que o aumento da concentração de ácido causa não apenas efeito sobre a degradação da parte amorfa, mas também degrada parte da glicose promovendo uma pequena redução da cristalinidade do línter de 77,8% para 76,02% com 1,25 M de HCl e para 71,40% com 6,75 M de HCl. Associado a isso, houve também uma redução do grau de polimerização em virtude da solubilização dos açúcares. Observa-se, então, que a hidrólise ocorre sobre a superfície do material, composta por uma massa de celulose amorfa e cristalina. Por isso, não existe variação significativa do índice de cristalinidade da celulose após a hidrólise ácida. Neste trabalho, apenas a fração celulósica foi investigada e o IC foi calculado com base apenas nessa fração. Zhao et al. (2007) mostraram por técnicas de ressonância nuclear magnética que a hidrólise do línter usando 0,4 M de ácido sulfúrico a 150 °C não alterou a cristalinidade, indicando que a remoção da celulose amorfa deve ser muito lenta. Provavelmente, maiores concentrações de ácido possam aumentar a eficiência do processo.

A Figura 7 apresenta os perfis de difração de raios X das amostras de línter antes e após hidrólise ácida. A fibra após hidrólise ácida apresentou um padrão de difração característico da Celulose I (JCPDS,

1986), com picos em aproximadamente 17° (plano 101), 19° (plano 101), 26° (plano 002) e 41° (plano 040). É possível observar que houve uma maior modificação da linha de base do difratograma após hidrólise ácida. Isso se deu pela menor interferência provocada pela fração amorfa (hemicelulose) removida pela hidrólise. Nesse caso, houve um aumento mais significativo do IC, que passou de 65% para 83%.

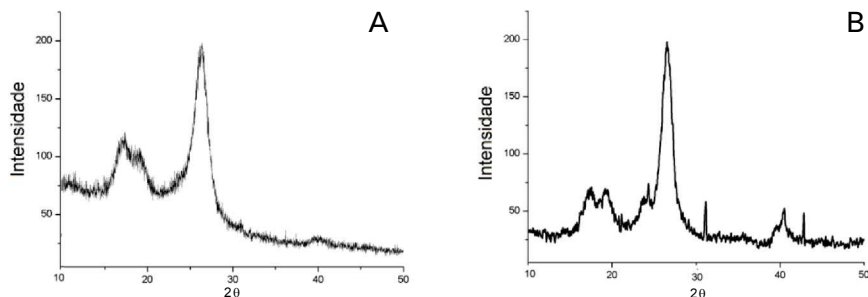


Figura 7. Perfis de difração de raios X das amostras de línter antes (A) e após (B) hidrólise ácida.

Biodegradabilidade anaeróbia e potencial de produção de metano

O monitoramento da biodegradabilidade anaeróbia dos hidrolisados produzidos por meio dos pré-tratamentos ácido e alcalino está apresentado na Figura 8, em conjunto com os resultados relativos à fibra que não foi submetida a pré-tratamento físico-químico. Os valores de biodegradabilidade anaeróbia e PPM dos hidrolisados produzidos no pré-tratamento hidrotérmico e no ácido do línter estão apresentados na Tabela 4, juntamente com os resultados relativos ao línter que não foi submetido a qualquer pré-tratamento físico-químico (controle). Pode-se verificar que a hidrólise ácida produziu uma fibra mais facilmente hidrolisável anaerobiamente ($H\% = 32,1\%$) e, consequentemente, mais biodegradável ($Bio = 49,6\%$) e com PPM de $401,4 \text{ L CH}_4/\text{kg}$ línter. Observa-se que a maior solubilização da fração hemicelulósica, alcançada com a hidrólise ácida (possivelmente 100%), promoveu um aumento da acessibilidade enzimática à celulose, visto

que a hemicelulose também funciona como uma barreira ao ataque enzimático à celulose (SUN et al., 2004), o que implicou maior hidrólise anaeróbia.

Xia et al. (2012) investigaram a digestão anaeróbia termofílica (55 °C) da celulose microcristalina e obtiveram máxima biodegradabilidade do substrato (14,7%) em 380 horas. Observa-se que a biodegradabilidade alcançada por Xia et al. (2012) foi menor que a biodegradabilidade do línter bruto, e isso provavelmente está associado à hemicelulose contida no línter, material mais facilmente biodegradável.

