



ANÁLISE COMPARATIVA DE MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO E TERMOQUÍMICO DE BIOMASSA ALGAL VISANDO À SOLUBILIZAÇÃO E AUMENTO DO RENDIMENTO EM METANO

Maria Clara de Oliveira (*), Isabelli Dias Bassin, Magali Christe Cammarota

*Programa de Engenharia Química e Bioquímica, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, mclara@eq.ufrj.br

RESUMO

O interesse na biomassa de microalgas e cianobactérias como matéria-prima para produção de biocombustíveis tem crescido devido a vantagens que ela apresenta sobre a biomassa vegetal terrestre. O biometano é um dos biocombustíveis que pode ser obtido dessa biomassa. No entanto, a presença de moléculas de difícil degradação na composição da parede celular de determinadas espécies de microalgas e cianobactérias dificulta a digestão da biomassa e a produção de metano. Ao aumentar a solubilização da biomassa, o pré-tratamento pode contribuir para aumentar o rendimento em metano. Um extenso levantamento da literatura científica foi realizado para coletar dados de solubilização e rendimento obtidos após pré-tratamento químico e termoquímico da biomassa algal, e verificar como as condições dos pré-tratamentos influenciam na produção de metano. Os resultados sugerem que o pré-tratamento termoquímico é mais eficaz do que o pré-tratamento químico à temperatura ambiente. Maior aumento no rendimento em metano foi obtido pelo pré-tratamento termoquímico com HCl em condições pouco severas, isto é, menor concentração de ácido, temperatura inferior a 100 °C e tempo de exposição superior a uma hora.

PALAVRAS-CHAVE: digestão anaeróbia, microalgas, pré-tratamento químico, pré-tratamento termoquímico, biogás

ABSTRACT

The interest in the biomass of microalgae and cyanobacteria as a raw material for the production of biofuels has grown due to the advantages it presents over terrestrial plant biomass. Biomethane is one of the biofuels that can be obtained from this biomass. However, the presence of molecules of difficult degradation in the composition of the cell wall of certain species of microalgae and cyanobacteria hinders the digestion of biomass and methane production. By increasing the solubilization of the biomass, the pretreatment can contribute to increasing the methane yield. An extensive survey of the scientific literature was carried out to collect data on solubilization and yield obtained after chemical and thermochemical pretreatment of algal biomass and verify how the pretreatment conditions influence methane production. The results suggest that the thermochemical pretreatment is more effective than the chemical pretreatment at room temperature. A greater increase in methane yield was obtained by thermochemical pretreatment with HCl in mild conditions: lower acid concentration, temperature below 100 °C, and exposure time greater than one hour.

KEY WORDS: anaerobic digestion, microalgae, chemical pretreatment, thermochemical pretreatment, biogas.

INTRODUÇÃO

A biomassa de microalgas e cianobactérias tem sido estudada como matéria-prima para a produção de biocombustíveis devido a suas vantagens sobre a biomassa vegetal. O cultivo da biomassa algal não requer terras livres, água limpa ou fertilizantes químicos, uma vez que efluentes ricos em matéria orgânica podem ser usados como fonte de nutrientes (STEPHENS *et al.*, 2010). A biomassa algal pode ser usada para produzir biometano por meio de digestão anaeróbia; entretanto, este processo apresenta alguns desafios. A parede celular de algumas espécies é constituída por macromoléculas resistentes, como celulose e lignina, o que dificulta a degradação da biomassa. O pré-tratamento anterior à digestão anaeróbia aumenta a disponibilidade de matéria orgânica para os microrganismos anaeróbios, podendo levar a uma maior produção de metano.

Dentre os diversos tipos de pré-tratamento empregados para aumentar o rendimento em metano na digestão anaeróbia da biomassa, os pré-tratamentos químico e termoquímico são bastante investigados. O pré-tratamento químico pode ser realizado empregando álcalis ou ácido. De um modo geral, as vantagens do pré-tratamento químico são um alto grau de solubilização e baixa intensidade energética. Já as desvantagens são o custo dos reagentes, alteração no pH do digestor, possível inibição ou mesmo toxicidade aos microrganismos metanogênicos devido ao acúmulo de íons ou de intermediários durante a hidrólise, e corrosão dos equipamentos (PASSOS *et al.*, 2016, RODRIGUEZ *et al.*, 2015).



A solubilização da matéria orgânica por adição de álcalis ocorre devido às diversas reações entre o reagente alcalino e os componentes da biomassa, como saponificação dos ácidos urônicos e ésteres, reações com grupos carboxílicos e a neutralização de intermediários ácidos formados durante a degradação (PENAUD *et al.*, 1999). O álcalis aumenta a área superficial específica da biomassa ao causar inchaço (*swelling*) após as reações de saponificação, favorecendo o acesso dos microrganismos digestores (MAHDY *et al.*, 2014), além de ser capaz de desnaturar e solubilizar as proteínas (D'HONDT *et al.*, 2017). Por sua vez, o pré-tratamento ácido pode ser realizado com ácido concentrado ou diluído. Enquanto o ácido concentrado implica em maior eficiência na hidrólise dos carboidratos presentes na biomassa, seu uso pode ocasionar geração de produtos de degradação tóxicos, além da corrosão nos equipamentos, exigindo materiais mais resistentes na construção dos reatores. O pré-tratamento termoquímico alia o efeito do reagente ao da temperatura, que pode ser inferior ou superior a 100 °C, para degradar a matéria orgânica.

