UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA
AMBIENTAL

MARIA EDUARDA SIMÕES DIAS

Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café

São Carlos
2020

MARIA EDUARDA SIMÕES DIAS

Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Giovana Tommaso

São Carlos
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues
Fontes da EESC/USP

D541d Dias, Maria Eduarda Simões
 Digestão anaeróbia de efluente de liquefação
 hidrotérmica de borra de café / Maria Eduarda Simões Dias;
 orientadora Giovana Tommaso. -- São Carlos, 2020.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e
 Área de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental
 -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
 São Paulo, 2020.

 1. Liquefação hidrotérmica. 2. Digestão anaeróbia.
 3. Resíduos da produção de café solúvel. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: MARIA EDUARDA SIMÕES DIAS

Título da dissertação: "Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café"

Data da defesa: 18/02/2020

Comissão Julgadora

Resultado

Profª. Associada Giovana Tommaso (Orientadora)

Aprovada

[Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP]

Profª. Drª. Márcia Helena Rissato Zamarlotti Damjanovic

Aprovada

[Escola de Engenharia de São Carlos – EEESC/USP]

Profª. Drª. Kelly Johana Dussan Medina

Aprovada

[Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Unesp]

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Associado Frederico Fabio Mauad

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular Murilo Asaujo Romero

DEDICATÓRIA

*A Deus, a Santíssima Virgem Maria
e a minha amada família.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida e por ter me concedido a graça de contribuir de modo singelo em conhecimento para com este mundo em que vivemos. Agradeço a Santíssima Virgem por me guiar nas escolhas difíceis.

Agradeço aos meus pais, Sérgio Ricardo Dias e Marinez Simões Dias, pela oportunidade de me dedicar exclusivamente ao estudo e por serem luz em minha vida.

Agradeço aos meus irmãos Livia Maria e Leandro por me mostrarem que o amor transcende distâncias e tempo e por me apoiarem nas horas mais difíceis.

Agradeço aos meus avós Madalena Alves Dias, Braz Dias, Ignês da Silva Victório, a minha bisavó Carmem (*in memorium*), ao meu avô, Reinaldo (*in memorium*). Guardo grande admiração a todos estes nomes.

Agradeço imensamente à minha admirável orientadora e grande ser humano, professora Giovana Tommaso, pela bondade e paciência em me guiar nesses dois anos e por ter me ensinado tanto sobre tudo. Espero um dia poder retribuir tudo o que fez por mim.

Agradeço ao professor Marcelo Zaiat por permitir que eu conduzisse meus experimentos no Laboratório de Processos Biológicos e por todos os ensinamentos acadêmicos e de vida.

Agradeço ao professor Rogers Ribeiro pela ajuda imensa na modelagem matemática dos dados e pelos ensinamentos acadêmicos e de vida.

Agradeço à professora Kelly Medina e suas orientandas Luana e Sâmila pela ajuda na caracterização do resíduo de estudo.

Agradeço a todas as professoras e a todos os professores do primário a graduação por me ajudarem a construir o que sou hoje. Um agradecimento especial aos meus professores da pós-graduação, a saber: Eugenio Forest, Márcia Damianovic e Maria Bernadete.

Agradeço ao corpo técnico dos laboratórios por onde passei: Carol Sabatine, Janja Adorno, Eloíza Pozzi, Isabel Sakamoto, Tati e Mariana. Aprendi muito com cada uma dessas mulheres incríveis.

Agradeço imensamente à Pâmela, A Couto!, por me ensinar tanto sobre modelagem. Você é um grande ser humano e me ensinou muito.

Agradeço ao Danilo Santiago, amigo pra toda vida; Liliane Folli, Marina Mauro Gomes, Carolina Caqui e Block, irmãs que a vida me deu. Obrigada por sempre estarem comigo.

Agradeço especialmente às minhas fias e fios Rafinha Carvalho, Luana Granjeiro, Paulinha, Luciana Pirete, Liliane Folli, Cristiane Arruda, Lucas Fuess e Isabella, pois sem vocês esse mestrado não teria sido metade do que foi. Obrigada por ajudarem a construir um cotidiano leve, engraçado e tornarem o laboratório um lugar acolhedor. Aprendi muito com cada um de vocês e espero um dia poder retribuir o tanto que fizeram por mim.

Agradeço aos amigos Gabriel Blanco, Gilda (pessoa maravilhosa), Jéssica Soares, Amanda, Gabrielzinho IC, Bia, Cássio, Diana.

Agradeço aos grandes amigos que o LPB me deu: Natália – Tagarela que me ensinou a ter garra, Lucas Fuess - Leandro #2 que qualquer dia vai matar um de susto, Guilherme – GHDO, Jéssica do Forest que me ensinou que a vida é melhor quando rimos, Livia Botta – minha primeira orientadora, Rodrigo de Minas que é novo no Instagram, Drica – a fofura em pessoa, Juliana Silva – a calma em pessoa, Jean e Henrique – amigos tão queridos, Jenynha Ventura – uma guerreira, Franciele – pessoa de grande coração, Jaqueline – vamos jogar?, Alex Marquiti – mineiro e conversadeiro, Heitor – amigo querido, Alana – Tudo nosso irmão e Inaê.

Agradeço à Liliane pela companhia em casa e também em laboratório, irmã que a vida me deu. Um verdadeiro presente de Deus.

Agradeço ao pessoal da gestão, amigos queridos e que tanto me ensinaram - Dante, Aninha, Thamires, Camila e Fani.

Agradeço a todos que fazem parte da Pastoral dos Moradores de Rua por renovarem minha esperança de que conseguimos fazer o bem com o pouco que temos.

Agradeço aos legionários que me acolheram e me ensinaram tanto em tão pouco tempo. Salve Maria!

Agradeço às irmãs e irmãos da ambiental, Larissa, Japa que é exemplo de perseverança; Kimberly, exemplo de cuidado e determinação; Paulo Paulito Jr, garnde estudioso; Blockinha, minha amiga querida que trabalha muito e Caqui, exemplo de bom coração e alegria.

Agradeço a todos os Ollanos espalhados pelo mundo e um agradecimento especial ao Cacá (*in memorium*), grande Ollano, descanse em paz.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Gabriel, responsável pela música de qualidade em bancada; André, amigo querido; Guilherme, monstro; Matheus, Capivara; Willame; Williane, Carol Granatto e Camila.

Agradeço aos amigos que o intercâmbio me deu, pois foram e são parte de minha família Renan, Alexandre, Rodrigo, Matheus, Jamille, Karen, Janela, Rafael e Drielly. Apesar da distância sempre me ajudam em momentos de dificuldades e partilhando momentos de alegria.

Agradeço as amigas que a UNESP e a Engenharia Mecânica me deram, Vanessa Nakano, agora engenheira e futura educadora e Bruna Marion Zucon (*in memorium*), saudades!

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo e Pesquisa de São Paulo (FAPESP), processos 2015/06246-7 e 2018/16268-6, bem como ao Cnpq, processo 134212/2018-5, pelo financiamento necessário à condução da pesquisa e pelo fornecimento da bolsa de mestrado regular.

Agradeço à Universidade de São Paulo, a Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), ao Laboratório de Processos Biológicos (LPB) e ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental por contribuírem e possibilitarem minha formação como mestra em ciências da Engenharia Ambiental.

EPÍGRAFE

“Porque aquele que quiser salvar a sua vida,
perdê-la-á, e quem perder a sua vida por
amor de Mim, achá-la-á.”

Mateus 16:25

RESUMO

DIAS, M.E.S. Digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café. 2020. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O presente trabalho propôs a estruturação de balanço energético do processo que engloba a produção de óleo bruto por liquefação hidrotérmica da borra de café em água, e a recuperação de biogás a partir da digestão anaeróbia da fração líquida resultante desse processo físico-químico emergente. O sistema propõe a valorização do resíduo empregando-o na produção de biocombustíveis, a fim de atender a demanda energética crescente, minimizando o uso de combustíveis fósseis. O processo de liquefação hidrotérmica foi conduzido por meio de associação entre a borra de café (fração sólida de alto teor úmido, resíduo do processo de produção de café solúvel) e água na proporção 1:20, a temperatura de 275°C e tempo de reação de 10 minutos. Após a reação de liquefação hidrotérmica, o efluente gerado foi caracterizado. Feita a caracterização, passou-se ao estudo da digestão anaeróbia do efluente. O lodo previamente exposto ao efluente foi aplicado em ensaios com concentrações iniciais de matéria orgânica crescentes voltadas à determinação da produção de biogás, para que parâmetros cinéticos da digestão anaeróbia do efluente como substrato fossem estimados. Os ensaios foram conduzidos em frascos de 1000 mL operados em bateladas sequenciais e submetidos à atmosfera de N₂, mantidos à temperatura de 37 °C. De posse da quantificação dos ácidos voláteis e das constantes cinéticas estimadas foi feita a modelagem matemática de acordo com o *Anaerobic Digestion Model No 01* (ADM1). O modelo proposto por Wu et al. (1988) apresentou o maior coeficiente de correlação (R²) quando ajustado aos dados experimentais da cinética de degradação do efluente como substrato. Para tal ajuste, o índice n teve valor de 4,61±0,93, o que indica inibição intensa pelo excesso de substrato em concentrações superiores a de 5304±235 mg L⁻¹. A modelagem em ADM1 modificado dos dados apontou para inibição da metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica devido à toxicidade do efluente degradado.

Palavras-chave: Liquefação hidrotérmica. Digestão anaeróbia. Resíduos da produção de café solúvel.

ABSTRACT

DIAS, M.E.S. Anaerobic digestion of post hydrothermal liquefaction wastewater of spent coffee grounds. 2020. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

This project aimed the structuring of an energy balance of the process that includes the production of bio-oil by hydrothermal liquefaction of the spent coffee grounds and biogas recovery from the study of anaerobic biodegradability of the effluent resulting from this emerging physicochemical process. The system proposed the waste recovery by using it in the biofuels production to meet growing energy demand and dissociate the focus from the use of fossil fuels. The hydrothermal liquefaction process was conducted by means of an association between the high moisture solid fraction, spent coffee grounds, residue of the soluble coffee production process, and water in a 1:20 ratio, at a temperature of 275 °C and time of 10 minutes. After the hydrothermal liquefaction reaction, a characterization stage of the effluent was conducted. After the characterization, anaerobic biodegradability of the effluent and adaptation of anaerobic sludge was carried out. After characterization, the study proceeded to the anaerobic effluent assays. The sludge previously exposed to the effluent was applied in variant initial COD assays aimed at the determination of biogas production, in order to obtain kinetic parameters of the anaerobic digestion of the effluent as substrate. The assays were carried out in 1000 ml flasks operated in batch and subjected to N₂ atmosphere at 37 °C. Calculating the kinetic constants, the intermediate digestion compounds were determined. Once determined the volatile acids, a mathematical modeling was performed according to the Anaerobic Digestion Model No 01 (ADM1). The model proposed by Wu et al. (1988) presented the highest correlation coefficient (R^2) when adjusted to experimental data of effluent degradation kinetics. For this adjustment, the n index was 4.61 ± 0.93 , which indicates intense inhibition by substrate excess at concentrations above $5304 \pm 235 \text{ mg L}^{-1}$. The modified ADM1 modeling of the data indicated inhibition of hydrogenotrophic and acetoclastic methanogenesis due to the toxicity of the effluent.

Keywords: Hydrothermal liquefaction. Anaerobic digestion. Spent coffee grounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Parcelas dos constituintes da borra de café, considerando média dos valores obtidos da literatura	36
Figura 2: Produtos da liquefação hidrotérmica de material lignocelulósico	39
Figura 3: Rota de biodegradação anaeróbia de compostos fenólicos.....	48
Figura 4: Rota de biodegradação anaeróbia de compostos polifenólicos.....	49
Figura 5: Reações bioquímicas, a saber: (1), (2) e (3)– reações de acidogênese; (4) – acetogênese; (5) – metanogênese acetoclástica e (6) – metanogênese hidrogenotrófica	51
Figura 6: Etapas de caracterização do composto lignocelulósico, do efluente de liquefação hidrotérmica e do inóculo utilizado.....	60
Figura 7: Etapas para o estudo da digestão anaeróbia, estimativa de parâmetros cinéticos e estruturação do balanço de energia.....	61
Figura 8: Etapas físicoquímicas e biológicas do trabalho	61
Figura 9: Reatores diferenciais de menor volume (40 mL).....	65
Figura 10: Bio-óleo obtido por reação de liquefação hidrotérmica após separação.....	65
Figura 11: Ensaios de pré-exposição e retirada de amostra líquida	66
Figura 12: Composição centesimal da biomassa lignocelulósica de estudo e referência.....	81
Figura 13: Composição centesimal da borra de café em literatura (A) e borra de café de estudo (B)..	87
Figura 14: Composição centesimal da borra de café e sua contribuição na formação do bio-óleo e do carvão	88
Figura 15: Produtos da reação de liquefação hidrotérmica	89
Figura 16: Ciclo 2 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 1: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—).....	94
Figura 17: Ciclo 2 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 2: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—).....	94
Figura 18: Ciclo 3 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 1: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—).....	95
Figura 19: Ciclo 3 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 2: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—).....	95
Figura 20: (●) Produção de CH ₄ acumulada medida experimentalmente (NL), (—) Ajuste da equação exponencial aos dados experimentais de produção de CH ₄ e (—) Produção acumulada de CH ₄ teórica (NL) calculada para os ciclos de 1 a 3 dos reatores R1 e R2 de C1 e R3 e R4 de C2 operados em bateladas sequenciais durante a pré-exposição	96
Figura 21: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 01 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 1 a 4) e ajuste de Gompertz modificado	100
Figura 22: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 01 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 1 a 4) e ajuste exponencial	102
Figura 23: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 02 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 5 a 8) e ajuste de Gompertz modificado	109
Figura 24: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 02 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 5 a 8) e ajuste exponencial	111
Figura 25: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 03 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 9 a 12) e ajuste de Gompertz modificado	115
Figura 26: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 03 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 9 a 12) e ajuste exponencial	117

Figura 27: Parâmetros cinéticos encontrados a partir do ajuste de Gompertz modificado e de primeira ordem para os experimentos C1 e C2	122
Figura 28: Ajuste exponencial para decaimento de substrato medido em demanda química de oxigênio	127
Figura 29: Cinética de decaimento de substrato ajustada para os modelos cinéticos de inibição de Wu et al. (1988), Luong (1987), Andrews e Edwards (1970)	128
Figura 30: Descrição dos ciclos da C1 com relação ao modelo de velocidade máxima de consumo de substrato, a relação entre demanda química recuperada em metano e demanda química de oxigênio total consumida e pHs iniciais e finais para cada um dos ciclos	130
Figura 31: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica	134
Figura 32: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica	135
Figura 33: Ciclos de bateladas da fase 03 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica	137
Figura 34: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 da condição 02 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica	138
Figura 35: Ciclos de bateladas da fase 03 da condição 02 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica	139
Figura 36: Remoção de compostos fenólicos segregados pela concentração inicial do compsto para dados da literatura e de estudo.....	141
Figura 37: Ácidos de cadeia curta como intermediários do ciclo 9, média dos valores medidos para os reatores R1 e R2 de C1	142
Figura 38: Ácidos de cadeia curta como intermediários do ciclo 9, média dos valores medidos para os reatores R3 e R4 de C2.....	143
Figura 39: Produção acumulada de metano (●) e decaimento do material orgânico degradado (■); ajuste exponencial (—) e ajuste de Gompertz modificado (—)	144
Figura 40: (---▲) Produção metanogênica teórica; (■) Decaimento de material orgânico consumido; (●) Produção acumulada de metano; (—) ajuste exponencial; (—) ajuste de Gompertz modificado e (♦) ácido acético	146
Figura 41: Frações da matéria orgânica ou substrato (su) destinadas a acetato (ac), propiônico (pro) e hidrogênio (h ₂).....	147
Figura 42: Contraste de fase aplicado à análise do inóculo do reator R3 da condição 3.....	152
Figura 43: Contraste de fase aplicado à análise do inóculo do reator R4 da condição 2.....	152
Figura 44: (---▲) Metano teórico; (■) Decaimento de material orgânico consumido; (●) Produção acumulada de metano; (—) ajuste exponencial para I1; (—) ajuste exponencial para I2; (—) ajuste de Gompertz modificado; (♦) ácido acético e (▼) ácido propiônico	154
Figura 45: Resultado da modelagem dos dados experimentais utilizando modelo ADM1 e modelo de produção de hidrogênio sugerida pelo modelo.....	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de hidrólise e liquefação hidrotérmica voltadas à conversão de biomassa lignocelulósica.....	41
Tabela 2: Reações de oxidação de ácidos orgânicos de cadeia curta para formação de acetato	54
Tabela 3: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais para a pré-exposição.....	66
Tabela 4: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais para as condições 1 e 2	67
Tabela 5: Composição centesimal da biomassa lignocelulósica de estudo e referência	80
Tabela 6: Frações de carboidratos estruturais encontrados na borra de café analisada e valores de referência.....	84
Tabela 7: Frações de lignina encontradas na borra de café analisada e valores de referência	84
Tabela 8: Frações de polissacarídeos encontradas na borra de café analisada e valores de referência .	85
Tabela 9: Caracterização de lodo advindo de Ingridion, ETE Laranja Azeda e Avícola Dacar	88
Tabela 10: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 1 a 4	97
Tabela 11: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 1	98
Tabela 12: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 5 a 8	105
Tabela 13: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 2.....	105
Tabela 14: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 9 a 12	113
Tabela 15: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 3.....	114
Tabela 16: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 1 a 4	123
Tabela 17: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 5 a 8.....	124
Tabela 18: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 9 a 12	125
Tabela 19: Valores de parâmetros e coeficientes para modelos cinéticos de inibição ajustados aos pontos experimentais dos ciclos em C1	129
Tabela 20: Série de sólidos para ciclo 01 – Início e ciclo 12 - final.....	131
Tabela 21: Índice de recuperação de metano dos ciclos de bateladas das fases 1 e 2.....	132
Tabela 22: Concentrações de compostos aromáticos fenólicos no início e fim dos ciclos de bateladas da condição 01 (C1) de acordo com as fases de estudo da cinética de degradação do substrato em condições anaeróbias.....	133
Tabela 23: Concentrações de compostos aromáticos fenólicos no início e fim dos ciclos de bateladas da condição 02 (C2) de acordo com as fases de estudo da cinética de degradação do substrato em condições anaeróbias.....	138
Tabela 24: Eficiência de remoção de compostos fenólicos por biodigestão anaeróbia para diferentes matrizes e tecnologias de reatores	140
Tabela 25: Velocidades calculadas a partir dos ajustes exponencial e linear para os intervalos I1 e I2	145
Tabela 26: Variáveis estimadas pelo modelo ADM1 de $k_0(1)$ a $k_0(3)$	148
Tabela 27: Variáveis estimadas pelo modelo ADM1 de $k_0(1)$ a $k_0(8)$	157

LISTA DE SIGLAS

5HMF - 5-hidroximetilfurfural

AME - Atividade Metanogênica Específica

BCO - *bio crude oil*

BMP - Potencial metanogênico

C1 – condição 1

C2 – condição 2

Cps - calor específico

C_{pb} - calor específico da borra de café

C_{pe} – Calor específico do efluente da produção de café solúvel

C_{ps} – Calor específico da borra de café

C_{pi} - calor específico do inóculo da biomassa microbiana inicial

CNC - compostos cíclicos

DQO – demanda química de oxigênio

DTC - detector térmico de condutividade

FALH – fase aquosa da liquefação hidrotérmica

eqDQO – equivalente DQO

eqmmol – equivalente mmol

EAG - equivalentes de ácido gálico

E_{bio gás} - energia resultante do bio-gás

E_{saída} – Energia de saída do processo de liquefação hidrotérmica e digestão anaeróbia

ETE – Estação de tratamento de esgoto

E_{óleo} - Energia recuperada na queima do óleo bruto

E_{thLH} – Energia do processo de liquefação hidrotérmica

HHV - *higher heating values*

H₃O⁺ - íons ácidos de hidrônio

K - velocidade máxima de produção metanogênica

k_h - constante de hidrólise

m/m – relação mássica desconsiderando umidade

M_i - energia da massa microbiana inicial

M_c - energia da borra de café de entrada no processo

OH^- - íons hidróxido básicos

$P_{m\acute{a}x}$ - produção de metano acumulada

P - metano produzido e acumulado em um determinado tempo

PCH_4 - produção acumulada de metano medida na fase gasosa em certo tempo

$PCH_{4m\acute{a}x}$ - produção máxima de metano acumulado

R_H – Eficiência de recuperação de calor

R_o - coeficiente do modelo exponencial

S - concentração do substrato biodegradável

S_{DQO} - demanda química de oxigênio na fase líquida em determinado tempo

S_{DQO_i} - demanda química inicial do ensaio

S_{DQO_f} - demanda química de oxigênio medida ao final do ciclo

ST – sólidos totais

STV - Sólidos Totais Voláteis

STF - Sólidos Totais Fixos

t - tempo

T – Temperatura requerida

T_{90} - período para geração de 90% do total de metano acumulado

T_{ef} - período de tempo de produção efetiva de metano

Λ - período de tempo até o início da produção de metano

W_i – Teor de água da biomassa anterior à conversão

$Y_{\acute{o}leo}$ - Fração de rendimento do óleo bruto

η - eficiência energética de conversão do processo

LISTA DE SIGLAS - MODELO ADM1

ρ_1 – velocidade específica de desintegração (d^{-1})

ρ_2 – velocidade específica de hidrólise (d^{-1})

ρ_5 – velocidade de consumo de substrato (d^{-1})

ρ_{10} – velocidade de decaimento de propionato

ρ_{12} – velocidade de decaimento de hidrogênio (d^{-1})

ρ_{T_8} – velocidade de transferência do hidrogênio

ρ_{T_9} – velocidade de transferência do metano

f_{ac_su} – fração do substrato destinado à formação de acetato

$f_{h_2_su}$ – fração de substrato voltado à produção de hidrogênio

f_{pro_su} – fração de substrato colada à produção de propiônico

I_{su} – fator de inibição

II_0 – fator de inibição so consumo de propionato

II_1 – fator de inibição so consumo de acetato

II_2 – fator de inibição so consumo de hidrogênio

k_{dis} – constante de desintegração de primeira ordem

k_{hid} – constante de hidrólise de primeira ordem

$k_{H_h_2}$ – constante de henry ($kmole\ m^{-3}\ bar^{-1}$)

$k_{H_CH_4}$ – constante de henry ($kmole\ m^{-3}\ bar^{-1}$)

k_{m_ac} – velocidade máxima específica de decaimento de acetato (d^{-1})

$k_{m_h_2}$ – velocidade máxima específica de decaimento de hidrogênio (d^{-1})

K_{la} – valor dado a transferência de massa global, sendo “a” a área de transferência específica

K_{m_su} – velocidade máxima específica da reação de decaimento (d^{-1})

k_{m_pro} – velocidade máxima específica de decaimento de propionato (d^{-1})

k_{s_ac} – concentração de saturação para o acetato ($kg\ m^{-3}$)

$k_{s_h_2}$ – concentração de saturação para o hifrogênio ($kg\ m^{-3}$)

k_{s_pro} – concentração de saturação para o propionato ($kg\ m^{-3}$)

k_{s_su} – concentração de saturação para o substrato ($kg\ m^{-3}$)

$P_{\text{gas_H}_2}$ – pressão parcial de hidrogênio (bar)

$P_{\text{gas_CH}_4}$ – pressão parcial de metano (bar)

R – constante para gas ideal ($0,083 \text{ bar m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

S_{ac} – concentração de acetato (Kg DQO m^{-3})

S_{CH_4} – concentração de metano

S_{H_2} – concentração de hidrogênio (Kg DQO m^{-3})

S_{pro} – Concentração de propionato (Kg DQO m^{-3})

T_{op} – temperatura de operação (K)

V_{liq} – Volume do líquido (m^3)

Y_{ac} – fração do acetato destinada a síntese celular

Y_{H_2} – fração de hidrogênio destinado à síntese celular

Y_{su} – fração de substrato destinada à síntese celular

Y_{pro} – fração de propionato destinado ao crescimento celular

X_{c} – fração de material orgânico particulado (Kg m^{-3})

X_{ch} – fração de material orgânico particulado (Kg m^{-3})

X_{ac} – Biomassa voltada ao consumo de acetato

X_{H_2} – Biomassa voltada ao consumo de hidrogênio

X_{su} - concentração de biomassa envolvida com a reação (Kg DQO m^{-3})

X_{pro} – Biomassa voltada ao consumo de propionato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	33
2.1. INDÚSTRIA DO CAFÉ	33
2.2. COMPOSIÇÃO DA BORRA DE CAFÉ.....	34
2.3. VALORAÇÃO ENERGÉTICA DO RESÍDUO DA BORRA DE CAFÉ.....	36
2.4. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	37
2.5. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	39
2.5.1. Degradação da celulose em altas temperaturas e pressões	41
2.5.2. Degradação da hemicelulose em altas temperaturas e pressões	42
2.5.3. Degradação da lignina em altas temperaturas e pressões	43
2.6. DIGESTÃO ANAERÓBIA	43
2.6.2. Homoacetogênese.....	45
2.7. DIGESTÃO ANAERÓBIA DE FASE AQUOSA RESULTANTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA	46
2.7.1. Digestão anaeróbia de compostos aromáticos	47
2.7.2. Digestão anaeróbia de fenol	47
2.7.3. Degradação anaeróbia de lignina solúvel.....	49
2.8. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	50
2.8.1. Processos bioquímicos	51
3. OBJETIVOS	57
3.1. HIPÓTESE PRINCIPAL	57
3.2. OBJETIVO PRINCIPAL	57
3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	57
4. METODOLOGIA	59
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DA REAÇÃO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA (LHT).....	62
4.1.1. Caracterização da borra de café.....	62
4.1.2. Caracterização do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café	63
4.2. INÓCULO.....	63
4.2.1. Caracterização do inóculo	63
4.3. PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA	64
4.4. DIGESTÃO ANAERÓBIA	65
4.4.1. Ensaios voltados à pré-exposição do inóculo ao efluente de liquefação hidrotérmica.....	65
4.4.2. Ensaios voltados à determinação de parâmetros cinéticos da degradação anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica	67

4.4.3.	Análises físico-químicas	68
4.4.4.	Análise microscópica.....	68
4.4.5.	Estimativa de parâmetros cinéticos	68
4.5.	MODELAGEM MATEMÁTICA EM ADM1	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ.....	79
5.1.1.	Teor de Umidade	81
5.1.2.	Extração e quantificação de polifenóis totais	81
5.1.3.	Determinação de carboidratos estruturais e lignina	82
5.1.4.	Proteínas	85
5.1.5.	Lipídeos e demais compostos apolares.....	86
5.1.6.	Resumo da composição centesimal do resíduo da borra de café	86
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO	87
5.3.	REAÇÃO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA	88
5.4.	DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DA BORRA DE CAFÉ.....	92
5.4.1.	Pré-exposição do inóculo ao efluente de liquefação hidrotérmica	93
5.4.2.	Estudo cinético da degradação anaeróbia da fase aquosa da liquefação hidrotérmica de borra de café	96
5.4.3.	Comparação entre os valores para as constantes de decaimento do substrato e de produção de metano.....	123
5.4.4.	Cinética do consumo de substrato	125
5.4.5.	Sólidos voláteis totais	131
5.4.6.	Intermediários da digestão anaeróbia	132
5.5.	MODELAGEM MATEMÁTICA	143
5.6.	BALANÇO DE ENERGIA	157
6.	CONCLUSÕES	161
7.	ESTUDOS FUTUROS PROPOSTOS	163
	REFERÊNCIAS	165

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia aliada ao esgotamento das reservas de combustíveis fósseis expôs de modo contundente as limitações do atual mercado energético dominado pelos combustíveis advindos de fontes não renováveis. Para além desta situação, uma série de questões ambientais adiciona complexidade à gestão do sistema energético e direciona para a necessidade de selecionar fontes alternativas que sejam sustentáveis, economicamente viáveis e que contribuam para a redução da pressão contínua da população humana sobre os recursos naturais (CALJURI; CUNHA, 2013).

Dentre as soluções com vistas à produção de fontes alternativas de energia está a produção de óleo bruto, também chamado de bio-óleo (KUMAR; OLAJIRE OYEDUN; KUMAR, 2018). Contudo, esta tecnologia ainda mostra-se viável somente quando derivada de vegetais comestíveis, impactando negativamente o fornecimento de alimentos (ATABANI et al., 2012; NIGAM; SINGH, 2011; YANG et al., 2016a, 2017). Neste contexto, o uso de resíduos florestais e agrícolas (FENG et al., 2014; LIMOUSY et al., 2013; LIU; LI; SUN, 2013), ou de efluentes domésticos e águas residuárias (HUANG et al., 2014; PHAM et al., 2015), principalmente aquelas advindas da indústria alimentícia (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018), para a produção de óleo bruto apresentam-se como alternativas mais viáveis. Estas matérias primas são constantemente geradas em grandes quantidades, não impactam a produção de alimentos e sua utilização contribui para a minimização de resíduos a serem dispostos em aterros e corpos hídricos.

Dentre os resíduos da indústria alimentícia destacam-se aqueles advindos da produção de café (KARMEE, 2018; PESHEV et al., 2018). De acordo com Mussatto et al. (2011a) e Girotto et al. (2018), o café ocupa o lugar de segunda mercadoria mais comercializada no globo, sendo petróleo o primeiro. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café - ABIC (2016) a produção de café no Brasil alcançou 51,4 milhões de sacas em 2016, sendo que 20,5 milhões de sacas foram destinadas ao mercado interno. Segundo a mesma associação, o solo brasileiro é responsável por aproximadamente um terço de todo o café produzido no mundo e o Brasil por 150 anos é considerado o maior produtor deste produto.

A produção mundial de café resulta em cerca de 06 milhões de toneladas de borra de café ao ano (MUSSATTO et al., 2011a; TOKIMOTO et al., 2005), que é um resíduo sólido de elevado teor de umidade. O teor de umidade pode variar em resposta ao processo de

produção e tratamento do grão de café entre 80% a 85%, segundo Limousy et al. (2013) ou 55 a 85%, de acordo com Gómez-de La Cruz et al. (2015). O resíduo é gerado no tratamento dos grãos de café com vapor ou água quente para a produção de café solúvel (BRAVO et al., 2013). Cerca de 50% da massa total de café é descartada como borra de café (LUZ et al., 2017b), que é um material de elevado potencial energético (LIU; PRICE, 2011) e que contém altas concentrações de compostos lipídicos, celulósicos, lignina e fenólicos (BALLESTEROS et al., 2017; LUZ et al., 2017b).

A título de exemplo da subutilização do resíduo da borra de café, de acordo com Liu e Price (2011), na América do Norte, aproximadamente 1,8 milhões de toneladas de borra de café são depositadas no solo ou em instalações de compostagem juntamente com outros resíduos orgânicos. Deve-se atentar ainda para o fato de que substâncias orgânicas complexas (caféina, taninos e polifenóis) quando deixadas no resíduo de café resultam em impactos adversos no ambiente (LIMOUSY et al., 2013; MUSSATTO et al., 2011a; VARDON et al., 2013), apresentando grande potencial ecotoxicológico sobre a biota aquática e eutrofização dos cursos d'água (SALOMONE, 2003), tornando a disposição deste resíduo um problema (VARDON et al., 2013).

Estudos recentes manifestam interesse pela utilização da borra de café para a produção de biocombustível líquido por meio de processos termoquímicos, tal como a pirólise e gaseificação (YANG et al., 2016a, 2016b, 2017). No entanto, de maneira alternativa a estes processos termoquímicos de conversão que necessitam de secagem prévia da biomassa (BOK et al., 2012; CHEN et al., 2015; JAZRAWI et al., 2013; KELKAR et al., 2015; LI; STREZOV; KAN, 2014; VARDON et al., 2013), a liquefação hidrotérmica é uma tecnologia que converte componentes orgânicos complexos com alto teor de umidade, tal como a borra de café, em óleo bruto a temperatura e pressão elevadas, sem a necessidade de secagem prévia da biomassa (ZHENG et al., 2017). Ademais, o processo de liquefação hidrotérmica não se limita a conversão de lipídeos, mas estende a conversão em óleo bruto às proteínas e aos carboidratos constituintes da biomassa (TIAN et al., 2014; WANG et al., 2013).

Os subprodutos advindos de processo de liquefação hidrotérmica são variantes em resposta ao substrato escolhido (YANG et al., 2016b). Contudo, apesar da complexidade química do processo, os produtos finais podem ser listados em óleo bruto (*bio crude oil* - BCO) e fase aquosa (FALH), separados após a liquefação hidrotérmica, além do resíduo sólido (carvão) e de uma fase gasosa (CHEN et al., 2014).

A água residuária do processo de liquefação hidrotérmica é gerada em grande quantidade e apresenta em sua composição elevada concentração de nutrientes e matéria

orgânica, possuindo também potencial tóxico (MARCILLA et al., 2013). O maior entrave à utilização da liquefação hidrotérmica para produção de BCO em escala industrial é a dificuldade do tratamento e reuso do efluente resultante deste processo. Uma vez encontrada alternativa ao tratamento deste efluente o processo de liquefação hidrotérmica se torna potencialmente viável economicamente e se justifica pelo âmbito sustentável, à medida que trabalha com matéria-prima diversificada.

A digestão anaeróbia de efluentes com alta concentração de matéria orgânica como alternativa para seu tratamento, não apenas atua na redução da disposição deletéria de resíduos no meio, como também guarda a possibilidade de recuperação energética por meio do aproveitamento do gás metano gerado (ANGELIDAKI et al., 2011; LV; SCHANBACHER; YU, 2010; YANG et al., 2016a). Ainda que apresente tais vantagens, a estabilidade do sistema de digestão anaeróbia é suscetível à presença de compostos tóxicos ou inibidores constituintes de efluentes industriais complexos, que podem, eventualmente, resultar na redução da eficiência do processo de degradação (PARKIN et al., 1983; ZHENG et al., 2017).

Nesse contexto, com relação à liquefação hidrotérmica da borra de café, identifica-se uma lacuna na área apresentada em função da ausência de trabalhos voltados à caracterização, estudo e modelagem da biodegradabilidade anaeróbia do efluente resultante desse processo termoquímico.

A escolha pelo tratamento anaeróbio se justifica pelo âmbito sustentável, à medida que o processo de degradação anaeróbia além de guardar a possibilidade de recuperação de energia por meio da produção de metano, quando este é coletado, produz lodo estabilizado, que pode ser aplicado na recuperação de nutrientes quando disposto no solo. Logo, o desenvolvimento de estudo voltado ao tratamento da fase aquosa ou efluente gerado a partir da liquefação hidrotérmica visa tornar o processo de conversão termoquímica da borra de café viável econômica e ambientalmente. O estudo foi conduzido por meio da estimativa de parâmetros cinéticos e modelagem matemática do processo, e foi completado pela avaliação do balanço energético do sistema combinado de liquefação hidrotérmica seguida pela digestão anaeróbia do efluente.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão de literatura consiste na descrição de alguns itens que possuem relevância acerca da temática abordada neste trabalho. A saber, a revisão abrange breve contextualização da Indústria cafeeira mundial e brasileira, bem como os principais resíduos gerados pela linha de produção do café solúvel. Com relação à borra de café, a revisão traz a composição estrutural do resíduo de estudo segundo dados da literatura que auxiliam na discussão dos resultados voltados à sua caracterização, bem como estudos que visam à valorização energética de biomassa lignocelulósica e, mais especificamente, da borra de café. A revisão da literatura também contextualiza os principais processos termoquímicos já aplicados na conversão de biomassa lignocelulósica, destacando-se a liquefação hidrotérmica como processo voltado à conversão de biomassa com alto teor de umidade. No contexto do processamento termoquímico da borra de café, a revisão abrange os principais produtos formados ao final da conversão das frações lignocelulósicas do resíduo, dando maior enfoque à composição do efluente de liquefação hidrotérmica. Por fim, são abordados fundamentos da digestão anaeróbia de compostos complexos e do modelo ADM1. Este item traz siglas e abreviações que podem ser encontradas na seção *Lista de siglas*.

2.1. INDÚSTRIA DO CAFÉ

Como consequência do elevado consumo do café, sua industrialização é responsável pela geração de elevada quantidade de efluentes e resíduos (GIROTTI et al., 2018; KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018; MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012). Dentre os resíduos mais significativos, destacam-se a borra e a casca de café. Cerca de 50% do café é destinado ao processo de produção de café solúvel e, por meio deste processo, se deriva a borra de café (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014; CRUZ et al., 2012). A preparação de café instantâneo ou café solúvel resulta na geração de cerca de 06 milhões de toneladas de borra de café ao longo de um ano (GETACHEW; CHUN, 2017; MUSSATTO et al., 2011a; TOKIMOTO et al., 2005).

A borra de café é o resíduo do processo de tratamento do grão com água em alta temperatura ou vapor visando extração das substâncias flavorizantes (COUTO et al., 2009; MATA; MARTINS; CAETANO, 2018). Apesar do resíduo ser composto por celulose, hemicelulose, lignina, lipídeos, proteínas e polifenóis, este ainda é subutilizado (LIU; PRICE,

2011; SCULLY; JAISWAL; ABU-GHANNAM, 2016) e pouco direcionado a processos industriais que visam à valorização de seus constituintes (GETACHEW; CHUN, 2017).

2.2. COMPOSIÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

A seleção da tecnologia de conversão da borra de café voltada à valorização do resíduo deve considerar sua caracterização ou composição centesimal. Recentes estudos observaram que altos teores de lipídios e proteínas na matéria-prima beneficiaram o rendimento e a qualidade do óleo bruto (TERI; LUO; SAVAGE, 2014; WANG et al., 2013), ao passo que, de acordo com Yang et al (2016), teores altos de lignina na matéria-prima não são desejáveis para a produção de óleo bruto. Ainda segundo Luz et al. (2017b) e Yang et al. (2016), a borra de café possui maior teor para lipídios (15%) e proteína (17,4%), e um menor teor de lignina (23.9%), em comparação com a biomassa de lignocelulose de outros resíduos.