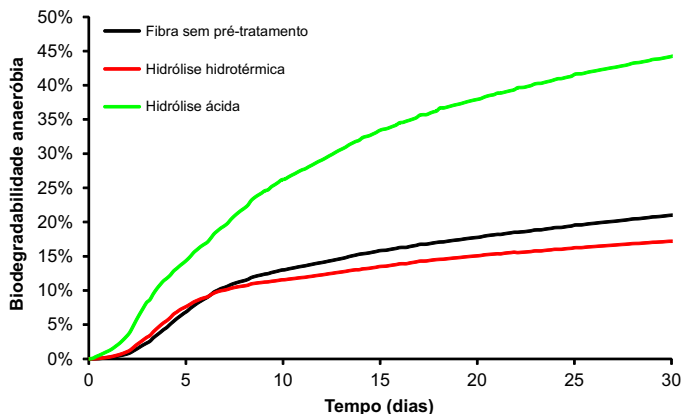


Figura 8. Biodegradabilidade anaeróbia do línter após diversos tipos de pré-tratamentos.

A hidrólise hidrotérmica removeu a fração mais facilmente hidrolisável em comparação à fibra bruta, diminuindo, portanto, a hidrólise anaeróbia. A hidrólise ácida é mais severa e, por isso, removeu uma maior fração de hemicelulose, a qual atua como barreira física, aumentando a acessibilidade das enzimas à fibra, com consequente aumento da hidrólise anaeróbia. Considerando que 31,9% do línter é constituído de hemicelulose e que a hidrólise hidrotérmica e ácida solubilizou 8,6% e 24,25% da fração holocelulósica, respectivamente, pode-se inferir que houve uma solubilização da fração de hemicelulose de 27% e 76%, respectivamente.

Tabela 4. Resultados do teste de biodegradabilidade anaeróbia e PPM para todos os pré-tratamentos do línter.

Tipo de pré-tratamento	%r _{Hid} (%)	Hidrólise anaeróbia (%)	Biodeg Hid ⁽¹⁾ (%)	Biodeg total ⁽²⁾ (%)	PPM Hid ⁽¹⁾ (L CH ₄ /kg Subst)	PPM total ⁽²⁾ (L CH ₄ /kg Subst)
Sem ⁽³⁾	100,0	21,68	24,1	24,1	165,6	165,6
HCl	98,9	32,13	49,6	49,1	401,4	397,1
Hidrotérmico	94,8	12,01	19,2	18,2	245,3	232,4

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

Resultados semelhantes aos obtidos nesta pesquisa também foram encontrados por Jeihanipour et al. (2011) ao investigarem o PPM da celulose cristalina após pré-tratamento com N-metil-morfolina-N-óxido (NMMO), o máximo PPM (415 L CH₄/g substrato) foi obtido após hidrólise com 85% de NMMO, 120 °C e 2,5 h. Nesse tipo de hidrólise, ocorre a formação de uma pasta de celulose, promovendo o inchaço das fibras e consequente aumento da acessibilidade enzimática.

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 13,68 MJ/kg línter, valor menor que o rendimento de energia produzido pela queima do línter transformado em briquete de 17,3 MJ/kg línter (DA MOTA, 2009). No entanto, um estudo de viabilidade econômica é necessário para avaliar a melhor alternativa de uso do línter. É importante salientar que essa é apenas uma análise superficial, não sendo considerados aspectos termodinâmicos do uso dos diversos combustíveis, que impactam na eficiência de conversão da energia térmica em energia elétrica.

Conclusões

- O pré-tratamento hidrotérmico com tempo de reação de 10 minutos, temperatura de 200 °C e relação m:v de 20

resultou em um hidrolisado com 2,49 g GRT/L, P_{GRT} de 0,05 g GRT/g línter, η_{GRT} de 8,59%. Esse material possui biodegradabilidade anaeróbia de 18,2% e PPM de 232,4 L CH_4 /kg línter.

- O pré-tratamento ácido com tempo de reação de 20 minutos, temperatura de 136 °C e concentração de HCl de 1 M resultou em um hidrolisado com 6,58 g GRT/L, P_{GRT} de 0,142 g GRT/g línter, η_{GRT} de 24,25%. Esse material possui biodegradabilidade anaeróbia de 49,1% e PPM de 397,12 L CH_4 /kg línter.
- 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 do línter, resultando em produção de energia de 13,68 MJ/kg línter.

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.

APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 19. 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.

BARAKAT, A.; MONLAU, F.; STEYER, J.-P.; CARRERE, H. Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. **Bioresource Technology**, v.104, p. 90-99, 2012.

BELTRÃO, N. E. de M. (Ed.) **Cultivo do algodão herbáceo na agricultura familiar**. 2. ed. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2006. (Embrapa Algodão. Sistemas de produção, 1). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar_2ed/referencias.html>. Acesso em: 26 mar. 2013.