Em geral, observa-se que com mais matéria orgânica disponível após o pré-tratamento, o rendimento em metano aumenta. Seguindo essa tendência, seria possível que uma solubilização cada vez maior levasse a rendimentos também mais altos. Todavia, a relação entre aumento na solubilização e rendimento em metano não está bem definida. Muitas vezes, o aumento na solubilização de matéria orgânica não necessariamente leva a um maior rendimento em biogás, especialmente se as condições aplicadas no pré-tratamento forem mais severas (BOHUTSKYI *et al.*, 2014; PENAUD *et al.*, 1999; SAMSON & LEDUY, 1983). No pré-tratamento da biomassa algal, alta temperatura e pH extremo contribuem para a formação de compostos recalcitrantes, pois tais condições favorecem a ocorrência de reações de Maillard entre as moléculas solubilizadas (PENAUD *et al.*, 1999). Assim, são gerados compostos recalcitrantes que levam a uma diminuição da biodegradabilidade e baixa produção de metano, apesar de mais matéria orgânica se encontrar disponível após o pré-tratamento. Sendo assim, as condições de pré-tratamento em que se alcança maior solubilização podem ser diferentes daquelas que contribuem para um maior rendimento em metano.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal identificar, com base na literatura científica, condições de pré-tratamento químico e/ou termoquímico de biomassa algal que resultem em maior rendimento em metano na digestão anaeróbia da biomassa. Um objetivo secundário foi correlacionar o grau de solubilização da biomassa e rendimento em metano com as condições empregadas no pré-tratamento.

METODOLOGIA

Uma revisão da literatura foi realizada no período de setembro de 2020 a fevereiro de 2021, incluindo trabalhos pioneiros dos anos 1980 e 1990 e mais recentes (2013 em diante), para levantar dados sobre pré-tratamentos químico e termoquímico aplicados à biomassa algal (microalgas e cianobactérias) visando aumentar a produção de metano em etapa posterior de digestão anaeróbia. Foram selecionados os tratamentos com NaOH e HCl, visto que a maior parte dos trabalhos emprega estes reagentes. O grau de solubilização inicial (S_i) e final (S_f) de cada pré-tratamento foi estabelecido como sendo a razão entre a DQO solúvel e a DQO total da biomassa, informadas nos trabalhos pesquisados, e calculados de acordo com as Equações 1 e 2.

$$S_i (\%) = \frac{DQO_{S_i}}{DQO_{T_i}} * 100 \quad \text{equação (1)}$$

$$S_f (\%) = \frac{DQO_{S_f}}{DQO_{T_i}} * 100 \quad \text{equação (2)}$$

em que S_i e S_f são o grau de solubilização antes e após o pré-tratamento, em %; DQO_{T_i} é a DQO total da biomassa antes do pré-tratamento, em g/L; DQO_{S_i} é a DQO solúvel da biomassa antes do pré-tratamento, em g/L; e DQO_{S_f} é a DQO solúvel da biomassa após o pré-tratamento, em g/L. Foram calculadas também as variações percentuais na solubilização e no rendimento em metano obtidos após cada pré-tratamento. A variação no rendimento (V_Y) em metano da digestão anaeróbia da biomassa foi calculada conforme a Equação 3, a partir dos rendimentos da biomassa bruta (Y_{CH_4-B}) e da biomassa pré-tratada (Y_{CH_4-PT}) obtidos na literatura.

$$V_Y (\%) = \left(\frac{Y_{CH_4-PT}}{Y_{CH_4-B}} - 1 \right) * 100 \quad \text{equação (3)}$$

Como critério de seleção dos pré-tratamentos, considerou-se somente aqueles cuja variação na solubilização foi $\geq 50\%$. Dentre os pré-tratamentos que atenderam ao critério de solubilização, foram selecionados apenas aqueles que aumentaram



o rendimento em metano, em comparação ao obtido com a biomassa bruta (sem pré-tratamento). Em seguida, foi realizada uma análise comparativa entre as condições dos pré-tratamentos selecionados com a finalidade de identificar as condições que mais favorecem a produção de metano na digestão anaeróbia da biomassa algal. Nessa análise, variações percentuais foram utilizadas como forma de investigar o comportamento da solubilização da matéria orgânica e do rendimento em metano com relação às condições de pré-tratamento levantadas, tais como concentração de reagente, temperatura e duração do pré-tratamento.

O efeito da severidade dos pré-tratamentos termoquímicos também foi avaliado, empregando o fator de severidade combinada proposto por Chum *et al.* (1990), que une à equação de severidade de Overend e Chornet (1987) o pH do pré-tratamento como forma de considerar o efeito do reagente químico. De acordo com Overend e Chornet, a cinética da reação de conversão da hemicelulose em xilose segue uma cinética de primeira ordem, na qual a constante K obedece à lei de Arrhenius. O fator R_0 , denominada ordenada da reação, combina o efeito da temperatura e da duração do pré-tratamento hidrotérmico, conforme apresentado na equação 4.

$$R_0 = t^* \exp\left(\frac{T_h - T_{ref}}{14,75}\right) \quad \text{equação (4)}$$

na qual t é a duração do pré-tratamento (em minutos), T_{ref} é a temperatura de referência (100 °C), T_h é a temperatura em que o pré-tratamento é realizado (em °C) e 14,75 é um fator relacionado à energia de ativação da hidrólise. O fator de severidade é dado pelo logaritmo de R_0 , como na equação 5.

$$S_{severidade} = \log R_0 \quad \text{equação (5)}$$

O pré-tratamento de explosão a vapor pode ser intermediado por um catalisador ácido, como HCl ou H₂SO₄. Assim, um novo fator de severidade foi apresentado por Chum *et al.* (1990) para levar em conta o efeito do reagente: o fator de severidade combinado (CS – *combined severity*), apresentado na equação 6.

$$\log CS = \log R_0 - pH \quad \text{equação (6)}$$

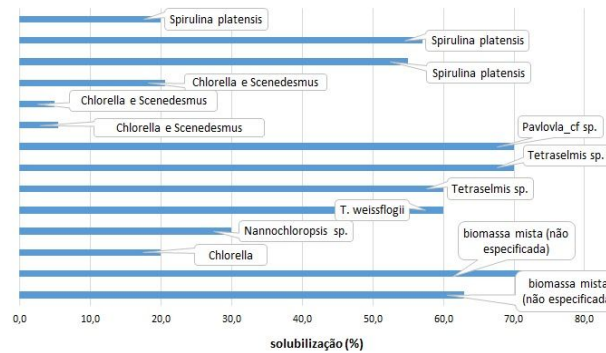
Com respeito ao pré-tratamento com álcalis, o pH pode ser substituído pelo pOH na determinação do fator de severidade combinada.

RESULTADOS

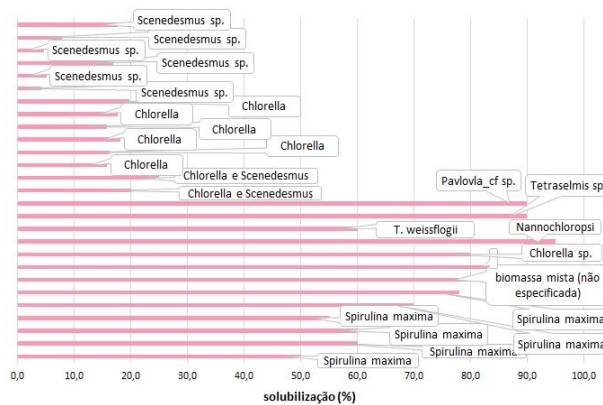
Os pré-tratamentos que atenderam aos critérios estabelecidos foram identificados pelo prefixo “A”, para os pré-tratamentos químicos e termoquímicos com ácido clorídrico, enquanto o prefixo “B” denomina aqueles com hidróxido de sódio. O pré-tratamento alcalino é o mais comumente empregado nos estudos com biomassa algal, provavelmente por ser um método bastante usual no pré-tratamento de lodo ativado residual e resíduos sólidos orgânicos urbanos (KIM *et al.*, 2003). É comum observar que ao estudar o pré-tratamento alcalino, os autores avaliam concentrações de álcalis variando de 0 a 20 g/L (BOHUTSKYI *et al.*, 2014; DU *et al.*, 2020; PENAUD *et al.*, 1999). O pré-tratamento ácido à temperatura ambiente destaca-se quando o objetivo é a produção de etanol, no entanto o mesmo ainda é pouco explorado como forma de aumentar a produção de metano. Assim, mais estudos se fazem necessários para uma melhor avaliação de seus efeitos sobre a digestão anaeróbia.

Os pré-tratamentos foram realizados à temperatura ambiente (BOHUTSKYI *et al.*, 2014; CHO *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2020; SPOSOB *et al.*, 2020), sob temperaturas moderadas, isto é, abaixo de 100 °C (MAHDY *et al.*, 2014; PASSOS *et al.*, 2016; SAMSON & LEDUY, 1983), ou acima de 100 °C (BOHUTSKYI *et al.*, 2014; PENAUD *et al.*, 1999; RINCÓN-PÉREZ *et al.*, 2019; SAMSON & LEDUY, 1983). No primeiro caso, o tempo de exposição da biomassa é mais longo, enquanto o segundo tem duração mais curta, geralmente uma hora ou menos. Nota-se que o rendimento em metano varia de acordo com a espécie usada, sendo as espécies *Spirulina maxima*, *Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp. e *Nannochloropsis* sp. as mais investigadas.

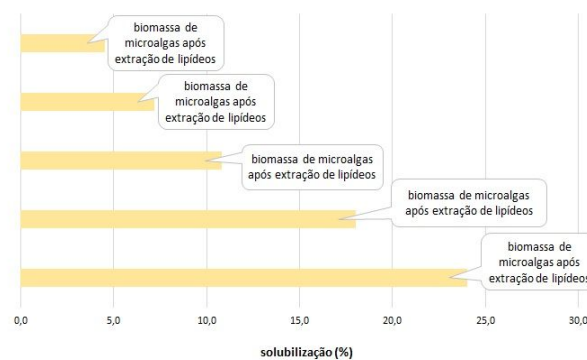
Na Figura 1 são apresentados resultados de solubilização para os pré-tratamentos selecionados. Nos trabalhos revisados, os pré-tratamentos conduzidos à temperatura ambiente resultaram em maiores solubilizações (de até 70%) em pH alcalino (Fig. 1a) do que em pH ácido (Fig. 1c), o qual obteve solubilizações abaixo de 25%. O emprego de temperaturas acima de 100 °C no pré-tratamento termoquímico aumentou a solubilização, tanto com ácido clorídrico (Fig. 1d) como com hidróxido de sódio (Fig. 1b). No tratamento termoquímico com NaOH, a máxima solubilização foi observada no trabalho de Bohustky *et al.* (2014), chegando a 95% de solubilização da biomassa de *Nannochloropsis* sp. empregando 20 g/L de NaOH a 120°C por 30 minutos (Fig. 1b).



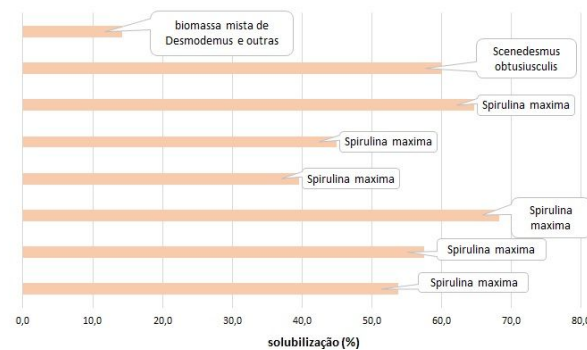
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1: Solubilização da biomassa de diferentes microalgas após pré-tratamento (de acordo com valores reportados na literatura). (a) pré-tratamento com NaOH à temperatura ambiente. (b) pré-tratamento termoquímico com NaOH. (c) pré-tratamento com HCl à temperatura ambiente. (d) pré-tratamento termoquímico com HCl. Fonte: Autores do Trabalho.



A relação entre solubilização da biomassa e rendimento em metano não é bem definida, visto que nem sempre os maiores rendimentos estão associados a um aumento expressivo na solubilização (Fig. 2).