O interesse na valorização energética do resíduo da borra de café por meio da geração de biocombustível líquido é recente e sustentado pela composição deste resíduo que traz considerável teor de lipídeos e proteínas como constituintes. Relacionado à vertente de geração de biocombustível líquido, este resíduo lignocelulósico apresenta alto teor de umidade, o que, por sua vez, seleciona a liquefação hidrotérmica ou a pirólise hidratada como processo termoquímico mais adequado para sua conversão. Ademais, a liquefação hidrotérmica não tem sua atuação limitada pelo teor de lipídeos dos materiais disponíveis, sendo que as proteínas, que correspondem a aproximadamente 17% do resíduo em massa seca, e os carboidratos, que, por sua vez, constituem 45% da borra também em massa seca, são também convertidos em óleo bruto (TIAN et al., 2014; WANG et al., 2013).

A composição da borra de café possui valores variantes registrados na literatura em função do tipo de extração selecionada e da variedade do grão utilizado (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014). De acordo com Mussatto et al. (2011b), a borra de café, de natureza lignocelulósica, é constituída em 45,3% (m/m) por açúcares polimerizados em celulose e hemicelulose.

Do total de 45,3% (m/m), ainda segundo Mussato et al. (2011b), a fração de 36,7% correspondem aos compostos hemicelulósicos, que, por sua vez, são encontrados na forma de manose, galactose e arabinose, após hidrólise com ácido. Do restante, 8,60% dos açúcares correspondem à celulose, hidrolisada ao homopolímero de glicose. Tal valor se mostrou inferior ao obtido por Caetano, Silva e Mata (2012), que encontraram parcela de 13,8% para fração celulósica em resíduo da borra de café. Ainda em relação aos carboidratos estruturais, a

fração total obtida por Tsai, Liu e Hsieh (2012) foi de 47,2%, próxima à porcentagem apontada por Mussatto et al. (2011b) e superior à obtida por (BRETÓN-TORAL; TREJO-ESTRADA; MCDONALD, 2017), de 35%.

Em estudo realizado por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014), as frações de carboidratos estruturais, de amostra livre de extrativos, dividiram-se em 12,40% (m/m) para celulose e 39,10% (m/m) correspondente à fração hemicelulósica da borra de café. Os componentes da fração hemicelulósica encontrados neste estudo foram de arabinose, 3,60% (m/m), manose, 19,07% (m/m), e galactose, 16,43% (m/m). Dentre os açúcares, o homopolímero xilose não foi encontrado como constituinte da borra de café em ambas as caracterizações realizadas por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) e Mussatto et al. (2011b).

Com relação ao teor de proteínas, ainda segundo a caracterização realizada por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014), esta representa 17,44% (m/m) do resíduo em massa seca. Em estudos feitos por Mussatto et al. (2011b), a fração de proteína encontrada como constituinte do mesmo resíduo foi de aproximadamente 14% (m/m). Enquanto em trabalhos conduzidos por Caetano, Silva e Mata (2012) e Go, Conag e Cuizon (2016) foram de 11,3% (m/m) e 13,3% (m/m), respectivamente.

A fração de lipídeos na borra é de aproximadamente 15% (m/m) em massa seca (MUSSATTO et al., 2011a; VARDON et al., 2013). Tal fração motivou estudos acerca da extração desta parcela seguida por transesterificação voltadas à produção de biodiesel (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008; LIU et al., 2017; MUSSATTO et al., 2011a). Na Figura 1 está a média para os constituintes da borra encontrados em literatura em porcentagem de massa seca.

Figura 1: Parcelas dos constituintes da borra de café, considerando média dos valores obtidos da literatura

Fonte: baseada em Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) e Mussatto et al. (2011b).

2.3. VALORAÇÃO ENERGÉTICA DO RESÍDUO DA BORRA DE CAFÉ

Estudos de processos voltados à recuperação energética da borra de café por meio de sua conversão têm sido desenvolvidos (KIM et al., 2017) e, dentre os produtos obtidos, destacam-se o etanol (MUSSATTO et al., 2011a) e o biogás (LUZ et al., 2017b), ambos gerados por meio de conversão biológica. A borra de café pode ser utilizada também para a produção de biodiesel por meio de extração e transesterificação (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008; LIU et al., 2017; MUSSATTO et al., 2011a) e para a produção de óleo bruto, por meio de processos termoquímicos, tais como a pirólise (BOK et al., 2012; FENG et al., 2014; KELKAR et al., 2015; VARDON et al., 2013), gaseificação e liquefação hidrotérmica (YANG et al., 2016a, 2016b, 2017).

Dentre os processos de conversão, a digestão anaeróbia da borra de café também é estudada a fim de conferir valor ao resíduo (CODIGNOLE LUZ et al., 2018b; KIM et al., 2017; LUZ et al., 2017b). Quando não filtrada, a borra apresenta relação C/N elevada o que resulta em inibição do processo de digestão (LUZ et al., 2017b). Portanto, faz-se necessária a separação das fases sólida e líquida da borra a fim de que as frações sejam digeridas separadamente sem necessidade de adição de nutrientes, tais como em trabalhos conduzidos por Luz et al. (2017) de digestão anaeróbia da fração líquida (LUZ et al., 2017a, 2017b) e da parte sólida da borra (CODIGNOLE LUZ et al., 2018b; ROCHA et al., 2014).

A digestão da fração sólida, todavia, demanda uma etapa prévia de tratamento químico ou biológico a fim de viabilizar a hidrólise do material lignocelulósico ou recalcitrante (BAI et al., 2012). Ademais, o pré-tratamento, por sua vez, requer etapa

antecedente de secagem (KOURMENTZA et al., 2018) e gera efluente.

Recentemente, desenvolveu-se o interesse pela utilização da borra de café para a produção de biocombustível líquido (YANG et al, 2016a, 2016b, 2017). Em estudos conduzidos por Li, Strezov e Kan (2014) e Romeiro et al. (2012) foi analisado o processo rápido de pirólise na conversão de borra de café em óleo bruto. Os resultados obtidos, apesar de promissores quanto ao rendimento (fração em massa entre 35,2% e 59,5%), indicaram que a qualidade do óleo bruto produzido não se mostrou satisfatória ao passo que apresentou elevada fração de oxigênio, resultando em valores baixos de calor específico (*higher heating values* ou *HHV*), variantes em uma faixa entre 17 MJ kg⁻¹ e 23 MJ kg⁻¹, dependendo da composição da matéria-prima e das condições de pirólise.

Ainda nestes estudos conduzidos por Li, Strezov e Kan (2014) e Romeiro et al. (2012), verificou-se a necessidade de processo de secagem conduzido previamente à pirólise, visto que a matéria-prima possui elevado teor de umidade. Todavia, o processo de secagem inviabiliza economicamente a tecnologia, além de ser responsável por grande parte do gasto energético do processo. Portanto, o elevado teor de umidade da borra de café requer preferencialmente a aplicação de uma rota de conversão que dispense esta secagem prévia.

Nesse sentido, a liquefação hidrotérmica é um processo termoquímico que converte componentes orgânicos, dentre as possibilidades, resíduos lignocelulósicos recalcitrantes com alto teor de umidade, tal como a borra de café, em óleo bruto a temperaturas e pressões elevadas (ZHENG et al., 2017), eliminando, portanto, a necessidade de secagem prévia. Essas condições de altas temperaturas e pressões em meio aquoso permitem a ocorrência de complexas reações, que incluem a quebra de lipídeos, proteínas e carboidratos e rearranjo dessas frações, resultando na formação de biocombustível (JAZRAWI et al., 2013).

2.4. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

A liquefação hidrotérmica é uma rota de conversão termoquímica de componentes orgânicos com alto teor de umidade, tais como os lignocelulósicos, eventualmente recalcitrantes e complexos. Para a conversão de biomassas de elevado teor de umidade em óleo bruto o processo é indicado (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). A conversão ocorre a temperaturas elevadas, entre 250-350 °C, e pressão também elevada de 5-24 Mpa (ZHENG et al., 2017). Nessas condições de temperatura e pressão, ocorrem reações de hidrólise de lipídeos, proteínas e carboidratos e de rearranjo das frações instáveis, resultando

na formação de biocombustível (JAZRAWI et al., 2013). O rearranjo não acontece em temperaturas voltadas apenas à auto-hidrólise e inclui reações de condensação, ciclização e repolimerização, resultando em compostos de maior peso molecular (DEMIRBAŞ, 2000). Para biomassa holocelulósica, a condensação acontece em temperaturas superiores a 260°C (DE CAPRARIIS et al., 2017).

O balanço energético positivo do sistema, ainda que para biomassa de elevado teor de umidade, se justifica pela utilização dessa parcela úmida como meio reacional e da água contida na biomassa em condições sub e supercríticas como solvente para reações de despolimerização e polimerização de cadeias de compostos complexos em óleo bruto, gás e carvão (DEMIRBAŞ, 2000).

Ainda acerca das vantagens dessa tecnologia, segundo Yang et al. (2016), o processo de liquefação hidrotérmica quando comparado aos demais métodos de conversões termoquímicas é realizado à temperaturas menores e produz ao final da conversão óleo bruto hidrofóbico, que possui menos oxigênio e água em sua composição, resultando em elevado HHV (25-35 MJ kg⁻¹) comparado ao obtido pelo processo de pirólise (14-20 MJ kg⁻¹).

Durante processo de liquefação hidrotérmica, a biomassa é comprimida em água quente em torno de 200-350 °C e até 25 MPa, chegando à produção de bio-óleo e carvão, Figura 2. Devido à alta pressão, ainda que para elevadas temperaturas, a água permanece no estado líquido, em condição subcrítica. Nessa condição a densidade da água diminui e sua constante dielétrica é aumentada, influenciando a polaridade da água. A água, então, passa a se comportar como substância relativamente apolar, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos em meio aquoso.

A condição subcrítica da água permite a ocorrência de complexas reações, uma vez que em meio aquoso e em altas temperaturas, a uma faixa entre 150 °C a 350 °C, as ligações de hidrogênio enfraquecem, levando a formação de íons ácidos de hidrônio (H₃O⁺), catalizadores, e íons hidróxido básicos (OH⁻) (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013; RUIZ et al., 2013).

Dentre as reações possíveis em condição subcríticas estão a despolimerização de lipídeos, proteínas, polissacarídeos e carboidratos, no caso da auto-hidrólise, e a repolimerização das frações instáveis, resultando na formação de biocombustível, para temperaturas mais elevadas que configuram o processo termoquímico como liquefação hidrotérmica (JAZRAWI et al., 2013).

De acordo com Pino et al. (2019), o pH do hidrolisado diminui em resposta ao aumento da temperatura. A diminuição do pH está relacionada a formação dos ácidos fórmico

e levulínico, oriundos da degradação do 5-hidroximetilfurfural (5HMF) que, por sua vez, é derivado da glicose, monossacarídeo constituinte da celulose e ácido acético advindo também da glicose. O constituinte hemicelulósico também libera ácido fórmico, sendo o furfural um intermediário, Figura 2 (LI et al., 2018; NITSOS et al., 2016). Nesse sentido, o aumento da temperatura e do tempo de reação é responsável pelo aumento dos carboidratos disponíveis. Contudo, em condições mais severas predominam-se as reações de formação de ácidos e compostos aromáticos. Nessa faixa de severidade ocorre a formação do bio-óleo e redução dos polissacarídeos em meio aquoso e fração sólida.

Figura 2: Produtos da liquefação hidrotérmica de material lignocelulósico

Fonte: baseada em Li et al. (2018) e Nitsos et al. (2016).

2.5. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

De acordo com Ni et al. (2006) e Tekin; Karagöz (2013), grande variedade de biomassa pode ser convertida em energia por processos termoquímicos e biológicos. Dentre as categorias de biomassa estão àquelas derivadas de plantações voltadas às biorrefinarias, às plantas aquáticas (CHINNASAMY et al., 2010; DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018), os resíduos agroindustriais (CANTRELL et al., 2012; NANDA et al., 2018; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011; WU et al., 2020; YEOH et al., 2018), florestais, industriais (VALDÉS et al., 2020) e domésticos (VAKALIS et al.,

2017). Dentre os processos termoquímicos, estão os convencionais (gaseificação, pirólise e combustão) e a liquefação hidrotérmica.

A grande vantagem da utilização de biomassa residual para produção de combustível líquido em relação ao uso de biomassa proveniente de plantações e monoculturas realizadas em terras aráveis está na geração constante e nos grandes volumes dessa primeira fonte. Ademais, o uso de biomassa residual contribui para a valorização do resíduo que, quando descartado, possui disposição onerosa e dependente de tratamento prévio, sendo, portanto, uma alternativa sustentável e economicamente viável (KUMAR; OLAJIRE OYEDUN; KUMAR, 2018). Além disso, de acordo com Yu et al. (2011), o uso de resíduos em processos de conversão para produção de energia contribui para atender a demanda energética sem acirrar a competição por terras aráveis entre culturas voltadas à produção de alimento e aquelas voltadas à produção de biocombustível líquido, diminuindo também necessidade do uso de pesticidas e fertilizantes.

A Tabela 1 traz temperaturas de hidrólise e liquefação hidrotérmica voltadas à conversão da biomassa lignocelulósica em compostos simples e bio-óleo, respectivamente.

Tabela 1: Temperaturas de hidrólise e liquefação hidrotérmica voltadas à conversão de biomassa lignocelulósica

Degradação em altas temperaturas	Processo termoquímico	Temperatura (°C)	Pontos fortes	Limitações	Referência
Celulose	Hidrólise	200	Disponibilização dos monossacarídeos passíveis de serem convertidos em biocombustíveis	Degradação dos monossacarídeos em furfural e HMF	(RUIZ et al., 2013)
	Coversão em bio-óleo	260 - 280	Conversão dos monossacarídeos em bio-óleo	Formação de compostos recalcitrantes e tóxicos a processos de estabilização biológica da fase aquosa	De Caprariis et al. (2017)
Hemicelulose	Hidrólise	180	Conversão de 90% de biomassa lenhosa e herbácea em seus monossacarídeos	Degradação dos monossacarídeos em furfural e HMF. Compostos potencialmente tóxicos a processos de estabilização biológica da fase aquosa	Mok e Antal (1992)
		210	Conversão da hemicelulose contida em resíduo de poda de avelã em seus monossacarídeos		Sabancı e Buyukkileci (2018)
		200 - 210	Conversão da hemicelulose contida em brotos de videira em seus monossacarídeos		Dávila et al. (2016)
	Coversão em bio-óleo	260 - 280	Conversão dos monossacarídeos em bio-óleo	Formação de compostos recalcitrantes e tóxicos a processos de estabilização biológica da fase aquosa	De Caprariis et al. (2017)
Lignina	Hidrólise	>200	Disponibilização dos polifenóis e lignina solúvel de resíduo de chá	Formação de material recalcitrante no hidrolisado	Ruiz et al. (2013)
	Coversão em bio-óleo	280 - 300	Conversão da lignina em bio-óleo	Liberação de material recalcitrante e tóxico na fase aquosa, tal como polifenóis e lignina solúvel	De Caprariis et al. (2017)

Fonte: a autora.

2.5.1. Degradação da celulose em altas temperaturas e pressões

Quanto à conformação estrutural, a biomassa lignocelulósica apresenta diferentes

porções de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é uma cadeia linear composta por glicose e cada um dos monossacarídeos é conectado por meio de cadeia via beta (1-4)-glicosídica. Tal conformação permite que pontes de hidrogênio se formem, caracterizando uma ligação resistente à ação enzimática (PETERSON et al., 2008).

A acessibilidade à celulose de compostos lignocelulósicos, recurso orgânico em maior abundância no globo, para liberação da glicose é interessante, pois o monossacarídeo é passível de ser convertido em biocombustíveis (SAKA; UENO, 1999). A hidrólise das ligações resistentes da celulose ocorre em meio aquoso e em condições de elevadas temperaturas e pressões, resultando na liberação de oligômeros e monossacarídeos de glicose (MOK; ANTAL; VARHEGYI, 1992). De acordo com Ruiz et al. (2013), processos de auto-hidrólise conduzidos em temperaturas acima de 200 °C indicaram degradação da celulose. Com relação à liquefação hidrotérmica, segundo De Caprariis et al. (2017) em estudo com madeira de carvalho e feno, a produção máxima de óleo bruto a partir do material celulósico foi registrada à temperatura entre 260 °C e 280 °C.

2.5.2. Degradação da hemicelulose em altas temperaturas e pressões

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo que compõe entre 15% a 50% em massa seca da estrutura da biomassa lignocelulósica (RAFIQUL; SAKINAH; ZULARISAM, 2017; RUIZ et al., 2013). Em comparação com a celulose, a hemicelulose não possui estrutura tão resistente e, portanto, é mais suscetível à extração hidrotérmica, processos de hidrólise e a atuação enzimática. A hidrólise da hemicelulose resulta na liberação de pentoses e hexoses no meio aquoso. Contudo, as porcentagens dos monossacarídeos no hidrolisado são variantes, à medida que dependem da origem do material lignocelulósico (AKHTAR; AMIN, 2011). Segundo Mok e Antal (1992) em estudo com biomassa lenhosa e herbácea, a hemicelulose foi 90% convertida em seus monossacarídeos em meio aquoso a temperaturas superiores a 180°C sem adição de catalizadores. A despolimerização da hemicelulose em seus monômeros e oligômeros é dependente da severidade do processo termoquímico. Também dependente da configuração de pressão e temperatura é a degradação das pentoses e hexoses em furfural e hidroximetilfurfural (GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJO, 1999).

Segundo Sabanci e Buyukkileci (2018), o aumento da temperatura para além de 180 °C e do tempo de reação voltada à mudança estrutural dos componentes lignocelulósicos resultaram na redução da hemicelulose na fração sólida. Ademais, ainda segundo Sabanci e Buyukkileci (2018) em estudo feito com resíduo de poda de árvores de avelã, para

temperatura de 210 °C foi observada a completa solubilização da hemicelulose em seus monossacarídeos. Em estudo do hidrolisado de brotos de videira, Dávila et al. (2019) observaram hidrólise da maior parte da hemicelulose, 66,22%, em temperatura de 200 °C e degradação de 84,22% do polissacarídeo em temperatura de 210 °C. Em outro estudo também com brotos de videira, Dávila et al. (2016) relataram remoção da fração sólida de 92% do teor de hemicelulose para auto-hidrólise conduzida a temperatura de 215 °C. Com relação à liquefação hidrotérmica, para biomassa holocelulósica, o rearranjo dos compostos hidrolisados ocorre em temperaturas superiores a 260°C (DE CAPRARIIS et al., 2017).

2.5.3. Degradação da lignina em altas temperaturas e pressões

Segundo Khan e Ahring (2019), a lignina é um polímero fenólico composto por unidades de 4-fenilpropano. Pode conter diferentes unidades aromáticas, sendo elas o hidroxifenil, guaiacilas e siringilas (AKHTAR; AMIN, 2011; PETERSON et al., 2008; RUIZ et al., 2013). Devido à sua estrutura recalcitrante, ainda que em elevadas temperaturas, a decomposição hidrotérmica da lignina é dificultosa (PETERSON et al., 2008). Segundo Tsubaki et al. (2008) em estudo da influência da temperatura na recuperação de produtos de valor agregado a partir de resíduo de chá, a produção de polifenóis foi observada em temperaturas acima de 200 °C. Enquanto em estudo de liquefação hidrotérmica de casca de noz a despolimerização da lignina ocorreu em temperaturas entre 280 e 300 °C (DE CAPRARIIS et al., 2017).

2.6. DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é o processo de degradação e estabilização de materiais orgânicos na ausência de oxigênio por organismos microbianos levando à formação de biogás e biomassa microbiana (GHOSH; POHLAND, 1974). O tratamento anaeróbio aplicado na estabilização de resíduos orgânicos produz biogás como bioenergia ao passo que reduz e previne a poluição ambiental local, à medida que reduz a emissão de gases estufa, quando o biogás é coletado para posterior uso (ANGELIDAKI et al., 2011; LV; SCHANBACHER; YU, 2010; YANG et al., 2016a). Além da possível recuperação de energia, a digestão anaeróbia é caracterizada por baixa produção de lodo, estabilizado ao final do processo, e baixo consumo energético (LV; SCHANBACHER; YU, 2010).

2.6.1. Digestão anaeróbia e toxidade

De acordo com Angelidaki et al. (2009); Ghosh; Pohland (1974); Harper; Pohland (1986) e Stams et al. (2012), a estabilização do material orgânico por meio da digestão anaeróbia depende do metabolismo de grupos de microrganismos que diferem em termos de requerimentos nutricionais, cinética de crescimento e sensibilidade a compostos tóxicos. O processo de digestão anaeróbia é comumente descrito em etapas, sendo estas compreendidas pela hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (AHRING et al., 2003; ANGELIDAKI et al., 2011).

Reações anteriores à metanogênese, que ocorrem durante a acetogênese, produção de acetato pela oxidação de ácidos orgânicos, são termodinamicamente desfavoráveis, ocorrendo a baixas pressões parciais de hidrogênio. Para que o processo se sustente, o sinergismo entre microrganismos produtores (acidogênicos) e consumidores de hidrogênio (metanogênicos hidrogenotróficos e redutores de sulfato) deve ser mantido, assim como o compartilhamento do hidrogênio entre as espécies (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; HARPER; POHLAND, 1986; KROEKER et al., 1979; MCCARTY, 1964).

Neste sentido, a instabilidade operacional de um sistema de degradação anaeróbia pode ser observada à medida que o processo de digestão for submetido a sobrecargas ou a compostos inibidores (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008), uma vez que o controle do sistema depende da sinergia entre organismos acidogênicos, que possuem taxa de duplicação de 2-3 horas a uma temperatura de 35°C e microrganismos metanogênicos acetocláticos e hidrogenotróficos que, para a mesma temperatura, possuem menores taxas de crescimento, cerca de 2-7 dias para duplicação (GHOSH; POHLAND, 1974; MOSEY, 1982).

As substâncias tóxicas ou inibitórias a digestão anaeróbia e a metanogênese são, muitas vezes, responsáveis por favorecerem o desbalanceamento entre microrganismos metanogênicos e acidogênicos. O desequilíbrio entre os dois grupos é a principal causa da redução da eficiência de reatores anaeróbios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; KROEKER et al., 1979). O estudo da literatura acerca da inibição da digestão anaeróbia compreende compostos orgânicos, dentre eles compostos fenólicos, aromáticos nitrogenados cíclicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; TOMMASO et al., 2015) e ácidos de cadeia longa (CODIGNOLE LUZ et al., 2018b; DINSDALE; HAWKES; HAWKES, 1996). A inibição é geralmente indicada por uma diminuição da velocidade de produção de gás metano e acumulação de ácidos orgânicos (KROEKER et al., 1979).

A diminuição dos compostos inibitórios, por processos de adsorção, por exemplo, e a

adaptação do consórcio anaeróbio são formas de superar os fenômenos inibitórios (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; ZHENG et al., 2017). Ademais, o desenvolvimento de modelos matemáticos faz-se necessário para otimização e entendimento do processo alterado devido à inibição de algumas atividades (APPELS et al., 2011).

2.6.2. Homoacetogênese

A produção de acetato pela oxidação de ácidos graxos voláteis por microrganismos heterotróficos por meio da acetogênese não é a única via produtora desse ácido dentre as rotas intermediárias da degradação anaeróbia voltada à produção de metano. Assim como a metanogênese e a redução de sulfato não são as únicas vias consumidoras de hidrogênio no processo de estabilização anaeróbia da matéria orgânica. A homoacetogênese é a rota de produção de acetato por microrganismos acetogênicos autotróficos a partir de CO_2 e H_2 (CONRAD, 1999).

Microrganismos acetogênicos crescem em associação com microrganismos metanogênicos (consumidores de hidrogênio) a fim de que a pressão parcial de hidrogênio seja mantida inferior a 10 Pa. Tal faixa de pressão é requerida pelos microrganismos acetogênicos responsáveis pela oxidação dos ácidos orgânicos a ácido acético (HARPER; POHLAND, 1986). O ácido acético, por sua vez, é substrato para a metanogênese acetoclástica, responsável por aproximadamente 70% do metano formado pela digestão anaeróbia.

A relação observada entre os grupos de microrganismos acidogênicos, acetogênicos e as arqueias metanogênicas é mediadora do processo de digestão anaeróbia e seu equilíbrio é sensível à presença de tóxicos e ao acúmulo de ácidos orgânicos. Já os microrganismos homoacetogênicos, estes podem tolerar condições mais diversas, tais como pressões de hidrogênio superiores às aquelas que favorecem a acetogênese e exposição a certos níveis de toxicidade (SAADY, 2013).

A digestão anaeróbia da fase aquosa da liquefação hidrotérmica da borra de café, por ser um processo termoquímico severo quanto às condições de temperatura e pressão em que ocorre, leva a formação de compostos recalcitrantes potencialmente tóxicos à metanogênese, dentre eles compostos fenólicos, lignina solúvel e compostos aromáticos não fenólicos (DE CAPRARIIS et al., 2017; TOMMASO et al., 2015).

Segundo Saady (2013), a homoacetogênese em reatores operados em batelada é uma condição que pode ser intensificada quando na presença de efeitos inibitórios, uma vez que a homoacetogênese implica que algumas das rotas metabólicas do inóculo misto são inibidas ou deslocadas. Portanto, quando a fase aquosa da liquefação hidrotérmica é aplicada como substrato em processos de digestão anaeróbia, sua composição tóxica e recalcitrante pode ter influência na seleção de microrganismos homoacetogênicos, a fim de que estes contribuam na regulação da pressão parcial de hidrogênio do sistema.

2.7. DIGESTÃO ANAERÓBIA DE FASE AQUOSA RESULTANTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

A água residuária do processo de liquefação hidrotérmica é gerada em grande volume e apresenta em sua composição elevada concentração de nutrientes e de material carbonáceo, possuindo também potencial tóxico (MARCILLA et al., 2013). Apesar da digestão anaeróbia ser uma alternativa natural ao tratamento de efluentes altamente concentrados, tal como o a fase aquosa do processo térmico, este efluente pode ser inibitório ou tóxico aos microrganismos anaeróbios, o que limita a digestão e, conseqüentemente, a produção de biogás (ZHENG et al., 2017).

Para o caso de compostos lignocelulósicos tratados por processos termoquímicos de altas severidades, a hidrólise dos polissacarídeos e consequente solubilização dos carboidratos solúveis podem contribuir para a formação de ácidos, hidroximetilfurfural (HMF) e furfural ao final do processo (DE CAPRARIIS et al., 2017; GARROTE; DOMÍNGUEZ; PARAJO, 1999; MOK; ANTAL JR, 1992). A conversão de parte dos carboidratos em bio-óleo durante a liquefação hidrotérmica ocorre em temperaturas superiores às temperaturas de hidrólise. Potanto, a composição da fase aquosa do processo de liquefação hidrotérmica pode apresentar baixas concentrações de carboidratos e elevadas concentrações de ácidos, além de apresentar compostos advindos da degradação dos ácidos, tais como o hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural.

Estudos detectaram ácidos orgânicos, tais como fórmico, glicólico, acético e propiônico na composição da fase aquosa resultante do processo de liquefação hidrotérmica de biomassas de diferentes origens (DÁVILA et al., 2016; GU et al., 2019; MADDI et al., 2016; PANISKO et al., 2015; SI et al., 2018; ZHENG et al., 2017). Ainda que o estudo da composição e caracterização da fase aquosa do processo de liquefação hidrotérmica de lignocelulósicos tenha sido pouco abordado, Gu et al. (2019), Panisko et al. (2015) e Si et al.

(2018) identificaram os ácidos orgânicos de cadeia curta como os compostos de maior concentração na composição da fase aquosa desse processo termoquímico.

Além dos ácidos e seus derivados, fenóis e lignina solúvel também podem fazer parte da composição da fase aquosa resultante da liquefação hidrotérmica de biomassa que contenha lignina. A faixa de temperatura aplicada na conversão de biomassa por processo de liquefação hidrotérmica (entre 250 °C a 340 °C) é suficiente para que parte da lignina seja decomposta em lignina solúvel e polifenóis (DE CAPRARIIS et al., 2017; KHAN; AHRING, 2019; TSUBAKI et al., 2008). A degradação da fração da lignina resulta no aumentando da concentração de polifenóis e compostos aromáticos na fase aquosa resultante do processo termoquímico. Zhu et al. (2017) também atribuíram a formação de compostos fenólicos a degradação da lignina nos processos de liquefação hidrotérmica.

Portanto, a digestão anaeróbia da fase aquosa resultante da liquefação hidrotérmica de lignocelulósicos pode apresentar dificuldades em função da presença de polifenóis e lignina solúvel, aminas aromáticas, hidroximetilfurfural e furfural. O *item 2.7.1* traz algumas das particularidades da digestão anaeróbia de cada uma das formas mais passíveis de serem encontradas na fase aquosa resultante do processo de liquefação hidrotérmica de biomassa lignocelulósica.

2.7.1. Digestão anaeróbia de compostos aromáticos

A degradação anaeróbia de compostos aromáticos monocíclicos ocorre por meio da conversão destes em benzoil-CoA ou benzoil-CoA com grupos funcionais substituídos, sendo eles: metil, hidroxil ou aminas. Ademais, compostos com tais grupos funcionais são, então, convertidos em compostos intermediários anteriores à quebra da cadeia aromática por meio de redutases, resultando em ácidos graxos voláteis, CO₂ e H₂O (CARMONA et al., 2009; HEIDER; FUCHS, 1997).

2.7.2. Digestão anaeróbia de fenol

A presença de compostos fenólicos em efluentes pode estar relacionada a processos de pré-tratamento voltados à viabilização da degradação de materiais recalcitrantes, tais como a biomassa lignocelulósica (LEVÉN; NYBERG; SCHNÜRER, 2012). A presença dos fenóis em maior ou menor concentração está ligada à severidade do processo, uma vez que a

2.7.3. Degradação anaeróbia de lignina solúvel

A degradação anaeróbia de aromáticos metoxilados, ou siringilas, uma das unidades formadoras da lignina, ocorre em três etapas. A primeira delas envolve o destaque do grupo metil do anel aromático para que, na segunda etapa a estrutura aromática seja aberta e, então, convertida a acetato e dióxido de carbono (KHAN; AHRING, 2019). Estudos acerca da degradação biológica da lignina apontam que membros dos seguintes grupos filogenéticos atuam na degradação da lignina: *Alphaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*, *Firmicutes* e *Actinomycetes* (BILLINGS et al., 2015).

A estrutura aromática da lignina é a principal barreira à degradação biológica, uma vez que as enzimas ligninolíticas produzidas pelas bactérias não atuam diretamente no anel. Para contornar a dificuldade, as bactérias ligninolíticas atuam no anel por meio de hemeperoxidases, dentre outras enzimas extracelulares, que quebram a cadeia com radicais ativos de alto potencial redox. Esses radicais atuam nas ligações C α -C β na molécula de lignina, formando aldeídos e participando na desmetilação, formando metanol (RUIZ-DUEÑAS; MARTÍNEZ, 2009).

A Figura 4 apresenta de forma simplificada a rota de biodegradação de compostos fenólicos em ambiente anaeróbio.

Figura 4: Rota de biodegradação anaeróbia de compostos polifenólicos

Fonte: a autora.

2.8. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo ADM1, *Anaerobic Digestion Model no 01*, foi desenvolvido pelo grupo IWA Task Group for Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes no ano de 2002 (BATSTONE et al., 2002) e apresenta originalmente um total de 17 parâmetros cinéticos e estequiométricos integrados por meio de equações diferenciais que descrevem e simulam reações biológicas, reações irreversíveis, dentre elas reações de desintegração, hidrólise, decaimento de substrato e microrganismos e reações físico-químicas, reações reversíveis, tais como reações de associação e dissociação iônica e de transferências gás-líquido. Tais reações podem ou não fazer parte de um processo de degradação anaeróbia.

De acordo com Danielsson (2014), a cinética de Monod embasa as reações de acidogênese, acetogênese e metanogênese descritas em modelo ADM1 como reações de consumo de substratos variados, segundo a Equação 01.

$$\rho i = k_{m_i} \times \frac{S_i}{K_{S_i} + S_i} \times X_i \times I_i \quad (01)$$

Na Equação 01, o termo “i” refere-se ao composto a ser degradado, que pode ser ácidos intermediários, hidrogênio ou o próprio substrato. Ademais, na Equação 01: velocidade de determinada reação, ρi (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica da reação, k_{m_i} (d^{-1}); constante de saturação, k_s ($kg\ m^{-3}$), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_i ($kg\ m^{-3}$); a concentração do composto, S_i ($kg\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_i .

A primeira parte das reações bioquímicas é voltada às reações de desintegração e hidrólise. A desintegração de material particulado é responsável pela disponibilização de material solúvel, dentre eles material inerte, carboidratos, proteínas e lipídeos. A hidrólise permite que o material solubilizado complexo seja convertido em monossacarídeos, aminoácidos e ácidos de cadeia longa. Tais reações estão apresentadas na Figura 5, como parte A. Enquanto a parte B é constituída pelas reações em que se utiliza a cinética de Monod.

Figura 5: Reações bioquímicas, a saber: (1), (2) e (3)– reações de acidogênese; (4) – acetogênese; (5) – metanogênese acetoclástica e (6) – metanogênese hidrogenotrófica

Fonte: Danielsson (2014).

As concentrações dos componentes do modelo ADM1 devem ser expressas em termos de demanda química de oxigênio (DQO) ou equivalente DQO (eqDQO) em Kg m^{-3} . Quando a equivalência não é possível, tal como para componentes inorgânicos, a unidade usada é kmole m^{-3} .

2.8.1. Processos bioquímicos

A apresentação das equações será feita apenas em relação ao que, do modelo ADM1, foi empregado neste estudo.

Desintegração e hidrólise

De acordo com Vavilin et al. (2008), grande variedade de valores para constantes de primeira ordem podem ser encontradas dependendo do material particulado de estudo, sendo

ele complexo ou de fontes simples, tais como carboidratos particulados. A fim de reduzir a dificuldade de selecionar valores mais abrangentes, o modelo ADM1 traz a separação entre a desintegração e a hidrólise, Equações 02 e 03, de modo que ambos os processos ocorram de acordo com modelo linear cada qual com um valor de constante (BATSTONE et al., 2002; FENG et al., 2006).

$$\rho_1 = k_{dis} \times X_c \quad (02)$$

$$\rho_2 = k_{hyd} \times X_{ch} \quad (03)$$

Nas Equações 02 e 03, X_c e X_{ch} remetem à fração de material orgânico particulado, ou seja, a diferença entre a demanda química de oxigênio (DQO) solúvel e total. Ademais, K_{dis} é a constante de desintegração do material particulado e K_{hyd} é a constante de hidrólise do material particulado.

Acidogênese

Na ausência de aceptores de elétrons, microrganismos reduzem a matéria orgânica disponível resultando em ácidos de cadeia curta e hidrogênio. Dentre os ácidos produzidos nesta etapa, os ácidos propiônico, acético e butírico são considerados no modelo ADM1. Reação de consumo do substrato se dá pela Equação 04.

$$\rho_5 = k_{m_{su}} \times \frac{S_{su}}{K_{S_{su}} + S_{su}} \times X_{su} \times I_5 \quad (04)$$

Na Equação 04 a velocidade de consumo de substrato, ρ_5 (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica da reação de decaimento do substrato, $K_{m_{su}}$ (d^{-1}); concentração de saturação, $K_{S_{su}}$ ($kg\ m^{-3}$), concentração de substrato, S_{su} ($kg\ m^{-3}$); concentração de biomassa voltada à degradação do substrato, X_{su} ($kg\ DQO\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_5 .

Quanto ao fator de inibição (I_5), este possui valor calculado pelo modelo e refere-se à inibição por pH inferior ao pH_{ul} (valor determinado acima do qual não há inibição pelo pH, $I=1$) e à inibição decorrente da concentração de nitrogênio inorgânico.

A concentração dos demais intermediários da metanogênese, dentre eles hidrogênio e ácido propiônico, fazem parte no modelo segundo as Equações 05 e 06 e são formados durante a acidogênese pelo primeiro grupo de bactérias fermentativas.

$$\frac{dS_{pro}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{pro\ in} - S_{pro})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{pro_su} \times \rho_5 - \rho_{10} \quad (05)$$

Para o caso do ácido propiônico, a produção deste intermediário se dá por meio da fermentação do substrato orgânico de acordo com a fração f_{pro_su} , de acordo com Equação

05. Também na Equação 05: Y_{su} é a fração de substrato destinada à síntese celular; ρ_5 é velocidade de consumo de substrato, calculado pela Equação 06.

$$\frac{dS_{h2}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{h2\ in} - S_{h2})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{h2_su} \times \rho_5 - \rho_{12} - \rho_{T_8} \quad (06)$$

Na Equação 06, f_{h2_su} é a fração de substrato destinada à produção de hidrogênio, ρ_{12} é a velocidade de decaimento do hidrogênio e, por fim, ρ_{T_8} é dado pela Equação 07, equação de transferência de massa para o gás hidrogênio, segundo constante de Henry, K_H .

$$\rho_{T_9} = k_{La} \times S_{h2} - (64 \times K_{H_h2} \times P_{gas_h2}) \quad (07)$$

Na Equação 07, k_{la} é dado pelo valor default de $200\ d^{-1}$, valor dado à transferência de massa global, sendo “a” a área de transferência específica. Com relação a P_{gas_h2} , este é calculado segundo Equação 08.

$$P_{gas_h2} = \frac{S_{gas_h2} \times T_{op} \times R}{16} \quad (08)$$

Na Equação 08, S_{gas_h2} é calculado a partir da equação anteriormente apresentada, Equação 06, T_{op} é temperatura de operação e 16 é índice de conversão do hidrogênio em eqDQO.

Nas Equações 5 e 6, para o caso de reatores operados em batelada, q_{in} é igual a zero. Portanto, a primeira parte das equações, $\frac{q_{in} \times (S_{ac\ in} - S_{ac})}{V_{liq}}$, que remete a condição equilíbrio dinâmico aparente de um reator em operação contínua, é desconsiderada.

Acetogênese

De acordo com Danielsson (2014), a degradação dos ácidos graxos de cadeia curta se dá por meio do processo de oxidação destes sem que hajaceptor final de elétron interno. Desta maneira, a oxidação da matéria orgânica reduzida na acidogênese é reponsável pela formação de acetato, hidrogênio e monóxido de carbono (HATTORI, 2008). Segundo Harper e Pohland (1986), o estudo dos ácidos intermediários é dificultado pelo consumo dos mesmos em sistemas metanogênicos bem regulados e por estarem presentes em baixas concentrações. Portanto, a termodinâmica das reações incorporadas a acetogênese é feita segundo estudo da energia livre padrão. Na Tabela 2 estão descritas reações envolvidas no processo de formação do acetato por meio da acetogênese.

Tabela 2: Reações de oxidação de ácidos orgânicos de cadeia curta para formação de acetato

Reação de oxidação (Reações doadoras de elétrons)		
Propionato a acetato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2$	+76,1
Butirato a acetato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1

Fonte: Harper e Pohland (1986).

Grande parte das reações acetogênicas é termodinamicamente desfavorável em condições padrões. Haja vista que a metanogênese acetoclástica tem como substrato o acetato, sua formação pela acetogênese é necessária. Portanto, o equilíbrio das reações na Tabela 2 é constantemente deslocado para a direita por meio da remoção do hidrogênio produzido, sendo que tal premissa ocorre em sistemas tidos como em equilíbrio. O consumo do hidrogênio se dá pelas arqueais hidrogenotróficas e pelas bactérias homoacetogênicas, apresentado em *item* 2.6.2. Mais especificamente, ainda segundo Harper e Pohland (1986), a conversão de ácido propiônico em acetato se dá a pressões de hidrogênio inferiores a 10^{-4} atm. Enquanto a conversão de butirato a acetato ocorre em pressões parciais de hidrogênio inferiores a 10^{-3} atm.

O modelo ADM1 traz em sua composição a produção de ácido acético (ac) a partir dos ácidos butírico (bu) e propiônico (pro), sem trazer a formação de acetato pela homoacetogênese. Desta forma a Equação 09 apresenta a variação da concentração do acetato.

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{ac, in} - S_{ac})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{ac_su} \times \rho_5 + (1 - Y_{pro}) \times (0,57) \times \rho_{10} - \rho_{11} \quad (09)$$

Na Equação 09, Y_{su} e Y_{pro} são as frações de substrato e propiônico, respectivamente, destinadas à síntese celular; ρ_5 , tal como apresentada em Equação 04, ρ_{10} e ρ_{11} são velocidades de consumo de substrato, ácido propiônico e ácido acético, nesta ordem. Ademais, f_{ac_su} é a fração de substrato consumido voltado à produção de acetato.

Para o caso de reatores operados em batelada, q_{in} é igual a zero. Portanto, a primeira parte das equações diferenciais, tal como em Equação 09, $\frac{q_{in} \times (S_{ac, in} - S_{ac})}{V_{liq}}$, que remete a condição *steady state* de um reator em operação contínua, é desconsiderada.

Ainda em Equação 09, ρ_{10} e ρ_{11} são calculados pelas Equações 10 e 11.

$$\rho_{10} = k_{m_pro} \times \frac{S_{pro}}{K_{S_pro} + S_{pro}} \times X_{pro} \times I_{11} \quad (10)$$

Na Equação 10, o termo “pro” refere-se ao ácido propiônico. Ademais, na Equação 10, velocidade da reação de degradação do ácido propiônico, ρ_{10} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo do ácido propiônico, k_{m_pro} (d^{-1}); constante de saturação, k_{s_pro} ($kg\ m^{-3}$), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{pro} ($kg\ m^{-3}$); a concentração do composto, S_{pro} ($kg\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_{10} .

Quanto ao fator de inibição (I_{10}), este possui valor calculado pelo modelo e refere-se à inibição por pH inferior ao pH_{ul} (valor determinado acima do qual não há inibição pelo pH, $I=1$), à inibição decorrente da concentração de nitrogênio inorgânico e também à inibição do consumo do ácido propiônico pela concentração de hidrogênio.

$$\rho_{11} = k_{m_{ac}} \times \frac{S_{ac}}{K_{S_{ac}} + S_{ac}} \times X_{ac} \times I_{11} \quad (11)$$

Na Equação 11, o termo “ac” refere-se ao composto ácido acético. Ademais, na Equação 11, velocidade da reação de degradação do ácido acético, ρ_{11} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo de ácido acético, k_{m_ac} (d^{-1}); constante de saturação, k_{s_ac} ($kg\ m^{-3}$), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{ac} ($kg\ m^{-3}$); a concentração do composto, S_{ac} ($kg\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_{11} .

Quanto ao fator de inibição (I_{11}), este possui valor calculado pelo modelo e refere-se à inibição por pH inferior ao pH_{ul} (valor determinado acima do qual não há inibição pelo pH, $I=1$), à inibição decorrente da concentração de nitrogênio inorgânico e também à inibição pela concentração de amônia livre.

O hidrogênio também é um intermediário do processo de degradação anaeróbia e sua velocidade de decaimento ou consumo é dada por ρ_{12} , segundo Equação 12.

$$\rho_{12} = k_{m_{h2}} \times \frac{S_{h2}}{K_{S_{h2}} + S_{h2}} \times X_{h2} \times I_{12} \quad (12)$$

Na Equação 12, o termo “h₂” refere-se ao composto ácido acético. Ademais, na Equação 12, velocidade da reação de degradação do hidrogênio, ρ_{12} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo de hidrogênio, k_{m_h2} (d^{-1}); constante de saturação, k_{s_h2} ($kg\ m^{-3}$), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{h2} ($kg\ m^{-3}$); a concentração do composto, S_{h2} ($kg\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_{12} .

Quanto ao fator de inibição (I_{12}), este possui valor calculado pelo modelo e refere-se à inibição por pH inferior ao pH_{ul} (valor determinado acima do qual não há inibição pelo pH, $I=1$) e à inibição decorrente da concentração de nitrogênio inorgânico.

Na Equação 11 e Equação 12, cada um dos parâmetros e constantes segue a mesma notação que aquela expressa para Equação 04, enquanto estas estão voltadas ao consumo ou decaimento de propiônico, acetato e de hidrogênio destinado.

Metanogênese acetoclástica e hidrogenotrófica

A conversão do acetato pelas arqueias acetoclásticas é responsável por cerca de 70% do metano produzido em ambiente anaeróbico; enquanto o restante advém do decaimento do hidrogênio pelas arqueias hidrogenotróficas. A Equação considerada pelo modelo ADM1, apresentada pela Equação 13, traz a produção de metano advinda do consumo de acetato, bem como a parcela advinda do consumo de hidrogênio.

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{CH_4 in} - S_{CH_4})}{V_{liq}} + (1 - Y_{ac}) \times \rho_{11} + (1 - Y_{h_2}) \times (1 - K_0(4)) \times \rho_{12} - \rho_{T_9} \quad (13)$$

Na Equação 13, Y_{ac} é a fração de acetato destinada à síntese celular; ρ_{11} é a velocidade de decaimento do acetato, descrito pela Equação 09, Y_{h_2} é a fração de hidrogênio destinada à síntese celular; ρ_{12} é a velocidade de decaimento do hidrogênio, por fim, ρ_{T_9} é dado pela Equação 14, equação de transferência de massa para o gás metano, segundo constante de Henry, K_H .

$$\rho_{T_9} = k_{La} \times S_{CH_4} - (64 \times K_{H_CH_4} \times P_{gas_CH_4}) \quad (14)$$

Na Equação 14, k_{La} é dado pelo valor default de 200 d^{-1} , valor dado à transferência de massa global, sendo “a” a área de transferência específica. Com relação a $P_{gas_CH_4}$, este é calculado segundo Equação 15.

$$P_{gas_CH_4} = \frac{S_{gas_CH_4} \times T_{op} \times R}{64} \quad (15)$$

Na Equação 15, $S_{gas_CH_4}$ é calculado a partir da equação anteriormente apresentada, T_{op} é temperatura de operação e 64 é índice de conversão do metano em eqDQO.

3. OBJETIVOS

3.1. HIPÓTESE PRINCIPAL

A produção de metano por meio da digestão anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica contribui para o balanço de energia do processo de liquefação hidrotérmica da borra de café, tornando-o mais passível de ser aplicado.

3.2. OBJETIVO PRINCIPAL

Estruturar o balanço energético do processo que engloba a produção de óleo bruto por liquefação hidrotérmica da borra de café em água, e recuperação de biogás advindo da digestão anaeróbia da fração líquida resultante desse processo físico-químico.

3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o resíduo da borra de café e o efluente resultante do processo de liquefação hidrotérmica.
- Estimar parâmetros cinéticos da degradação anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café.
- Modelar matematicamente o processo de digestão anaeróbia da água residuária do processo de liquefação hidrotérmica da borra de café.
- Estimar o balanço energético dos produtos resultantes dos processos de liquefação hidrotérmica e de digestão anaeróbia.

4. METODOLOGIA

A borra de café utilizada como matéria-prima a ser convertida pelo processo de liquefação hidrotérmica foi proveniente de produção industrial de café solúvel, cedida pela empresa Nestlé Brasil Ltda., polo de Araras, SP. A primeira etapa do estudo consistiu na caracterização de tal resíduo. O processo de liquefação hidrotérmica foi, então, conduzido a partir da borra de café caracterizada respeitando sua composição centesimal¹. O óleo bruto e o carvão, produtos resultantes do processo de liquefação hidrotérmica, foram analisados por gravimetria. A fase aquosa ou efluente resultante do processo de liquefação hidrotérmica (FALH) foi também caracterizada². A digestão anaeróbia do efluente do processo termoquímico foi estudada em conjunto com a estimativa dos parâmetros cinéticos do processo. Por meio da determinação de compostos intermediários principais³, a modelagem matemática dos dados experimentais da digestão anaeróbia foi feita segundo proposto em modelo ADM1 com algumas modificações. Por fim, de posse dos dados referentes ao rendimento energético dos processos de liquefação hidrotérmica e de digestão anaeróbia, o balanço de energia foi estruturado, utilizando as características do óleo obtido por Yang et al. (2016). A Figura 6, a Figura 7 e a Figura 8 apresentam as etapas intermediárias propostas a fim de concluir os objetivos deste trabalho.

¹ Composição centesimal refere-se à porcentagem constituinte do resíduo sólido segregado em lignina, holocelulósicos e extrativos (proteína e lipídeos).

² A fase aquosa da liquefação hidrotérmica vai também ser chamada de efluente de liquefação hidrotérmica ao longo dos tópicos.

³ Perfil de ácidos graxos voláteis intermediários do processo de formação de metano, de material orgânico e de produção acumulada de metano.

Figura 6: Etapas de caracterização do composto lignocelulósico, do efluente de liquefação hidrotérmica e do inóculo utilizado

Fonte: a autora.

Figura 7: Etapas para o estudo da digestão anaeróbia, estimativa de parâmetros cinéticos e estruturação do balanço de energia

Fonte: a autora.

Figura 8: Etapas físicoquímicas e biológicas do trabalho

Fonte: a autora.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DA REAÇÃO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA (LHT)

4.1.1. Caracterização da borra de café

A fim de caracterizar a borra de café, compostos alvos foram extraídos da matriz lignocelulósica sólida e, posteriormente, identificados e quantificados. A extração foi processada em 03 estágios na base água e, posteriormente, o sólido livre de extrativos solúveis em água passou por extração em 03 estágios na base etanol (100% solvente), a temperatura constante de 60 °C. A título de comparação, foi feita extração com solvente hexano em 100% e, por meio desta extração, por gravimetria, os extrativos apolares foram contabilizados no balanço geral para composição centesimal do resíduo. A borra de café *in natura* foi caracterizada também em termos de umidade, cinzas e fibras solúveis e insolúveis (SLUITER et al., 2008).

Extrativos presentes na biomassa lignocelulósica

A matriz sólida lignocelulósica (*in natura*) foi submetida à extração em soxhlet em água e solvente orgânico etanol a temperatura de 60 °C, segundo metodologia proposta por Sluiter (2008). Após extração, a fração líquida foi analisada em termos de polifenóis totais pela metodologia utilizada por Buchanan e Nicell (1997) e o total foi quantificado por intermédio do padrão utilizado, ácido gálico em (GAE) mg.L⁻¹. A fase líquida, resultado da extração em água e em etanol, também foi utilizada na determinação da concentração de proteínas (HESS; LEES; DERR, 1978). Outra extração com ciclo-hexana foi empregada a fim de que, por gravimetria, fossem contabilizados os lipídeos juntamente aos demais componentes apolares.

Composição estrutural da biomassa lignocelulósica

A fração sólida exaurida pós-extração de 03 estágios (em água e em etanol) da biomassa *in natura* foi submetida às análises para determinação do teor em polissacarídeos estruturais advindos da fração holocelulósica, composta por hemicelulose e celulose, por meio da metodologia de Sluiter et al. (2008a). Esta metodologia faz uso de digestão ácida a 30°C com H₂SO₄ a 72% (m/m) por 1 hora e digestão ácida em autoclave a 120°C e 1 hora com H₂SO₄ a 12% (m/m).

A lignina insolúvel foi determinada pela metodologia Sluiter et al. (2008a), sendo resultado da fração retida no filtro após digestão ácida em autoclave.

Ademais, foi avaliada a concentração de lignina solúvel ou fibras solúveis pela metodologia adaptada de Dávila et al. (2019), por espectrofotometria. Para tanto, a amostra foi diluída até que a absorvância estivesse entre 0,1 e 0,8 no comprimento de onda 285 nm. Então, seguindo a Equação 16 foi calculada a concentração de lignina solúvel.

$$Lignina\ Solúvel = \frac{Abs \times DF}{\epsilon} \quad (16)$$

Em que Abs é absorvância a 285nm; DF é o fator de diluição e ϵ é o coeficiente de extinção para a lignina no valor de 110 L cm g⁻¹.

4.1.2. Caracterização do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café

A fim de caracterizar o efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café, foram avaliados os seguintes parâmetros: matéria orgânica expressa em DQO – mg L⁻¹ (APHA, 2012), pH, sólidos suspensos totais – g L⁻¹ (APHA, 2012), concentração de ácidos voláteis – mg L⁻¹ (ADORNO; HIRASAWA; VARESCHE, 2014), compostos fenólicos totais, expressos em equivalentes de ácido gálico – EAG (BRAVO et al., 2013) e açúcares totais (BLUNDI; GADÊLHA, 2001).

4.2. INÓCULO

Para realização dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foi utilizado inóculo composto por lodos anaeróbios advindos de três reatores UASB, um tratando efluente da produção de derivados de milho (Ingredion Brasil – Ingredientes Industriais Ltda – Mogi Mirim, SP), outro tratando efluente advindo de matadouro de aves (avícola Dacar – Tietê, SP) e o último tratando esgoto sanitário (ETE Laranja Azeda – Pirassununga, SP). Esta composição objetivou obter lodo misto composto com grande variedade de espécies candidatas a serem aptas à degradação do efluente de liquefação hidrotérmica. Para tanto, a mesma massa de lodo, de cada uma das diferentes fontes, foi utilizada na composição do lodo de inóculo.

4.2.1. Caracterização do inóculo

Os inóculos foram caracterizados por meio de análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV), Sólidos Totais Fixos (STF) Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), conforme metodologia apresentada no *Standard Methods for the Examination of Water and*

Wastewater (APHA, 2012) e Atividade Metanogênica Específica (AME) de acordo com recomendações contidas em Angelidaki et al. (2009).

4.3. PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

A liquefação hidrotérmica foi conduzida para o resíduo lignocelulósico considerando parâmetros encontrados por Yang et al. (2016) ao estudar combinações diferentes de temperatura, tempo de reação e fração de sólido aplicada na conversão da borra de café. Segundo Yang et al. (2016), a condição que proporcionou maior recuperação energética considera temperatura de reação de 275 °C, tempo de reação de 10 minutos e relação líquido/sólido de 20:1. A reação foi conduzida em reator *Parr 4552* de 8,0 litros, resistente a pressões inferiores a 130 bar e temperaturas inferiores a 350°C (FZEA, Pirassununga, SP) e em reator hidrotérmico de 0,8 L e resistente a temperaturas inferiores a 360 °C (UNESP, Araraquara, SP).

Algumas das reações foram conduzidas em reatores diferenciais de menor volume; 0,04 mL, tal como apresentado pela Figura 9. Para o caso do uso destes reatores, foi importante a masseração da biomassa junto do líquido previamente ao processo termoquímico conduzido em mufla, também a 275 °C. A inserção dos reatores na mufla não foi horizontal, os reatores foram inseridos de forma que um ângulo de fosse formado entre o reator e a superfície da mufla. O resfriamento dos reatores diferenciais era feito em banho de água a temperatura ambiente.

A limpeza dos reatores para coleta de material foi feita com auxílio do solvente acetona. A separação do bio-óleo contou com etapa de extração da fase do óleo do carvão/resíduo sólido não convertido lançando mão de solvente acetona. A mistura (carvão, óleo e acetona) foi mantida em agitação até que o óleo pudesse ser sepado da fase sólida e, então, separado do solvente em extrator, tal como apresentado em Figura 10.

Figura 9: Reatores diferenciais de menor volume (40 mL)

Fonte: a autora.

Figura 10: Bio-óleo obtido por reação de liquefação hidrotérmica após separação

Fonte: a autora.

4.4. DIGESTÃO ANAERÓBIA

4.4.1. Ensaios voltados à pré-exposição do inóculo ao efluente de liquefação hidrotérmica

O lodo misto utilizado foi lavado com solução de micro e macro nutrientes, ambas as soluções foram preparadas segundo Angelidaki et al. (2009) e, então, estocado em condições de anaerobiose a temperatura de 37 °C por 10 dias. Tal procedimento feito previamente à inoculação visou consumo de possíveis reservas de carbono presentes no inóculo, bem como

minimização dos efeitos endógenos na produção metanogênica acumulada ao final do ensaio, tal como proposto por FDZ-Polanco et al. (2005).

Após preparação do lodo, o inóculo foi lavado novamente em solução de nutrientes e os sólidos voláteis totais foram acertados em torno de 8 g STV L⁻¹ para inoculação dos reatores em frascos de 1000 mL operados em bateladas sequenciais. Do volume total do frasco de 1000 mL, 600 mL foram destinados ao volume útil. As bateladas foram incubadas a temperatura de 37 °C, tal como apresentado na Figura 11. Os ensaios foram montados em duplicata para cada uma das condições, de modo que dois experimentos foram consuzidos simultaneamente. Ao final de cada ciclo, o inóculo era lavado com solução de macro e micronutrientes para que, então, fosse utilizado como inóculo do ciclo seguinte. Cada ciclo teve duração de 15 dias, aproximadamente. Na Tabela 3 estão apresentados os ciclos em sequência conduzidos durante a fase de pré-exposição.

Tabela 3: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais para a pré-exposição

Fases	Ciclos	Reatores 1 e 2	Reatores 3 e 4	Concentração de substrato (mg O ₂ L ⁻¹)		Parâmetros acompanhados
				Condição 1	Condição 2	
Pré-exposição	PE - Ciclo 1	6,00% (v/v)	6,00%	1000	1000	DQO
	PE - Ciclo 2	4,00% (v/v)	6,00%	600	1000	DQO e Biogás
	PE - Ciclo 3	6,00% (v/v)	13,00%	1000	2000	DQO e Biogás

Fonte: a autora.

Na Tabela 3: A porcentagem refere-se à porção de efluente adicionada em volume junto da solução de nutrientes.

Os parâmetros analisados durante os ensaios de biodegradabilidade foram: a demanda química de oxigênio (DQO), para os três ciclos e, para os dois últimos ciclos, análise de biogás por cromatografia gasosa.

Figura 11: Ensaios de pré-exposição e retirada de amostra líquida

Fonte: a autora.

4.4.2. Ensaios voltados à determinação de parâmetros cinéticos da degradação anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica

Os parâmetros cinéticos da digestão anaeróbia do efluente da liquefação hidrotérmica da borra de café foram estimados por meio de ensaios voltados à determinação da produção de biogás (Potencial metanogênico - BMP), de acordo com recomendações contidas em Angelidaki et al. (2009). Para tanto, o valor da concentração inicial de matéria orgânica durante a inoculação e alimentação dos reatores variou de acordo com a proposta dos ensaios entre 1,0 e 8,2 g L⁻¹ em termos de DQO. Os ensaios foram feitos em frascos de 1000 mL operados em bateladas sequenciais. As bateladas foram incubadas a temperatura de 37 °C. Do volume total do frasco de 1000 mL, 600 mL foram destinados ao volume útil, sendo os sólidos voláteis acertados em torno de 8 g L⁻¹, advindos dos ciclos anteriores de pré-exposição. Os ensaios foram montados em duplicata para cada uma das condições. Ao final de cada ciclo, o inóculo era lavado com solução de macro e micronutrientes para que, então, fosse utilizado como inóculo do ciclo seguinte. Cada ciclo teve duração de até no máximo 15 dias, tempo suficiente para que o patamar máximo de produção de metano acumulado fosse atingido, e as sequências foram conduzidas como descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais para as condições 1 e 2

Fases	Ciclos	Reatores 1 e 2	Reatores 3 e 4	Concentração de substrato em DQO (mg L ⁻¹)	
				Condição 1	Condição 2
Fase 1	Ciclo 1	6,50% (v/v)	6,00% (v/v)	1000	1000
	Ciclo 2	6,50% (v/v)	6,00% (v/v)	1000	1000
	Ciclo 3	13,00% (v/v)	13,00% (v/v)	2000	2000
	Ciclo 4	13,00% (v/v)	13,00% (v/v)	2000	2000
Fase 2	Ciclo 5	19,50% (v/v)	13,00% (v/v)	3000	2000
	Ciclo 6	19,50% (v/v)	19,50% (v/v)	3000	3000
	Ciclo 7	26,00% (v/v)	19,50% (v/v)	4000	3000
	Ciclo 8	26,00% (v/v)	26,00% (v/v)	4000	4000
Fase 3	Ciclo 9	32,50% (v/v)	26,00% (v/v)	5000	4000
	Ciclo 10	39,00% (v/v)	26,00% (v/v)	6000	4000
	Ciclo 11	45,50% (v/v)	26,00% (v/v)	7200	4000
	Ciclo 12	52,00% (v/v)	26,00% (v/v)	8200	4000

Fonte: a autora.

Na Tabela 4: A porcentagem refere-se à porção de efluente adicionada em volume junto da solução de nutrientes.

4.4.3. Análises físico-químicas

Os parâmetros analisados durante os ensaios de biodegradabilidade foram a demanda química de oxigênio (DQO), mg L^{-1} , segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012); polifenóis totais, mg L^{-1} (APHA, 2012) e análise de biogás por cromatografia gasosa. A concentração do biogás foi medida diariamente, por meio de amostragem do *headspace*, sendo amostra submetida à análise em cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC 2014) equipado com detector térmico de condutividade (DTC), coluna HP-PLOT/Q (30 m x 0.53 mm x 40 μm) e hidrogênio como gás de arraste.

Ao final do ensaio foram analisados pH (Potenciômetro), alcalinidade – mg L^{-1} (APHA, 2012), DQO – mg L^{-1} (APHA, 2012) e compostos fenólicos totais – EAG (BRAVO et al., 2013) e ácidos graxos voláteis e álcoois (ADORNO; HIRASAWA; VARESCHE, 2014) por meio de cromatografia gasosa de amostras armazenadas em temperaturas inferiores a 0 °C por cromatógrafo gasoso GC-2010 Shimadzu com detector de ionização de chama (FID), coluna HP INNOWAX de 30m x 0,25mm (diâmetro interno) x 0,25 μm (espessura do filme).

4.4.4. Análise microscópica

Para avaliação microscópica de alíquota do inóculo dos reatores foi utilizado microscópio óptico de contraste de fase *Olympus BX60* e câmera habilitada com captura de imagens *Evolution QE* e software *Image-Pro Plus 4.5*. As alíquotas do inóculo foram sobrepostas em ágar na concentração 2% em lamínula, a fim de que imagens nítidas pudessem ser obtidas.

4.4.5. Estimativa de parâmetros cinéticos

Os modelos matemáticos de ajuste, a saber: modelo de Gompertz modificado, modelo de cinética de primeira ordem, aplicados aos dados de produção metanogênica, e modelo exponencial, ajustados tanto aos dados de decaimento de substrato, quanto aos de produção metanogênica, retornam valores de parâmetros e constantes que foram utilizados na análise dos efeitos do aumento progressivo da concentração inicial do substrato ao longo dos ciclos na atividade de degradação do substrato e de produção de metano.

O modelo de Gompertz modificado por Zwietering et al. (1990), Equação 17, foi ajustado aos valores de produção metanogênica acumulados ao longo do tempo de duração

dos ensaios. A partir de tal ajuste foi possível estimar a máxima produção metanogênica esperada (P_{CH_4}) em mmol e a velocidade máxima de produção metanogênica (k) em mmol dia^{-1} , bem como o período de tempo até o início da produção de metano (λ) em dias. Sendo e o número de Euler. Os ajustes foram realizados utilizando método de Levenberg-Marquardt (Microsoft Origin 9.0).

$$P_{CH_4}(t) = P_{CH_4} \times \exp \left\{ -\exp \left[\frac{k \times e}{P_{CH_4}} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (17)$$

O modelo de cinética de primeira ordem foi utilizado para o cálculo da constante de hidrólise (k) em dia^{-1} . A constante referente à hidrólise de primeira ordem foi encontrada lançando mão da Equação 18 (ANDRIAMANOHIARISOAMANANA et al., 2017; ANGELIDAKI et al., 2009; LEI et al., 2010; LIANG et al., 2020). Na Equação 18, $P_{\text{máx}}$ é a produção de metano acumulada ao final do ensaio em mmol; P é o volume de metano produzido e acumulado em um determinado tempo (t) em mmol, t em dias. Os ajustes foram realizados utilizando método de Levenberg-Marquardt (Microsoft Origin 9.0).

$$\frac{dS}{dt} = -k_h \times S \quad (18)$$

Em que S é a concentração do substrato biodegradável, t o tempo de duração da batelada k_h a constante da reação de hidrólise de primeira ordem. Integrando a Equação 2 tem-se as formas apresentadas pela Equação 19 e Equação 20.

$$\int_{S_f}^S \frac{dS}{S} = \int_t^0 -k_h dt \quad (19)$$

$$\ln \frac{S_{\text{máx}} - S}{S_{\text{máx}}} = -k_h \times t \quad (20)$$

Uma vez feita relação entre a produção de metano e o consumo do substrato disponível, a Equação 20 pode ser escrita na forma da Equação 21, e isolando P , tem-se Equação 22. Nas Equações, $P_{\text{máx}}$ é a produção de metano acumulada ao final do ensaio em (mmol); P é o volume de metano produzido (mmol) e acumulado em um determinado tempo (t) em dias.

$$\ln \frac{P_{\text{máx}} - P}{P_{\text{máx}}} = -k_h \times t \quad (21)$$

$$P = P_{\text{máx}} \times (1 - \exp(-k \times t)) \quad (22)$$

A Equação 23 e Equação 24 foram utilizadas a fim de determinar o tempo de produção metanogênica efetivo.

$$T_{90} = \lambda + 3,25 \times \frac{P_{m\acute{a}x}}{R_{m\acute{a}x} \times e} \quad (23)$$

$$T_{ef} = T_{90} - \lambda \quad (24)$$

Em que T_{90} (dias) é o período para geração de 90% do total de metano acumulado ao final do tempo de digestão, e T_{ef} (dias) é o período de tempo de produção efetiva de metano.

Os pontos experimentais para os parâmetros de demanda química de oxigênio em amostras da fase líquida e de produção de metano para amostragem da fase gasosa foram estudados em conjunto por meio do ajuste do modelo exponencial. Esta metodologia foi adotada a fim de comparar, para um mesmo modelo de ajuste, a constante de decaimento da demanda química de oxigênio com a constante de produção de metano, ambos em equivalente mmol de metano. Deste modo, a análise foi feita a partir do ajuste do modelo exponencial, Equação 25 e Equação 26. De posse do modelo exponencial ajustado, e dos parâmetros estimados, foi possível comparar o coeficiente R_o (dia^{-1}) do modelo exponencial, tanto para curva de produção acumulada de metano; quanto para curva de decaimento do material orgânico em DQO.

$$P_{CH_4} = P_{CH_4 \text{ m\acute{a}x}} + A \times e^{(R_o \times t)} \quad (25)$$

$$S_{DQO} = S_{DQO_f} + A \times e^{(R_o \times t)} \quad (26)$$

Na Equação 25, P_{CH_4} a produção acumulada de metano medida na fase gasosa em certo tempo (mmol); $P_{CH_4 \text{ m\acute{a}x}}$ a produção máxima de metano acumulado (mmol); A a constante que somada ao $P_{CH_4 \text{ m\acute{a}x}}$ resulta no valor do metano acumulado no tempo de início ou zero, A também é dado em mmol; R_o a constante de produção de metano (dia^{-1}). Já para Equação 26, S_{DQO} é a demanda química de oxigênio na fase líquida registrada em um determinado tempo (mg L^{-1}); S_{DQO_f} é a demanda química de oxigênio medida ao final do ciclo (mg L^{-1}); A é a constante que quando subtraída do valor de S_{DQO_f} resulta no valor de S_{DQO_i} (demanda química inicial do ensaio), também em mg L^{-1} e, por fim, R_o é a constante de decaimento ou consumo da demanda do material orgânico em DQO (dia^{-1}).

Demanda química de oxigênio recuperada como metano

O índice de metano recuperado em DQO (I_{CH_4}) ou o índice de conversão do substrato a metano foi calculado pela relação entre a produção máxima de metano acumulado medido ao final do ciclo, dado em equivalente DQO (P_{CH_4} eqCOD) e o decaimento total de matéria orgânica (ΔDQO), também em termos de DQO, conforme descrito na Equação 27.

$$I_{CH_4} = \frac{PCH_4 \text{ eqDQO}}{\Delta DQO} \quad (27)$$

Os valores de I_{CH_4} próximos à unidade ($I_{CH_4} = 1$) indicam que a conversão do substrato em metano foi próxima do valor teórico. Valores inferiores para este parâmetro ($I_{CH_4} = 1$) indicam que parte da energia obtida com a degradação do substrato foi aplicada no crescimento celular, adaptação do inóculo e síntese enzimática.

Balanço de energia

O balanço energético considerou as entradas de energia e saídas dos materiais por meio dos respectivos valores de Cps (calor específico) bem como as demandas por energia do processo de liquefação hidrotérmica.

A entrada conta com a energia da massa microbiana inicial (M_i) e a energia da borra de café de entrada no processo (M_{bc}), por meio dos respectivos Cps. Tal entrada de energia dos processos foi calculada por meio da energia térmica específica envolvida no processo de liquefação hidrotérmica, com metodologias explicitadas na literatura, tal como em Zhou et al. (2013). O cálculo da energia de entrada pode ser resumido na Equação 28.

$$E_{\text{entrada}} = C_{p_{bc}} \times M_{bc} + C_{p_i} \times M_i + E_{thLH} \times M_{bc} \quad (28)$$

Na Equação 27, M_{bc} – massa de borra de café; M_i – massa de inóculo inicial; E_{thLH} – Energia do processo de liquefação hidrotérmica; E_{thAD} – Energia do processo de digestão anaeróbia. Sendo os valores de $C_{p_{bc}}$ (calor específico da borra de café) e C_{p_i} (calor específico do inóculo da biomassa microbiana inicial) calculados por meio da fórmula de Dulong, explicitada na Equação 29, (ZHOU et al., 2010, 2013). Em que, C, H e O representam as frações mássicas de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

$$C_{p_{bc-i}} = 0,3383C + 1,422 \left(H - \frac{O}{8} \right) \quad (29)$$

A energia referente ao processo de liquefação foi calculada de acordo com a Equação 30, em que: E_{thLH} – Energia do processo de liquefação hidrotérmica; W_i – Teor de água da biomassa anterior à conversão; C_{pe} – Calor específico do efluente da produção de café solúvel; C_{ps} – Calor específico da borra de café; R_H – Eficiência de recuperação de calor e T – Temperatura requerida..

$$E_{thLH} = [W_i \times C_{pe} \times T + (1 - W_i) \times C_{ps} \times T] \times (1 - R_H) \quad (30)$$

A energia do processo de digestão anaeróbia (E_{thAD}) foi calculada em estudos previamente publicados (CODIGNOLE LUZ et al., 2018a; REICHHALTER et al., 2011). Contudo, o gasto de energia para o processo de degradação anaeróbia em temperatura mesofílica foi desconsiderado neste estudo.

Ao final do processo de liquefação hidrotérmica ($E_{saída}$), a recuperação de energia foi calculada por meio da Equação 31, considerando a energia resultante do óleo bruto, para o caso específico da liquefação, e biogás, produzidos ao final dos processos termoquímicos e digestão anaeróbia (DA), respectivamente.

$$E_{saída} = E_{bio\ gás} \times M_{bio\ gás} + E_{óleo} \times M_{óleo} + E_{bio\ char} \times M_{bio\ char} \quad (31)$$

Neste sentido, a equação para o cálculo da energia resultante do óleo bruto pode ser resumida na Equação 32.

$$E_{óleo} = [Y_{óleo} \times Cp_{óleo} \times (1 - W_i)] \times (R_c) \quad (32)$$

Na Equação 32, $E_{óleo}$ - Energia recuperada na queima do óleo bruto; $Y_{óleo}$ - Fração de rendimento do óleo bruto (como fração, i.e. 0-1); R_H - Eficiência da combustão; C_p - calor específico (kJ.kg^{-1}); W_i - Teor de água da biomassa anterior à conversão. Ademais, o valor para calor específico do óleo foi utilizado da literatura, de acordo com Yang et al. (2016).

Para o cálculo da energia resultante do bio-gás ($E_{bio\ gás}$) foi utilizado o rendimento de metano medido nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com concentração inicial de substrato igual à utilizada, sendo o valor calorífico do metano 55 MJ.kg^{-1} (ZHOU et al., 2015). Por fim, a eficiência energética de conversão do processo (η) foi calculada de acordo com Codignole Luz et al. (2018a), considerando a razão entre a energia gasta pela energia produzida, tal como em Equação 33 para cada processo termoquímico.

$$\eta = \frac{E_{saída}}{E_{entrada}} \quad (33)$$

4.5. MODELAGEM MATEMÁTICA EM ADM1

De posse dos dados obtidos experimentalmente durante a etapa de adaptação estudo da cinética de consumo de substrato, foi feita modelagem matemática de acordo com o *Anaerobic Digestion Model No 01* (ADM1) em *Software Matlab®* para estudo e compreensão dos dados, que traz em forma matricial equações bioquímicas e físico-químicas representativas da digestão anaeróbia.

Dentre os dados experimentais considerados na modelagem estão os compostos intermediários formados durante a digestão anaeróbia, ácidos graxos voláteis, os valores pontuais medidos para o material orgânico na fase líquida em demanda química de oxigênio (DQO) e para a produção de metano, também em equivalente DQO (eqDQO), os valores de Sólidos Totais Voláteis iniciais e finais.

Ademais, os valores das constantes de decaimento de substrato, de produção metanogênica, bem como os valores de velocidade máxima de decaimento de substrato, estimados por meio dos modelos matemáticos de ajuste facilitaram a modelagem dos dados em ADM1, uma vez que, ao serem considerados como *input* do modelo, diminuíram o número de constantes a serem determinadas.

A modelagem matemática foi feita a partir dos dados experimentais de modo a estimar as variáveis livres $k_0(1)$, $k_0(2)$, $k_0(3)$, $k_0(4)$, $k_0(5)$, $k_0(6)$, $k_0(7)$ e $k_0(8)$ que retornassem o menor erro na comparação entre valores do modelo e experimentais, lançando mão do comando de minimização FMINSEARCH – Mínimos Locais e Globais em *Software Matlab*[®].

4.5.1. Parâmetros livres

Frações do substrato convertidos em ácido acético ($k_0(1)$), ácido propiônico ($k_0(2)$) e hidrogênio ($k_0(3)$)

A fase aquosa da liquefação hidrotérmica apresenta compostos diversos, dentre eles compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos. A imprecisão da equivalência em DQO dos compostos constituintes da fase aquosa, por sua vez, dificulta o conhecimento da estequiometria das reações intermediárias da degradação anaeróbia e, com isso, as frações do substrato destinadas à formação dos ácidos e hidrogênio não puderam ser calculadas experimentalmente. Deste modo, a modelagem dos dados experimentais considerou como parâmetros livres as frações do substrato solúvel que se decompuseram em ácidos e hidrogênio durante a etapa de acidogênese. Assim, as frações do substrato fermentadas a ácido acético (f_{ac_su}), propiônico (f_{pro_su}), intermediários quantificados em fase líquida, e hidrogênio ($f_{h_2_su}$) foram calculadas pelo modelo ADM1. O ácido butírico não foi considerado, pois sua concentração como intermediário do processo foi baixa.

Velocidade máxima específica de conversão do substrato (k0(4))

Tal como discutido em item 2.7, devido à complexidade das rotas de degradação dos compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos, a cinética de degradação ou consumo da matéria orgânica disponível no efluente de liquefação hidrotérmica foi estudada em bateladas sequenciais a fim de que fossem excluídos os efeitos e interferentes causados pela exposição de inóculo não adaptado à toxicidade. Desta forma, o equacionamento voltado à descrição da cinética de inibição por excesso de substrato foi ajustado aos dados de decaimento do material orgânico complexo. O modelo cinético de inibição ajustado aos dados de decaimento do substrato de estudo foi, então, inserido como adaptação da Equação 04 trazida originalmente pelo modelo ADM1, resultando na Equação 34. No modelo ADM1, o parâmetro K_{m_su} da Equação de inibição foi deixado como parâmetro livre a ser estimado, tal como em Equação 35.

$$\rho_5 = k_{m_{su}} \times \frac{S_{su}}{K_{S_{su}} + S_{su}} \times \left(1 - \frac{S_{su}}{C_i}\right)^{0,53} \times X_{su} \times I_5 \quad (34)$$

$$\rho_5 = K0(4) \times \frac{S_{su}}{5,85 + S_{su}} \times \left(1 - \frac{S_{su}}{7,60}\right)^{0,53} \times X_{su} \times I_5 \quad (35)$$

Na Equação 34 e na Equação 35, a velocidade de consumo de substrato, ρ_5 (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica da reação de decaimento do substrato, K_{m_su} (d^{-1}); concentração de saturação, k_{s_su} ($kg\ m^{-3}$), concentração de substrato, S_{su} ($kg\ m^{-3}$); concentração de biomassa voltada à degradação do substrato, X_{su} ($kg\ DQO\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_{su} .

Fator de inibição da metanogênese acetoclástica k0(6)

A possível inibição da metanogênese acetoclástica devido à presença de tóxicos e compostos recalcitrantes também foi estimada pelo modelo, por meio do cálculo do parâmetro livre K0(6). Sendo a constante de inibição da metanogênese acetoclástica o K0(6) adicionada a Equação 11 original proposta pelo modelo ADM1, resultando na Equação 36.

$$\rho_{11} = k_{m_{ac}} \times \frac{S_{ac}}{K_{S_{ac}} + S_{ac}} \times X_{ac} \times I_{11} \times k0(6) \quad (36)$$

Na Equação 36, o termo “ac” refere-se ao composto ácido acético. Ademais, na Equação 36, velocidade da reação de degradação do ácido acético, ρ_{11} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo de ácido acético, k_{m_ac} (d^{-1}); constante de

saturação, k_{s_ac} (kg m^{-3}), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{ac} (kg m^{-3}); a concentração do composto, S_{ac} (kg m^{-3}) e fator de inibição, I_{ac} .

Fator de inibição da hidrogenotrófica $k_0(8)$

O parâmetro livre $k_0(8)$ está relacionado à constante de inibição pela presença dos tóxicos e composto recalcitrantes responsável pela redução do valor da velocidade de consumo do hidrogênio. Deste modo a Equação 37 foi uma adaptação feita a partir da Equação original, Equação 12.

$$\rho_{12} = k_{m_{h_2}} \times \frac{S_{h_2}}{K_{S_{h_2}} + S_{h_2}} \times X_{h_2} \times I_{12} \times k_0(8) \quad (37)$$

Na Equação 37, o termo “ h_2 ” refere-se ao composto ácido acético. Ademais, na Equação 37, velocidade da reação de degradação do hidrogênio, ρ_{11} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo de hidrogênio, $k_{m_{h_2}}$ (d^{-1}); constante de saturação, $k_{s_{h_2}}$ (kg m^{-3}), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{h_2} (kg m^{-3}); a concentração do composto, S_{h_2} (kg m^{-3}) e fator de inibição, I_{h_2} .

Considerando a possibilidade de ocorrência da homoacetogênese

Tal como discutido em item 2.6.2, na presença de compostos tóxicos, a homoacetogênese pode ocorrer a fim de auxiliar na regulação da pressão parcial de hidrogênio em uma faixa que possibilite a ocorrência da acetogênese. Deste modo, os parâmetros cinéticos relacionados à produção de acetato pelo consumo do hidrogênio por microrganismos homoacetogênicos foram considerados na modelagem dos dados deste estudo tanto pela toxicidade à que a microbiota foi exposta quanto pela parcela de formiato responsável pela possível produção de hidrogênio no início da degradação anaeróbia do efluente.

A homoacetogênese foi considerada no modelo ADM1 como uma modificação, visto que o modelo traz em sua estrutura reações voltadas a descrição das etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (BATSTONE et al., 2002; SAADY, 2013). Deste modo, o consumo de hidrogênio voltado à produção de ácido acético foi adicionado na

Equação 38 de formação de acetato por meio do parâmetro livre K0(5) como adaptação da Equação original, Equação 09.

$$\frac{dS_{ac} dt}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{ac in} - S_{ac})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{ac_su} \times \rho_5 + (1 - Y_{pro}) \times 0,57 \times \rho_{10} + (1 - Y_{h2}) \times K0(5) \times \rho_{12} - \rho_{11} \quad (38)$$

Em que o parâmetro livre, K0(5), está relacionado à parcela do hidrogênio destinada à produção de acetato. Na Equação 38, Y_{su} , Y_{pro} e Y_{h2} são as frações de substrato, hidrogênio e propiônico, respectivamente, destinadas à síntese celular; ρ_5 , tal como apresentada em Equação 38, ρ_{10} , ρ_{12} e ρ_{11} são velocidades de consumo de substrato, ácido propiônico, hidrogênio e ácido acético, nesta ordem. Ademais, f_{ac_su} é a fração de substrato consumido voltado à produção de acetato.

Velocidade máxima específica de consumo de ácido propiônico

Para o caso do ácido propiônico formado neste estudo, a produção deste foi considerada como advinda da fermentação do substrato de acordo com a fração f_{pro_su} , ou $k0(2)$, uma vez que é um dos parâmetros livres deste estudo. Quanto à velocidade de decaimento do ácido propiônico, ρ_{10} , esta foi calculada segundo Equação 39 a partir da Equação previamente apresentada como Equação 10.

$$\rho_{10} = k0(7) \times \frac{S_{pro}}{K_{s_pro} + S_{pro}} \times X_{pro} \times I_{11} \quad (39)$$

Na Equação 39, o parâmetro livre $k0(7)$ está relacionado com a velocidade máxima específica de decaimento do ácido propiônico. Também considerado como um parâmetro a ser calculado. Na Equação 39, o termo “pro” refere-se ao ácido propiônico. Ademais, na Equação 39, velocidade da reação de degradação do ácido propiônico, ρ_{10} (d^{-1}), é dada por: velocidade máxima específica do consumo do ácido propiônico, k_{m_pro} (d^{-1}); constante de saturação, k_{s_pro} ($kg\ m^{-3}$), concentração de biomassa envolvida com a reação, X_{pro} ($kg\ m^{-3}$); a concentração do composto, S_{pro} ($kg\ m^{-3}$) e fator de inibição, I_{pro} .

4.5.2. Biomassa microbiana considerada na degradação anaeróbia

A massa microbiana considerada como responsável pelas reações de acidogênese,

acetogênese e metanogênese foi a mesma para todas as reações intermediárias a metanogênese. O parâmetro foi experimentalmente calculado por meio da média obtida para os sólidos voláteis totais medidos no início e no final das bateladas sequenciais voltadas ao estudo cinético da degradação do substrato. O modelo ADM1 propõe que haja quantificação da biomassa ativa envolvida em cada uma das reações intermediárias do processo de digestão. Contudo, devido à complexidade do substrato de estudo e do inóculo utilizado, o parâmetro foi simplificado de modo que a biomassa ativa fosse dada pelo total de sólidos voláteis medidos e tivesse o mesmo valor em todas as reações intermediárias do processo. A entrada deste valor no modelo contou com o fator de conversão de valor igual a $1,42 \text{ g SV g DQO}^{-1}$ (FERRAZ JÚNIOR, 2013).

4.5.3. Etapas de hidrólise e desintegração

A modelagem dos dados considerou as frações solúveis presentes no efluente. Por meio do processo termoquímico severo aplicado foram formadas a fase aquosa, o bio-óleo e o resíduo sólido. A fase aquosa foi separada das duas últimas frações por filtração. Desta forma, o substrato de estudo não foi constituído por material orgânico particulado passível de desintegração e, posterior, solubilização. Quanto à etapa de hidrólise, esta considerou apenas a fração restante da diferença entre a DQO total e a DQO filtrada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão abordados os dados referentes à caracterização da matriz lignocelulósica sólida, resíduo da borra de café, bem como dados obtidos após a reação termoquímica de conversão dessa biomassa em bio-óleo. Este item apresenta também o estudo da digestão anaeróbia da fase aquosa ou efluente da liquefação hidrotérmica em duas fases separadas, a primeira trata da etapa de pré-exposição do inóculo ao efluente em porções variantes de 4% a 13% em volume adicionado. Enquanto a segunda etapa traz o estudo da biodegradabilidade anaeróbia em concentrações diversas para duas condições de estudo. Sendo, condição 1 (C1): variando de 6,5% a 52% em volume de efluente adicionado ao meio reacional e condição 2 (C2): variando de 6,5% a 26%. Em um segundo momento, os dados são estudados segundo a velocidade máxima específica de degradação do efluente tido como substrato em função das diferentes concentrações iniciais aplicadas e segundo a modelagem matemática do ponto de produção de metano que resultou em maior velocidade específica máxima para a degradação do efluente.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

Nos subitens seguintes serão apresentados os valores encontrados para a caracterização do resíduo da borra de café quanto a sua composição, se limitando aos seguintes parâmetros: carboidratos estruturais (hemicelulose e celulose), lignina (solúvel e insolúvel), proteínas, lipídeos e polifenóis totais. A caracterização foi necessária, pois auxiliou na determinação de faixa de temperatura adequada que foi empregada no processo termoquímico de liquefação hidrotérmica. Ademais, tal caracterização contribuiu para seleção de compostos alvos que seriam convertidos, uma vez que cada componente da borra de café possui temperatura ideal de conversão em bio-óleo. Importante ressaltar que cada condição de temperatura de conversão, quando aplicada, resulta em fase aquosa de composição particular, tal particularidade reflete na complexidade do tratamento anaeróbio a ser estudado. Nesse sentido, a comparação entre os compostos da borra de café, matéria prima do processo de liquefação hidrotérmica, e os componentes da fase aquosa efluente desse processo contribuiu para o entendimento das reações dominantes que coordenaram o processo.

Na Tabela 5 estão apresentados dados resultantes da caracterização do resíduo sólido de estudo em termos de polissacarídeos estruturais, lignina, proteínas, polifenóis e lipídeos. Na mesma tabela estão apresentados também valores da literatura para caracterização de resíduo de mesma origem.

Tabela 5: Composição centesimal da biomassa lignocelulósica de estudo e referência

Polissacarídeos estruturais e lignina	Frações da biomassa analisada	Ballesteros et al. (2014)	Vardon et al. (2013)	Mussatto et al. (2011a, 2011b)	Pujol et al. (2013)	Bretón-Toral et al. (2017)	Tsai; Liu; Hsieh (2012)	Caetano et al. (2014)
Polissacarídeos estruturais	83.85± 3.75	75.40 ± 4.43	75.00					
Holocelulose	36.43% ± 3,55	51.50		45.60	22.00	35.00	47.20	
Hemicelulose	16.88% ± 1,57	39.10		36.70	8.98			
Celulose	18.45% ± 1,14	12.40		8.60	13.02			
Lignina total	40.67% ± 0,20	23.90						33.60
Lignina Insolúvel	39.97% ± 0,26	17.59						31.30
Lignina solúvel	0.71% ± 0,06	6.31						1.60
SCG extrativos	Frações da biomassa analisada		Gómez-de La Cruz et al. (2015)	Limousy et al. (2013)	Ballesteros et al. (2014)	Caetano et al. (2014)	Zuorro e Lavecchia (2012)	Cruz et al. (2012)
Umidade	58.16% ± 0.13		55 - 85	80 - 85				
Total de compostos fenólicos	2.86%						2.16	
Proteínas	6.15% ± 0.46				17.00	13.30		13 - 17
Lipídeos	21.77%					21 -21.5		11 - 20

Fonte: a autora baseado em Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014); Bretón-Toral, Trejo-Estrada e McDonald (2017); Caetano, Silva e Mata (2012); Cruz et al. (2012); Gómez-de La Cruz et al. (2015); Limousy et al. (2013); Mussatto et al. (2011a, 2011b); Pujol et al. (2013); Toda (2016); Tsai, Liu e Hsieh (2012); Vardon et al. (2013) e Zuorro e Lavecchia (2012).

Ademais, a Figura 12 apresenta os dados da Tabela 5, de forma a comparar graficamente os valores obtidos experimentalmente para a borra de café de estudo e os valores obtidos por diferentes autores ao trabalharem com a mesma matriz.

Figura 12: Composição centesimal da biomassa lignocelulósica de estudo e referência

Fonte: a autora.

5.1.1. Teor de Umidade

O teor de umidade para a borra analisada apresentou valor de $58,16 \pm 0,13\%$. O valor obtido correspondeu à faixa relacionada ao teor de umidade registrada em literatura para borra de café resultante de processo voltado a produção de café solúvel, relatada entre 55% a 85%, de acordo com Gómez-de La Cruz et al. (2015). A fração correspondente aos sólidos fixos encontrada foi de $0,93 \pm 0,02\%$, em base seca, um pouco inferior ao valor de $1,30\% \pm 0,10$ (m/m), encontrado na caracterização feita por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014).

O teor de umidade de 58% justifica aplicação de processo termoquímico que dispensa a necessidade de secagem prévia, visto que, variedades de biomassa com teores de umidade acima de 35% inviabilizam aplicação de processos termoquímicos convencionais, tal como gaseificação (NI et al., 2006) e pirólise (HAARLEMMER et al., 2016), sendo que até mesmo a pirólise hidratada requer umidade abaixo de 40% (AKHTAR; AMIN, 2011).

5.1.2. Extração e quantificação de polifenóis totais

Para a quantificação de fenóis totais foi realizada extração em soxhlet em três ciclos com água e com etanol. Para extração em água foi encontrado valor de $15,24 \pm 1,92$ mg em 2100 mg de borra de café ou $0,73\%$ (m/m) de fenóis totais em massa seca do resíduo. Para extração em etanol, após os três estágios, encontrou-se valor de $44,76 \pm 2,94$ mg em 2100 mg

do resíduo ou 2,13% (m/m) de fenóis totais em massa seca do resíduo. O total de compostos fenólicos representou 2,86% (m/m) da composição em massa seca da borra de café. Em estudo conduzido por Zuorro e Lavecchia (2012), o valor encontrado para compostos fenólicos totais foi de 2,16% (m/m) do total em massa seca do resíduo de borra de café proveniente de cápsulas.

Os ácidos clorogênicos, maior grupo dentre os compostos fenólicos presentes na borra, representam cerca de 6 a 12% em massa do grão de café. Após extração dos compostos flavorizantes de interesse para a produção de café solúvel, o que foi determinado na borra, 2,86% (m/m), é indicativo da parcela que não pode ser aproveitada no processo (DUARTE; PEREIRA; FARAH, 2010).

5.1.3. Determinação de carboidratos estruturais e lignina

A determinação e quantificação dos carboidratos estruturais e lignina resultou no total aproximado de 78,23% em massa da borra de café em base seca para extração dos extrativos⁴ em hexana e 83,85% para extração dos extrativos em água seguida por etanol. Desse total, $43,37\% \pm 3,95$ adveio dos compostos holocelulósicos e $48,50\% \pm 0,29$ da lignina total, ambos em massa seca de resíduo livre de extrativos solúveis em etanol e em água. Mais especificamente, a lignina insolúvel encontrada correspondeu a $47,58\% \pm 0,28$; enquanto o restante de $0,92\% \pm 0,07$ correspondeu à lignina solúvel.

Com relação à porcentagem de holocelulósicos, a celulose representou $21,96\% \pm 1,73$ do total em massa seca de resíduo da borra sem extrativo (desconsiderando as frações de lipídeos e de proteínas constituintes da borra de café). Enquanto a parcela de hemicelulose encontrada no resíduo correspondeu a $20,09\% \pm 1,73$, também em massa seca do resíduo sólido e livre de extrativos.

Na comparação com os valores da literatura apresentada, os resultados foram expressos em massa seca da borra de café, descontou-se a porcentagem de extrativos dos valores obtidos (frações de proteínas e de lipídeos), ou seja, consideraram-se apenas os polissacarídeos estruturais e a lignina. O estudo conduzido por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) foi desenvolvido tendo por base a metodologia de caracterização utilizada

⁴ Extrativos são compostos que não fazem parte da composição estrutural da biomassa lignocelulósica. Exemplos de extrativos: lipídeos, proteínas, fenóis e compostos inorgânicos. Portanto, extraindo tais compostos, a massa restante, denominada “livre de extrativos”, remete a fração estrutural da biomassa, os polissacarídeos e a lignina.

neste trabalho. Contudo, a borra de café foi proveniente de uma variedade de grãos diferenciada, composta por mistura das variedades de café Arábica e Robusta cedidos por empresa de Portugal. A comparação entre os trabalhos, válida pela metodologia coincidente, pode diferir em valores devido à variedade do grão, bem como da própria eficiência do processo de produção do café solúvel (CAMPOS-VEGA et al., 2015).

Os valores para carboidratos estruturais relacionados aos compostos holocelulósicos encontrados resultaram em $36,43\% \pm 3,55$ (m/m), valor inferior ao encontrado por Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) de $51,50\% \pm 2,73$ (m/m). Contudo, a divergência maior está nas parcelas correspondentes à hemicelulose e celulose. Para Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) a hemicelulose e celulose correspondem a $12,40\% \pm 0,79$ (m/m) e $39,10\% \pm 1,94$ (m/m), respectivamente; enquanto a caracterização do resíduo de estudo resultou em $18,45\% \pm 1,14$ (m/m) para celulose e $16,88\% \pm 1,57$ (m/m) para hemicelulose.

Ainda a título de comparação, Mussatto et al. (2011a, 2011b), fazendo uso de metodologia de caracterização diferente, encontraram $36,70\%$ (m/m) para hemicelulose e $8,60\%$ (m/m) para celulose, totalizando $45,6\%$ (m/m) para carboidratos totais, valor pouco superior ao encontrado, de $36,43\% \pm 3,55$ (m/m).

Também lançando mão de metodologia particular, Pujol et al. (2013) encontraram valor inferior para carboidrato total quando em comparação com demais estudos voltados à caracterização de resíduo da produção de café solúvel. O total de carboidratos encontrados foi de 22% (m/m), sendo que, deste montante, as frações de celulose e hemicelulose representam $13,02\%$ (m/m) e $8,98\%$ (m/m), respectivamente.

Ainda que o total de carboidratos tenha sido inferior, as frações parciais de celulose e hemicelulose encontradas por Pujol et al. (2013) se aproximam às encontradas neste estudo. Para a borra analisada, $53,40\%$ dos carboidratos totais corresponderam à celulose (polímero de glicose), sendo o restante composto por hemicelulose (polímero de manose). Para Pujol et al. (2013) as frações componentes do total de carboidratos se dividiram em celulose (glicose) e hemicelulose (manose) representando $59,20\%$ e $40,80\%$, respectivamente. Ademais, tal como obtido para o resíduo deste estudo, galactose, xilose e arabinose não foram encontrados como constituintes da hemicelulose. A Tabela 6 relaciona valores obtidos durante a caracterização do resíduo de estudo e valores de referência para os carboidratos estruturais.

Tabela 6: Frações de carboidratos estruturais encontrados na borra de café analisada e valores de referência

Componentes da borra de café	Frações obtidas por este estudo	Referência				
		Ballesteros et al. (2014)	Mussato et al. (2011)	Pujol et al. (2013)	Bretón-Toral et al. (2017)	Tsai; Liu; Hsieh, (2012)
Holocelulose	36,43% $\pm$ 3,55	51,50%	45,60%	22,00%	35%	47,20%
Hemicelulose	16,88% $\pm$ 1,57	39,10%	36,70%	8,98%	-	-
Celulose	18,45% $\pm$ 1,14	12,40%	8,60%	13,02%	-	-

Fonte: a autora.

Com relação à lignina, esta correspondeu a 40,67% $\pm$ 0,20 (m/m) da massa total seca do resíduo, sendo que deste total, 39,97% $\pm$ 0,26 está relacionado à lignina insolúvel. Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) encontraram valores inferiores a esses, a lignina foi determinada como constituinte de 23,90% $\pm$ 1,70 da massa total do resíduo em base seca, sendo que deste montante, 17,59% $\pm$ 1,56 correspondeu à lignina insolúvel. Em caracterização de resíduo da borra de café provenientes de cafeterias de Portugal, Caetano et al. (2014) e Caetano, Silva e Mata (2012) relataram 33,6% em massa seca do resíduo correspondendo a lignina total, sendo 31,3% (m/m) proveniente da lignina insolúvel e o restante, 1,6% (m/m), da lignina solúvel. A Tabela 7 relaciona valores obtidos durante a caracterização do resíduo em estudo e compilado de valores de referência.

Tabela 7: Frações de lignina encontradas na borra de café analisada e valores de referência

Componentes da borra de café	Frações obtidas por este estudo	Referência	
		Ballesteros et al. (2014)	Caetano et al. (2014)
Lignina Total	40,67% $\pm$ 0,20	23,90%	33,60%
Lignina Insolúvel	39,97% $\pm$ 0,26	17,59%	31,30%
Lignina Solúvel	0,71% $\pm$ 0,06	6,31%	1,60%

Fonte: a autora.

O total de polissacarídeos estruturais e lignina encontrado neste trabalho e na caracterização de Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) foi de 83,85% $\pm$ 3,75 (m/m) e 75,40 $\pm$ 4,43 (m/m), respectivamente. O valor obtido de 83,85% $\pm$ 3,75 (m/m) também se mostrou superior ao obtido por Toda (2016), que, para o mesmo resíduo da borra de café, porém, de lote e de safra diferentes, encontrou total de fibras (solúveis e insolúveis) de 73% e 74,6% para os lotes 01 e 02, respectivamente. A caracterização realizada por Vardon et al. (2013) se aproxima do valor obtido por Toda (2016), à medida que o primeiro resultou em total de

fibras⁵, composto por celulose, hemicelulose e lignina, representativo de 75% do total em massa da borra analisada. A Tabela 8 relaciona valores obtidos durante a caracterização do resíduo de estudo e valores de referência.

Tabela 8: Frações de polissacarídeos encontradas na borra de café analisada e valores de referência

Componentes da borra de café	Frações obtidas por este estudo	Referência		
		Ballesteros et al. (2014)	Vardon et al. (2013)	Toda (2016)
Polissacarídeos estruturais	83,85% $\pm$ 3,75	75,40 $\pm$ 4,43	75%	73% - 74,6%

Fonte: a autora.

A diferença entre os valores obtidos pela caracterização neste estudo e pelos valores resultantes da caracterização realizada por Toda (2016) para resíduo da borra de café resultado de mesma cadeia produtiva pode ser produto das diferentes safras a que se referem às amostras, bem como às diferentes limitações e particularidades das metodologias não coincidentes aplicadas.

Contudo, a diferença entre os valores deste estudo e os valores encontrados para a borra advinda de mesmo processo produtivo, caracterizado por Toda (2016) se torna evidente quando se observa o parâmetro carboidrato. Toda (2016) contabilizou que 65% em massa do resíduo advinham dos carboidratos. Este estudo contabilizou valor de 40,7% de lignina e 36,4% de carboidratos. Pode-se concluir que, para além das diferenças intrínsecas por se tratarem de lotes diferentes do resíduo, possivelmente, o valor para lignina insolúvel foi superestimado nesta caracterização. Admitindo-se dizer que, presumivelmente, parte dos carboidratos foi contabilizada como lignina, mas tal valor não pode ser determinado.

5.1.4. Proteínas

A análise de proteínas do líquido resultante da extração em soxhelet com água e depois com etanol, feita para ambos em três ciclos, determinou que 6,15% $\pm$ 0,46 em massa do resíduo analisado advinham da proteína. A extração em água possibilitou detecção de 42% do total de proteínas; enquanto a extração em etanol foi responsável pela determinação dos 58% restantes. A extração foi realizada também em 04 ciclos para cada uma das etapas, em água e depois em etanol. No entanto, ainda que para maior tempo de extração, os resultados

⁵ Fibras são os componentes estruturais da biomassa lignocelulósica, dentre eles os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e a lignina total (lignina solúvel e insolúvel).

foram próximos daqueles obtidos em três ciclos, resultando em uma fração de proteína de $6,25\% \pm 0,48$ em relação à massa total do resíduo da borra.

O valor encontrado mostrou-se inferior ao registrado em literatura, o teor de proteínas comumente encontrado se enquadra na faixa de frações correspondentes entre 10% e 17% em base seca (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014; SILVA et al., 1998). Mais especificamente, nos trabalhos de Caetano et al., 2014 e Caetano, Silva e Mata (2012) o teor de proteínas encontrado foi de 13,3% em massa seca de borra advinda de cápsulas e borra fornecida por cafeterias. A referência de valor obtida por Cruz et al. (2012) de 12% a 17% também advém de resíduo de máquinas de café expresso. A diferença entre os valores pode estar vinculada à temperatura de processamento do café para a produção do café solúvel e consequente geração do resíduo de estudo, pois tal temperatura pode desnaturar parte das proteínas.

5.1.5. Lipídeos e demais compostos apolares

A extração para quantificação dos lipídeos e demais extrativos apolares foi realizada em soxhelet sem correção da umidade em 3 ciclos de recirculação usando hexano como solvente em 100%, pois de acordo com Ahangari e Sargolzaei (2013), a adição de água refletiu em menores porcentagens de lipídeos ao final da extração. O resultado encontrado foi de 21,77% de lipídeos e extrativos apolares em massa seca de resíduo da borra de café. Valor próximo do encontrado por Toda (2016), que obteve 19 e 22% em massa seca do resíduo ao extrair lipídeos com hexano dos lotes 01 e 02, respectivamente.

5.1.6. Resumo da composição centesimal do resíduo da borra de café

A caracterização da borra de café apontou para um resíduo atípico dentre as matrizes lignocelulósicas, devido ao alto teor de lignina na composição estrutural da biomassa, aproximadamente de 40% em massa seca do resíduo. Ainda considerando a diferença entre a caracterização encontrada pela literatura voltada à caracterização do resíduo, em torno de 25% de lignina, o teor de 40% encontrado para a lignina para a borra de café de estudo pode estar relacionado à eficiência do processo de extração da fração solúvel do grão para produção de café instantâneo por meio da vaporização. Contudo, a composição elementar da borra de café ainda indicou a liquefação hidrotérmica como rota de conversão interessante para o resíduo, visto que a fração de extrativos e holocelulósicos representaram no mínimo cerca de 60% em

massa seca do resíduo.

O balanço de massa da composição elementar do resíduo contou com os extrativos apolares, a lignina, solúvel e insolúvel, a hemicelulose e celulose. Dentre os extrativos, foram contabilizados os polifenóis totais, as proteínas e lipídeos, compostos apolares extraídos em hexano. Desta forma, a composição centesimal foi calculada segundo Equação 33.

Composição centesimal

$$= \text{lignina} + \text{hemicelulose} + \text{celulose} + \text{extrativos apolares} \quad (33)$$

$$\text{Composição centesimal} = 40,67\% + 16,88\% + 18,45\% + 21,77\%$$

$$\text{Composição centesimal} = 97,77\%$$

O valor de 97,77% é inferior à composição centesimal total possível de 100% em decorrência dos erros de cada extração feita, bem como das metodologias de quantificação.

De forma geral, a caracterização do resíduo obtida pode ser apresentada pela Figura 13 - B. Ainda que diferente da literatura, a Figura 13 - A traz em sua composição maior teor de extrativos e holocelulósicos que, quando juntos, representam mais de 50% da massa seca do resíduo. Contudo, tal valor pode ser maior ao se considerar possível superestimação da lignina.

Figura 13: Composição centesimal da borra de café em literatura (A) e borra de café de estudo (B)

Fonte: a autora baseado em Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) e Mussatto et al. (2011a, 2011b).

Na Figura 13: A lignina não está descontando a fração inorgânica ou teor de cinzas**.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO

A Tabela 9 apresenta as características dos três lodos utilizados nos ensaios de digestão anaeróbia componentes do presente estudo. Para a condução dos ciclos experimentais voltados à adaptação do consorcio microbiano, obteve-se inóculo composto por lodos anaeróbios advindos de três reatores UASB, Tabela 01, um tratando efluente da produção de derivados de milho (Ingredion Brasil – Ingredientes Industriais Ltda – Mogi Mirim, SP), outro tratando efluente advindo de matadouro de aves (avícola Dacar – Tietê, SP)

e o último tratando esgoto sanitário (ETE Laranja Azeda – Pirassununga, SP). Os valores de atividade metanogênica específica para lodos advindos da Ingridion, Avícola Dacar e ETE Laranja Azeda resultaram nos valores de $0,19 \pm 0,03 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$, $0,231 \pm 0,04 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$, $0,15 \pm 0,03 \text{ gCH}_4 \cdot \text{gVSS}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$.

Tabela 9: Caracterização de lodo advindo de Ingridion, ETE Laranja Azeda e Avícola Dacar

Atividade metanogênica específica ($\text{gCH}_4 \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$)	Avícola Dacar	ETE Laranja Azeda	Ingridion Brasil
	$0,2361 \pm 0,0352$	$0,1469 \pm 0,0270$	$0,1919 \pm 0,0309$
Sólidos Totais - ST (g.L^{-1})	$46,00 \pm 0,15$	$58,52 \pm 1,94$	$26,71 \pm 2,22$
Sólidos Voláteis - SV (g.L^{-1})	$38,83 \pm 0,34$	$33,96 \pm 1,18$	$22,14 \pm 1,83$
Sólidos Fixos - SF (g.L^{-1})	$7,17 \pm 0,19$	$24,57 \pm 0,76$	$4,57 \pm 0,39$

Fonte: a autora.

5.3. REAÇÃO DE LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Para as condições de temperatura e tempo de reação aplicados, 275°C e 10 minutos, a conversão da borra de café por liquefação hidrotérmica resultou em 42,5% de bio-óleo e 57,5% de carvão e resíduos sólidos do total de 74% da massa de borra de café convertida, uma vez que aproximadamente 26% em massa do resíduo foram perdidos à medida que se destinou às composições complexas do efluente e do gás. Na Figura 14 e na Figura 15 estão apresentados os principais produtos formados pelo processo temoquímico de liquefação hidrotérmica da borra de café.

Figura 14: Composição centesimal da borra de café e sua contribuição na formação do bio-óleo e do carvão

Fonte: a autora.

Importante ressaltar que, diferentemente da literatura, grande parcela do óleo foi obtida após separação da fase sólida com uso de solvente e não por autoseparação. Tal necessidade pode estar relacionada à maior produção de carvão e resíduos sólidos no final do

processo termoquímico, o que pode ter contribuído para adsorção do óleo produzido. Os produtos da reação termoquímica, juntamente com a fase aquosa estão apresentados na Figura 15.

A caracterização da composição centesimal da borra de café para a lignina total evidenciou que 40% em massa do resíduo seco advinham majoritariamente de fibras de lignina insolúveis. Grande parte dessas fibras contribuiu para formação do carvão e do resíduo sólido não convertido restante ao final do processo termoquímico, uma vez que, de acordo com Gollakota, Kishore e Gu (2018), o teor de carvão é dependente da quantidade de lignina do composto a ser convertido. O fato da formação do resíduo sólido e carvão ter sido de 57,5% do total não perdido para o efluente ou gás ou de 42,55% em relação à massa total do resíduo utilizado na reação, indica que, de fato, o teor para lignina do presente estudo é superior àquele encontrado na literatura.

A conversão descrita por Yang et al. (2016) para a condição de maior rendimento de óleo (275 °C, 10 minutos e SRT 1:20), a mesma condição deste estudo, resultou em aproximadamente 18% em massa de carvão e resíduo sólido não convertido, a saber, neste mesmo estudo, o valor para lignina do resíduo apresentado foi de 24%, valor mais comumente encontrado referente a fração de lignina presente na borra de café em literatura. Sendo assim, a formação do sólido ao final da conversão feita por Yang et al. (2016) adveio, possivelmente, da fração de lignina, tal como observado neste estudo.

Figura 15: Produtos da reação de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora.

Quanto à massa do resíduo considerada perdida, 26%, esta foi relacionada a possíveis perdas mássicas de produtos e resíduos durante a limpeza e coleta destes materiais do reator, o valor também está associado à perda mássica do gás formado e, em maior quantidade, do material orgânico de menor peso molecular que contribuiu para constituição do efluente ou da

fase aquosa resultante da liquefação hidrotérmica. O valor associado a esta perda mássica indicada na conversão feita por Yang et al. (2016) foi de 34%, aproximadamente. A diferença pode estar relacionada à menor fração de lignina no resíduo convertido por Yang et al. (2016). Deste modo, a concentração de compostos simples liberados na fase aquosa foi possivelmente menor em resíduo com maior teor de lignina, tal como o de estudo.

Para melhor compreensão das possíveis rotas de conversão responsáveis pela liberação de compostos na fase aquosa gerada ao final do processo termoquímico, o resíduo de café foi expresso em termos de equivalente DQO (demanda química de oxigênio) para a variedade da borra deste estudo e da comumente encontrada em literatura.

Primeiramente, a caracterização do resíduo da borra de café mostrou que 22%; 16%; 18% e 40% advinham de extrativos apolares (proteínas e lipídeos), hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Com relação à caracterização considerada por Yang et al. (2016) e a composição mais encontrada em literatura, as frações de 20,00%; 36,00%; 20,00% e 24,00% em massa da borra são constituídos por extrativos apolares (proteínas e lipídeos), hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014; MUSSATTO et al., 2011b; YANG et al., 2016b).

Considerou-se que a fração de extrativos apolares da borra de café advinha, principalmente, dos lipídeos e que estes, por sua vez, podem ser representados pelo ácido palmítico e ácido linoleico que, segundo Toda (2016), representaram 70% da fração de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na borra de café. Desta forma, a equivalência em termos de demanda química de oxigênio para essa fração foi calculada segundo o fator de conversão de 2,875 g DQO g⁻¹ de ácido palmítico e 2,857 g DQO g⁻¹ de ácido linoleico, a média dos equivalentes calculada resultou no equivalente de 2,866 g DQO g⁻¹ de ácido graxo saturado e insaturado. A fração hemicelulósica e celulósica adveem das pentoses e hexoses. Portanto, o equivalente em DQO dessas frações considerou a relação de 1,0657 g DQO g⁻¹ de pentoses e hexoses. Para a fração de lignina, polímero mais complexo, o equivalente foi calculado com base em ácido gálico, fenol solúvel utilizado como padrão de quantificação deste composto no efluente.

Para a borra de café caracterizada neste estudo, seguindo as frações estimadas no item 5.1.6 e citadas neste item, o equivalente DQO para grama da borra de café foi calculado como sendo:

$$\frac{eqDQO}{g \text{ borra}} = Fração_{lipídeo} \times eqDQO_{lipídeo} + Fração_{holocelulose} eqDQO_{holocelulose} \\ + Fração_{lignina} \times eqDQO_{lignina}$$

$$eqDQO\ borra = 0,22\ g\ lipídeo \times \frac{2,866\ g\ DQO}{g\ lipídeo} + 0,36\ g\ holocelulósicos \\ \times \frac{1,0657\ g\ DQO}{g\ holocelulosico} + 0,39\ g\ lignina \times \frac{1,13\ g\ DQO}{g\ lignina} = 1,49\ \frac{g\ DQO}{g\ borra}$$

A proporção de sólidos advindos da borra de café (20 gramas de água para 1 grama de borra de café seca, tal como proposto por Yang et al. (2016)) adicionada como matéria prima da reação termoquímica foi responsável pela concentração de $50g_{borra}\ L^{-1}$ ou o equivalente estimado de $75\ gDQO\ L^{-1}$. O efluente apresentou $16\ g\ L^{-1}$ de DQO. Portanto, estima-se que o efluente era constituído por aproximadamente 21,33% em massa do resíduo da borra de café.

Para resíduos de borra de café com menor teor de lignina o cálculo do equivalente seria:

$$eqDQO\ borra = 0,20\ g\ lipídeo \times \frac{2,866\ g\ DQO}{g\ lipídeo} + 0,56\ g\ holocelulósicos \\ \times \frac{1,0657\ g\ DQO}{g\ holocelulosico} + 0,24\ g\ lignina \times \frac{1,13\ g\ DQO}{g\ lignina} = 1,44\ \frac{g\ DQO}{g\ borra}$$

A proporção de sólidos advindos da borra de adicionada como matéria prima da reação termoquímica foi responsável pela concentração de $50g_{borra}\ L^{-1}$ ou o equivalente estimado de $72\ gDQO\ L^{-1}$. Segundo Yang et al. (2016), o total perdido da massa do resíduo da borra de café no gás e na composição do efluente apresentou aproximadamente 34% em massa do resíduo da borra de café. Considerando os 34%⁶ perdidos em massa do resíduo destinada à composição do efluente, para borra de café com menor teor de lignina, o efluente pode conter aproximadamente $24,5\ g\ L^{-1}$ de DQO.

Apesar de ser uma estimativa, o resultado mostrou que resíduos com maior teor de lignina apresentam maior resíduo sólido ao final da reação e menor concentração de compostos simples em solução no efluente. Além de uma possível concentração superior de polifenóis liberados na fração aquosa residual ao processo térmico devido à degradação da lignina que, ainda que considerada baixa, possui maior influência na borra de estudo do que em resíduos com menor teor de lignina.

Segundo Yang et al. (2016), a composição do óleo não apresentou fenóis, ainda que as concentrações desse composto no efluente não tenham sido medidos, a informação pode ser um indicativo de que a degradação da lignina não influenciou no processo de formação do

⁶ Importante notar que dos 34% em massa de resíduo perdido estão também às parcelas destinadas aos gases e as perdas nas coletas dos produtos.

óleo e, o que foi liberado, deve ter se concentrado na fase aquosa. Logo, foi possível inferir que o aproveitamento energético da produção de metano a partir da degradação anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café caracterizada neste estudo pode apresentar valores inferiores àqueles comparados a digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotérmica de borra de café com menor teor de lignina em sua composição centesimal. A observação se deu em função da menor concentração de material orgânico a ser assimilado e maior presença dos intermediários da degradação da lignina no efluente de estudo.

A composição do efluente foi analisada em termos de demanda química de oxigênio, 13,50 - 16,50 g L⁻¹; polifenóis totais, 2,50 a 4,00 g L⁻¹ e carboidratos, 0,68 g L⁻¹; pH, 4,01. O baixo valor para carboidratos totais foi indicativo de que os açúcares advindos da hidrólise da fração holocelulósica do resíduo foram convertidos em bio-óleo juntamente com parte dos extrativos ou em compostos mais simples, tal como ácidos, HMF e furfural.

Além dos compostos quantificados, infere-se que o efluente possuía em sua composição compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos provenientes da degradação da lignina e dos extrativos, respectivamente, e compostos formados durante a degradação dos carboidratos, tais como furfural, hiroximetilfurfural (HMF), além de ácido fórmico e acético, tal como apresentado na Figura 2.

5.4. DIGESTÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DA BORRA DE CAFÉ

Nos subitens seguintes serão apresentados e discutidos dados experimentais de decaimento de substrato e de produção de metano medidos ao longo do tempo, bem como valores de constantes e parâmetros resultantes de ajustes dos modelos matemáticos encontrados em literatura aos pontos experimentais.