BINOD, P.; SINDHU, R.; SINGHANIA, R. R.; VIKRAM, S.; DEVI, L.; NAGALAKSHMI, S.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. Bioethanol production from rice straw: an overview. **Bioresource Technology**, v.101, p. 4767-4774, 2010.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria MA nº 55, de 9 de fevereiro de 1990. Norma de Identidade, Qualidade, Embalagem e Apresentação do Algodão em Pluma, de acordo com o disposto na Lei nº 6.305, de 15 de dezembro de 1975 e Decreto nº 82.110, de 14 de agosto de 1978. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 1990. Seção 1, p. 30-50, 14 fev. 1990.

CANETTIERI, E. V.; ROCHA, G. J. de M.; de CARVALHO JUNIOR, J. A.; SILVA, J. B. de A. e. Optimization of acid hydrolysis from the hemicellulosic fraction of *Eucalyptus grandis* residue using response surface methodology. **Bioresource Technology**, 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**, v. 35, n. 24, p. 13475-13480, 2010.

CARVALHEIRO, F.; SILVA-FERNANDES, T.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 153, p. 84-93, 2009.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: grãos**, julho/2012 a junho/2013. Brasília, DF, 2013. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_07_09_09_04_53_boletim_graos_junho_2013.pdf>. Acesso em: mar. 2014.

DA MOTA, E. G. **Utilização do linter hidrolisado como fonte de energia**. 64 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 64, 2009.

DÍAZ, M. J.; CARA, C.; RUIZ, E.; ROMERO, I.; MOYA, M.; CASTRO, E. Hydrothermal pre-treatment of rapeseed straw. **Bioresource Technology**, 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**, v.100, n. 9, p. 2575-2579, 2010.

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**, v. 17, n. 1-3, p.137-149, 1988.

JCPDS - International Center for Diffraction Data. JCPDS File 50-2241, 1986.

JEIHANIPOUR, A.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Enhancement of solubilization

rate of cellulose in anaerobic digestion and its drawbacks. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 7, p. 1509-1514, 2011.

JOLLET, V.; CHAMBON, F.; RATABOUL, F.; CABIAC, A.; PINEL, C.; GUILLONB, E.; ESSAYEM, N. Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose. **Green Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2052-2060, 2009.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, 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**, v. 96, p. 673-686, 2005.

NADA, A-A. M. A.; EL-KADY, M. Y.; EL-SAYED, E. S. A.; AMINE, F. M. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC). **BioResources**, v. 4, n. 4, p.1359-1371, 2009.

PABÓN-PEREIRA, C. P. **Anaerobic digestion in sustainable biomass chains**. Tese de doutorado, Universidade de Wageningen, Wageningen, Netherlands. p. 262, 2009.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 25-33, 2000.

PAN, X.; XIE, D.; GILKES, N.; GREGG, D. J.; SADDLER, N. J. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 1069-1079, 2005.

PEDERSEN, M.; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity–relating pH to biomatrix opening: review. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 739-750, 2010.

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 Bioenerg.**, v. 33, n. 5, p. 834-840, 2009.

PERES, J. R. R.; FREITAS JUNIOR, E.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis: uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. **Revista Política Agrícola**, v.1, 2005.

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

SANTOS, D. S.; CAMELO, A. C.; RODRIGUES, K. C.; CARLOS, L. C.; PEREIRA-JUNIOR, N. Ethanol production from sugarcane bagasse by *Zymomonas mobilis* using Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 161, p. 93-105, 2010.

SASAKI, M.; KABYEMELA, B.; MALALUAN, R.; HIROSE, S.; TAKEDA, N.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. **The Journal of supercritical fluids**, v. 13, n. 1-3, p. 261-268, 1998.

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

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolisis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, 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**, 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. 5 p. 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.

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

XIA, Y.; ZHANG, T.; FANG, H. H. P. Thermophilic anaerobic degradation of

microcrystalline cellulose using mixed culture enriched from anaerobic digestion sludge.

Procedia Environmental Scienci, v. 12, p. 3-8, 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**, v. 50, n. 5, p. 1040-1044, 2002.

WADA, M.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H.; FORSYTH, T.; LANGAN, P. The structure of celluloses. **Powder Diffraction**, v. 23, n. 2, p. 92-95, 2008.

ZHAO, H.; KWA, J. A.; CONRAD ZHANG, Z.; BROWN, H. M.; AREY, B. W.; HOLLADAY, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 235-241, 2007.



Agroindústria Tropical

Ministério da
**Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA