ANÁLISE COMPARATIVA DE PRÉ-TRATAMENTOS PARA A FERMENTAÇÃO DE RESÍDUOS DE CERVEJARIA EM COMBUSTÍVEL DE SEGUNDA GERAÇÃO

Maria Júlia Sufredini Morais[1], Fernanda Ferreira Freitas[2], Mateus Pereira Caixeta[2]

[1]Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil (sufredini@discente.ufg.br)
[2]Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil

Resumo: Os biocombustíveis desempenham um papel crucial na busca por sustentabilidade e na mitigação do esgotamento dos combustíveis fósseis. No cenário nacional, o etanol de segunda geração (2G) destaca-se como uma alternativa promissora, sendo produzido a partir do reaproveitamento de biomassas lignocelulósicas. Entre esses resíduos, o bagaço de malte, principal subproduto da indústria cervejeira, surge como uma fonte de carbono abundante e de baixo custo, embora sua estrutura recalcitrante exija tratamentos prévios para a liberação eficiente de açúcares fermentescíveis. Este trabalho teve como objetivo realizar uma análise comparativa de diferentes métodos de pré-tratamento (hidrotérmico (PTHT), ácido e básico) aplicados ao bagaço de malte, visando desestruturar a biomassa e maximizar a disponibilização de glicose. O bagaço proveniente de uma planta de biorrefinaria foi seco, moído e caracterizado. O pré-tratamento hidrotérmico foi conduzido a 120 °C por 30 minutos com 8% de biomassa. O pré-tratamento ácido utilizou soluções de ácido sulfúrico nas concentrações de 1, 4, 7 e 10% (m/m) , enquanto o tratamento básico empregou hidróxido de cálcio a 1% (m/m), ambos sob condições controladas de incubação e autoclavagem. Os resultados demonstraram que o pré-tratamento ácido com 1% de H_2SO_4 obteve a maior liberação de glicose livre no caldo (6.91%), acompanhado por um teor de 6.58% de lignina solúvel e 33.33% de lignina insolúvel. Com o aumento da severidade ácida (de 4% a 10%), observou-se uma redução drástica nos teores de glicose e um aumento expressivo da lignina insolúvel, sugerindo a degradação dos açúcares liberados. Em paralelo, o tratamento básico e o PTHT resultaram em maiores teores de remoção de lignina solúvel (6.77% e 7.43%, respectivamente) quando comparados ao bagaço in-natura (2.71%). Conclui-se que o pré-tratamento químico ácido brando (1%) se mostrou o mais promissor para a recuperação direta de glicose, enquanto os tratamentos alcalino e hidrotérmico demonstraram maior eficiência na solubilização da matriz de lignina, servindo como etapas estratégicas para subsequentes processos de hidrólise enzimática voltados à produção de etanol 2G.

Palavras-chave: Resíduo de Cervejaria; Hidrólise; Etanol; Combustível de segunda geração; Pré-tratamento.

INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis ganharam relevância global por sua sustentabilidade e pelo esgotamento dos combustíveis fósseis. O Brasil produziu 35.4 milhões de m³ de etanol em 2023, um crescimento de 15.5% em relação a 2022 (Agência Nacional do Petróleo, 2024). O etanol de primeira geração é produzido pela fermentação de açúcares da cana-de-açúcar pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, convertendo sacarose em etanol e CO_2.

Fontes alternativas de açúcares fermentescíveis incluem celulose e hemicelulose, presentes em biomassas vegetais. A celulose, um polissacarídeo de cadeia linear com 15–33% da biomassa vegetal, é composta pela repetição de unidades de açúcares com propriedades fermentáveis (Khopade et al., 2024). A hemicelulose, representando 20–30% da biomassa, é, também, um polissacarídeo, mas com a cadeia ramificada que contém pentoses e hexoses, como xilose e açúcares fermentescíveis (Hamaker, Tuncil e Shen, 2019). A lignina, um biopolímero que confere rigidez às plantas, é o segundo polímero mais abundante, com 3×10^{11} toneladas globais. No nível industrial, a lignina é considerada um agente nucleante, copolímero ou carga para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas de diferentes matrizes poliméricas termoplásticas sintéticas e bioderivadas (Sun, 2020).