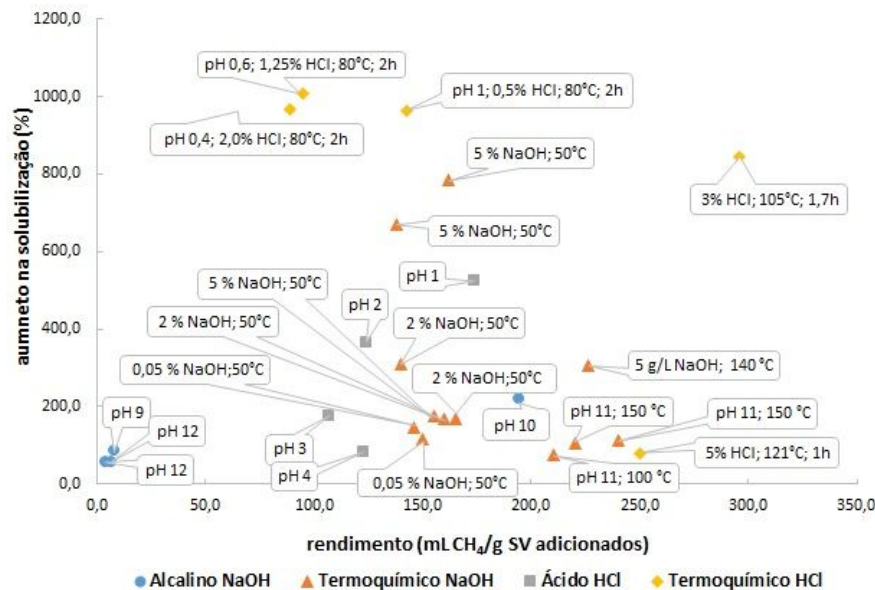


Figura 2: Correlação entre aumento na solubilização das biomassas de microalgas e rendimento em metano alcançados após os pré-tratamentos químico ou termoquímico selecionados e suas respectivas condições (pH, temperatura, tempo e concentração dos reagentes, em % m/m). Fonte: Autores do Trabalho.

Os dados analisados sugerem uma correlação positiva entre solubilização e incremento no rendimento em metano para o pré-tratamento alcalino à temperatura ambiente (Fig. 3a), conforme também observado no trabalho de Samson e LeDuy (1983). Contudo, com exceção do estudo denominado B10, os maiores aumentos de rendimento dentre todos os pré-tratamentos da literatura consultada se encontram abaixo de 10% (Fig. 3a), indicando que o pré-tratamento alcalino tem pouca influência sobre o rendimento final da digestão anaeróbia. Uma hipótese para esta tendência pode ser o uso de altas concentrações de álcalis para alcançar valores mais extremos de pH levando a uma concentração de Na^+ inibitória para os microrganismos metanogênicos (KIM *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2013).

Sposob *et al.* (2020) observaram uma relação direta entre o aumento na solubilização de uma biomassa de microalgas após a extração de lipídeos e o aumento no rendimento em metano ao realizar pré-tratamento ácido à temperatura ambiente (Fig. 3b). Entretanto, no trabalho de Passos *et al.* (2016) observou-se que as condições que levaram ao maior aumento na solubilização da biomassa resultaram em menores rendimentos em metano em ambos os pré-tratamentos termoquímicos realizados com NaOH e HCl sobre uma biomassa mista de *Chlorella sp.* e *Monoraphidium sp.*

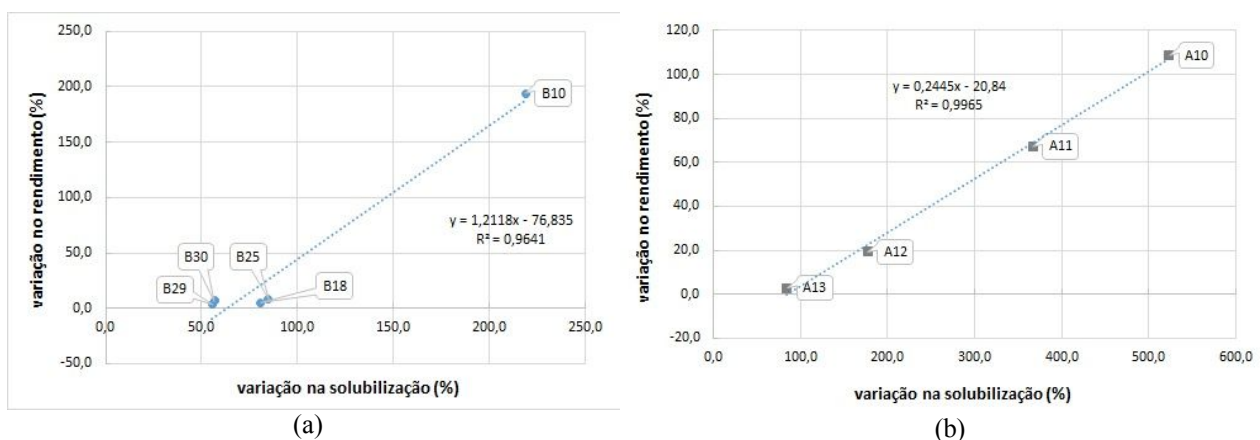


Figura 3: Correlação entre solubilização da biomassa de microalgas e rendimento em metano alcançados após pré-tratamentos em temperatura ambiente: (a) com álcalis – vários autores e (b) com HCl em temperatura ambiente – Sposob *et al.* (2020). Fonte: Autores do Trabalho.