O estudo da digestão anaeróbia foi dividido em três etapas, sendo elas, pré-exposição do inóculo, adaptação do inóculo e estimativa dos parâmetros cinéticos da degradação anaeróbia.

O período de pré-exposição do inóculo ao efluente resultante do processo de liquefação hidrotérmica da borra de café refere-se aos ciclos nos quais foi observada superprodução⁷ de metano. Nestes ciclos, o balanço de massa (em demanda química de

⁷ Superprodução de metano ocorre quando a produção do biogás está acima daquela teórica e correspondente a remoção de material orgânico removido.

oxigênio) entre consumo do material orgânico carbonáceo e DQO recuperada em metano acumulado não convergiram, indicando a disponibilização de material orgânico além do contido no substrato administrado no início dos ciclos.

Os ciclos voltados ao estudo cinético referem-se aqueles em que a superprodução de metano não mais foi observada e, para que, frente a diferentes concentrações iniciais de substrato, tal superprodução não voltasse a ser registrada ao final dos ensaios, o estudo da cinética de degradação anaeróbia foi feito administrando-se sequencialmente concentrações crescentes de substrato.

Durante as etapas de pré-exposição e de estudo da adaptação, quatro reatores (R1, R2, R3 e R4) foram operados em bateladas sequenciais, divididos em dois pares, expostos a duas condições de operação, condição 1 (C1, referente a R1 e R2), e condição 2 (C2, referente a R3 e R4). Inicialmente, os reatores foram expostos à mesma condição, referente à DQO inicial dos ciclos, e subsequentemente, tal situação foi modificada, em função dos resultados obtidos no referido ciclo.

A apresentação e discussão dos dados experimentais para as etapas de adaptação e estudo cinético foram feitas considerando o agrupamento dos ciclos em fases, a saber: fase 1, em que a adição de substrato foi de 6,5% a 13% em C1 e C2; fase 2, referente a adição de 19,5% a 26,0% de efluente em C1 e adição de 13% a 26% em C2 e fase 3, em que a adição do efluente foi de 26,0% a 52,0% em C1 e foi mantida em 26,0% em C2. As fases foram assim divididas em função dos resultados das velocidades de produção meanogênica e de consumo de substrato estimadas nos ensaios feitos, importante ressaltar que tais fases foram descritas em *item 4.4.2*.

5.4.1. Pré-exposição do inóculo ao efluente de liquefação hidrotérmica

Os reatores operados em bateladas sequenciais foram estudados por três ciclos em etapa denominada pré-exposição do inóculo ao efluente estudado. A primeira exposição do inóculo ao efluente de liquefação hidrotérmica, ou primeiro ciclo da pré-exposição, foi conduzida a uma porcentagem de 6,5% de efluente em relação ao volume reacional total dos reatores em C1 e C2. A condição 1 apresentou média de remoção de 52%; enquanto a condição 2 apresentou remoção de 48%. Neste primeiro ciclo da pré-exposição apenas o decaimento do substrato foi acompanhado.

Durante o segundo ciclo da pré-exposição, tanto o consumo de substrato em termos de demanda química de oxigênio, apresentado em termos de conversão teórica em metano na Figura 16, quanto à produção de metano, apresentada Figura 17, foram monitoradas.

Neste ciclo, C2 foi alimentada com cerca de 1000 mg L^{-1} de substrato em demanda química de oxigênio. A remoção de substrato foi de 57% e a produção teórica calculada a partir do consumo foi de $5,20 \pm 0,70 \text{ mmol}$ de CH_4 . Contudo, a produção acumulada medida foi de $10,60 \pm 1,40 \text{ mmol}$, 105% superior quando em comparação ao valor teórico. Já os reatores de C1, inoculados com cerca de 600 mg L^{-1} de substrato em termos de DQO, apresentaram média de remoção de 58% do material orgânico. A produção teórica calculada a partir do consumo indicou para o valor de $3,40 \pm 1,76$, sendo o experimental acumulado de $9,17 \pm 0,86$, 160% superior.

Figura 16: Ciclo 2 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 1: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—)

Fonte: a autora.

Figura 17: Ciclo 2 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 2: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—)

Fonte: a autora.

Durante o terceiro ciclo da pré-exposição, novamente foi verificada superprodução de metano para a condição 1, iniciada com 1000 mg L^{-1} em DQO de substrato, mas não para a condição 2, iniciada com cerca de 2000 mg L^{-1} .

Para a condição 1, cujos resultados estão apresentados na Figura 18, como a remoção de substrato foi de 62%, a produção teórica calculada a partir do consumo foi de $5,74 \pm 0,21 \text{ mmol}$ de CH_4 . Contudo, a produção acumulada medida foi de $10,37 \pm 0,37$, 56% superior quando em comparação ao valor teórico. Em comparação, os reatores da condição 2 (Figura 19) apresentaram média de remoção de 57% do material orgânico. A produção teórica calculada a partir do consumo indicou para o valor de $11,20 \pm 0,20 \text{ mmol}$, sendo o experimental acumulado de $10,01 \pm 0,25 \text{ mmol}$.

Figura 18: Ciclo 3 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 1: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—)

Fonte: a autora.

Figura 19: Ciclo 3 da pré-exposição – produção média acumulada de metano na Condição 2: valores observados (●) e produção teórica com base no consumo de substrato (—)

Fonte: a autora.

A Figura 20 apresenta a produção teórica de metano calculada pela degradação do substrato e os dados experimentais da produção cumulativa de metano ajustada pela equação exponencial ($R^2 > 0,99$) durante a operação em bateladas sequenciais para reatores de C1 e C2 em ciclos de pré-exposição. A diferença entre os dados teóricos e experimentais (identificados como uma superprodução de metano) foi observada nos ciclos da pré-exposição para ambas às condições. Observou-se que a superprodução de metano reduziu quando bateladas sequenciais e aumento progressivo do substrato inicial foram aplicados.

Figura 20: (●) Produção de CH₄ acumulada medida experimentalmente (NL), (—) Ajuste da equação exponencial aos dados experimentais de produção de CH₄ e (—) Produção acumulada de CH₄ teórica (NL) calculada para os ciclos de 1 a 3 dos reatores R1 e R2 de C1 e R3 e R4 de C2 operados em bateladas sequenciais durante a pré-exposição

Fonte: a autora.

Todos os ensaios em bateladas que se seguiram após os ciclos de exposição prévia, ciclos 1 a 12, não apresentaram superprodução de metano para ambas as condições, permitindo o estudo cinético de degradação anaeróbia da fase aquosa resultante da liquefação hidrotérmica.

5.4.2. Estudo cinético da degradação anaeróbia da fase aquosa da liquefação hidrotérmica de borra de café

Neste item serão apresentados os dados referentes aos ciclos de adaptação, assim denominados, pois, a partir da quarta exposição do lodo ao efluente, não mais se observou superprodução de metano. Os ciclos da etapa de adaptação foram dispostos em fases de acordo com as respectivas velocidades máximas específicas de decaimento de substrato dos reatores referentes à C1. A discussão e apresentação dos resultados foram organizadas, então, em três fases, fase 01, referente às velocidades máximas específicas de consumo do substrato em valores crescentes de 0,10 a 0,22 eqmmol h⁻¹; fase 02, referente às velocidades entre 0,22 e 0,28 eqmmol h⁻¹ e a fase 03, referente às velocidades decrescentes de 0,28 a 0,10 eqmmol h⁻¹.

¹. Desta forma, para C1 e C2, o agrupamento dos ciclos em fases foi estruturado da seguinte forma: fase 1, adição de substrato de 6,5% a 13% em C1 e C2; fase 2, referente a adição de 19,5% a 26,0% de efluente em C1 e adição de 13% a 26% em C2 e fase 3, em que a adição do efluente foi de 26,0% a 52,0% em C1 e foi mantida em 26,0% em C2. A alimentação foi assim feita para que sempre se preservasse C2 de um possível efeito inibitório testado em C1. Quando tal efeito foi evidenciado, a concentração inicial em C2 foi mantida constante.

Fase 1

Na Tabela 10 estão apresentados os ciclos referentes à fase 1 dos experimentos e, para cada um dos ciclos, são apresentados os respectivos valores de concentração inicial de substrato, resultante da adição de frações diluídas da fase aquosa advindo do processo de liquefação hidrotérmica.

Tabela 10: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 1 a 4

Fase do estudo cinético	Ciclos	Condição 01 (C1)			Condição 02 (C2)		
		Reatores 1 e 2 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial	Reatores 3 e 4 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial
		(v/v)%	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	%	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
Fase 1	Ciclo 1	6,50%	1000	1092	6,50%	1000	1072
	Ciclo 2	6,50%	1000	1103	6,50%	1000	1094
	Ciclo 3	13,00%	2000	2140	13,00%	2000	2050
	Ciclo 4	13,00%	2000	2178	13,00%	2000	2116

Fonte: a autora.

Para esta primeira fase de estudo da digestão anaeróbia (ciclos 1 a 4), os reatores de C1 e C2 foram alimentados com a mesma porcentagem de efluente em cada um dos ciclos. Ademais, os ciclos ímpares (ciclos 01 e 03) estão relacionados à primeira exposição do inóculo a determinada concentração inicial de substrato. Enquanto os ciclos pares (ciclos 02 e 04) remetem a uma segunda exposição do inóculo a concentração inicial de substrato do ciclo anterior. Em função disso, a discussão dos resultados foi feita em pares, primeiro entre os ciclos 1 e 2 e depois entre os ciclos 3 e 4. Na Tabela 11 estão apresentados os parâmetros retornados do ajuste de Gompertz modificado e de primeira ordem para os ciclos 1 a 4 em cada uma de suas condições ou experimento. São também apresentados o índice de conversão do substrato em metano e a porcentagem de metano no biogás formado.

Tabela 11: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 1

Ciclo e condição		Gompertz Modificado			Primeira ordem		%CH ₄	I _{CH₄}
		λ (dias)	P _{máx} (mmol)	R _{máx} (mmol.d ⁻¹)	k _h (d ⁻¹)	P _{máx} (mmol)		
Ciclo 1	C1	0,00±0,00	5,07±0,12	01,18±0,09	0,3359±0,0213	5,40±0,13	62,57	0,74
	C2	0,06±0,12	6,16±0,11	01,58±0,10	0,3527±0,0248	6,60±0,17	63,23	0,9
Ciclo 2	C1	0,00±0,00	6,36±0,15	01,38±0,10	0,3078±0,0106	6,94±0,10	63,4	0,91
	C2	0,00±0,00	6,34±0,14	1,35±0,09	0,2887±0,0117	6,96±0,11	63,31	0,92
Ciclo 3	C1	0,00±0,00	11,64±0,19	01,83±0,08	0,2146±0,0047	12,64±0,12	67,00	0,94
	C2	0,00±0,00	11,09±0,22	01,58±0,08	0,2076±0,0047	11,96±0,12	68,15	0,9
Ciclo 4	C1	0,00±0,00	12,59±0,18	02,03±0,08	0,2147±0,0052	13,57±0,14	66,1	1,05
	C2	0,00±0,00	12,60±0,21	01,94±0,09	0,1889±0,0058	13,92±1,18	66,12	1,04

Fonte: a autora.

Na Tabela 11: Período de tempo até o início da produção de metano (λ), produção máxima de metano acumulada (P_{máx}), valor da porcentagem de metano obtida no biogás (%CH₄), índice de conversão do substrato em metano (I_{CH₄}), velocidade máxima de produção metanogênica (R_{máx}) e constante de hidrólise (k_h) para as condições estudadas nos ciclos de 01 a 04.

Ainda que na presença de compostos inibidores, tal como os polifenóis, os períodos de tempo até o início da produção de metano (λ) para os ciclos da fase 1 apresentaram valor de zero. Ainda que não esperado, devido à complexidade da fase aquosa resultante do processo de liquefação hidrotérmica, a ausência de tempo de início para a produção de metano pode estar relacionada à operação em bateladas sequenciais. Ademais, o comportamento pode ser explicado pela forma simples de alguns dos compostos constituintes do material orgânico, tais como o ácido fórmico e o ácido acético, substratos prontamente assimilados pelos microrganismos responsáveis pela metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica, respectivamente.

Durante os ciclos de adaptação 1 e 2, os reatores de C1 e C2 foram alimentados a porcentagem de efluente de 6,5% (v/v). Em função disso, os ensaios foram iniciados com uma concentração de 1093,00 mg L⁻¹ e de 1072,00 mg L⁻¹ em DQO para C1 e C2 do ciclo 1 e de 1103,33 mg L⁻¹ e de 1094,00 mg L⁻¹ em DQO para C1 e C2 do ciclo 2, respectivamente. Durante os ciclos 03 e 04 todos os reatores foram alimentados de forma que 13% dos respectivos volumes reacionais fossem destinados à adição de efluente. Deste modo, as concentrações iniciais médias de substrato foram de 2140 mg L⁻¹ e de 2050 mg L⁻¹ para as condições 1 e 2 do ciclo 3 e de 2180 mg L⁻¹ e de 2115 mg L⁻¹ para as condições 1 e 2 do ciclo 4.

Os reatores do ciclo 01 apresentaram remoção de material orgânico carbonáceo respectivamente para C1 e C2 de 66% e 69%, sendo $362,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $329,00 \text{ mg L}^{-1}$ os valores de demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. Durante o ciclo 02, os reatores apresentaram remoção de 68% para C1 e de 70% para C2, sendo a demanda química de oxigênio remanescente medida ao final de $350,50 \text{ mg L}^{-1}$ e de $327,50 \text{ mg L}^{-1}$, na mesma ordem de grandeza da observada no ciclo 01. A eficiência de remoção da matéria orgânica reduziu nos ciclos 3 e 4 nas condições 1 e 2 para uma faixa de 60 a 62%, quando comparadas às remoções alcançadas para os ciclos anteriores, que se deu em torno de 68 a 70%. Junto da eficiência da remoção do substrato, o valor da constante de hidrólise também diminuiu da faixa de $0,33$ a $0,29 \text{ dias}^{-1}$ nos ciclos 1 e 2 para a faixa de $0,20$ a $0,18 \text{ dia}^{-1}$ nos ciclos 3 e 4.

Na Figura 21 estão apresentados os ajustes de Gompertz modificado para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para o ciclo 01 a ciclo 04, respectivamente.

Os ciclos 1 e 2 retornaram valores próximos para os parâmetros de velocidade máxima ($R_{\text{máx}}$). Os valores de $R_{\text{máx}}$ para as condições 1 e 2 do ciclo 01 resultaram em $1,18 \pm 0,09 \text{ mmol.d}^{-1}$ e de $1,58 \pm 0,10 \text{ mmol.d}^{-1}$, respectivamente. Enquanto os valores retornados pelo mesmo ajuste aos pontos experimentais do ciclo 2 foram de $1,38 \pm 0,10 \text{ mmol.d}^{-1}$ e de $1,35 \pm 0,09 \text{ mmol.d}^{-1}$, para a condição 1 e 2, respectivamente. Foi possível verificar que a produção máxima de metano acumulada foi superior nos reatores do ciclo 2, com $6,36 \pm 0,15 \text{ mmol}$ e $6,34 \pm 0,14 \text{ mmol}$ para as condições 1 e 2, respectivamente.

Figura 21: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 01 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 1 a 4) e ajuste de Gompertz modificado

Reatores C1	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,18±0,08
$P_{\text{máx}}$	5,07±0,12
R^2	0,9836

Reatores C2	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,58±0,10
$P_{\text{máx}}$	6,17±0,11
R^2	0,9889

Reatores C1	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,38±0,10
$P_{\text{máx}}$	6,36±0,15
R^2	0,9848

Reatores C2	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,35±0,09
$P_{\text{máx}}$	06,34±0,14
R^2	0,9869

Reatores C1	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,84±0,08
$P_{\text{máx}}$	11,64±0,19
R^2	0,9894

Reatores C2	
λ	0,0±0,0
$R_{\text{máx}}$	1,59±0,08
$P_{\text{máx}}$	11,09±0,22
R^2	0,9860

Reatores C1	
k_h	0,2147±0,0052
$P_{\text{máx}}$	13,57±0,14
R^2	0,9975

Reatores C2	
k_h	0,1890±0,0058
$P_{\text{máx}}$	13,92±0,19
R^2	0,9966

Fonte: a autora.

Na Figura 21: (--A--) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/nL); (--B--) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1 (mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1 (mmol/nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/nL); (—) Modelo de Gompertz modificado ajustado para C1 e C2.

O ajuste de Gompertz modificado, para o ciclo 3 resultou nos valores de velocidade máxima de produção de metano de $1,83 \pm 0,08 \text{ mmol d}^{-1}$ para a C1 e de $1,58 \pm 0,08 \text{ mmol d}^{-1}$ para C2. Estes valores foram inferiores quando comparados aos retornos do ajuste de Gompertz para os pontos experimentais do ciclo 4, que foram de $2,03 \pm 0,08 \text{ mmol d}^{-1}$ para C1 e de $1,94 \pm 0,09 \text{ mmol d}^{-1}$ para C2. Os valores para o parâmetro referente à produção máxima acumulada de metano foram respectivamente de $12,64 \pm 0,12 \text{ mmol}$ e de $11,96 \pm 0,12 \text{ mmol}$ para C1 e C2 do ciclo 3. Já para o ciclo 4, o ajuste do modelo de Gompertz modificado retornou valores de $13,57 \pm 0,14 \text{ mmol}$ e de $13,92 \pm 1,18 \text{ mmol}$ para produção máxima para C1 e C2, respectivamente.

Ainda para as inclusões de 6,5% (v/v), ciclos 1 e 2, e inclusões de 13% (v/v), ciclos 3 e 4, para ambos os experimentos (C1 e C2), as segundas exposições apresentaram produções metanogênicas superiores em relação às primeiras exposições. A saber, a média de produção de metano para as condições foi de 5,62 mmol para 6,35 mmol para os ciclos 1 e 2 e de 12,30 mmol para 13,74 mmol para os ciclos 3 e 4, respectivamente. Desta forma, a produção metanogênica aumentou em aproximadamente 13% e 12% entre as primeiras, ciclos ímpares (ciclos 1 e 3), e as segundas exposições, ciclos pares, referente às inclusões de 6,5% (v/v) e 13% (v/v) (ciclos 2 e 4).

Os valores dos parâmetros dos ciclos 1 a 4 indicaram que o aumento da concentração do efluente administrado, apesar da complexidade da degradação dos seus constituintes, não inibiu severamente a atividade de assimilação dos compostos pelo excesso de substrato, pois, o inóculo se mostrou capaz de alcançar produção de metano máxima superior frente a uma segunda exposição à concentração de 6,5% (ciclo 2) e 13% (ciclo 4).

Na Figura 22 estão apresentados os ajustes da equação de hidrólise de primeira ordem para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para o ciclo 01 a ciclo 04.

Figura 22: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 01 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 1 a 4) e ajuste exponencial

Fonte: a autora.

Na Figura 22: (---A---) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/ nL); (---B---) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/ nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1 (mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1

(mmol/ nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/ nL); (—)Modelo de hidrólise de primeira ordem ajustado para C1 e C2.

A produção máxima de metano acumulado superior nos reatores do ciclo 2 quando comparados aos reatores do ciclo 1 foi acompanhada pela diminuição da constante de hidrólise, indicando maior influência dos compostos de degradação complexa na constante do ajuste de primeira ordem. O valor da constante de hidrólise para C1 e C2 do ciclo 1 foi de $0,3359 \pm 0,0213 \text{ dia}^{-1}$ e de $0,3527 \pm 0,0248 \text{ dia}^{-1}$. Enquanto o valor da constante foi de $0,3078 \pm 0,0106 \text{ dia}^{-1}$ e de $0,2887 \pm 0,0117 \text{ dia}^{-1}$ para as mesmas condições do ciclo 2. O comportamento pode indicar que o consórcio microbiano em uma segunda exposição à mesma concentração pode atuar na degradação de materiais orgânicos mais complexos, diminuindo, assim, a constante de hidrólise.

O ajuste de primeira ordem para os ciclos 3 e 4, corroborou com o comportamento descrito pelos parâmetros do ajuste de Gompertz modificado. Ainda para a segunda exposição à concentração de 13% de efluente, as constantes de hidrólise apresentaram valores semelhantes, sendo $0,2146 \pm 0,0047 \text{ dia}^{-1}$ e $0,2147 \pm 0,0052 \text{ dia}^{-1}$ para C1 dos ciclos 3 e 4, respectivamente e $0,2076 \pm 0,0047 \text{ dia}^{-1}$ e $0,1889 \pm 0,0058 \text{ dia}^{-1}$ para C2 dos ciclos 3 e 4, em mesma ordem.

Constatou-se que o aumento da concentração de substrato durante os ciclos da fase 1 não foi suficiente para que a degradação do material orgânico e a atividade metanogênica fossem inibidas por excesso de substrato. Os valores de parâmetros obtidos indicaram uma possível adaptação do inóculo quando a mesma concentração inicial de substrato foi aplicada. Os valores apresentados na Tabela 11 corroboram com o comportamento observado para os parâmetros de retorno dos ajustes, pois o índice de conversão do substrato em metano (I_{CH_4}), dada pela relação entre a produção máxima acumulada ao final do ciclo ($P_{CH_4 \text{ eqDQO}}$) e o decaimento total da matéria orgânica (ΔDQO^{-1}), próximo da unidade (próximo do valor de 1) indicou para possível aumento no rendimento da conversão do substrato em metano para os últimos ciclos dessa fase.

Os valores do índice de conversão do substrato em metano (I_{CH_4}) para ambas as condições do ciclo 01 foram inferiores àquelas registradas para o ciclo 2. C1 apresentou valor de 0,74 para o índice; enquanto a condição 2 apresentou valor de 0,90. Já para o ciclo 02, os valores da relação foram de 0,91 e de 0,92 para C1 e C2, respectivamente. Para os ciclos 3 e 4 de C1, os valores para o mesmo índice foram de 0,94 e 1,05, respectivamente. Os reatores de C2 apresentaram valor para o índice I_{CH_4} de 0,90 e 1,04 para os ciclos 3 e 4, respectivamente.

A diferença no rendimento da conversão do substrato em metano entre os ciclos de mesma concentração inicial de substrato pode estar relacionada ao fato de que parte da energia adquirida por meio da degradação do substrato no ciclo 1 esteve voltada à adaptação do inóculo ao meio tóxico. Em exposição posterior do inóculo (ciclo 2) a mesma concentração inicial de substrato, 6,5% (v/v) de efluente, o rendimento em metano apresentou valor superior, já que o mesmo inóculo foi utilizado. O mesmo foi observado entre os ciclos 3 e 4, exposição a 13% (v/v) de efluente, para o ciclo 3, o índice variou entre 0,9 e 0,94 para C1 e C2 e, para o ciclo 4, os valores foram de 1,05 e 1,04, também para C1 e C2. Apesar do aumento do rendimento em produção de metano observado para exposições do inóculo a concentrações iniciais repetidas, o valor obtido para a conversão do substrato em metano próximo a unidade também pode indicar morte celular e disponibilização de substrato.

A estratégia de adaptação do inóculo ao substrato por meio da operação de ciclos sequenciais de exposição da microbiota a certa concentração de tóxicos também foi utilizada por Na et al. (2016), que adaptou os grânulos de UASB a 500 mg L^{-1} de fenol como única fonte de substrato. Em seus estudos, Na et al. (2016) encontraram rendimento superior de metano para a segunda e terceira exposição do inóculo ao substrato rico em fenol, uma vez que os valores da produção de metano para as últimas exposições foram registrados como próximos do valor de produção teórica de metano, sendo este último estimado pela degradação da matéria orgânica caso esta fosse totalmente convertida no biogás. Na et al. (2016) atribuíram a melhoria da produção de metano ao fato de que, em uma primeira exposição do inóculo ao material recalcitrante, parte da energia da degradação do substrato foi direcionada para a adaptação do inóculo ao ambiente tóxico e, conseqüentemente, resulta na seleção de microrganismos capazes de sintetizar enzimas envolvidas na degradação dos compostos.

Fase 2

Durante cada um dos ciclos referentes à fase 02 do estudo da degradação anaeróbia do efluente, ciclos 5 a 9, os reatores de C1 e C2 foram alimentados com diferentes concentrações iniciais de substrato. Na Tabela 12 estão apresentados os ciclos referentes à fase 2 do experimento e, para cada um dos ciclos, são apresentados os respectivos valores de concentração inicial de substrato, resultante da adição de frações diluídas da fase aquosa advinda do processo de liquefação hidrotérmica.

Tabela 12: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 5 a 8

Fase do estudo cinético	Ciclos	Condição 01 (C1)			Condição 02 (C2)		
		Reatores 1 e 2 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial	Reatores 3 e 4 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial
		(v/v) %	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(v/v)%	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
Fase 2	Ciclo 5	19,50%	3000	3105	13,00%	2000	2235
	Ciclo 6	19,50%	3000	3024	19,50%	3000	3055
	Ciclo 7	26,00%	4000	3955	19,50%	3000	2925
	Ciclo 8	26,00%	4000	3920	26,00%	4000	3910

Fonte: a autora.

Para a segunda fase, os reatores de C2 foram alimentados com concentração de substrato inicial inferior à administrada nos reatores de C1 para os ciclos ímpares (ciclos 05 e 07). Em função disso, os resultados da fase 02 foram discutidos individualmente para cada um dos ciclos quanto às eficiências de remoção do material orgânico. Na Tabela 13 estão apresentados os parâmetros retornados do ajuste de Gompertz modificado e de primeira ordem para os ciclos 5 a 8 e cada uma de suas condições. São também apresentados o índice de substrato convertido em metano (ICH₄) e a porcentagem de metano no biogás formado.

Tabela 13: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 2

Ciclo e condição		Gompertz Modificado			Primeira ordem		%CH ₄	I _{CH₄} ⁻¹
		Λ (dias)	P _{máx} (mmol)	R _{máx} (mmol.d ⁻¹)	k _h (d ⁻¹)	P _{máx} (mmol)		
Ciclo 5	C1	0,11±0,10	15,79±0,24	02,41±0,04	0,1696±0,0065	18,40±0,36	67,28	0,94
	C2	0,06±0,10	13,03±0,19	02,55±0,12	0,2392±0,0083	14,38±0,21	66,1	1,07
Ciclo 6	C1	0,02±0,10	17,49±0,10	02,69±0,10	0,1980±0,0052	19,17±0,22	68,1	1,02
	C2	0,00±0,00	16,11±0,24	2,26±0,08	0,1843±0,0047	17,71±0,20	65,54	0,91
Ciclo 7	C1	0,11±0,10	20,32±0,27	03,00±0,11	0,1806±0,0085	22,68±0,47	66,82	0,89
	C2	0,03±0,11	16,72±0,23	02,56±0,10	0,1939±0,0067	18,45±0,27	66,99	0,98
Ciclo 8	C1	0,34±0,09	22,90±0,28	02,79±0,07	0,1547±0,0050	23,5±0,47	68,78	1,01
	C2	0,46±0,00	22,25±0,25	02,77±0,07	0,1281±0,0109	26,00±1,19	68,93	0,99

Fonte: a autora.

Na Tabela 13: Período de tempo até o início da produção de metano (λ), produção máxima de metano acumulada (P_{máx}), valor da porcentagem de metano obtida no biogás (%CH₄), índice de conversão do substrato em metano (I_{CH₄}), velocidade máxima de produção metanogênica (R_{máx}) e constante de hidrólise (k_h) para as condições estudadas nos ciclos de 05 a 08.

Durante o ciclo 05, os reatores de C1 foram alimentados com 19,5% de efluente, o que resultou em DQO inicial de 3105,00 mg L⁻¹. Enquanto os reatores de C2 foram incubados a uma porcentagem de efluente de 13%, o que resultou em DQO inicial de 2235,00 mg.L⁻¹. Os primeiros reatores apresentaram remoção de material carbonáceo em DQO de 60,07%, sendo 1282,00 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. Os reatores de C2 foram inoculados com uma concentração de efluente inferior, apresentou remoção de 62,06%, sendo a demanda química de oxigênio medida ao final como remanescente de 848 mg L⁻¹.

Durante o ciclo 06, os reatores de C1 e de C2 foram inoculados com 19,5% de efluente, 3024,00 mg L⁻¹ em DQO para C1 e 3055,00 mg L⁻¹ em DQO para C2. Os primeiros reatores apresentaram remoção de material orgânico carbonáceo de 61,34%, em termos de demanda química de oxigênio, sendo 1113 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. A remoção para os reatores C2 foi de 62,39%, sendo a demanda química de oxigênio recalcitrante remanescente ao final do tempo de digestão de 1143,00 mg L⁻¹.

No ciclo 07, o volume reacional dos reatores de C1 contou com a adição de 26% de efluente de liquefação hidrotérmica, o que representou concentração inicial média de matéria orgânica em DQO de 3955,00 mg L⁻¹. Na condição 2, apenas 19,5% do volume reacional dos reatores advinham do efluente, resultando em 2925,00 mgDQO L⁻¹. Os reatores da condição 1 apresentaram 61,16% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio. A eficiência média de remoção do material orgânico em DQO para os reatores C2 foi de 62,67%.

Durante o ciclo 8, os reatores das condições 1 e 2 foram submetidos às mesmas condições. As duas condições receberam adição do efluente de liquefação hidrotérmica em 26% do volume reacional total. Deste modo, a DQO inicial foi de 3920,00 mg L⁻¹ e de 3910,00 mg L⁻¹ para C1 e C2. Os reatores da condição 1 apresentaram 60,20% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio, sendo 1560,00 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. A eficiência de remoção do material orgânico disponível para os reatores em C2 foi de 59,38%, sendo a demanda química de oxigênio remanescente ao final do tempo de ensaio de 1588,00 mg L⁻¹.

Para ambas as condições do ciclo 05 a 08, o valor médio do índice de conversão do substrato em metano (I_{CH₄}) foi de 0,96±0,06 e de 0,99±0,06 para C1 e C2, respectivamente. Os valores próximos a unidade podem indicar alto rendimento para a conversão em metano. Os valores para o índice de conversão do substrato em metano (I_{CH₄}) indicaram que a

produção máxima de metano atingida pelo experimento se aproximou do valor teórico para as condições, tal como nos ciclos anteriores. A semelhança dos ciclos de 5 a 8 em relação aos ciclos anteriores para o valor do índice de conversão do substrato em metano foi um indicativo de que as principais rotas de assimilação do substrato foram preservadas ainda para valores de concentração inicial de material orgânico superiores e variando entre as inclusões de 6,5%(v/v) a 26%(v/v) de efluente administrado em C1 e C2.

Na Figura 23 estão apresentados os ajustes de Gompertz modificado para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para os ciclos de 5 a 8.

Para a fase 2 do estudo cinético da degradação anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica, os experimentos C1 e C2 compreendidos entre os ciclos 5 e 8 apresentaram valores semelhantes para a velocidade máxima de produção metanogênica, parâmetro obtido pelo ajuste de Gompertz modificado, bem como é apresentado em Tabela 13 e Figura 23. As médias dos valores para o parâmetro velocidade máxima de produção metanogênica foram de $2,72 \pm 0,24 \text{ mmol dia}^{-1}$ e $2,54 \pm 0,21 \text{ mmol dia}^{-1}$ para C1 e C2, respectivamente. Os valores próximos para o parâmetro de velocidade de produção metanogênica entre os ciclos da fase 2 do estudo cinético de degradação anaeróbia, bem como os valores de desvio padrão obtidos quando os valores de cada ciclo são comparados ao valor médio, indicaram que a variação de material orgânico inicial entre 2000 mg L^{-1} e 4000 mg L^{-1} não mostrou ter influência na produção de metano devido ao excesso do substrato e pelo excesso de produtos recalcitrantes.

Ademais, corroborando com a análise dos valores obtidos para a velocidade de produção metanogênica, a eficiência da degradação anaeróbia do efluente foi mantida em uma média de $60,35 \pm 1,20\%$ para C1 e de $61,67 \pm 1,55\%$ para C2 ao longo dos ciclos da fase 2. Do mesmo modo, a porcentagem de metano do biogás apresentou valor médio pouco variante de $67,74 \pm 0,87\%$ e $66,89 \pm 1,48\%$ entre os ciclo de 5 a 8 para as condições C1 e C2, repectivamente. Desta forma, tais resultados indicaram que, durante os ciclos da fase 2, o aumento da concentração do substrato na forma de compostos complexos e recalcitrantes não resultou na inibição severa da atividade de biodegraadabilidade anaeróbia e da metanogênese. Uma vez que, parâmetros de produção de metano e de decaimento do material orgânico caronáceo não sofreram alterações frente ao aumento da inclusão do efluente.

Os resultados obtidos durante a fase 2 do estudo também indicaram que ambos os experimentos, C1 e C2, apesar de apresentarem pré-exposições diferentes, durante os ciclos em bateladas sequenciais associados ao aumento progressivo da inclusão de efluente da fase 2, apresentaram comportamentos semelhantes, visto que ambas as condições resultaram em

valores de parâmetros similares para os ciclos correspondentes. Sendo, então, um indicativo de que a operação dos reatores, pré-expostos a condições diferentes, foi determinante para a seleção de consórcio microbiano responsável pela degradação do efluente em ambas as condições de pré-exposição (C1 e C2).

Na Figura 24 estão apresentados os ajustes de primeira ordem para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para os ciclos de 5 a 8.

O comportamento apresentado para os parâmetros resultantes do ajuste de Gompertz modificado foi também observado para as constantes obtidas a partir do ajuste de hidrólise de primeira ordem. A condição 2 apresentou o valor de $0,19 \pm 0,02 \text{ dia}^{-1}$ para a média entre as constantes de hidrólise dos ciclos entre 5 a 8. Enquanto o mesmo ajuste para condição 1 resultou no valor médio de $0,19 \pm 0,04 \text{ dia}^{-1}$. Ainda para o ajuste de primeira ordem, os resultados apontaram para uma similaridade entre os experimentos C1 e C2 quanto à produção de metano em ambos os pares de batelada. O comportamento similar entre os experimentos C1 e C2, que foram conduzidos em condições diferentes de pré-exposição, provavelmente advém da mesma condição operacional aplicada em ambos durante as fases 1 e 2, ciclos em bateladas em sequência associados ao aumento gradual da razão de inclusão do efluente adicionado ao meio de alimentação em 6,5%(v/v).

Assim como apresentado na Tabela 13, os valores para a constante de hidrólise pouco variaram em resposta ao aumento da concentração do material orgânico decorrente do aumento da razão de inclusão de 13% (v/v) a 26% (v/v), comportamento observado também pelos parâmetros resultantes do ajuste de Gompertz modificado. Contudo, o ajuste de primeira ordem e a análise da constante de hidrólise para C1 e C2 do ciclo 8 não corroboraram com o comportamento observado para os ciclos anteriores. Para ambas as condições, o valor da constante de hidrólise do ciclo 8 apresentou valores inferiores à média para todos os ciclos da fase 2, sendo de $0,1547 \pm 0,0050 \text{ dias}^{-1}$ e de $0,1281 \pm 0,0109 \text{ dias}^{-1}$ para C1 e C2, respectivamente. Os valores para as constantes de hidrólise obtidos para o ciclo 8, possivelmente, indicaram uma maior influência da degradação dos compostos recalcitrantes no valor do parâmetro.

Figura 23: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 02 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 5 a 8) e ajuste de Gompertz modificado

Fonte: a autora.

Na Figura 23: (---A---) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/nL); (---B---) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1 (mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1 (mmol/nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/nL); (—) Modelo de Gompertz modificado ajustado para C1 e C2.

O ciclo 08, então, deu indícios de que, apesar dos reatores apresentarem valores de produção de metano próximos aos valores máximos teóricos para as condições 1 e 2, a complexidade e a recalcitrância do efluente nas concentrações administradas dificultaram a conversão do material orgânico, uma vez que o valor da constante de degradação reduziu para uma segunda exposição a concentração de 26%, condição 1 dos ciclos 6 e 7. Contudo, a redução também pode indicar que a microbiota passou a assimilar compostos mais complexos e recalcitrantes devido às exposições continuadas do inóculo a tais compostos.

Os resultados apresentados na Tabela 13 para valores do período de tempo até o início da produção de metano (λ) representaram pequena parcela do tempo total de cada um dos ciclos a que se referem, todavia, o ocorrido foi diferente do verificado para a fase 1, quando tais períodos não foram observados. Para os ciclos referentes à fase 02 do estudo, os valores da influência do tempo até o início da produção de metano em relação ao T_{90} (o período para geração de 90% do total de metano acumulado ao final do tempo de digestão) foram de 1,3% (v/v), 0,25%, 1,34% e 3,34% para C1 nos ciclos 05, 06, 07 e 08, respectivamente e de 0,97%, 0,00%, 0,38% e 4,57% para a C2 nos ciclos 05, 06, 07 e 08, respectivamente.

Assim, ainda que na presença de compostos inibidores, os períodos de tempo até o início da produção de metano (λ) para os ciclos da fase 02 apresentaram-se como frações pequenas do tempo total de cada um dos ciclos a que se referem. Esse comportamento pode ser explicado pela forma simples de alguns dos compostos constituintes do material orgânico, tal como o ácido fórmico, resultado da degradação de furfural e de hidroximetilfurfural em processo termoquímico de alta severidade, como a liquefação hidrotérmica, e do acético, também resultado da degradação de polissacarídeos em processos termoquímicos de maiores severidades.

Figura 24: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 02 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 5 a 8) e ajuste exponencial

Fonte: a autora.

Na Figura 24: (---A---) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/nL); (---B---) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1

(mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1 (mmol/nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/nL); (—) Modelo de hidrólise de primeira ordem ajustado para C1 e C2.

Tais compostos são assimilados prontamente quando em meio líquido anaeróbico na presença de inóculo metanogênico, principalmente em uma segunda exposição do inóculo ao substrato, uma vez que, tanto o ácido fórmico quanto o ácido acético são considerados como dois intermediários principais da conversão do material orgânico em metano (WANG et al., 2018). Os valores para o parâmetro λ do ajuste de Gompertz modificado obtidos para os ciclos da fase 02 corroboram com o valor de 0,11 dias obtido por Pan et al. (2016) em estudo de produção de metano a partir de formiato e acetato como substrato em ensaio em batelada com inóculo bio-estimulado, ou de segunda geração, inóculo já exposto ao efluente.