O etanol de segunda geração (2G) é produzido a partir da fermentação destes açúcares após pré-tratamento da biomassa. As principais etapas dessa cadeia produtiva englobam: pré-tratamento da biomassa, que aumenta a disponibilidade da cadeia celulósica; hidrólise, que quebra a molécula de celulose em açúcares fermentescíveis e, por fim, a fermentação alcoólica, onde a levedura consome esses açúcares transformando em etanol e CO_2 (Dias et al., 2011). Em 2023, o Brasil produziu 15.36 bilhões de litros de cerveja (Marcusso et al., 2024), que em média se utiliza entre 14 e 20 kg de malte por 100 L de cerveja produzida (Marchese et al., 2024). O bagaço de malte, resíduo promissor gerado na produção de cerveja, possui em média 16% celulose, 28% hemicelulose e 27% lignina, é uma fonte de carbono de baixo custo, mas sua estrutura recalcitrante dificulta a liberação de açúcares (Cordeiro, El-Aouar e Araújo, De, 2013).

O pré-tratamento, etapa em foco neste trabalho, é essencial para desestruturar a biomassa, facilitando a hidrólise. Esta etapa aumenta a área superficial e reduz a cristalinidade da celulose. Após o pré-tratamento, a hidrólise quebra a celulose e a hemicelulose em açúcares fermentescíveis (Agbor et al., 2011). Este trabalho avaliará o pré-tratamento do bagaço de malte conduzida em bancada, comparando a diferença entre o tratamento hidrotérmico (PTHT), ácido e básico, determinando em qual deles levará a uma quebra da celulose de maneira à disponibilizar a maior concentração de açúcares fermentescíveis no caldo hidrolisado, uma vez que isso possui uma relação direta com uma maior produção de etanol 2G.

MATERIAL E MÉTODOS

AMOSTRA

O substrato de bagaço de malte oriundo da fermentação da cerveja, fabricado na planta de biorrefinaria, instalada no Laboratório de Estudos de Meio Ambiente e Biotecnologia (LEMAB), foi seco na estufa a 50 °C por 24 horas, até atingir umidade menor que 10% (base seca). O bagaço foi, então, moído, a fim de preservar a atividade enzimática, prolongar a vida útil da matéria e padronizar os testes. As amostras foram caracterizadas, com o objetivo de obter o teor de celulose, hemicelulose, cinzas, lignina solúvel e insolúvel.

PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

Parte do bagaço in-natura, seco e moído foi reservado para ser submetido ao pré-tratamento hidrotérmico. Os parâmetros utilizados nesse processo foram: 8% de biomassa para água (m/m), tempo de 30 minutos a 120 °C e rate de 10 °C por minuto. A amostra foi, posteriormente, retirada da mufla e seca na autoclave por 24 horas a 50 °C. O substrato foi, então, reservado para futura caracterização e comparação com outros pré-tratamentos.

PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

Ainda, parte da biomassa (seca, moída e em estado natural pós-fermentação) foi utilizada para ser submetida ao pré-tratamento ácido. Foram utilizadas concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4) variando entre 1, 4, 7, e 10% (m/m) por grama de bagaço. A mistura foi submetida à incubadora por 10 minutos a 50 °C, com rpm 150. Em seguida, a solução foi levada à autoclave a 120 °C por 30 minutos. Após o processo ser concluído, o bagaço com ácido foi levado à estufa por 24 horas a 50 °C. Adiante, foi neutralizado com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e guardado para futura caracterização e comparação.

PRÉ-TRATAMENTO BÁSICO

Em paralelo, o bagaço, oriundo da fermentação na planta de cervejaria, foi utilizado, também, para o pré-tratamento alcalino. Foi utilizada a concentração fixa de 1% (m/m) de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) por grama de bagaço. Subsequentemente, foram seguidos os mesmos passos e parâmetros do pré-tratamento ácido: incubadora, autoclave, estufa e armazenamento para futura caracterização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das caracterizações do bagaço de malte após os diferentes métodos de pré-tratamento evidenciaram comportamentos distinções na desestruturação da biomassa lignocelulósica. A Tabela 1 expõe a comparação do teor de lignina solúvel entre a biomassa in-natura, o pré-tratamento básico ($Ca(OH)_2$ a 1%) e o pré-tratamento hidrotérmico (PTHT).

Tabela 1. Concentrações obtidas na caracterização do bagaço in-natura e dos pré-tratamentos básico e hidrotérmico.

Componente	In-Natura	$Ca(OH)_2$ 1% (m/m)	PTHT
Lignina Solúvel (%)	2.71	6.77	7.43
Lignina Insolúvel (%)	44.12	32.61	28.76
Glicose (%)	6.06	1.13	<0.03

A análise da lignina solúvel revelou que tanto o tratamento básico (6.77%) quanto o PTHT (7.43%) promoveram um aumento expressivo na solubilização desse biopolímero quando comparados ao bagaço in-natura (2.71%). O PTHT mostrou-se o mais eficiente em romper as ligações da estrutura lignocelulósica, desorganizando a matriz e liberando a lignina para a fase líquida. Esse resultado é

altamente positivo, pois a remoção ou solubilização da lignina reduz o impedimento estérico da biomassa, facilitando o acesso das enzimas à celulose em uma etapa posterior de hidrólise enzimática, por exemplo.