No que diz respeito aos pré-tratamentos termoquímicos com álcalis ou ácido, não há uma correlação direta entre a solubilização e o rendimento em metano (Fig. 4a e 4b). Os pré-tratamentos químico e termoquímico não são seletivos. Tanto a temperatura como os reagentes são capazes de degradar uma variedade de componentes presentes na parede celular da biomassa, como carboidratos e proteínas, e não há maneira de controlar quais moléculas se formarão neste processo, podendo haver a geração de agentes inibidores e recalcitrantes. Embora estejam na fase solúvel, os componentes recalcitrantes não serão usados pelos microrganismos, por isso, nem sempre um alto grau de solubilização significa que todas as moléculas ali presentes serão completamente degradadas e convertidas a metano. Assim, mesmo quando altas solubilizações são alcançadas, é importante investigar o efeito das condições dos pré-tratamentos sobre o rendimento.

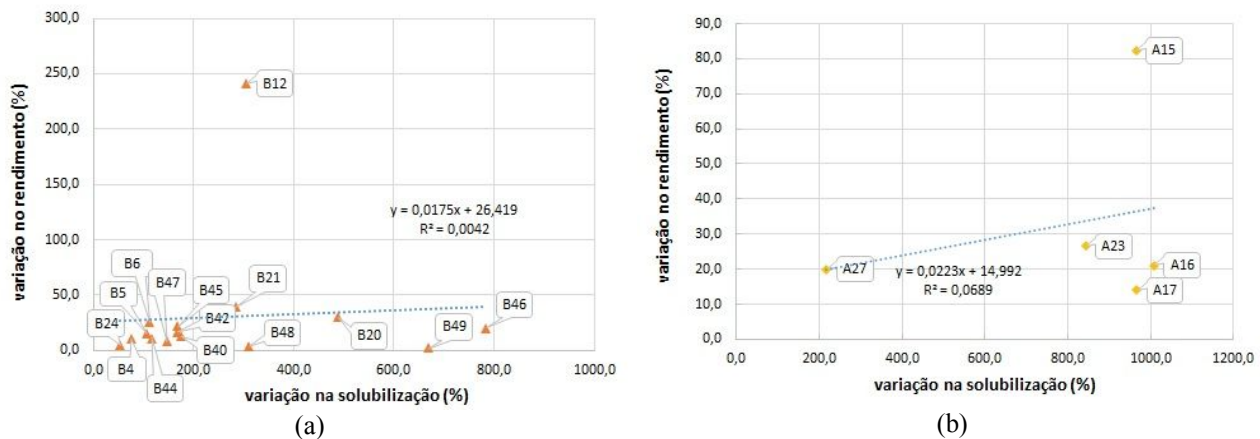


Figura 4: Correlação entre solubilização da biomassa de microalgas e rendimento em metano alcançados após pré-tratamentos termoquímicos: (a) com NaOH – vários autores e (b) com HCl – vários autores.
Fonte: Autores do Trabalho.

Os coeficientes angulares das retas ajustadas aos dados apresentados na Figura 5 mostram que há um efeito negativo bastante acentuado da concentração de reagente (em massa de reagente por massa de biomassa) sobre o rendimento em metano no pré-tratamento químico com álcalis à temperatura ambiente (Fig. 5a).