Notou-se que, no ciclo 08, o aumento do período inicial para produção de metano foi acompanhado de menores valores para as constantes de hidrólise. Tal observação pode representar, então, um indicativo de que, no ciclo 8, a degradação de compostos recalcitrantes influenciou negativamente a ação microbiana ou que os microrganismos passaram a degradar também compostos mais complexos, o que resultou na diminuição da constante de hidrólise. Os valores da constante de hidrólise foram inferiores até mesmo para os ensaios de mesma concentração de matéria orgânica, mais especificamente C1 do ciclo 07 e C1 do ciclo 08, que admitiram mesma porcentagem de efluente, e retornaram valores distintos para as constantes de hidrólise.

Dessa forma, o ciclo 08 elucidou que, apesar dos reatores terem produzido metano próximo ao valor máximo teórico em C1 e C2, a complexidade do efluente nas concentrações administradas e no tempo de exposição dos ciclos esteve relacionada à redução na constante de hidrólise. Deste modo, a fim de verificar a influência do tempo de exposição à mesma concentração de 26% no parâmetro da constante de hidrólise, os reatores em C2 continuaram a serem alimentados com essa concentração inicial de substrato. Enquanto os reatores em C1 continuaram a serem expostos a concentrações crescentes a fim de analisar a influência do aumento na concentração inicial de substrato a ser degradada e do tempo de exposição do inóculo ao efluente.

Fase 3

Durante cada um dos ciclos referentes à fase 03 do estudo cinético de degradação anaeróbia do efluente, ciclos 9 a 12, os reatores de C1 e C2 foram alimentados com diferentes

concentrações iniciais de substrato a ser degradado. Na Tabela 14 estão apresentados os ciclos referentes à fase 3 do experimento e, para cada um dos ciclos, são apresentados os respectivos valores de concentração inicial de substrato, resultante da adição de frações diluídas da fase aquosa advindo do processo de liquefação hidrotérmica.

A fim de verificar a inibição da metanogênese, o aumento da concentração do efluente no meio reacional foi conduzido gradualmente na condição 1 durante a fase 03. Paralelamente, os reatores da condição 2 continuaram a serem alimentados com 26% (v/v) de efluente, a fim de se verificar a possível adaptação do inóculo ou queda gradual na produção de metano pelo tempo de exposição aos compostos tóxicos.

Tabela 14: Configuração dos ensaios em bateladas sequenciais de 9 a 12

Fase do estudo cinético	Ciclos	Condição 01 (C1)			Condição 02 (C2)		
		Reatores 1 e 2 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial	Reatores 3 e 4 - Efluente administrado	Conc. de substrato desejada	Conc. de substrato inicial
		(v/v) %	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(v/v) %	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)
Fase 1	Ciclo 9	32,50%	5000	5090	26,00%	4000	4150
	Ciclo 10	39,00%	6000	6015	26,00%	4000	4040
	Ciclo 11	45,50%	7200	7365	26,00%	4000	4285
	Ciclo 12	52,00%	8200	8390	26,00%	4000	4345

Fonte: a autora.

Nos reatores de C1, os ciclos de 09 a 12 foram marcados pela inibição da atividade metanogênica, principalmente pela redução no valor da constante de hidrólise e no valor resultado da relação entre a produção máxima de metano e o total de substrato removido. Já para a condição 2, foi possível verificar redução de cerca de 10% da produção de metano acumulada, todavia com manutenção desse valor ao longo dos ciclos. Na Tabela 15 estão apresentados os parâmetros retornados do ajuste de Gompertz modificado e de primeira ordem para os ciclos 9 a 12 e cada uma de suas condições. São também apresentados à biodegradabilidade anaeróbia e a porcentagem de metano no biogás formado.

Tabela 15: Valores para os parâmetros de ajuste dos modelos Gompertz modificado e hidrólise de primeira ordem – fase 3

Ciclo e condição		Gompertz Modificado				Primeira ordem		%CH ₄	I _{CH₄}
		Λ	(dias)	P _{máx} (mmol)	R _{máx} (mmol.d ⁻¹)	k _h	(d ⁻¹)	P _{máx} (mmol)	
Ciclo 9	C1	00,76±0,07	23,20±0,25	02,68±0,05	0,0831±0,0083	33,35±2,18	66,44	0,86	
	C2	0,43±0,08	20,83±0,23	02,89±0,08	0,1303±0,0083	25,90±0,89	68,34	0,89	
Ciclo 10	C1	00,25±0,10	20,45±0,25	02,84±0,09	0,0683±0,0090	31,90±2,89	66,23	0,75	
	C2	0,90±0,09	20,91±0,27	02,24±0,06	0,1502±0,0074	23,81±0,58	68,44	0,89	
Ciclo 11	C1	01,80±0,14	15,93±0,52	01,29±0,04	0,0319±0,0134	35,00±12,0	58,95	0,55	
	C2	0,08±0,13	20,66±0,33	02,19±0,07	0,1080±0,0055	25,77±0,76	70	0,83	
Ciclo 12	C1	1,43±0,17	07,80±0,28	00,66±0,03	0,0149±0,0101	35,00±21,0	45,5	0,36	
	C2	0,64±0,09	20,64±0,25	02,67±0,07	0,1113±0,0100	26,41±1,38	69,55	0,83	

Fonte: a autora.

Na Tabela 15: Período de tempo até o início da produção de metano (λ), produção máxima de metano acumulada (P_{máx}), valor da porcentagem de metano obtida no biogás (%CH₄), índice de conversão do substrato em metano (I_{CH₄}), velocidade máxima de produção metanogênica (R_{máx}) e constante de hidrólise (k_h) para as condições estudadas nos ciclos de 09 a 12.

Na Figura 25 estão apresentados os ajustes de Gompertz modificado para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para os ciclos de 09 a 12.

Na Figura 26 estão apresentados os ajustes da equação de hidrólise de primeira ordem para os dados experimentais de produção acumulada de metano dos reatores C1 e C2 para os ciclos de 09 a 12.

Durante o ciclo 9, a demanda química de oxigênio inicial foi de 5090,00 mg L⁻¹ (32,5%) e de 4150,00 mg L⁻¹ (26%), respectivamente para as condições 1 e 2. Os reatores da condição 1 apresentaram 54% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio, sendo 2330,00 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. Enquanto a remoção de material orgânico carbonáceo para os reatores em C2 foi de 60%, sendo a demanda química de oxigênio recalcitrante ao final do tempo de digestão de 1678,00 mg L⁻¹.

Figura 25: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 03 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 9 a 12) e ajuste de Gompertz modificado

Fonte: a autora.

Na Figura 25: (---A---) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/nL); (---B---) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1 (mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1 (mmol/nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/nL); (—) Modelo de Gompertz modificado ajustado para C1 e C2.

Os valores para o índice de conversão do substrato em metano das condições 1 e 2 do ciclo 09, quando relacionados aos respectivos valores de decaimento do material orgânico, apresentaram valores de 0,86 e de 0,89, respectivamente. Estes valores, ainda elevados, podem ser indicativo de que a conversão do substrato em metano foi alta e, provavelmente, foi a principal rota de conversão do material orgânico presente na fase aquosa utilizada como substrato.

Quanto à condição 1, foi observada menor recuperação da demanda química de oxigênio em metano na presença de maior concentração de material complexo, aproximadamente 5000 mg L⁻¹ do substrato e suas formas recalcitrantes. A resposta pode ser atribuída à produção de hidrogênio e acidificação no reator. Já os reatores em C2 podem ter apresentado pequena redução na recuperação da demanda química de oxigênio em metano devido a uma queda gradual na produção pelo tempo de exposição aos compostos recalcitrantes na adição de 26% (v/v) do efluente.

O ajuste de Gompertz modificado retornou valor de produção máxima de metano acumulado superior, $23,20 \pm 0,25$ mmol dia⁻¹, para a condição de maior concentração de efluente adicionado ao volume reacional, C1, quando em comparação a C2, ainda com 26% de efluente adicionado, com $20,83 \pm 0,23$ mmol dia⁻¹. Quanto aos valores das velocidades máximas de produção de metano, os valores encontrados após ajuste de Gompertz modificado foram de $02,68 \pm 0,05$ mmol dia⁻¹ e de $02,89 \pm 0,08$ mmol dia⁻¹ para C1 e C2, respectivamente. O período de tempo até o início da produção de metano (λ) da condição 1 foi superior ao da condição 2, sendo de $0,90 \pm 0,09$ dia para o primeiro e $0,25 \pm 0,10$ dia para o segundo. A constante de hidrólise obtida por meio do ajuste linear para a condição 1 apresentou valor de $0,0831 \pm 0,0083$; enquanto a mesma constante retornou o valor de $0,1303 \pm 0,0083$ para condição 2 em mesmo ajuste.

Os valores para os parâmetros de velocidade máxima de produção de metano e período até o início da produção de metano, dados pelo ajuste de Gompertz modificado, bem como a constante de hidrólise, dado pelo ajuste de primeira ordem, para o ciclo 9 indicaram que a concentração de efluente da condição 1, apesar de apresentar produção de metano superior, reduziu a velocidade da conversão do substrato a metano.

Figura 26: Decaimento de substrato e produção de metano da fase 03 para os reatores em C1 e C2 (Ciclos de 9 a 12) e ajuste exponencial

Fonte: a autora.

Na Figura 26: (---A---) Produção teórica de metano acumulada para C1 (mmol/nL); (---B---) Produção teórica de metano acumulada para C2 (mmol/nL); (-▲-) Demanda química de oxigênio para C1 (mg.L⁻¹); (-◆-) Demanda química de oxigênio para C2; (-■-) Produção acumulada de metano para C1 (mmol/nL); (-●-) Produção acumulada de metano para C2 (mmol/nL); (—) Modelo de hidrólise de primeira ordem ajustado para C1 e C2.

Durante o ciclo 10, os reatores de C1 e C2 foram novamente submetidos às porcentagens de efluente diferentes para o mesmo volume reacional. Deste modo a demanda química de oxigênio inicial foi de 6015,00 mg L⁻¹ (39%) e de 4040,00 mg L⁻¹ (26%) para C1 e C2, respectivamente. Os reatores de C1 apresentaram 61% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio, sendo 2670,00 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. Enquanto a eficiência de remoção de DQO para os reatores em C2 foi de 55,48%, sendo a demanda química de oxigênio remanescente de 1565,00 mg L⁻¹.

Os valores para o índice de conversão do substrato em metano para as condições 1 e 2 do ciclo 10, quando relacionados aos respectivos valores de decaimento do material orgânico, apresentaram valores de 0,75 e de 0,89, respectivamente. Desse modo, o valor inferior obtido por C1 em relação aos valores anteriores encontrados para o índice de conversão do substrato em metano pode ser indicativo de que parte da DQO consumida foi direcionada a outras rotas. Os reatores de C1, submetidos à concentração de aproximadamente 6000 mg L⁻¹, apresentaram redução do rendimento em produção de metano, indicando prejuízo à metanogênese, o que pode ter levado ao aumento do hidrogênio na fase gasosa (*headspace*).

O comportamento apresentado pelos valores dos parâmetros resultados dos ajustes de Gompertz modificado e primeira ordem aos dados experimentais para o ciclo 10 foi similar àquele comportamento observado para os parâmetros e constante ajustados para as condições do ciclo 9. O valor de produção máxima de metano não foi superior para os reatores de C1, quando comparada ao valor da produção medida para os reatores de C2. Ainda que em concentração superior de material a ser convertido, o valor para o parâmetro de produção máxima de metano acumulado para a C1 foi de 20,91±0,27 mmol e de 20,45±0,25 mmol para C2. Ainda para o ajuste de Gompertz modificado, a condição 1 apresentou valores de 0,90±0,09 dia⁻¹ e de 2,24±0,06 mmol dia⁻¹ para os parâmetros λ (período de tempo até o início da produção de metano) e R_{máx} (Velocidade máxima de produção de metano). A condição 2 apresentou valores de 0,25±0,10 dia e de 2,84±0,09 mmol dia⁻¹ para os mesmos parâmetros.

As condições 1 e 2 referentes ao ciclo 11 da fase 3 admitiram adição do efluente de liquefação hidrotérmica em 45% e 26% do volume reacional total. Deste modo, a demanda química de oxigênio inicial foi de 7365,00 mg L⁻¹ e de 4285,00 mg L⁻¹ para C1 e C2,

respectivamente. Os reatores de C1 apresentaram 35,51% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio, sendo 4750,00 mg L⁻¹ a demanda química de oxigênio remanescente ao final do ciclo. Enquanto a eficiência de remoção de DQO para os reatores de C2 foi de 60,39%, sendo a demanda química de oxigênio recalcitrante ao final do tempo de digestão de 1697,00 mg L⁻¹.

Os valores do índice de conversão do substrato em metano para as condições 1 e 2 do ciclo 11 apresentam valores de 0,55 e de 0,83, respectivamente. Em C1 a conversão do substrato pode ter sido direcionada à produção de ácidos e hidrogênio. O comportamento seguiu semelhante ao ciclo anterior e, como observado, apresenta redução do reaproveitamento da demanda química de oxigênio em metano em resposta ao aumento da concentração de recalcitrantes a serem degradados. Já os reatores em C2 podem ter apresentado pequena redução para o índice de conversão do substrato em metano devido a uma queda gradual na produção metanogênica pelo tempo de exposição aos compostos recalcitrantes na adição de 26% do efluente, tal como registrado também em ciclo 09 e ciclo 10.

Com relação ao ciclo 11, os reatores da condição 2, que permaneceram na condição de 26% de efluente, continuaram apresentando valores superiores para os parâmetros PCH₄máx (mmol) e R_{máx} (mmol d⁻¹) advindos do ajuste do modelo de Gompertz modificado, quando comparados aos valores dos reatores da condição 1. A produção máxima de metano (P_{máx}) alcançou valores de 15,93±0,52 mmol e de 20,66±0,33 mmol para os reatores da condição 1 e 2, respectivamente. O mesmo foi observado para os valores da velocidade máxima de produção de metano (R_{máx}), inferior para a condição 1 com 01,29±0,04 mmol d⁻¹ em relação a condição 2 com 02,19±0,07 mmol d⁻¹.

O comportamento apresentado para os valores de parâmetros resultantes do ajuste de Gompertz modificado foi observado para o ajuste linear uma vez que a condição 2 apresentou o valor de 0,0319±0,0134 dia⁻¹ para a constante de hidrólise; enquanto o mesmo ajuste para condição 1 resultou no valor de 0,1080±0,0055 dia⁻¹.

Quanto ao ciclo 12, os reatores admitiram adição do efluente de liquefação hidrotérmica em 52% e 26% do volume reacional total. Deste modo a demanda química de oxigênio inicial foi de 8390,00mg L⁻¹ e de 4295,00 mg L⁻¹ para as condições 1 e 2. Os reatores da condição 1 apresentaram 23,47% de remoção do material orgânico, em termos de demanda química de oxigênio. Enquanto a eficiência de remoção de material orgânico para os reatores C2 (R3 e R4) foi de 60,20%.

Os valores para o índice de conversão do substrato em metano das condições 1 e 2 do ciclo 12, quando relacionados aos respectivos valores de decaimento do material orgânico, apresentaram valores de 0,36 e de 0,83, respectivamente. O ciclo 12 apresentou apenas 36% da DQO recuperada pela produção de metano, indicando a predominância, dentre as rotas do ciclo, das reações de formação de ácidos graxos voláteis e hidrogênio e inibição severa da metanogênese por excesso de substrato, bem como redução da velocidade de produção de metano.

Para o ajuste de Gompertz modificado para C1, foi observada redução nos parâmetros de produção máxima de metano e velocidade máxima de produção de metano quando em comparação com valores de $P_{\text{máx}}$ (mmol) e de $R_{\text{máx}}$ (mmol d⁻¹) de ciclos anteriores, bem como aumento do valor do parâmetro λ do ajuste. Os valores obtidos por meio do ajuste de Gompertz modificado para velocidade de produção máxima de metano foram de $0,66 \pm 0,03$ mmol d⁻¹ e de $2,67 \pm 0,07$ mmol d⁻¹ para condições 1 e 2. Enquanto para a produção máxima os valores foram de $07,80 \pm 0,28$ mmol para condição 1 e de $20,64 \pm 0,25$ mmol para a condição 2.

O comportamento apresentado para os valores de parâmetros resultantes do ajuste de Gompertz modificado foi observado para o ajuste linear uma vez que a condição 1 apresentou o valor de $0,0149 \pm 0,0101$ dia⁻¹ para a constante de hidrólise; enquanto o mesmo ajuste para condição 2 resultou no valor de $0,1113 \pm 0,0100$ dia⁻¹.

Em linhas gerais, a fase 3 foi marcada pelo aumento do período até que a produção de metano iniciasse, tal como apresentado em Tabela 15, pela redução nos valores de produção máxima de metano e pela diminuição nos valores das constantes de hidrólise e do índice de conversão do substrato em metano, nos reatores da condição 1. Contudo, para os reatores da condição 2, a exposição sucessiva do inóculo à concentração de 26% de efluente foi responsável pela redução no valor da constante de hidrólise. Porém, a redução no valor da constante aconteceu até que esta atingiu o valor de 0,11, aproximadamente, e, após tal patamar, se manteve constante. Tal comportamento foi um indicativo de que os ciclos sequenciais contribuíram para que o inóculo voltasse parte da energia advinda do substrato para a degradação de compostos mais complexos e recalcitrantes, reduzindo o valor da constante de hidrólise e mantendo os valores de outros parâmetros, tais como a eficiência de remoção de DQO, eficiência de remoção dos compostos fenólicos, produção máxima de metano e velocidade máxima de produção de metano, os dois últimos parâmetros são resultados do ajuste de Gompertz modificado.

A Figura 27 apresenta os parâmetros cinéticos encontrados a partir do ajuste de Gompertz modificado, tempo de início da produção metanogênica (dias) e velocidade máxima de produção metanogênica (mmol dia^{-1}), e de primeira ordem, constante de hidrólise, para os experimentos C1 e C2.

Analizando ambos os experimentos, C1 e C2, pode-se concluir que a operação em bateladas sequenciais associada ao aumento progressivo da razão de inclusão de efluente em 6,5% (v/v) ao longo dos ciclos resultou em comportamento similar entre C1 e C2 durante as fases 1 e 2 do estudo cinético, ciclos de 1 a 8, em razão de inclusão de efluente de 6,5% (v/v) a 26% (v/v). Ao longo de tais ciclos, os parâmetros resultantes dos ajustes adotados resultaram em valores e variações similares para ambos os experimentos. Não correspondente, durante a fase 3 os experimentos C1 e C2 mostraram comportamentos distintos. O experimento C1 esteve relacionado ao aumento do tempo inicial de produção de metano e redução nos valores da constante de hidrólise e da velocidade máxima de produção metanogênica. Enquanto o experimento C2 esteve, durante a fase 3, relacionado à manutenção dos valores dos parâmetros de velocidade máxima de produção de metano e período inicial da produção de metano.

O comportamento distinto entre ambas as condições provavelmente esteve relacionado à diferença entre as operações dos reatores durante a fase 3. Visto que, durante os ciclos de 9 a 12, o aumento progressivo do material orgânico inicial continuou ao longo da operação dos reatores pertencentes ao experimento C1, o que foi responsável pelo efeito inibitório sobre as atividades de biodegradabilidade anaeróbia e de produção metanogênica. Enquanto no experimento C2 o aumento progressivo do material orgânico inicial foi interrompido e, com a manutenção da inclusão de 26% (v/v) de efluente os parâmetros analisados pouco variaram no decorrer da operação dos ciclos de 8 a 12.

Não obstante, o experimento C2, durante a fase 3, elucida também que a exposição continuada do inóculo à razão de inclusão de 26% (v/v) não resultou no aumento dos valores de velocidade de produção metanogênica e de constante de hidrólise, tão pouco na redução do tempo inicial para a produção de metano. Este experimento evidenciou que cinco ciclos continuados de exposição do inóculo à concentração inicial de 4000 mg L^{-1} de material orgânico em termos de DQO não resultou no aumento da eficiência da remoção de material orgânico ou no rendimento da conversão do substrato em metano.

No entanto, observou-se a redução da constante de hidrólise, que, durante a fase 2, se manteve em aproximadamente 0,19 e, durante a fase 3, alcançou o valor médio de 0,11. A

resposta pode, então, ser relacionada à possível adaptação do consórcio à degradação de compostos de maior complexidade. Contudo, tal redução no valor desta constante foi inferior àquela observada durante o experimento C1. Durante o experimento C1, o mesmo parâmetro apresentou valor médio de 0,05 para os ciclos de 9 a 12, sendo o menor valor de 0,015 associado à maior concentração de material orgânico a ser degradada.

Desta forma, a redução observada em C1 esteve relacionada à inibição devido ao excesso de substrato. Enquanto a redução em C2, possivelmente, esteve relacionada à adaptação do consórcio aos constituintes mais complexos do efluente.

Figura 27: Parâmetros cinéticos encontrados a partir do ajuste de Gompertz modificado e de primeira ordem para os experimentos C1 e C2

Fonte: a autora.

5.4.3. Comparação entre os valores para as constantes de decaimento do substrato e de produção de metano

O modelo exponencial foi ajustado aos dados experimentais da fase líquida e da gasosa para que fosse possível a comparação entre constantes de decaimento do substrato (dia^{-1}) e de produção de metano (dia^{-1}), para um mesmo modelo para cada um dos ciclos em suas respectivas condições. Na Tabela 16 são apresentados os valores da constante de decaimento do material orgânico e da produção metanogênica calculados por meio do ajuste exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa dos ciclos 01 a 04, que compuseram a fase 1 deste estudo.

Tabela 16: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 1 a 4

Ciclo e condição		Produção acumulada de metano		Decaimento da DQO	
		$R_{\text{máx}}$ (mmol.d^{-1})	R^2	$R_{\text{máx}}$ (mmol.d^{-1})	R^2
Ciclo 1	C1	-0,3432±0,0264	0,9903	-0,3504±0,0840	0,9524
	C2	-0,3720±0,0288	0,9893	-0,3024±0,0576	0,9744
Ciclo 2	C1	-0,2952±0,0144	0,9966	-0,3072±0,0552	0,9763
	C2	-0,3072±0,0120	0,9974	-0,2880±0,0888	0,9855
Ciclo 3	C1	-0,1968±0,0048	0,9982	-0,4896±0,0744	0,9243
	C2	-0,2136±0,0288	0,9979	-0,3816±0,0528	0,9441
Ciclo 4	C1	-0,2064±0,0048	0,9982	-0,4752±0,1008	0,9354
	C2	-0,2280±0,0048	0,9985	0,4368±0,0912	0,9346

Fonte: a autora.

Para o ajuste do modelo exponencial, o ciclo 1 retornou valores de constantes próximas para a produção de metano e para o decaimento do substrato em C1 e C2. O mesmo comportamento entre as constantes de decaimento de substrato e produção metanogênica foi observado para o ciclo 2. Tal situação, não se repetiu nos ciclos seguintes.

Nos ciclos 3 e 4 a diferença entre os valores das constantes de decaimento de substrato e de produção de metano se mostrou superior à diferença observada para as constantes dos ciclos 1 e 2. No ciclo 3, para ambas as condições, perceberam-se valores maiores para as constantes de decaimento de substrato, quando comparados aos valores das constantes de produção de metano. Para o ciclo 4, os valores das constantes tanto em C1 quanto em C2, foram semelhantes aos valores obtidos pelo ajuste exponencial aos pontos de C1 no ciclo 3.

A diferença dos dois primeiros ciclos em relação aos ciclos posteriores pode estar associada ao aumento da concentração dos polifenóis em solução, uma vez que, os dois primeiros ciclos foram alimentados com a menor concentração de polifenóis dentre todos os ciclos do estudo da digestão anaeróbia. De acordo com Chen et al. (2013), Hierholtzer et al. (2013) e Quéméneur et al. (2012), compostos fenólicos são considerados tóxicos por aumentarem a fluidez da membrana celular e afetarem sua permeabilidade. O aumento da concentração dos polifenóis do ciclo 3 em diante, por sua vez, pode ter contribuído para o aumento da diferença entre o valor da constante de decaimento do substrato presente no meio líquido e o valor da constante de produção metanogênica.

Na Tabela 17 são apresentados os valores para a constante de decaimento do material orgânico e da produção metanogênica calculados por meio do ajuste exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa dos ciclos 05 a 08.

Tabela 17: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 5 a 8

Ciclo e condição		Produção acumulada de metano		Decaimento da DQO	
		$R_{\text{máx}}$ (mmol.d ⁻¹)	R^2	$R_{\text{máx}}$ (mmol.d ⁻¹)	R^2
Ciclo 5	C1	-0,1896±0,0072	0,9975	-0,3024±0,0552	0,9433
	C2	-0,2664±0,0072	0,9967	-0,4272±0,0888	0,9117
Ciclo 6	C1	-0,2112±0,0048	0,9982	-0,3336±0,0288	0,9869
	C2	-0,1920±0,0048	0,9978	0,3590±0,0391	0,9782
Ciclo 7	C1	-0,2016±0,0072	0,9953	-0,2760±0,0240	0,9935
	C2	-0,2136±0,0048	0,998	-0,3144±0,0192	0,9863
Ciclo 8	C1	-0,1320±0,0096	0,992	-0,2256±0,0288	0,9796
	C2	-0,1320±0,0120	0,9878	-0,2256±0,0288	0,9772

Fonte: a autora.

Notou-se que para todos os ciclos da fase 02 houve diferença entre as constantes resultantes da produção metanogênica e do decaimento do material orgânico, de modo que o valor da primeira constante equivaleu cerca de 2/3 do valor da segunda para todos os ciclos e condições.

Dentre os fatores que podem explicar a diferença observada entre os valores das constantes de consumo do material orgânico e de conversão deste em metano para a fase 2 estão a separação do metano da fase líquida e a rápida assimilação de compostos, tais como os ácidos acético e fórmico, presentes no efluente de liquefação hidrotérmica. Segundo Jeong et al. (2005), a rápida assimilação dos compostos simples pode conferir maior valor a velocidade de decaimento do composto orgânico em relação a correspondente produção metanogênica, à

medida que o composto não será detectado na fase líquida ainda que não esteja na fase gasosa, por estar assimilado junto dos microrganismos.

Na Tabela 18 são apresentados os valores para a constante de decaimento do material orgânico e da produção metanogênica calculados por meio do ajuste exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa dos ciclos 9 a 12.

Tabela 18: Valores para parâmetros e constantes calculadas por meio do ajuste do modelo exponencial aos dados experimentais da fase líquida e gasosa – ciclos 9 a 12

Ciclo e condição		Produção acumulada de metano		Decaimento da DQO	
		$R_{\text{máx}}$ (mmol.d ⁻¹)	R^2	$R_{\text{máx}}$ (mmol.d ⁻¹)	R^2
Ciclo 9	C1	-0,1032±0,0096	0,9903	-0,1728±0,0336	0,9553
	C2	-0,1608±0,0072	0,9933	-0,3286±0,0457	0,97
Ciclo 10	C1	-0,0888±0,0096	0,9889	-0,1176±0,0504	0,8985
	C2	-0,1656±0,0096	0,9941	-0,1584±0,0888	0,9833
Ciclo 11	C1	NA	NA	-0,0432±0,0384	0,9194
	C2	-0,1152±0,0072	0,9944	-0,1440±0,0216	0,9777
Ciclo 12	C1	-0,0288±0,0096	0,9845	NA	NA
	C2	-0,1296±0,0096	0,988	-0,1632±0,0336	0,9413

Fonte: a autora.

Na Tabela 18: NA faz referência aos ajustes do modelo aos pontos experimentais que não retornaram coeficiente de correlação superior a 0,9 ($R^2 < 0,9$) ao equacionamento exponencial.

Quanto ao ciclo 09, este apresentou a maior diferença entre os valores das constantes obtidas durante a fase 3. A condição 1 para o ciclo 9 apresentou valores de -0,1032±0,0096 dia⁻¹ e de -0,1728±0,0336 dia⁻¹ para as constantes de produção de metano e consumo de DQO. Enquanto a condição 2 apresentou valores de -0,1608±0,0072 dia⁻¹ e de -0,3286±0,0457 dia⁻¹ em mesma ordem. Com relação aos outros ciclos, para a condição 2, na qual a atividade metanogênica não foi inibida, a diferença entre as constantes de produção metanogênica e consumo do substrato foi inferior quando em comparação aos ciclos anteriores. Observou-se que a diferença estreita entre os valores das constantes obtidas durante a fase 3 esteve relacionada com o decaimento no valor da constante de decaimento do substrato durante os ciclos da fase 03.

5.4.4. Cinética do consumo de substrato

A cinética dos ciclos de adaptação foi feita utilizando ajuste exponencial, Equação 26, apresentada em item 4.4.4, aos pontos de decaimento da concentração do substrato

medido em demanda química de oxigênio. O ajuste exponencial utilizado para o desenvolvimento da cinética contou com os pontos experimentais de C1, condição que admitiu concentrações elevadas de substrato nos reatores, mas apenas para as primeiras exposições. A concentração do ciclo 8 foi retirada da análise cinética, pois apresentou coeficiente de correlação R^2 insatisfatório para o ajuste exponencial. A Figura 28 apresenta o ajuste da equação exponencial aos dados de decaimento da concentração do substrato em relação ao tempo de ensaio.

$$S_{DQO} = S_{DQOf} + A \times e^{(R_o \times t)} \quad (26)$$

Na Equação 24, S_{DQO} é a demanda química de oxigênio na fase líquida registrada em um determinado tempo em mg L^{-1} ; S_{DQOf} é a demanda química de oxigênio medida ao final do ciclo em mg L^{-1} ; A é a constante que quando subtraída ao valor de S_{DQOf} resulta no valor de S_{DQOi} (demanda química inicial do ensaio), também em mg L^{-1} e, por fim, R_o é a constante de decaimento ou consumo da demanda do material orgânico em DQO em dia^{-1} .

A cinética foi estruturada por meio das velocidades iniciais de consumo do substrato. As velocidades foram calculadas para diferentes concentrações iniciais. Logo, por meio da derivada da equação exponencial, tal como em Equação 34, e em tempo zero, encontrou-se os valores de velocidade máxima para cada concentração inicial de substrato.

$$\frac{dS_{DQO}}{dt} = R_o \times A \times e^{(R_o \times t)} \quad (34)$$

Na Equação 34, para $t=0$, a velocidade inicial de consumo de substrato ou $r_{\text{máx}}$ para cada concentração inicial foi igual a $R_o \times A$. A troca de unidades foi feita de acordo com as modificações seguintes, a fim de que a velocidade máxima de consumo de substrato fosse expressa em equivalente mmol de metano (mmol CH_4).

$$r_{\text{máx}} = R_o \times A$$

$$r_{\text{máx}} = \frac{R_o \text{ hora}^{-1} \times 0,6 \text{ L} \times A \text{ mgDQO L}^{-1}}{64 \frac{\text{mgDQO}}{1 \text{ mmol CH}_4}} \times A$$

$$r_{\text{máx}} = R_o \times A = r_{\text{máx}} \frac{\text{mmol CH}_4}{\text{hora}}$$

Figura 28: Ajuste exponencial para decaimento de substrato medido em demanda química de oxigênio

Fonte: a autora.

Na Figura 28: Símbolos vazados fazem parte das configurações estudadas em fase 3 e símbolos preenchidos correspondem as fases 1 e 2. (■) – 6,5%; (●) – 13%; (▲) – 19,5%; (◆) – 26%; (□) – 32,5%; (○) – 39% e (◇) – 45%

Dentre os ajustes está o modelo proposto por Wu et al. (1988), que apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2) e o modelo de Luong (1987), ambos modelos que podem retratar inibição severa por excesso de substrato. A título de comparação foram ajustados também os modelos de Andrews e de Edwards (1970). A Figura 29 apresenta o ajuste resultante das equações voltadas à descrição do comportamento entre a velocidade máxima de decaimento de substrato ($r_{\max}$) em relação à concentração de substrato inicial administrada (C_{s0}). A Tabela 19 apresenta os modelos utilizados no ajuste dos pontos experimentais de $r_{\max}$ versus C_{s0} , bem como a equação de cada um dos modelos de inibição por substrato e os valores obtidos para os parâmetros de cada um deles.

Figura 29: Cinética de decaimento de substrato ajustada para os modelos cinéticos de inibição de Wu et al. (1988), Luong (1987), Andrews e Edwards (1970)

Fonte: a autora.

Os modelos cinéticos de inibição por um único substrato de Andrews e de Edwards (1970) e de Luong et al. (1987) são os mais utilizados pela literatura e, quando ajustados aos pontos compreendidos pelos valores de velocidade inicial de decaimento do material orgânico carbonáceo associados às respectivas concentrações iniciais do substrato, indicaram para inibição da degradação anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica para concentrações iniciais em DQO do substrato entre $4682 \pm 1379 \text{ mg L}^{-1}$ para o modelo de Andrews a $7600 \pm 368 \text{ mg L}^{-1}$ para o modelo de Luong et al. (1987).

Dentre os quatro modelos de estudo, Luong et al. (1987) e Wu et al. (1988) apresentaram os melhores valores para o coeficiente de correlação (R^2). Ambos os modelos são utilizados frente às inibições severas devido ao excesso de substrato, uma vez que, de acordo com Luong et al. (1987), o modelo de inibição proposto foi capaz de prever valores de concentração de substrato a partir dos quais, quando aplicados, resultam na inibição completa do consumo do material orgânico. Com relação ao modelo de Wu et al. (1988), os valores do índice de “n” quando superiores a unidade indicam que a inibição pelo substrato foi intensa. Para o ajuste de Wu et al. (1988) aos dados experimentais de estudo, o índice “n” teve valor de $4,61 \pm 0,93$, superior a 1 (ou a unidade), resultado que justifica melhor ajuste para os modelos que consideram inibições severas.

Tabela 19: Valores de parâmetros e coeficientes para modelos cinéticos de inibição ajustados aos pontos experimentais dos ciclos em C1

Modelos	R máx (eqmmol hora ⁻¹)	Ks (mg L ⁻¹)	Ci (mg L ⁻¹)	n	R ²	Equação
Wu et al (1988)	0,60	4714±401	5304±235	4,61±0,93	0,9605	$r = r_{máx} \times \frac{Cs}{Cs+Ks+\left(\frac{Cs}{Ci}\right)^n}$
Luong et al (1987)	0,85	5846±716	7600±368	0,53±0,13	0,945	$r = r_{máx} \times \frac{Cs}{Cs+Ks} \times \left(1 - \frac{Cs}{Ci}\right)^n$
Andrews	0,8	2284±563	4682±1379	-	0,7784	$r = r_{máx} \times \frac{Cs}{Cs+Ks+\left(\frac{Cs^2}{Ci}\right)}$
Edwards (1970)	0,8	2305±355	4896±659	-	0,8421	$r = r_{máx} \times \left[\exp \frac{-Cs}{Ci} - \exp \frac{-Cs}{Ks} \right]$

Fonte: a autora.

Na Tabela 19: r é a velocidade de conversão do substrato a metano (eqmmol/hora); Rmáx é a velocidade máxima (eqmmol/hora); Cs é a concentração de substrato (mg L⁻¹); Ci é a concentração de inibição; Ks é a concentração em que a velocidade é metade da máxima (eqmmol/hora).

Corroborando com o observado para a fase 3 em item anterior, os ajustes de modelo de inibição indicaram inibição intensa para concentrações de substrato superiores ao valor de 5304±235 mg L⁻¹, o equivalente a adição de aproximadamente 32,5% de efluente ao meio recional. A Figura 30 apresenta os valores dos pHs iniciais e finais para cada um dos ciclos da condição 1 associados aos respectivos índices de conversão do substrato em metano. O comportamento na fase 3 indicou para redução do aumento da alcalinidade final em relação a alcalinidade inicial, seguida pela redução do pH final em relação ao pH inicial. Tal comportamento de redução do pH e de redução da recuperação da demanda química de oxigênio consumida em metano, indicou para inibição severa da metanogênese, bem como acidificação dos reatores nestes ciclos de C1 da fase 3.

Figura 30: Descrição dos ciclos da C1 com relação ao modelo de velocidade máxima de consumo de substrato, a relação entre demanda química recuperada em metano e demanda química de oxigênio total consumida e pHs iniciais e finais para cada um dos ciclos

Na Figura 30: A - (●) pontos experimentais (---)(—) modelos de inibição; B - (■) fase 1, (●) fase 2 e (○) fase 3; C - (—) pH inicial e (●) pH final

Fonte: a autora.

5.4.5. Sólidos voláteis totais

Os ensaios feitos nos reatores R1 e R2, da condição 01 e R3 e R4, da condição 2, como já dito, operados em bateladas sequenciais foram conduzidos de modo que o inóculo fosse exposto à concentrações crescentes de matéria orgânica. O primeiro ciclo foi iniciado a uma concentração de sólidos voláteis de aproximadamente 8 gSV L^{-1} do inóculo previamente caracterizado, tal como apresentado em Tabela 20. Ao final dos ciclos, a análise gravimétrica para sólidos foi novamente feita para os reatores em C1 e C2, os resultados também estão apresentados em Tabela 20. Não pode ser verificado crescimento celular pela análise gravimétrica. Portanto, a modelagem matemática dos dados, explicada a seguir em *item 5.5*, foi feita utilizando o valor médio obtido para a concentração de sólidos em suspensão.

Tabela 20: Série de sólidos para ciclo 01 – Início e ciclo 12 - final

Reatores	Esperado	Inicial	Final	Média
		gSV L^{-1}		
R1	8	$7,20 \pm 0,60$	$5,8 \pm 0,30$	6,50
R2	8	$7,80 \pm 0,20$	$6,2 \pm 0,40$	7,00
R3	8	$7,50 \pm 0,40$	$6,4 \pm 0,40$	6,95
R4	8	$7,40 \pm 0,20$	$6,8 \pm 0,60$	7,10

Fonte: a autora.

Por meio da análise dos dados para sólidos voláteis totais, foi possível verificar que a biomassa responsável pela degradação anaeróbia do substrato não cresceu ao longo dos experimentos em bateladas sequenciais. Contudo, deste total de sólidos voláteis, é incerto o total da biomassa ativa na degradação dos compostos.