Na sequência, a Tabela 2 apresenta o efeito do pré-tratamento ácido utilizando diferentes concentrações de H_2SO_4.

Tabela 2. Concentrações obtidas na caracterização do pré-tratamento ácido.

Componente	H_2SO_4 1% (m/m)	H_2SO_4 4% (m/m)	H_2SO_4 7% (m/m)	H_2SO_4 10% (m/m)
Lignina Solúvel (%)	6.58	4.79	4.94	3.43
Lignina Insolúvel (%)	33.33	38.67	37.43	43.33
Glicose (%)	6.91	1.98	0.65	0.37

Observa-se que a menor configuração de acidez (1%) propiciou a maior concentração de glicose livre no caldo (6.91%). À medida que a concentração de H_2SO_4 aumentou para 4%, 7% e 10%, houve um decréscimo acentuado nos níveis de glicose recuperada (1.98%, 0.65% e 0.37%, respectivamente). Esse fenômeno sugere que condições ácidas excessivamente severas provocam a degradação térmica e química da glicose em subprodutos, reduzindo a eficiência do processo. Adicionalmente, o aumento da concentração ácida resultou em uma elevação progressiva no teor de lignina insolúvel (alcançando 43,33% no tratamento a 10%), o que indica uma provável seletividade dos íons H+ em excesso pela estrutura da celulose e monômeros de glicose livres, degradando-os.

CONCLUSÃO

O estudo comparativo demonstrou que a escolha do pré-tratamento do bagaço de malte deve ser orientada pelo objetivo específico da etapa industrial. Os pré-tratamentos hidrotérmico e alcalino ($Ca(OH)_2$) destacaram-se pela capacidade superior de solubilização da lignina, apresentando-se como excelentes estratégias de desestruturação física da biomassa. Por outro lado, o pré-tratamento com ácido sulfúrico brando (1%) mostrou-se o mais eficaz para obter glicose diretamente no caldo hidrolisado, embora faixas de maior severidade ácida devam ser evitadas para impedir a degradação dos açúcares. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a associação desses métodos ou a submissão do sólido remanescente do PTHT/Alcalino à hidrólise enzimática para consolidar a viabilidade técnica da produção de etanol de segunda geração a partir do resíduo cervejeiro.

REFERÊNCIAS

AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. Biotechnology Advances, v. 29, n. 6, p. 675–685, 1 nov. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024#Se%C3%A7%C3%A3o%201>.

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; ARAÚJO, C. V. B. DE. Energetic characterization of malt bagasse by calorimetry and thermal analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 112, n. 2, p. 713–717, 26 maio 2013.

Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Maciel Filho, R., Bonomi, A., Jesus, C.D.F., Rossell, C.E.V., 2011a. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 38, 955–966.

HAMAKER, B. R.; TUNCIL, Y. E.; SHEN, X. Carbohydrates of the Kernel. Em: Corn: Chemistry and Technology, 3rd Edition. [s.l.] AACC International Press, 2019. p. 305–318.

KHOPADE, S.; GOMTE, S. S.; JANRAO, C.; BAVASKAR, A.; AGNIHOTRI, T. G.; JAIN, A.; KHATIK, R. Peptide and protein delivery through cellulose, hyaluronic acid, and heparin. Em: Peptide and Protein Drug Delivery Using Polysaccharides. [s.l.] Academic Press, 2024. p. 75–113.

MARCHESE, L.; KÜHL, K. I. P.; SILVA, J. C. G. DA; MUMBACH, G. D.; ALVES, R. F.; ALVES, J. L. F.; DOMENICO, M. DI. Exploring bioenergy prospects from malt bagasse: Insights through pyrolysis with multi-component kinetic analysis and thermodynamic parameter estimation. Renewable Energy, v. 226, p. 120453, 1 maio 2024.

MARCUSSO, E. F.; OLIVEIRA, V. C. DE; CARUSO, H.; ANDRÉ, J. A. Anuário da Cerveja. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <https://sindicerv.com.br/2025/wp-content/uploads/2024/05/Anuario-da-cerveja-2024-referencia-2023-MAPA-versao-web.pdf>.

SUN, R. C. Lignin Source and Structural Characterization. ChemSusChem, v. 13, n. 17, p. 4385–4393, 7 set. 2020.