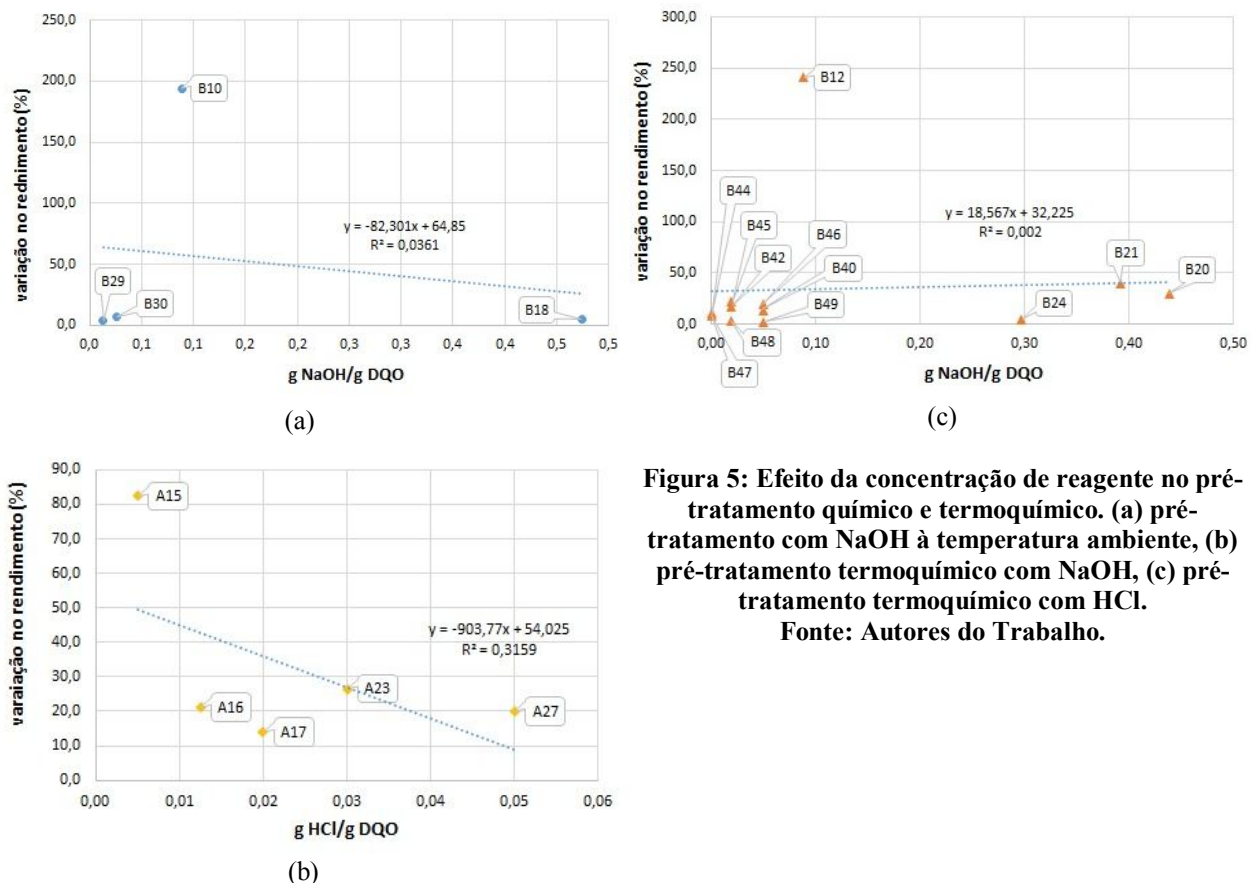


Figura 5: Efeito da concentração de reagente no pré-tratamento químico e termoquímico. (a) pré-tratamento com NaOH à temperatura ambiente, (b) pré-tratamento termoquímico com NaOH, (c) pré-tratamento termoquímico com HCl.
Fonte: Autores do Trabalho.



O mesmo acontece com o pré-tratamento termoquímico empregando ácido (Fig. 5b), sugerindo que o emprego de ácido diluído seria menos prejudicial para a produção de metano. Passos et al. (2016) obtiveram maior incremento no rendimento ao utilizar a menor concentração de ácido, 0,5% m/m, a 80 °C por 2 h. Já no pré-tratamento termoquímico com NaOH, há um efeito positivo da massa de NaOH por massa de biomassa (em DQO) (Fig. 5c) sobre o rendimento em metano.

No pré-tratamento termoquímico com NaOH, os coeficientes angulares das retas ajustadas aos dados mostram um leve efeito positivo da temperatura (Fig. 6a) e negativo do tempo (Fig. 6b) sobre o rendimento em metano. Pré-tratamentos realizados em temperaturas mais altas são de curta duração, enquanto temperaturas mais amenas demandam tempos de exposição mais longos.

Há um leve efeito negativo da temperatura (Fig. 6c) no pré-tratamento termoquímico com ácido, com o rendimento sendo beneficiado em pré-tratamentos em temperaturas menores (PASSOS *et al.*, 2016). A temperatura é capaz de romper ligações de hidrogênio entre as moléculas, desnaturando proteínas e despolimerizando carboidratos. O pré-tratamento térmico sozinho por vezes mostra resultados superiores aos de outros métodos. O pré-tratamento térmico a 120 °C aumentou em 20% o rendimento em metano, superior aos aumentos obtidos com pré-tratamento ultrassônico e alcalino da biomassa mista de *Chlorella* e *Scenedesmus* (CHO *et al.*, 2013). Com respeito à duração, tempos de exposição mais longos parecem ser mais benéficos no caso do pré-tratamento termoquímico com HCl (Fig. 6d), ressaltando-se que nos experimentos investigados os pré-tratamentos com maior duração foram realizados em temperaturas mais amenas (MAHDY *et al.*, 2014; PASSOS *et al.*, 2016).