A ausência de crescimento celular pode estar relacionada à composição da fase aquosa da liquefação hidrotérmica, que apresenta compostos recalcitrantes e potencialmente tóxicos ao processo biológico de digestão anaeróbia. Dentre os compostos de degradação complexa, estão os polifenóis, que, de acordo com Jönsson, Alriksson e Nilvebrant (2013), interferem na permeabilidade da membrana celular e acarretam na redução da taxa de crescimento microbiano.

A análise dos índices de conversão do substrato em metano para os ciclos de 01 a 08 indicaram que a energia adquirida da degradação do material orgânico foi recuperada em metano ao final do processo de digestão anaeróbia, como pode ser observado em *item 5.4.1*, visto que nos ciclos em que não foi identificada inibição severa da atividade metanogênica, fases 1 e 2 do estudo cinético, um total de $0,94 \pm 0,10$ foi recuperado em metano para o ciclo 1

e de $0,96 \pm 0,07$ para o ciclo 2. A Tabela 21 apresenta os valores para o índice de conversão do substrato em metano para as condições 1 e 2 dos ciclos de 1 a 8 (fases 1 e 2).

Tabela 21: Índice de recuperação de metano dos ciclos de bateladas das fases 1 e 2

P_{CH_4} eqDQO. ΔDQO^{-1}	Ciclo							
Condição	1	2	3	4	5	6	7	8
C1	0,74	0,91	0,94	1,05	0,94	1,02	0,89	1,01
C2	0,9	0,92	0,9	1,04	1,07	0,91	0,98	0,99

Fonte: a autora.

5.4.6. Intermediários da digestão anaeróbia

Dentre os compostos intermediários da digestão anaeróbia foram medidos os valores para as concentrações dos polifenóis totais e dos ácidos orgânicos de cadeia curta.

Perfil de formação e decaimento dos compostos fenólicos

Os reatores foram operados em bateladas sequenciais de modo que o inóculo fosse continuamente exposto a concentrações crescentes do efluente de liquefação hidrotérmica juntamente dos tóxicos e compostos aromáticos que o constituiu. O decaimento dos compostos aromáticos fenólicos foi acompanhado para cada ciclo de operação dos reatores em batelada. A Tabela 22 apresenta as concentrações crescentes de polifenóis administradas aos reatores de C1 até que não mais fosse observado decaimento do parâmetro medido.

Tabela 22: Concentrações de compostos aromáticos fenólicos no início e fim dos ciclos de bateladas da condição 01 (C1) de acordo com as fases de estudo da cinética de degradação do substrato em condições anaeróbias

Fases	Ciclos	Reatores 1 e 2 - Efluente administrado	Concentração de substrato (mg L ⁻¹)	Concentração de polifenóis (mg L ⁻¹) inicial	Concentração de polifenóis (mg L ⁻¹) final	Remoção de polifenóis (%)
Fase 1	Ciclo 1	6,00%	1000	175,05	201,94	-
	Ciclo 2	6,00%	1000	191,18	153,55	19,69
	Ciclo 3	13,00%	2000	368,06	296,02	19,57
	Ciclo 4	13,00%	2000	368,60	256,56	30,40
Fase 2	Ciclo 5	19,50%	3000	605,70	445,48	26,45
	Ciclo 6	19,50%	3000	678,82	449,78	33,74
	Ciclo 7	26,00%	4000	845,81	480,43	43,20
	Ciclo 8	26,00%	4000	720,00	395,00	45,14
Fase 3	Ciclo 9	32,50%	5000	890,00	734,65	17,46
	Ciclo 10	39,00%	6000	1000,00	730,00	27,00
	Ciclo 11	45,50%	7200	1210,00	1030,00	14,88
	Ciclo 12	52,00%	8200	1553,00	1470,00	5,34

Fonte: a autora.

A remoção de compostos aromáticos fenólicos durante as primeiras exposições, ciclos 1 a 3, se mostrou inferior a 20%. Notou-se também que durante o primeiro ciclo de exposição do inóculo à concentração de 6,50% de efluente não houve remoção na concentração de compostos fenólicos. Ainda para este primeiro ciclo da adaptação do consórcio microbiano foi observado aumento na concentração de polifenóis em solução. O aumento de 15% na concentração de polifenóis pode estar relacionado à formação de intermediários da degradação de lignina solúvel, presente na água residuária de processos termoquímicos severos, tal como a liquefação hidrotérmica. Quéméneur et al. (2012) e Schroyen et al. (2018) também mencionaram a possível liberação de compostos fenólicos por degradação parcial da lignina solúvel durante a biodegradação anaeróbia.

De acordo com Khan e Ahring (2019), a degradação anaeróbia de lignina leva a solubilização de fragmentos menores de lignina demetoxilada solúvel o que pode explicar o aumento no valor da concentração de polifenóis em solução como intermediário no processo de estabilização do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica. Após a demetoxilação da lignina, o anel aromático é clivado durante etapa de fermentação gerando ácidos de cadeia alifática. A partir da formação dos compostos reduzidos, ácidos de cadeia curta, a concentração dos polifenóis passa a reduzir.

Na Figura 31 estão apresentados os dados de concentração dos compostos fenólicos e a eficiência de remoção desses compostos para as fases 1 e 2 (ciclos de 1 a 8) para a condição 1.

Tal como apresentado na Figura 31, os experimentos feitos em ciclos de bateladas em sequências mostraram que o aumento da concentração de polifenóis e demais tóxicos presentes no efluente de liquefação hidrotérmica não inibiram severamente os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica, uma vez que, durante os ciclos 01 a 08, a eficiência de remoção de polifenóis não foi prejudicada pelo aumento da concentração destes compostos aromáticos e demais tóxicos.

Figura 31: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora.

Na Figura 31: (■) (●) pontos experimentais (--) modelo matemático de Langevin. As barras estão associadas à eficiência de remoção dos polifenóis

Assim como a eficiência na remoção de compostos aromáticos fenólicos mostrou-se superior em ciclos de segunda exposição do inóculo a mesma concentração de substrato, a Figura 32 apresentou o mesmo comportamento para os dados de produção de metano dos ciclos de 01 a 08 para os reatores de C1.

Entre os ciclos da fase 01 e 02 do estudo cinético, quando em uma segunda exposição à determinada concentração, observa-se que a produção acumulada de metano se aproxima do valor teórico, ainda que a remoção de substrato em termos DQO não seja alterada. Sendo assim, a DQO recuperada em metano aumentou, tal como apresentado em Tabela 11 e Tabela 13. Para os reatores em C1, a recuperação em metano foi de 74% da DQO consumida para o ciclo 01 e de 94% para o ciclo 03, tal aumento foi semelhante ao observado por Na et al. (2016), em que observou recuperação de 75% em metano para a primeira exposição e 95% para a terceira exposição.

O estudo da adaptação de lodo de UASB conduzido por Na et al. (2016) foi feito a partir da administração de fenol como substrato único em uma concentração de 500 mgDQO m⁻³. Contudo, apresentou recuperação similar a encontrada neste estudo, em que efluente composto por compostos aromáticos diversos foi utilizado como substrato. Portanto, ainda que na presença de polifenóis metoxilados e compostos aromáticos mais complexos, o estudo dos ciclos de bateladas em sequencia mostrou-se aplicável para estimar coeficientes cinéticos da degradação, uma vez que reduziu o efeito da toxicidade do efluente sobre o inóculo mesmo quando concentrações crescentes de compostos de difícil degradação foram administradas.

Figura 32: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora.

Na Figura 32: (■) (●) pontos experimentais de acúmulo de metano (--) modelo matemático de Gompertz modificado, associados ao (■) (●) decaimento da matéria orgânica (--) modelo matemático exponencial.

O comportamento observado entre o decaimento do material orgânico e a produção metanogênica entre os ciclos de bateladas de primeira e segunda exposição do inóculo a uma mesma concentração de material orgânico também foi observada por Na et al. (2016). Segundo Na et al. (2016), ainda para uma mesma remoção de fenol, sendo este a única fonte de matéria orgânica, a produção de metano verificada para segunda e terceira exposição do inóculo em estudo de adaptação do consórcio apresentou valores maiores quando comparados aos resultados de ensaio voltado a produção metanogênica de inóculo não adaptado. A isso, Na et al. (2016), atribuiu ao fato de que, em uma primeira exposição do inóculo ao material recalcitrante, este direciona parte da energia advinda da degradação do substrato a sua adaptação ao meio tóxico e, possivelmente, a seleção de microrganismos capazes de sintetizar enzimas voltadas a degradação dos compostos aromáticos.

De acordo com Chen et al. (2013); Hierholtzer et al. (2013) e Quéméneur et al. (2012), compostos fenólicos são considerados tóxicos por afetarem a permeabilidade da membrana

celular e essa influência tóxica pode ser reduzida com a adaptação prévia do inóculo. A eficiência crescente na remoção de polifenóis observada entre os ciclos 01 e 08 mostrou que a exposição do inóculo às concentrações crescentes da fase aquosa residual ao processo de liquefação hidrotérmica possibilitou que o mesmo se adaptasse à condição recalcitrante do substrato. O consórcio microbiano não apenas manteve a eficiência na degradação do material orgânico frente às concentrações crescentes de tóxicos, bem como passou a utilizar tais compostos recalcitrantes como substrato, a medida que a remoção passou de ausente, ciclo 01, para 45%, ciclo 08. Os ciclos da fase 03 do estudo cinético da degradação do substrato estão apresentados em Figura 29

Para além da remoção dos compostos aromáticos fenólicos, o perfil de decaimento destes mostrou que ao longo da degradação anaeróbia do material orgânico houve liberação de polifenóis e não apenas consumo do mesmo pelo consórcio microbiano. Os ciclos de bateladas da condição 01 estão associados aos registros de aumento nos valores de concentração dos compostos aromáticos durante o tempo de degradação, tais aumentos dificultaram o ajuste de modelos matemáticos de decaimento aos dados experimentais.

O observado para os ciclos de 01 a 08 não se estendeu aos ciclos posteriores. A partir da concentração de 900 mg L^{-1} de polifenóis em ácido gálico, um equivalente de 1016 mg L^{-1} em termos de demanda química de oxigênio, a eficiência na remoção dos polifenóis foi inferior àquelas observadas em ciclos anteriores, tal como apresentado na Figura 33. A eficiência na remoção passou de 45%, ciclo 08, para 19%, 27%, 15% e 5%, para os ciclos 09, 10, 11 e 12, respectivamente.

Rosenkranz et al. (2013) verificou que em concentrações de 800 mg L^{-1} de fenol, a velocidade específica de degradação do composto como único substrato passou a reduzir, bem como a eficiência de remoção do composto aromático. O mesmo comportamento foi observado neste estudo para valores superiores a 800 mg L^{-1} de polifenóis em ácido gálico.

Figura 33: Ciclos de bateladas da fase 03 de C1 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora.

Na Figura 33: (■) pontos experimentais ajustados ao (--) modelo matemático de Langevin. As barras estão associadas a eficiência de remoção dos polifenóis.

Enquanto nos reatores da condição 01 as concentrações iniciais de matéria orgânica resultante da adição de 13%, 19,5% e 26% da fase líquida do processo térmico foram repetidas em ciclos de primeira e segunda exposição do inóculo a mesma concentração de matéria orgânica, tal como apresentado em Tabela 22, uma seguida da outra; os reatores da condição 02 foram alimentados com 13% do efluente de liquefação hidrotérmica por três ciclos em sequência e 4 ciclos de bateladas em sequência para a concentração de 26%. Na Tabela 23 estão apresentados os dados de concentração dos compostos fenólicos e as eficiências de remoção desses compostos para as fases 1 e 2 (ciclos de 1 a 8) para a condição 2.

Os reatores R3 e R4, também denominados reatores C2, foram submetidos a concentrações crescentes de polifenóis. Contudo, verificado ponto em que a velocidade específica foi máxima para o decaimento do substrato, adição de 26% de efluente, a adição de polifenóis cerca de 750 mg L⁻¹ do composto aromático em equivalente de ácido gálico, o mesmo que 848 mg L⁻¹ em DQO, foi mantida.

Tabela 23: Concentrações de compostos aromáticos fenólicos no início e fim dos ciclos de bateladas da condição 02 (C2) de acordo com as fases de estudo da cinética de degradação do substrato em condições anaeróbias

Fases	Ciclos	Reatores 3 e 4 - Efluente administrado	Concentração de substrato (mgDQO L ⁻¹)	Concentração de polifenóis (mg L ⁻¹) inicial	Concentração de polifenóis (mg L ⁻¹) final	Remoção de polifenóis (%)
Fase 1	Ciclo 1	6,00%	1000	196,56	223,44	0
	Ciclo 2	6,00%	1000	185,81	158,92	14,47
	Ciclo 3	13,00%	2000	392,80	291,18	25,87
	Ciclo 4	13,00%	2000	379,35	211,08	44,36
Fase 2	Ciclo 5	13,00%	2000	383,66	210,54	45,12
	Ciclo 6	19,50%	3000	665,38	342,80	48,48
	Ciclo 7	19,50%	3000	585,59	325,05	44,49
	Ciclo 8	26,00%	4000	720,00	368,00	48,89
Fase 3	Ciclo 9	26,00%	4000	710,00	400,80	43,55
	Ciclo 10	26,00%	4000	720,00	358,00	50,28
	Ciclo 11	26,00%	4000	770,00	382,65	50,31
	Ciclo 12	26,00%	4000	750,00	370,00	50,67

Fonte: a autora.

Assim como observado para os reatores em C1, entre os ciclos 01 a 08, a eficiência da remoção de polifenóis não foi registrada para o primeiro ciclo; enquanto para o ciclo 08 alcançou o valor de 49%. Na Figura 34 estão apresentados os dados de concentração dos compostos fenólicos e a eficiência de remoção desses compostos para as fases 1 e 2 (ciclos de 1 a 8) para a condição 2. Enquanto na Figura 35 estão apresentados os dados de concentração dos compostos fenólicos e a eficiência de remoção desses compostos para as fase 3 (ciclos de 9 a 12) para a condição 2.

Figura 34: Ciclos de bateladas das fases 01 e 02 da condição 02 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora.

Na Figura 34: (■) (●) pontos experimentais (--) modelo matemático de Langevin. As barras estão associadas à eficiência de remoção dos polifenóis.

Quando em fase 03 do estudo da cinética do decaimento do substrato, foi possível verificar, ainda que para exposição continuada do inóculo a concentração de 700 a 750 mg L⁻¹ de fenóis totais em equivalente de ácido gálico não foi observado decaimento da eficiência de remoção dos compostos aromáticos, tal como aquela observada em fase 03 para os reatores em C1. Portanto, para os ciclos analisados pode-se concluir que o tempo de exposição do inóculo aos compostos recalcitrantes como única variável não foi prejudicial à microbiota responsável pela degradação do substrato. Contudo, para concentrações de polifenóis superiores a 800 mg L⁻¹ em equivalente de ácido gálico observou-se decaimento da eficiência de remoção.

Neste ponto da discussão tornou-se importante relacionar a eficiência de remoção de polifenóis mantida constante para os ciclos em que se manteve a adição dos 26% de efluente com os valores para a constante de hidrólise apresentados em item 5.4.2. A eficiência da remoção dos compostos fenólicos mantida constante foi um indicativo de que, apesar do tempo de exposição do inóculo aos compostos tóxicos e recalcitrantes, o inóculo não teve sua atividade de degradação dos compostos severamente inibida. Portanto, a redução observada na constante de hidrólise entre os ciclos da fase 3 de C2, bem como a redução da diferença entre as constantes de decaimento do substrato e produção metanogênica, discutida em item 5.4.3, pode estar relacionada a adaptação do inóculo à degradação de compostos mais complexos, que, por sua vez, deve reduzir a constante de hidrólise, bem como as constantes de decaimento do material orgânico, dada pelo ajuste exponencial.

Figura 35: Ciclos de bateladas da fase 03 da condição 02 do estudo da cinética de degradação do material orgânico presente no efluente de liquefação hidrotérmica

Fonte: a autora. Na Figura: (■) pontos experimentais (--) modelo matemático de Langevin. As barras estão associadas à eficiência de remoção dos polifenóis.

Na Tabela 24 estão apresentadas valores da eficiência de remoção de compostos fenólicos por biodigestão anaeróbia para diferentes matrizes e efluentes, desde água produzida em laboratório a efluente de gaseificação voltada à produção de carvão.

Tabela 24: Eficiência de remoção de compostos fenólicos por biodigestão anaeróbia para diferentes matrizes e tecnologias de reatores

Efluente	Concentração inicial de fenol (mg L ⁻¹)	Tratamento em reator anaeróbio	Condições de operação	Temperatura (°C)	Eficiência de remoção (%)	Referências
Efluente de gaseificação de carvão	100	AF (Biofiltro Anaeróbio) - Mesofílico	TDH de 96h	35	60%	(LI et al., 2016)
Co-digestão entre Efluente da produção de azeite	576.0 ± 17.8	SCSTR - mesofílico	TDH de 240 h	37	50%	(ORIVE; CEBRIÁN; ZUFÍA, 2016)
Efluente da produção de azeite	NA	UPBR anaeróbio - termofílico	TDH de 144h	55	73.4%	(GENETHLIOU; KORNAROS; DAILIANIS, 2020)
Efluente da produção de azeite	1320	UASB - mesofílico	TDH de 144h	37 ± 1	70%	(LA CARA et al., 2012)
Efluente da produção de azeite	870 - 2310	Reator híbrido anaeróbio - mesofílico	TDH de 144h	37 ± 1 °C	51% - 61%	(GONÇALVES; FREITAS; MARQUES, 2012)
Efluente de gaseificação de carvão	520	UASB - primeiro reator mesofílico	TDH de 24h	37 ± 1 °C	40% – 45%	(G. YU et al., 2011)
Efluente de gaseificação de carvão	520	UASB sistema de duas fases	TDH de 24h	37 ± 1 °C	58% – 63%	(WANG et al., 2011)
Efluente de gaseificação de carvão	500	UASB mesofílico sem adição de metanol	TDH de 24h	37 ± 1 °C	0%	(WANG et al., 2010)
Efluente de gaseificação de carvão	500	UASB mesofílico com adição de metanol	TDH de 24h	37 ± 1 °C	55%	(WANG et al., 2010)
Efluente de gaseificação de carvão	850 - 950	Reator anaeróbio - mesofílico	TDH de 48h	35 ± 1 °C	50%	(JI et al., 2015)
Efluente de gaseificação de carvão	850 - 950	Reator anaeróbio - mesofílico	TDH de 24h	35 ± 1 °C	40%	(JI et al., 2015)
Efluente simulado com fenol	2000	UASB - mesofílico	TDH de 10h - 8 h	35 ± 1 °C	79%	(NA et al., 2016)
Efluente do processamento do café	500	Sistema de 2 reatores UASB e SRB em sequência	TDH de 165 h	25 °C	70%	(VILLA-MONTOYA; FERRO; DE OLIVEIRA, 2017)
Efluente de gaseificação de carvão	80	Fase 1 – Biofiltro anaeróbio	TDH de 96 h	35 °C	40%	(LI et al., 2018)

A Tabela 24 dá origem à Figura 36 que apresenta valores de eficiência de remoção de compostos fenólicos obtidos em diferentes configurações e tecnologias de reatores diferentes em comparação aos valores de remoção obtidos neste estudo em reatores operados em batelada sequencial. Ademais, os dados de eficiência foram categorizados de acordo com a concentração de fenol inicial ao tratamento anaeróbio.

A partir da Figura 36 é possível concluir que, para a concentração inicial de compostos fenólicos a ser degradada de 600 a 900 mg L⁻¹, a eficiência de remoção do material orgânico em discussão apresentou valores comparáveis aos dados encontrados em literatura. Tal concentração inicial corresponde ao ciclo que apresentou maiores valores para os parâmetros velocidade de remoção de matéria orgânica e produção metanogênica, bem como maiores valores para eficiência de remoção de fenóis em material orgânico em termos de demanda química de oxigênio. Com isso, pode-se observar também que a operação em bateladas em sequência associada ao aumento progressivo dos tóxicos possibilitou que a eficiência de remoção de compostos fenólicos de cadeias e tamanhos variados se assemelhasse aos valores de eficiência de remoção obtidos por estudos da literatura pautados na remoção de formas menos recalcitrantes.

Figura 36: Remoção de compostos fenólicos segregados pela concentração inicial do composto para dados da literatura e de estudo

Fonte: a autora.

Perfil de formação e decaimento dos ácidos graxos voláteis

Os ácidos graxos voláteis, compostos intermediários a produção metanogênica, foram medidos no ciclo 09, tanto para os reatores em C1, quanto para os reatores em C2. O perfil de ácidos foi feito, pois os dados obtidos a partir dos reatores em C2 deste ciclo foram modelados matematicamente, tal como será abordado em item 5.5. A Figura 37 e a Figura 38 apresentam os valores de concentração dos ácidos intermediários a digestão anaeróbia em equivalente DQO para as condições 1 e 2 do ciclo 9, respectivamente.

Figura 37: Ácidos de cadeia curta como intermediários do ciclo 9, média dos valores medidos para os reatores R1 e R2 de C1

Fonte: a autora.

A geração dos ácidos foi maior nos reatores da condição 01, apresentado em Figura 37, visto que a porcentagem de efluente adicionada foi de 32.5% em volume. Enquanto a adição de efluente nos reatores da condição 02, apresentado em Figura 38, foi de 26% também em volume de efluente adicionado a solução para compor o meio reacional. A concentração de ácido propiônico e ácido acético dos reatores em C1 alcançaram valores máximos de 800 mgDQO L⁻¹ e 500 mg DQO L⁻¹, respectivamente. Enquanto para C2, os valores máximos para os ácidos propiônico e acético foram inferiores a 700 mgDQO L⁻¹ e a 400 mgDQO L⁻¹, respectivamente.

Figura 38: Ácidos de cadeia curta como intermediários do ciclo 9, média dos valores medidos para os reatores R3 e R4 de C2

Fonte: a autora.

Para ambas as condições, observa-se que a concentração dos ácidos graxos intermediários a digestão anaeróbia tiveram maiores valores registrados entre os dias 02 e 04. A degradação anaeróbia do efluente em C1 foi de 2760 mg L^{-1} e em C2 foi de 2480 mg L^{-1} em termos de demanda química de oxigênio. A maior conversão em ácido em relação à concentração removida de DQO foi de 29% para propiônico e 18% para ácido acético em C1 e de 27% para propiônico e 15% para ácido acético em C2.

Entre a formação de ácidos graxos voláteis, a concentração de ácido butírico foi a mais baixa. Tai et al. (2010) relataram que concentrações de 600 e 1000 mg L^{-1} de compostos fenólicos inibiram a atividade de *Clostridium butyricum*. No presente trabalho, as concentrações de compostos fenólicos de C1 e C2, no ciclo 9, foram de aproximadamente 800 e 900 mg L^{-1} , respectivamente. Tais valores para a concentração de compostos fenólicos podem estar relacionados à redução da concentração de ácido butírico nos dois reatores.

5.5. MODELAGEM MATEMÁTICA

5.5.1. Análise dos dados experimentais

O experimento em batelada que resultou no ponto de maior valor para a velocidade de consumo de substrato obtido pelo estudo cinético, apresentado em Figura 29, serviu de base para modelagem. Desta forma, após dois ciclos de repetição da administração da concentração

que resultou no ponto de ótimo do estudo cinético, os dados experimentais foram coletados a fim de que fossem utilizados na modelagem. Para tanto, foram modelados os resultados obtidos dos reatores R3 e R4 (C2) a partir da segunda administração de 26% do efluente de liquefação hidrotérmica, dados do ciclo 09. O decaimento do material orgânico consumido está apresentado juntamente com a produção de metano para o mesmo intervalo de tempo na Figura 39. Contudo, tais dados já foram apresentados na Figura 26, juntamente com modelos matemáticos de ajuste aos dados de produção acumulada de metano.

Na Figura 39 estão apresentados os dados de decaimento do material orgânico e de produção metanogênica, bem como a distinção e duas etapas de decaimento do substrato, denominados I1 e I2. Apesar do bom ajuste obtido para o decaimento de substrato utilizando-se modelo de primeira ordem, foi possível a análise de duas etapas distintas em relação ao decaimento do material orgânico carbonáceo consumido durante o ciclo de estudo. A primeira etapa, denominada I1, compreende o intervalo entre 0 a 5 dias e pode estar relacionado ao consumo de material mais facilmente assimilável pelos microrganismos anaeróbios. Dentre os materiais de fácil conversão presentes no efluente de liquefação hidrotérmica estão os ácidos fórmico e acético formados durante processos termoquímicos de alta severidade, tal como o aplicado.

Figura 39: Produção acumulada de metano (●) e decaimento do material orgânico degradado (■); ajuste exponencial (—) e ajuste de Gompertz modificado (—)

Fonte: a autora.

Ademais, a análise entre o consumo de material orgânico e produção acumulada de metano aponta para uma diferença entre as duas tendências. Para o primeiro intervalo, I1, observou-se que nos primeiros 05 dias 1,81 Kg m⁻³ de material orgânico expresso em DQO foi consumido; enquanto o valor para a produção de metano para o mesmo intervalo foi de 1,38, também em Kg m⁻³. Para o segundo intervalo, I2, o comportamento foi invertido, ao

passo que o valor de decaimento do material orgânico consumido foi de $0,67 \text{ Kg m}^{-3}$ e o valor de produção acumulada de metano foi de $0,82 \text{ Kg m}^{-3}$.

Os ajustes em dois períodos de tempo para o ciclo de batelada, sendo o primeiro intervalo de tempo compreendido entre o início (0 dias) e o quinto dia (I1) e o segundo (I2), compreendido entre o quinto e o décimo quinto dia possibilita também a análise entre os valores das velocidades médias de decaimento do substrato degradado ($V_{\text{MO-I1}}$ e $V_{\text{MO-I2}}$) e os valores das velocidades médias de produção acumulada de metano ($V_{\text{CH}_4\text{-I1}}$ e $V_{\text{CH}_4\text{-I2}}$).

Para cada um dos intervalos e cada um dos ajustes aplicados foi feito cálculo das velocidades iniciais e finais e, posteriormente, médias de decaimento de substrato consumido e produção acumulada de metano. Os valores estão apresentados em Tabela 25

Tabela 25: Velocidades calculadas a partir dos ajustes exponencial e linear para os intervalos I1 e I2

Velocidades	Intervalo 1 - I1		Intervalo 2 - I2	
	Decaimento de matéria orgânica	Produção de metano	Decaimento de matéria orgânica	Produção de metano
	Kg/ (m ³ dia)	Kg/ (m ³ dia)	Kg/ (m ³ dia)	Kg/ (m ³ dia)
V (inicial)	1,3122	0,2782	0,6967	0,2672
V (final)	0,0384	0,2782	0,000026	0,0125
V (média)	0,6753	0,2782	0,348363	0,13985

Fonte: a autora.

Os valores de velocidade de decaimento do material orgânico e de velocidade de produção acumulada de metano foram de $0,6756 \text{ Kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e de $0,2782 \text{ Kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, respectivamente. Para o segundo intervalo de tempo do ciclo de batelada, I2, o valor para a velocidade média de decaimento da matéria orgânica consumida foi de $0,3484 \text{ Kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e de $0,1398 \text{ Kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ para a produção de metano acumulado para o mesmo intervalo de tempo, 5 a 15 dias.

Para ambos os intervalos de tempo analisados, os valores de velocidade média de decaimento do material orgânico se mostraram inferiores aos valores respectivos para velocidade de produção acumulada de metano.

A diferença observada entre os valores de velocidade do consumo do material orgânico e de conversão deste em metano pode estar relacionada à assimilação dos ácidos fórmico e acético, facilmente assimiláveis, primeiramente por meio da absorção destes na superfície dos microrganismos, bem como por meio do estoque destes compostos como material intracelular. O que deve conferir maior valor a velocidade de degradação do composto orgânico em relação a correspondente produção metanogênica, à medida que o composto não será detectado na fase líquida ainda que não esteja na fase gasosa, por estar

junto dos microrganismos, tal como proposto por Jeong et al. (2005) em estudo da cinética de degradação do ácido acético. Ainda de acordo com Jeong et al. (2005), a transferência líquido-gás e a separação do metano da fase líquida também pode justificar o intervalo de tempo entre a produção de metano e a utilização do substrato orgânico.

Outro fator que pode acentuar a diferença observada entre os valores de velocidade de consumo do substrato e formação de metano é a produção de hidrogênio intermediária aos dois processos. Desta forma, durante o primeiro intervalo, a degradação de formiato pode levar a produção de hidrogênio e monóxido de carbono. O hidrogênio, por sua vez, em um segundo momento, pode ser convertido a acetato por meio da homoacetogênese e, então, a metano, por meio das arqueias metanogênicas acetoclásticas.

Na Figura 40 foi possível verificar a produção de ácido acético entre os dias 01 e 02 (II - A), bem como seu decaimento entre os dias 02 e 05 (II - B). A produção de ácido acético foi observada no intervalo de tempo em que grande parte da matéria orgânica foi mais rapidamente assimilada. O formiato pode ter sido um dos principais compostos assimilados neste primeiro intervalo de tempo. Logo, a degradação de formiato pode ter estado associada à produção de hidrogênio e este, por sua vez, a produção de acetato. A diferença observada entre a produção de metano acumulada registrada no primeiro intervalo e a produção teórica também indica a presença de um passo intermediário entre o decaimento de material orgânico consumido e a produção acumulada de metano.

Figura 40: (---▲) Produção metanogênica teórica; (■) Decaimento de material orgânico consumido; (●) Produção acumulada de metano; (—) ajuste exponencial; (—) ajuste de Gompertz modificado e (♦) ácido acético

Fonte: a autora.

5.5.2. Considerações para modelagem e parâmetros livres

Importante ressaltar que as Equações descritas neste item foram apresentadas anteriormente em item 4.5. Contudo, para facilitar o entendimento foram novamente escritas na discussão dos resultados obtidos pela modelagem.

Consideração de um efluente complexo

A caracterização do efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café possibilitou que parte dos substratos solúveis e disponíveis aos microrganismos fosse identificada como advinda de polifenóis, $2,5 - 4,0 \text{ g L}^{-1}$ e carboidratos totais, $0,68 \text{ g L}^{-1}$, todos em termos de demanda química de oxigênio. Porém, tal caracterização representa apenas cerca de 25% do substrato disponível em termos de DQO. Por tanto, grande parte do efluente, ainda que em linhas gerais devessem seguir o que traz a Figura 2 não foram determinados e quantificados.

Para o caso de um efluente complexo, tal como o de estudo, a modelagem dos dados considerou como parâmetros livres as frações do substrato solúvel que se decompõem em ácidos e hidrogênio durante a etapa de acidogênese. Desta forma, as frações do substrato fermentadas a ácido acético, propiônico, intermediários quantificados em fase líquida, e hidrogênio foram calculadas pelo modelo. Sendo assim a Figura 41 apresenta de modo simplificado tal consideração.

Figura 41: Frações da matéria orgânica ou substrato (su) destinadas a acetato (ac), propiônico (pro) e hidrogênio (H_2)

Fonte: a autora.

Na Figura 41: f_{ac_su} : fração do substrato convertido a acetato, f_{pro_su} : fração do substrato convertido a propiônico e $f_{h_2_su}$: fração do substrato convertido a hidrogênio.

As equações envolvidas com as frações apresentadas em Figura 41 serão apresentadas posteriormente, conforme a necessidade em descrever as velocidades de consumo dos substratos hidrogênio e ácidos: acético e propiônico.

Na Tabela 26 estão apresentados os valores obtidos para os parâmetros livres referentes às frações de intermediários advindos da assimilação do substrato de estudo, bem como os valores de origem considerados para o modelo ADM1 (*default*). Os valores obtidos para os parâmetros $k_0(1)$, $k(2)$ e $k(3)$ em comparação aos valores *default* do modelo ADM1 indicaram para maior conversão do material orgânico em hidrogênio. A diferença pode estar relacionada à presença de ácido fórmico sendo contabilizado como hidrogênio, ao passo que também contribui para a formação do mesmo e ambos são consumidos por arqueias hidrogenotróficas.

Tabela 26: Variáveis estimadas pelo modelo ADM1 de $k_0(1)$ a $k_0(3)$

Variável livre	Variável em ADM1	Unidade	Default	Valor estimado para este estudo
$k_0(1)$	f_ac_su	Ad*	0,41	0,1498
$k_0(2)$	f_pro_su	Ad*	0,27	0,3865
$k_0(3)$	f_h ₂ _su	Ad*	0,19	0,4242

Fonte: a autora.

Na Tabela 26: f_ac_su é a fração de substrato destinada à formação de acetato, f_pro_su é a fração de substrato destinada à formação de propionato,; f_h₂_su é a fração de substrato destinada à formação de hidrogênio. Ad* adimensional.

Devido à complexidade das rotas de degradação dos compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos, a cinética de degradação ou consumo da matéria orgânica disponível no efluente de liquefação hidrotérmica foi estudada, tal como apresentado em Figura 29. O equacionamento do decaimento do material orgânico foi então escrito no modelo como adaptação do ADM1 ao efluente de estudo. Tal adaptação se fez necessária, pois o modelo ADM1 não traz tal inibição severa advinda de compostos tóxicos presentes no efluente, dada a complexidade de cada substrato. A cinética considerada em modelo ADM1 é a de Monod que, como já apresentado, não se ajustou bem aos dados cinéticos. A Figura 29 (do item 5.4.2) mostrou que os modelos de Luong (1987) e de Wu et al. (1988) foram os que melhor se ajustaram a cinética de consumo do substrato, apresentando coeficiente de correlação de 0,94 e 0,96, respectivamente. Ambos são modelos cinéticos que consideram a ocorrência de inibição severa por excesso de substrato. Logo, a equação de Luong (1987), modelo mais comumente encontrado para casos de inibição (HABIBI; VAHABZADEH; ZAIAT, 2013; HAMITOUCHE et al., 2012; ŞEKER et al., 1997), foi utilizada na modelagem dos dados de modo a considerar inibição pelo excesso de substrato e, consequentemente, pela presença dos

compostos tóxicos e recalcitrantes do efluente de processo térmico de alta severidade. Tal inserção ocorreu de modo a considerar a Equação 34.

$$\rho_5 = k_{m_{su}} \times \frac{S_{su}}{K_{s_{su}} + S_{su}} \times \left(1 - \frac{S_{su}}{C_i}\right)^{0,53} \times X_{su} \times I_5 \quad (34)$$

Em que, segundo ajuste dado por Luong (1987), $K_{m_{su}}$ apresentou valor igual a 0,85 eqmmol h⁻¹ ou 0,22 d⁻¹; K_s apresentou valor de 5,846 g L⁻¹ e C_i o valor de 7,60 g L⁻¹. Na modelagem segundo ADM1, o parâmetro $K_{m_{su}}$ foi deixado como parâmetro livre a ser estimado, tal como em Equação 35.

$$\rho_5 = K0(4) \times \frac{S_{su}}{5,85 + S_{su}} \times \left(1 - \frac{S_{su}}{7,60}\right)^{0,53} \times X_{su} \times I_5 \quad (35)$$

O resultado para a modelagem em ADM1 para $K_{m_{su}}$ foi de 2,11 dia⁻¹, o valor difere daquele obtido pelo ajuste feito após estudo da cinética de degradação do material orgânico, 0,22 dia⁻¹. A diferença pode estar relacionada ao nível de detalhamento do ajuste resultante do modelo ADM1, este último considera maior conjunto de dados equações intermediárias ao processo de digestão anaeróbia voltada à produção de metano. Enquanto o ajuste anterior foi feito a partir do ajuste do modelo matemático exponencial à apenas um conjunto de dados, decaimento da matéria orgânica, que por sua vez resulta em valores inferiores para velocidades iniciais, uma vez que não considera a diferença entre os intervalos I1-a, I1b e I2.

Consideração da homoacetogênese

Para o desenvolvimento da modelagem, bem como para o início das adaptações no modelo ADM1, a fim de melhor representar a degradação do efluente de liquefação hidrotérmica da borra de café, considerou-se que, durante o primeiro intervalo de tempo da degradação do efluente no reator em batelada, I1 – a, a conversão do material orgânico se deu principalmente por meio da conversão dos ácidos acético e fórmico.

A degradação de certa parte do ácido fórmico, presente no efluente de liquefação hidrotérmica, pode ter contribuído para formação de hidrogênio e monóxido de carbono, tal como sugerido por Yang et al. (2015). Segundo Yang et al. (2015), para concentrações elevadas de ácido fórmico (250 a 4000 mg L⁻¹ em DQO), pode ocorrer o favorecimento, em um segundo momento, da ocorrência da homoacetogênese.

Mais especificamente, de acordo com Yang et al. (2015) em estudo acerca da degradação anaeróbia de ácidos orgânicos, a degradação anaeróbia de formiato pode,

preferencialmente, seguir duas equações. A saber, (A) conversão de formiato a hidrogênio e monóxido de carbono e (B) conversão de formiato a metano pelas metanogênicas hidrogenotróficas.

Contudo, para altas concentrações de formiato, a produção de hidrogênio e monóxido de carbono (A) pode prevalecer e, posteriormente, é favorecida a conversão do hidrogênio em acetato por meio da homoacetogênese. O favorecimento da homoacetogênese em relação à metanogênese hidrogenotrófica pode contribuir para a redução na velocidade de produção de metano (YANG et al., 2015).

O comportamento II-a seguido por II-b observado está de acordo com o relatado por Dinamarca et al. (2011). Dinamarca et al. (2011) observaram rápido decaimento da concentração do ácido fórmico associado ao aumento da concentração de ácido acético. Em um primeiro momento, o que neste estudo foi representado por II-a, a produção de metano e variação na concentração dos ácidos orgânicos foi pouco perceptível. A isso, Dinamarca et al. (2011) atribuiu à homoacetogênese seguida da metanogênese acetoclástica, ocorrendo em velocidades de mesma ordem e cerca de 10 vezes inferior à velocidade de produção de hidrogênio a partir da conversão do ácido fórmico. A ocorrência deste fenômeno no ciclo não pode ser calculada experimentalmente neste estudo, pois a produção de hidrogênio não foi acompanhada e, por não ser expressiva, não pode ser estimada. Sendo assim, a ocorrência da homoacetogênese foi inserida no modelo de modo que a fração de hidrogênio convertido a acetato fosse deixada como um dos parâmetros livres a ser estimado.