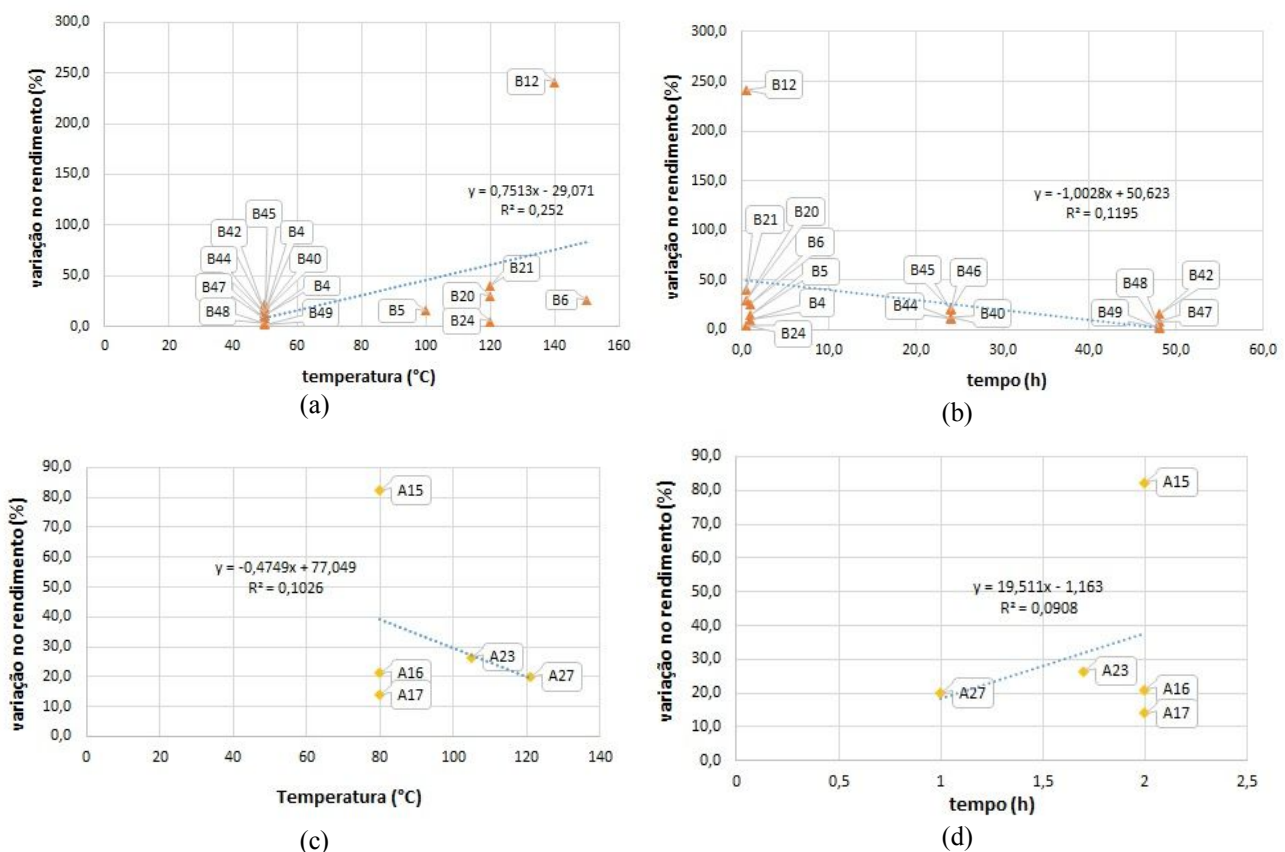


Figura 6: Efeito da temperatura e duração do pré-tratamento termoquímico sobre o rendimento em metano. (a) temperatura do pré-tratamento termoquímico com NaOH, (b) duração do pré-tratamento termoquímico com NaOH, (c) temperatura do pré-tratamento termoquímico com HCl, (d) duração do pré-tratamento termoquímico com HCl. Fonte: Autores do Trabalho.

As condições dos pré-tratamentos termoquímicos bem como o fator de severidade, R_0 , e o fator de severidade combinada, $\log CS$, são mostrados na Tabela 1. O prefixo “B” denomina os pré-tratamentos termoquímicos com NaOH, enquanto “A” denomina aqueles com HCl. Do conjunto de dados explorado, três pré-tratamentos alcalinos (B4, B5 e B12) apresentaram $\log CS$ menor que zero, o que não é comum. Os três empregaram pH semelhante, os mais baixos dentre os métodos termoalcalinos avaliados. Além disso, B4 empregou uma temperatura moderada, e a curta duração de B12 fez



com que estes três apresentassem um fator de severidade combinada menor que zero, sendo classificados como não-severos. Dentre os pré-tratamentos não-severos, B12 foi o que obteve maior incremento no rendimento em metano, alcançando 241% de aumento empregando 5 g/L NaOH a 140 °C por 30 minutos (SAMSON & LEDUY, 1983).

Tabela 1. Severidade dos pré-tratamentos termoquímicos. Fonte: Autores do Trabalho, 2021.

Pré-tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	R ₀	log R ₀	log CS
B4	50	60	11	2,02	0,31	-2,69
B5	100	60	11	60	1,78	-1,22
B6	150	60	11	1779,66	3,25	0,25
B12	140	30	10	451,72	2,65	-1,35
B20	120	30	13	116,41	2,07	1,07
B21	120	30	14	116,41	2,07	2,07
B24	120	30	13	116,41	2,07	1,07
A15	80	120	13	30,92	1,49	0,49
A16	80	120	0,6	30,92	1,49	0,89
A17	80	120	0,4	30,92	1,49	1,09
A23	105	102	1,1	143,16	2,16	1,06
A27	121	60	0,3	249,15	2,4	2,1

Com relação ao pré-tratamento termoquímico com NaOH, a análise da severidade indica que condições pouco ou moderadamente severas têm efeito similar, sendo o rendimento em metano beneficiado por condições mais severas (Fig. 7a). *Pavlova_cp* sp., a espécie utilizada em B24, possui parede celular simples e o pré-tratamento foi indiferente para o rendimento em metano, em comparação com a digestão da biomassa bruta (BOHUTSKYI *et al.*, 2014). No pré-tratamento termoquímico com HCl, verificou-se que condições pouco ou moderadamente severas são mais favoráveis ao aumento do rendimento em metano na digestão anaeróbia da biomassa algal (Fig. 7b). O pré-tratamento A15 levou a um aumento de 82% no rendimento em metano, empregando 0,5% (m/m) de HCl, a 80 °C por 2 horas (PASSOS *et al.*, 2016). De acordo com Ferreira *et al.* (2013), quanto mais severo o pré-tratamento, mais os polissacarídeos da biomassa são degradados, aumentando a disponibilidade de matéria orgânica para a digestão. Entretanto, condições extremas podem levar à formação de compostos inibitórios, tornando os pré-tratamentos mais severos ineficazes do ponto de vista da produção de metano (FERREIRA *et al.*, 2013).

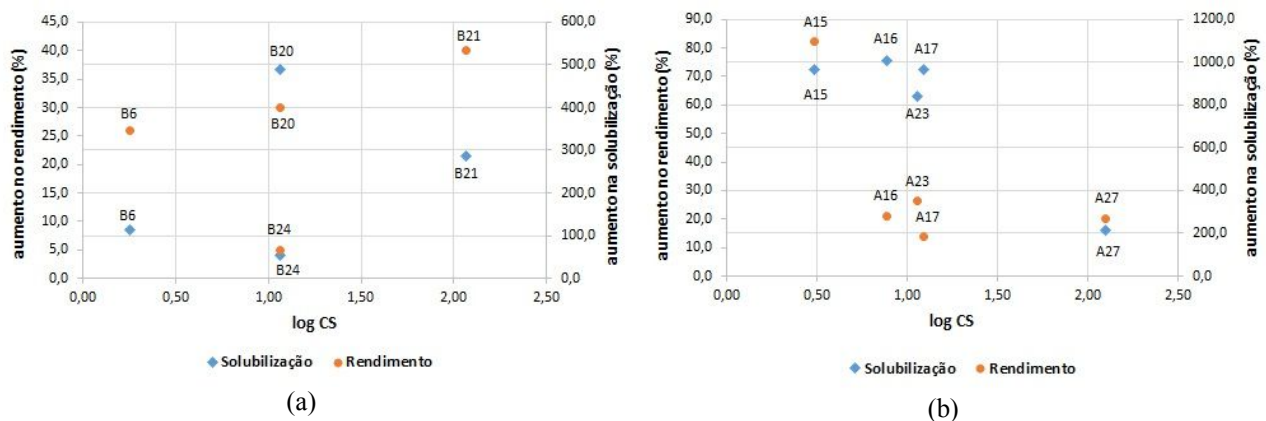


Figura 7: Severidade dos pré-tratamentos termoquímicos. (a) com NaOH, (b) com HCl. Fonte: Autores do Trabalho.

CONCLUSÕES

A análise dos dados da literatura mostrou que no pré-tratamento químico com álcalis à temperatura ambiente o rendimento em metano parece aumentar com o aumento no grau de solubilização da biomassa. Apesar disso, a maioria dos aumentos no rendimento foram inferiores a 10% nos pré-tratamentos avaliados. Ainda no pré-tratamento alcalino à temperatura ambiente, há um efeito negativo bastante acentuado da concentração de reagente, em massa de NaOH por massa de biomassa (em DQO), sobre o rendimento em metano. O pré-tratamento ácido à temperatura ambiente é pouco explorado para a digestão anaeróbia, no entanto um estudo obteve correlação direta entre a solubilização da biomassa e o rendimento em metano. Já no pré-tratamento termoquímico, tanto com álcalis quanto com ácido, não foi encontrada nenhuma correlação entre o aumento na solubilização e o aumento no rendimento. Quando NaOH foi empregado no pré-tratamento termoquímico, observa-se que maiores concentrações de reagente, em massa de NaOH por massa de biomassa (em DQO),



favorecem o rendimento. Por sua vez, os efeitos opostos da temperatura e do tempo sugerem que temperaturas mais elevadas com curta duração são mais eficazes em aumentar o rendimento. Finalmente, no pré-tratamento termoquímico com ácido, há um efeito negativo bastante acentuado da concentração, em massa de HCl por massa de biomassa (em DQO), seguido do efeito negativo da temperatura, em contraste com o efeito positivo da duração do pré-tratamento sobre o rendimento em metano. Visando auxiliar a escolha das condições de pré-tratamento químico ou termoquímico da biomassa de microalgas, as análises conduzidas até aqui sugerem que, dentro das modalidades consideradas, se dê preferência ao pré-tratamento termoquímico com ácido diluído, temperaturas inferiores a 100 °C e longa duração, resultando em condições menos severas de solubilização e maiores rendimentos em metano na digestão anaeróbia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOHUTSKYI, P., BETENBAUGH, M. J., BOUWER, E. J. "The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains", **Bioresource Technology**, v. 155, p. 366–372, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.095.
2. CHO, S., PARK, S., SEON, J., *et al.* "Evaluation of thermal, ultrasonic and alkali pretreatments on mixed-microalgal biomass to enhance anaerobic methane production", **Bioresource Technology**, v. 143, p. 330–336, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.017.
3. CHUM, H. L., JOHNSON, D. K., BLACK, S. K., *et al.* "Pretreatment-Catalyst effects and the combined severity parameter", **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 24–25, n. 1, p. 1–14, 1990. DOI: 10.1007/BF02920229.
4. D'HONDT, E., MARTÍN-JUÁREZ, J., BOLADO, S., *et al.* "Cell disruption technologies", **Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products**, p. 133–154, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-08-101023-5.00006-6.
5. DU, X., TAO, Y., LIU, Y., *et al.* "Stimulating methane production from microalgae by alkaline pretreatment and co-digestion with sludge", **Environmental Technology**, v. 41, n. 12, p. 1546–1553, 2020. DOI: 10.1080/09593330.2018.1540665.
6. FERREIRA, L. C., DONOSO-BRAVO, A., NILSEN, P. J., *et al.* "Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw", **Bioresource Technology**, v. 143, p. 251–257, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.05.065.
7. KIM, J., YU, Y., LEE, C. "Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure", **Bioresource Technology**, v. 144, p. 194–201, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.115.
8. KIM, J., PARK, C., KIM, T.-H. H., *et al.* "Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge", **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 95, n. 3, p. 271–275, 2003. DOI: 10.1263/jbb.95.271.
9. MAHDY, A., MENDEZ, L., BALLESTEROS, M., *et al.* "Autohydrolysis and alkaline pretreatment effect on *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus* sp. methane production", **Energy**, v. 78, p. 48–52, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.05.052.
10. OVEREND, R.P.; CHORNET, E. "Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments", **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1561, p. 523–536, 1987. DOI: 10.1098/rsta.1987.0029.
11. PASSOS, F., FELIX, L., ROCHA, H., *et al.* "Reuse of microalgae grown in full-scale wastewater treatment ponds: Thermochemical pretreatment and biogas production", **Bioresource Technology**, v. 209, p. 305–312, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.006.
12. PENAUD, V., DELGENÈS, J. P., MOLETTA, R. "Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: Influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability", **Enzyme and Microbial Technology**, v. 25, n. 3–5, p. 258–263, 1999. DOI: 10.1016/S0141-0229(99)00037-X.
13. RINCÓN-PÉREZ, J., RAZO-FLORES, E., MORALES, M., *et al.* "Improving the biodegradability of *Scenedesmus obtusiusculus* by thermochemical pretreatment to produce hydrogen and methane", 2019.
14. RODRIGUEZ, C., ALASWAD, A., MOONEY, J., *et al.* **Pre-treatment techniques used for anaerobic digestion of algae. Fuel Processing Technology**. [S.l.], Elsevier., 22 abr. 2015
15. SAMSON, R., LEDUY, A. "Influence of mechanical and thermochemical pretreatments on anaerobic digestion of *Spirulinamaxima* algal biomass", **Biotechnology Letters**, v. 5, n. 10, p. 671–676, 1983. DOI: 10.1007/BF01386360.
16. SPOSOB, M., KIM, D. H., YUN, G. S., *et al.* "Assessment of the relationship between solubilization and biogas production on anaerobic digestion of pretreated lipid-extracted microalgae waste", **Biomass and Bioenergy**, v. 141, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105702.
17. STEPHENS, E., ROSS, I. L., MUSSGNUM, J. H., *et al.* **Future prospects of microalgal biofuel production systems. Trends in Plant Science**. [S.l.], Trends Plant Sci. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20655798/>. Acesso em: 12 jul. 2020., out. 2010.