Segundo Harper e Pohland (1986), a metanogênese ocorre em casos em que a pressão de hidrogênio se mantém inferior a 200 Pa ou 10^{-4} atm. Neste sentido, aliado ao possível aumento da formação do hidrogênio pela degradação do formiato e pela presença de tóxicos e compostos possivelmente inibidores da metanogênese, o sistema, principalmente durante o primeiro intervalo IIA, pode ter contado com a presença da homoacetogênese para manter o potencial redox do sistema e a baixa pressão de hidrogênio.

Os dados experimentais mostram que a produção metanogênica aconteceu com a recuperação de DQO em metano de 89% em relação ao substrato consumido. Logo, a pressão de hidrogênio foi mantida em níveis baixos para que tal conversão fosse possível. Contudo, tais características do efluente podem ter auxiliado na redução da velocidade de produção do

metano e degradação do substrato. Ademais, não se observou acúmulo do ácido propiônico, indicativo de que a conversão via acetogênese ocorreu.

Como já discutido anteriormente, a diferença entre as velocidades de decaimento do material orgânico e produção metanogênica pode, em certo grau, esta relacionada à produção de hidrogênio intermediária que, por sua vez, reduz o valor da velocidade de produção de metano em relação ao valor da velocidade de decaimento do material orgânico consumido. Sendo, portanto, mais um indicativo de que a homoacetogênese pode ter acontecido no ciclo de estudo.

Neste sentido, em suma, os parâmetros cinéticos relacionados à produção de acetato pelo consumo do hidrogênio por microrganismos homoacetogênicos foram considerados na modelagem dos dados deste estudo tanto pela toxicidade à que a microbiota foi exposta quanto pela parcela de formiato responsável pela possível produção de hidrogênio no início da degradação anaeróbia do efluente.

A homoacetogênese foi considerada no modelo ADM1 como uma modificação, visto que o modelo traz em sua estrutura reações voltadas a descrição das etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (BATSTONE et al., 2002; SAADY, 2013). Deste modo, o consumo de hidrogênio voltado à produção de ácido acético foi adicionado na Equação 09 de formação de acetato, resultando na Equação 38.

$$\frac{dS_{ac}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{ac\ in} - S_{ac})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{ac_su} \times \rho_5 + (1 - Y_{pro}) \times 0,57 \times \rho_{10} + (1 - Y_{h2}) \times K0(5) \times \rho_{12} - \rho_{11} \quad (38)$$

Na Equação 38, o parâmetro livre, K0(5), está relacionado à parcela do hidrogênio destinada à produção de acetato. Ainda com relação à Equação 38, f_{ac_su} é a fração de substrato consumido voltado à produção de acetato e, como já discutido anteriormente, tal parâmetro foi inserido no modelo como livre, $k0(1)$. O modelo obtido pelo ADM1 apontou que uma fração de 0,33 do hidrogênio foi convertida em acetato pelas bactérias homoacetogênicas; enquanto o restante, 0,67, foi utilizado pelas arqueias hidrogenotróficas na produção de metano. Como já discutido anteriormente, o formiato pode estar sendo contabilizado como hidrogênio, uma vez que o modelo ADM1 não o traz como intermediário nas reações que levam à metanogênese. Ainda relacionado à homoacetogênese, a Figura 42 e a Figura 43 apresentam análise microscópica de amostras do inóculo dos reatores 3 e 4, respectivamente. O contraste de fase apresentou ocorrência de microrganismos de morfologia

similar aos microrganismos homoacetogênicos formadores de esporos reportados por Zhilina et al. (2012).

Figura 42: Contraste de fase aplicado à análise do inóculo do reator R3 da condição 3

Fonte: a autora.

Figura 43: Contraste de fase aplicado à análise do inóculo do reator R4 da condição 2

Fonte: a autora.

Na Figura 43: O círculo destaca a apresentação de possíveis esporos formados.

O consumo de acetato formado, por sua vez, foi dado pela Equação (11), em que $k_0(6)$ foi inserido como parâmetro livre, originando a Equação 36.

$$\rho_{11} = k_{mac} \times \frac{S_{ac}}{K_{S_{ac}} + S_{ac}} \times X_{ac} \times I_{11} \times k_0(6) \quad (36)$$

A saber, para ρ_{11} , voltada ao consumo ou decaimento de acetato, o parâmetro livre $k_0(6)$ foi inserido a fim de adaptar o modelo à condição de inibição pela presença de alta toxicidade e compostos de difícil degradação anaeróbia devido à recalcitrância do efluente de estudo.

Consideração da produção e do consumo dos ácidos acético e propiônico e do hidrogênio

Para o conjunto de dados envolvendo a concentração de ácido propiônico notou-se que, tal como o ácido acético, a maior concentração deste ácido orgânico foi observada durante a primeira etapa de degradação do material orgânico carbonáceo consumido, tal como apresentado pela Figura 44. A conversão do material orgânico em ácido propiônico pode ter acontecido devido à presença de tóxicos, tal como os compostos aromáticos e polifenóis presentes no efluente de liquefação hidrotérmica.

Segundo Mosey (1983), em condições de alta toxicidade e alta na pressão de hidrogênio, que podem ter ocorrido durante o primeiro intervalo de tempo do ensaio de estudo, o sistema de digestão anaeróbia pode apresentar dificuldades em manter o potencial redox da fermentação e a pressão parcial de hidrogênio passa, então, a ser controlada por meio da transferência de parte do hidrogênio às bactérias acidogênicas formadoras de ácido propiônico (C).

Figura 44: (---▲) Metano teórico; (■) Decaimento de material orgânico consumido; (●) Produção acumulada de metano; (—) ajuste exponencial para I1; (—) ajuste exponencial para I2; (—) ajuste de Gompertz modificado; (◆) ácido acético e (▼) ácido propiônico

Fonte: a autora.

Contudo, ainda que na presença de altas concentrações de compostos aromáticos e com a possível alta na pressão parcial de hidrogênio devido à formação de hidrogênio, este, por sua vez, advindo da assimilação do ácido fórmico, a concentração de propiônico não acumulou ao final do ensaio. A conversão do ácido propiônico ao longo do ensaio foi um indicativo de que os ciclos sequenciais de bateladas podem ter beneficiado a formação de consórcio microbiano capaz de manter o equilíbrio do sistema em meio a reações de produção de hidrogênio, formação de propiônico pelas bactérias acidogênicas e formação de ácido acético pelas bactérias acetogênicas e homoacetogênicas, e, por fim, metano pelas arqueias acetoclásticas e hidrogenotróficas.

Dessa forma, a concentração de ácido propiônico foi escrita em modelo ADM1 tal como a Equação 05.

$$\frac{dS_{pro} dt}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{pro in} - S_{pro})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{pro_su} \times \rho_5 - \rho_{10} \quad (05)$$

Assim a produção do ácido propiônico foi considerada como advinda da fermentação do substrato de acordo com a fração f_{pro_su} , ou $k_0(2)$, uma vez que foi um dos parâmetros livres deste estudo. A saber, Y_{su} é a fração de substrato destinada à síntese celular; ρ_5 é velocidade de consumo de substrato e ρ_{10} é velocidade de decaimento do ácido propiônico, tal consumo foi calculado segundo Equação 39, advinda da Equação de origem, Equação 10.

$$\rho_{10} = k_0(7) \times \frac{S_{pro}}{K_{S_{pro}} + S_{pro}} \times X_{pro} \times I_{11} \quad (39)$$

Nesta equação, o parâmetro livre $k_0(7)$ está relacionado com a velocidade máxima específica de decaimento do ácido propiônico.

O consumo e produção do hidrogênio foram considerados no modelo ADM1, segundo Equação 06.

$$\frac{dS_{h2}}{dt} = \frac{q_{in} \times (S_{h2\ in} - S_{h2})}{V_{liq}} + (1 - Y_{su}) \times f_{h2_su} \times \rho_5 - \rho_{12} - \rho_{T8} \quad (06)$$

Em que f_{h2_su} é a fração de substrato destinada à produção de hidrogênio, tal fração, como já discutido anteriormente, foi inserida no modelo como parâmetro livre a ser estimado como $k_0(3)$, ρ_{12} é a velocidade de decaimento do hidrogênio, por fim, ρ_{T8} é dado pela Equação 07, equação de transferência de massa para o gás hidrogênio, segundo constante de Henry, K_H .

$$\rho_{T8} = k_{La} \times S_{h2} - (64 \times K_{H_h2} \times P_{gas_h2}) \quad (07)$$

Em que k_{La} é dado pelo valor default de $200\ d^{-1}$, valor dado à transferência de massa global, sendo “a” a área de transferência específica. Com relação a P_{gas_h2} , este foi calculado segundo Equação 08.

$$P_{gas_h2} = \frac{S_{gas_h2} \times T_{op} \times R}{16} \quad (08)$$

A saber: S_{gas_h2} foi calculado a partir da equação anteriormente apresentada, T_{op} é temperatura de operação e 16 é índice de conversão do metano em equivalente de demanda química de oxigênio.

$$\rho_{12} = k_{m_{h2}} \times \frac{S_{h2}}{K_{S_{h2}} + S_{h2}} \times X_{h2} \times I_{12} \times k_0(8) \quad (12)$$

O parâmetro livre $k_0(8)$ está relacionado à constante de inibição pela presença dos tóxicos e composto recalcitrantes responsável pela redução do valor da velocidade de consumo do hidrogênio.

A Figura 45 apresenta o resultado da modelagem para o decaimento do substrato, produção de metano acumulado e perfil de ácidos: acético e propiônico. Tal como discutido anteriormente, uma das fontes de erro desta modelagem está no intervalo de tempo entre o decaimento do material orgânico e produção metanogênica correspondente, bem como pela contabilização de ácido fórmico como hidrogênio, o que pode explicar a curva do hidrogênio também apresentada na Figura 45, que não foi verificada experimentalmente.

Figura 45: Resultado da modelagem dos dados experimentais utilizando modelo ADM1 e modelo de produção de hidrogênio sugerida pelo modelo

Fonte: a autora.

Na Figura 45: (■) decaimento de substrato solúvel em termos de demanda química de oxigênio; (●) concentração de ácido propiônico; (▲) concentração de ácido acético e (▼) produção teórica de metano. Ademais: (---) produção de metano teórico esperada; (—) modelo de produção acumulada de metano; (—) modelo de decaimento de substrato; (—) modelo para ácido propiônico, (—) modelo para ácido acético e (—) modelo para gás hidrogênio

Na Tabela 27 estão apresentados os valores obtidos para os parâmetros livres por meio do modelo ADM1 modificado, bem como os valores para os parâmetros originais do modelo ADM1. As constantes que multiplicam as velocidades máximas específicas do consumo de acetato, $I_{\text{tóxicos_ac}}$, e hidrogênio, $I_{\text{tóxicos_h}_2}$, os valores de 0,0163 e de 0,0043 obtidos pelo modelo, respectivamente indicam provável ocorrência de inibição da produção de metano pelas vias acetoclástica e hidrogenotrófica. Tais constantes foram estimadas em consequência da complexidade da matéria orgânica solúvel devido à presença de compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos, bem como a presença de ácido fórmico em altas concentrações, tais características podem contribuir para o aumento da pressão parcial de hidrogênio. Ademais o valor para a velocidade específica de consumo do substrato obtida de $2,1103 \text{ d}^{-1}$ difere daquela trazida pelo modelo ADM1 para carboidratos de 8 d^{-1} , tal como previsto, uma vez que o substrato de estudo apresenta características recalcitrantes não observadas em águas que possuem composição majoritária de monossacarídeos. Também segundo Tabela 27, a velocidade máxima específica de consumo de propiônico obtida pela modelagem foi de $68,8319 \text{ d}^{-1}$, valor superior ao encontrado para o modelo original ADM1 de 13 d^{-1} .

Tabela 27: Variáveis estimadas pelo modelo ADM1 de k0(1) a k0(8)

Variável livre	Variável em ADM1	Unidade	Default	Valor estimado para este estudo
k0(1)	f_ac_su	Ad*	0,41	0,1498
k0(2)	f_pro_su	Ad*	0,27	0,3865
k0(3)	f_h ₂ _su	Ad*	0,19	0,4242
k0(4)	k_m_su	d ⁻¹	8	2,1103
k0(5)	f_ac_h ₂	Ad*	NA*	0,3302
k0(6)	I_tóxicos_ac	Ad*	NA*	0,0163
k0(7)	k_m_pro	d ⁻¹	13	68,8319
k0(8)	I_tóxicos_h ₂	Ad*	NA*	0,0043

Fonte: a autora.

Na Tabela 27: f_ac_su é a fração de substrato destinada à formação de acetato, f_pro_su é a fração de substrato destinada à formação de propionato, f_h₂_su é a fração de substrato destinada à formação de hidrogênio, k_m_su é velocidade máxima específica de consumo do substrato, f_h₂_ac é a fração de hidrogênio destinada a formação de acetato, I_tóxicos_ac é a constante de inibição do processo de consumo de acetato, k_m_pro é a velocidade específica de consumo de propionato e I_tóxicos_h₂ é a constante de inibição do processo de consumo de hidrogênio. Ad* adimensional. NA* Não apresenta

5.6. BALANÇO DE ENERGIA

O balanço energético considerou as entradas de energia e saídas dos materiais por meio dos respectivos valores de Cps (calor específico) bem como as demandas por energia dos processos de liquefação hidrotérmica.

A entrada de energia do processo foi calculada por meio da energia térmica específica envolvida no processo de liquefação hidrotérmica, com metodologias explicitadas na literatura, tal como em Zhou et al. (2013). O cálculo da energia de entrada pode ser resumido na Equação 27. A energia de entrada referente à borra de café (Cp_{bc}) foi desconsiderada, pois trata-se de um resíduo que possui destinação e tratamento onerosos.

$$E_{\text{entrada}} = Cp_{bc} \times M_{bc} + E_{thLH} \times M_{bc} \quad (27)$$

Na Equação 27, M_{bc} – massa de borra de café; M_I – massa de inóculo inicial; E_{thLH} – Energia do processo de liquefação hidrotérmica. Sendo os valores de Cp_{bc} (calor específico da borra de café).

A energia referente ao processo de liquefação hidrotérmica foi calculada de acordo com a Equação 29, em que: E_{thLH} – Energia do processo de liquefação hidrotérmica; W_i – Teor de água da biomassa anterior à conversão; C_{pe} – Calor específico da água; C_{ps} – Calor específico da borra de café; R_H – Eficiência de recuperação de calor e T – Temperatura requerida.

$$E_{thLH} = [W_i \times C_{pe} \times T + (1 - W_i) \times C_{ps} \times T] \times (1 - R_H) \quad (29)$$

Contudo, o teor de sólidos considerado na reação de liquefação hidrotérmica deste estudo foi de 1:20, ou de 5%. Logo, para simplificação dos cálculos apenas a água foi considerada no cálculo a fim de estimar a energia de entrada do processo de liquefação hidrotérmica.

$$E_{thLH} = [W_i \times C_{pe} \times T] \times (1 - R_H) \quad (29)$$

$$E_{thLH} = \left[1 \times 4,18 \frac{KJ}{Kg \cdot C^\circ} \times 275 C^\circ \right] \times (1 - 0,7) \quad (29)$$

Logo, a energia de entrada calculada no processo de conversão da borra de café que resulta em volume de efluente de 156 mL, total utilizado na digestão anaeróbia do ponto ótimo, responsável pela maior velocidade específica de degradação do substrato, ciclos de 26% de efluente administrado em volume, é dada por:

$$E_{thLH} = \left[344,85 \frac{KJ}{Kg} \right] \times 0,156 Kg = 53,79 KJ \quad (29)$$

A energia gasta no processo de digestão anaeróbia dos 156 mL de efluente (E_{thAD}), ainda que calculada na literatura de acordo com estudos previamente publicados (CODIGNOLE LUZ et al., 2018a; REICHHALTER et al., 2011), não foi considerada neste estudo, uma vez que a temperatura de digestão foi mantido em condições mesofílicas e não houve agitação. Ademais, o processo de digestão anaeróbia em condições mesofílicas é tido como processo que demanda pouca energia de entrada.

Ao final do processo de liquefação hidrotérmica ($E_{saída}$), a recuperação de energia foi calculada por meio da Equação 30, considerando a energia resultante do óleo bruto, para o caso específico da liquefação, e do biogás, produzidos ao final dos processos termoquímicos e digestão anaeróbia (DA), respectivamente.

$$E_{saída} = E_{bio\ gás} \times M_{bio\ gás} + E_{óleo} \times M_{óleo} \quad (30)$$

Neste sentido, a equação para o cálculo da energia resultante do óleo bruto pode ser resumida na Equação 31.

$$E_{óleo} = [Y_{óleo} \times Cp_{óleo} \times (1 - W_i)] \times (R_c) \quad (31)$$

Na Equação 31, $E_{óleo}$ - Energia recuperada na queima do óleo bruto; $Y_{óleo}$ - Fração de rendimento do óleo bruto (como fração, i.e. 0-1); R_c - Eficiência da combustão; Cp - calor específico ($kJ.kg^{-1}$); W_i - Teor de água presente no óleo. Ademais, o valor para calor específico do óleo levou em consideração composição elementar encontrado em literatura, de acordo com Yang et al. (2016).

$$E_{\text{óleo}} = \left[0,32 \times 31000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times (1 - 0,02) \right] \times (0,7) \times 0,156 \text{ Kg} \times 0,05 = 54 \text{ KJ} \quad (31)$$

Para o cálculo da energia resultante do bio-gás ($E_{\text{bio gás}}$) foi utilizado o rendimento de metano medido nos ensaios de digestão anaeróbia com concentração inicial de substrato responsável pela maior velocidade específica de degradação do substrato, ciclos de 26% de efluente administrado em volume, sendo o valor calorífico do metano 55 MJ.kg^{-1} (ZHOU et al., 2015).

$$E_{\text{óleo}} = [55000] \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 22 \text{ mmol} \times \frac{16 \times 10^{-6} \text{ kg}}{1 \text{ mmol}} = 19,36 \text{ KJ} \quad (31)$$

Por fim, a eficiência energética de conversão do processo (η) foi calculada de acordo com Codignole Luz et al. (2018a), considerando a razão entre a energia gasta pela energia produzida, tal como em Equação 32 para cada processo termoquímico.

$$\eta = \frac{E \text{ saída}}{E \text{ entrada}} \quad (32)$$

$$\eta = \frac{73,36}{53,79} = 1,36 \quad (32)$$

O estudo da digestão anaeróbia da fase aquosa resultante do processo de liquefação hidrotérmica apontou para inibição severa por excesso de substrato; enquanto a modelagem matemática dos dados experimentais mostrou que a metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica foram inibidas. Tal inibição provavelmente foi devido à presença de material recalcitrante e tóxico presente na composição do efluente utilizado como substrato. Ainda assim, os ensaios voltados à digestão anaeróbia mostraram que a digestão da fase aquosa pode ser feita em reatores operados em bateladas sequenciais e, para adição de 26% do efluente de liquefação hidrotérmica como substrato, a remoção do material orgânico se manteve em torno de 60%. A eficiência de remoção do material orgânico, por sua vez, indicou que a digestão anaeróbia pode ser aplicada na estabilização do efluente, sendo a recuperação do metano importante quando aliado ao compute da energia de saída. O processo de degradação anaeróbia aplicado após o processo termoquímico de conversão da borra de café em óleo tornou o último processo potencialmente mais sustentável e vantajoso em termos de recuperação energética.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho foram:

- A caracterização da biomassa lignocelulósica de estudo evidenciou maior teor de lignina quando comparado aos valores da literatura para caracterização do mesmo resíduo. A caracterização do resíduo neste estudo possibilitou determinação de teor da lignina em torno de 40%.
- A liquefação da borra de café caracterizada neste estudo gerou efluente de concentração de 15 g L^{-1} em termos de demanda química de oxigênio.
- O efluente de liquefação hidrotérmica de resíduo de borra de café mostrou-se degradável anaerobiamente em reatores operados em bateladas sequenciais suplementados com meio nutricional.
- Foi observado que, após três ciclos de pré-exposição do lodo ao efluente de liquefação hidrotérmica em bateladas sequencias, a relação entre a DQO recuperada em metano acumulado ao final do ciclo e o decaimento do material orgânico medido em DQO se aproximou da unidade, a saber: de 0,74 a 1,05 para reatores de C1 e C2 durante a fase 1 e de 0,89 a 1,07 para os reatores de C1 e C2 durante a fase 2 e não mais foi registrada superprodução de metano.
- Os ciclos em sequência foram necessários para o estudo pautado no balanço de massa em equivalente de DQO, uma vez que a pré-exposição do inóculo a certa faixa de concentração apresentou superprodução para os três primeiros ciclos, ainda que minimizando previamente a interferência endógena, segundo recomendado por FDZ-Polanco et al. (2005).
- A exposição da microbiota a elevadas concentrações de compostos recalcitrantes durante a fase 3 está possivelmente relacionada a redução da relação entre a DQO recuperada em metano acumulado ao final do ciclo e o decaimento do material orgânico medido em DQO, uma vez que, foram observados valores entre 0,89 e 0,36 durante a fase 3.
- A degradação anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica do resíduo da borra de café pode apresentar potencial para produção de hidrogênio para concentrações iniciais de substrato em DQO acima de 6000 mg L^{-1} .
- O modelo proposto por Wu et al. (1988) apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2) quando ajustado aos dados experimentais. Para tal ajuste, o índice n teve valor de

4,61±0,93, superior a 1, o que indica inibição intensa pela adição de substrato em concentrações superiores a de 5304±235 mg L⁻¹.

- A modelagem dos dados apontou para inibição da metanogênese hidrogenotrófica e acetoclástica devido à toxicidade do efluente degradado na ausência de oxigênio. A toxicidade provavelmente advém dos compostos recalcitrantes aromáticos formados pelo processo térmico de alta severidade.
- O balanço de energia foi beneficiado pela produção de metano do efluente, o que torna o processo de liquefação hidrotérmica mais eficiente energeticamente e ambientalmente.

7. ESTUDOS FUTUROS PROPOSTOS

O trabalho dirigido passou por etapas diversas e, em cada uma delas, foram observadas possibilidades de aprofundamento na área. Para tanto, este item traz possibilidades de estudo que podem ser estudados.

- Estudo para determinar composição centesimal da borra de café em lotes diferentes e em diferentes épocas de produção do café solúvel. A caracterização deve propor planejamento experimental de modo avaliar diferentes condições de extração de extrativos e solubilização dos carboidratos.
- Liquefação hidrotérmica de borra de café exaurido (sem extrativos) e *in natura* de modo a avaliar influência da conversão dos carboidratos na presença da lignina.
- Avaliar o carvão obtido ao final do processo termoquímico quanto às propriedades de adsorção e queima.
- Avaliar a possibilidade de conversão termoquímica em série. Sendo assim, o resíduo sólido de processo termoquímico feito à temperatura de conversão inferior pode ser submetido à conversão em temperatura superior, de modo a evitar repolimerização do óleo produzido da holocelulose em carvão.
- Estudar a digestão anaeróbia do efluente de liquefação hidrotérmica por via termofílica, uma vez que a degradação de compostos fenólicos em temperaturas superiores a mesofílica favorece rota de degradação por meio da formação do ácido capróico.

REFERÊNCIAS

- ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café.** Disponível em: <<http://abic.com.br/>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 05, p. 406, 6 maio 2014.
- AHANGARI, B.; SARGOLZAEI, J. Extraction of Lipids from Spent Coffee Grounds Using Organic Solvents and Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 37, n. 5, p. 1014–1021, 1 out. 2013.
- AHRING, B. K. et al. **Biomethanation I**. 2003 edition ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2003.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, abr. 2011.
- ANDRIAMANOHARIISOAMANANA, F. J. et al. Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: Synergistic effect and kinetic studies. **Energy for Sustainable Development**, v. 40, p. 11–18, 1 out. 2017.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 927–934, 1 mar. 2009.
- ANGELIDAKI, I. et al. Chapter sixteen - Biomethanation and Its Potential. In: ROSENZWEIG, A. C.; RAGSDALE, S. W. (Eds.). **Methods in Enzymology**. Methods in Methane Metabolism, Part A. [s.l.] Academic Press, 2011. v. 494p. 327–351.
- A. PETERSON, A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 32–65, 2008.
- APHA, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. **Inc., Washington, DC**, 2012.
- APPELS, L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4295–4301, 1 dez. 2011.
- ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 1 maio 2012.
- BAI, F.-W. et al. (EDS.). **Biotechnology in China III: Biofuels and Bioenergy**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

BALLESTEROS, L. F. et al. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Journal of Food Engineering**, v. 199, p. 1–8, 1 abr. 2017.

BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 12, p. 3493–3503, 1 dez. 2014.

BATSTONE, D. J. et al. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65–73, 1 maio 2002.

BHUTTO, A. W. et al. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 122, p. 724–745, 1 mar. 2017.

BILLINGS, A. F. et al. Genome sequence and description of the anaerobic lignin-degrading bacterium *Tolumonas lignolytica* sp. nov. **Standards in Genomic Sciences**, v. 10, p. 106, 2015.

BLUNDI, C. E.; GADÊLHA, R. F. Metodologia para determinação de matéria orgânica específica em águas residuárias. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**, 2001.

BOK, J. P. et al. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. **Energy**, Asia-Pacific Forum on Renewable Energy 2011. v. 47, n. 1, p. 17–24, 1 nov. 2012.

BRAVO, J. et al. Influence of extraction process on antioxidant capacity of spent coffee. **Food Research International**, Stability of phytochemicals during processing. v. 50, n. 2, p. 610–616, 1 mar. 2013.

BRETÓN-TORAL, A.; TREJO-ESTRADA, S.; MCDONALD, A. Lactic Acid Production from Potato Peel Waste, Spent Coffee Grounds and Almond Shells with Undefined Mixed Cultures Isolated from Coffee Mucilage from Coatepec Mexico. **Fermentation Technology**, v. 6, p. 139–145, 1 jan. 2017.

BUCHANAN, I. D.; NICELL, J. A. Model development for horseradish peroxidase catalyzed removal of aqueous phenol. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 54, n. 3, p. 251–261, 1997.

CAETANO, N. S. et al. Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 7, p. 1423–1430, 1 out. 2014.

CAETANO, N. S.; SILVA, V. F.; MATA, T. M. Valorization of coffee grounds for biodiesel production. **the Italian Association of Chemical Engineering**, v. 26, 2012.

CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. [s.l.] Elsevier Brasil, 2013.

CAMPOS-VEGA, R. et al. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 24–36, 1 set. 2015.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, p. 419–428, 1 mar. 2012.

CARMONA, M. et al. Anaerobic Catabolism of Aromatic Compounds: a Genetic and Genomic View. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 73, n. 1, p. 71–133, 1 mar. 2009.

CHEN, R. et al. Hydrolysates of lignocellulosic materials for biohydrogen production. **BMB Reports**, v. 46, n. 5, p. 244–251, maio 2013.

CHEN, W.-T. et al. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 130–139, 1 jan. 2014.

CHEN, Y. et al. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **RSC Advances**, v. 5, n. 24, p. 18673–18701, 11 fev. 2015.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 1 jul. 2008.

CHINNASAMY, S. et al. Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3097–3105, 1 maio 2010.

CODIGNOLE LUZ, F. et al. Spent coffee enhanced biomethane potential via an integrated hydrothermal carbonization-anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 102–109, 1 maio 2018a.

CODIGNOLE LUZ, F. et al. Biomass fast pyrolysis in screw reactors: Prediction of spent coffee grounds bio-oil production through a monodimensional model. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 98–106, 15 jul. 2018b.

CONRAD, R. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 28, n. 3, p. 193–202, 1 mar. 1999.

COUTO, R. M. et al. Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 2, p. 159–166, dez. 2009.

CRUZ, R. et al. Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 32, p. 7777–7784, 15 ago. 2012.

DANIELSSON, O. Modeling and simulation of anaerobic manure digestion into biogas. **Master's thesis, Master's Thesis in Applied Physics**, 2014.

DÁVILA, I. et al. Assessment of suitability of vine shoots for hemicellulosic oligosaccharides production through aqueous processing. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 636–644, 1 jul. 2016.

- DÁVILA, I. et al. Multiproduct biorefinery from vine shoots: Bio-ethanol and lignin production. **Renewable Energy**, v. 142, p. 612–623, 1 nov. 2019.
- DE CAPRARIIS, B. et al. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618–625, nov. 2017.
- DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, 1 abr. 2000.
- DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 113–125, 1 fev. 2017.
- DINAMARCA, C. et al. H₂ consumption by anaerobic non-methanogenic mixed cultures. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 8, p. 1582–1589, 2011.
- DINSDALE, R. M.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L. The mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 371–377, 1 fev. 1996.
- DUARTE, G. S.; PEREIRA, A. A.; FARAH, A. Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 851–855, 1 fev. 2010.
- EDWARDS, V. H. The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 12, n. 5, p. 679–712, 1970.
- FDZ-POLANCO, F. et al. Automated equipment for anaerobic sludge parameters determination. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 1–2, p. 479–485, 1 jul. 2005.
- FENG, S. et al. Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude – Effects of species and ash content/composition. **Fuel**, v. 116, p. 214–220, 15 jan. 2014.
- FENG, Y. et al. Parameter analysis of the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 139–147, 1 ago. 2006.
- G. YU et al. Hydrothermal Liquefaction of Low Lipid Content Microalgae into Bio-Crude Oil. **Transactions of the ASABE**, v. 54, n. 1, p. 239–246, 2011.
- GARROTE, G.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 3, p. 191–202, 15 jun. 1999.
- GENETHLIOU, C.; KORNAROS, M.; DAILIANIS, S. Biodegradation of olive mill wastewater phenolic compounds in a thermophilic anaerobic upflow packed bed reactor and assessment of their toxicity in digester effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109882, 1 fev. 2020.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3719–3727, 20 jan. 2017.

- GHOSH, S.; POHLAND, F. G. Kinetics of Substrate Assimilation and Product Formation in Anaerobic Digestion. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 46, n. 4, p. 748–759, 1974.
- GIROTTO, F. et al. The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 1, p. 695–701, 1 jan. 2018.
- GO, A. W.; CONAG, A. T.; CUIZON, D. E. S. Recovery of Sugars and Lipids from Spent Coffee Grounds: A New Approach. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 5, p. 1047–1053, 1 out. 2016.
- GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378–1392, 1 jan. 2018.
- GÓMEZ-DE LA CRUZ, F. J. et al. A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 188–196, 1 fev. 2015.
- GONÇALVES, M. R.; FREITAS, P.; MARQUES, I. P. Bioenergy recovery from olive mill effluent in a hybrid reactor. **Biomass and Bioenergy**, Biorefinery. v. 39, p. 253–260, 1 abr. 2012.
- GU, Y. et al. Biological systems for treatment and valorization of wastewater generated from hydrothermal liquefaction of biomass and systems thinking: A review. **Bioresource Technology**, v. 278, p. 329–345, 1 abr. 2019.
- HAARLEMMER, G. et al. Hydrothermal Liquefaction of Wet Waste Streams. p. 9, [s.d.].
- HABIBI, A.; VAHABZADEH, F.; ZAIAT, M. Dynamic mathematical models for biodegradation of formaldehyde by *Ralstonia eutropha* in a batch bioreactor. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 548–554, 15 nov. 2013.
- HAMITOUCHE, A.-E. et al. Relevance of the Luong model to describe the biodegradation of phenol by mixed culture in a batch reactor. **Annals of Microbiology**, v. 62, n. 2, p. 581–586, 1 jun. 2012.
- HARPER, S. R.; POHLAND, F. G. Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, n. 4, p. 585–602, 1 abr. 1986.
- HATTORI, S. Syntrophic Acetate-Oxidizing Microbes in Methanogenic Environments. **Microbes and Environments**, v. 23, n. 2, p. 118–127, 2008.
- HEIDER, J.; FUCHS, G. Anaerobic Metabolism of Aromatic Compounds. **European Journal of Biochemistry**, v. 243, n. 3, p. 577–596, 1997.
- HESS, H. H.; LEES, M. B.; DERR, J. E. A linear Lowry-Folin assay for both water-soluble and sodium dodecyl sulfate-solubilized proteins. **Analytical Biochemistry**, v. 85, n. 1, p. 295–300, 1 mar. 1978.

- HIERHOLTZER, A. et al. The impact and mode of action of phenolic compounds extracted from brown seaweed on mixed anaerobic microbial cultures. **Journal of Applied Microbiology**, v. 114, n. 4, p. 964–973, 2013.
- HUANG, H. et al. Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 176–184, 1 set. 2014.
- JAZRAWI, C. et al. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. **Algal Research**, v. 2, n. 3, p. 268–277, 1 jul. 2013.
- JEONG, H.-S. et al. Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 27, n. 2, p. 81–89, 1 abr. 2005.
- JI, Q. et al. Determination of biological removal of recalcitrant organic contaminants in coal gasification waste water. **Environmental Technology**, v. 36, n. 22, p. 2815–2824, 17 nov. 2015.
- JÖNSSON, L. J.; ALRIKSSON, B.; NILVEBRANT, N.-O. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 16, 28 jan. 2013.
- JÚNIOR, F.; NUNES, A. D. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 25 out. 2013.
- KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240–254, 1 fev. 2018.
- KELKAR, S. et al. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 170–178, 1 set. 2015.
- KHAN, M. U.; AHRING, B. K. Lignin degradation under anaerobic digestion: Influence of lignin modifications -A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p. 105325, 1 set. 2019.
- KIM, J. et al. Anaerobic co-digestion of spent coffee grounds with different waste feedstocks for biogas production. **Waste Management**, Special Thematic Issue: Urban Mining and Circular Economy. v. 60, p. 322–328, 1 fev. 2017.
- KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 24, p. 11757–11760, 24 dez. 2008.
- KOURMENTZA, C. et al. Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 980–992, 20 jan. 2018.
- KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104–119, 1 jul. 2018.
- KROEKER, E. J. et al. Anaerobic Treatment Process Stability. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 51, n. 4, p. 718–727, 1979.

KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M.-M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, Next generation therapeutics • Energy. v. 17, n. 3, p. 515–521, 1 jun. 2013.

KUMAR, M.; OLAJIRE OYEDUN, A.; KUMAR, A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1742–1770, 1 jan. 2018.

LA CARA, F. et al. **Olive mill wastewater anaerobically digested : phenolic compounds with antiradical activity**. Italian Association of Chemical Engineering (AIDIC), 2012Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/>>. Acesso em: 7 fev. 2020

LEI, Z. et al. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4343–4348, 1 jun. 2010.

LEVÉN, L.; NYBERG, K.; SCHNÜRER, A. Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste – A review of important microorganisms and impact of temperature. **Journal of Environmental Management**, Environmental Risks and Problems, Strategies to reduce them through Biotechnology and Engineering. v. 95, p. S99–S103, 1 mar. 2012.

LI, X.; STREZOV, V.; KAN, T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 79–87, 1 nov. 2014.

LI, Y. et al. Effect of effluent recirculation rate on the performance of anaerobic bio-filter treating coal gasification wastewater under co-digestion conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 91, p. 87926–87934, 14 set. 2016.

LI, Y. et al. Inhibitory effect of high phenol concentration in treating coal gasification wastewater in anaerobic biofilter. **Journal of Environmental Sciences**, v. 64, p. 207–215, 1 fev. 2018.

LIANG, Y. et al. Attapulgit enhances methane production from anaerobic digestion of pig slurry by changing enzyme activities and microbial community. **Renewable Energy**, v. 145, p. 222–232, 1 jan. 2020.

LIMOUSY, L. et al. Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. **Fuel**, v. 107, p. 323–329, 1 maio 2013.

LIU, H.-M.; LI, M.-F.; SUN, R.-C. Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 58–64, 1 jan. 2013.

LIU, K.; PRICE, G. W. Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7966–7974, 1 set. 2011.

LIU, Y. et al. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. **Fuel**, v. 199, p. 157–161, 1 jul. 2017.

LUONG, J. H. T. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 2, p. 242–248, 5 fev. 1987.

LUZ, F. C. et al. Anaerobic Digestion of Liquid Fraction Coffee Grounds at Laboratory Scale: Evaluation of the Biogas Yield. **Energy Procedia**, 8th International Conference on Applied Energy, ICAE2016, 8-11 October 2016, Beijing, China. v. 105, p. 1096–1101, 1 maio 2017a.

LUZ, F. C. et al. Anaerobic digestion of coffee grounds soluble fraction at laboratory scale: Evaluation of the biomethane potential. **Applied Energy**, Transformative Innovations for a Sustainable Future – Part II. v. 207, p. 166–175, 1 dez. 2017b.

LV, W.; SCHANBACHER, F. L.; YU, Z. Putting microbes to work in sequence: Recent advances in temperature-phased anaerobic digestion processes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9409–9414, 1 dez. 2010.

MADDI, B. et al. Quantitative characterization of the aqueous fraction from hydrothermal liquefaction of algae. **Biomass and Bioenergy**, v. 93, p. 122–130, out. 2016.

MARCILLA, A. et al. A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 11–19, 1 nov. 2013.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1077–1084, 1 jan. 2018.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. **Public works**, v. 95, n. 9, p. 107–112, 1964.

MOK, W. S.; ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 94–100, jan. 1992.

MOK, W. S. L.; ANTAL JR, M. J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 4, p. 1157–1161, 1992.

MOSEY, F. E. New developments in the anaerobic treatment of industrial wastes. **Water Pollution Control**, v. 81, n. 4, p. 540–552, 1982.

MOSEY, F. E. Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, n. 8–9, p. 209–232, 1 ago. 1983.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, set. 2012.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661, 2011a.

MUSSATTO, S. I. et al. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 368–374, 10 jan. 2011b.

NA, J.-G. et al. Microbial community analysis of anaerobic granules in phenol-degrading UASB by next generation sequencing. **Biochemical Engineering Journal**, v. 112, p. 241–248, 15 ago. 2016.

NANDA, S. et al. Catalytic gasification of wheat straw in hot compressed (subcritical and supercritical) water for hydrogen production. **Energy Science & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 448–459, 2018.

NI, M. et al. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461–472, 1 maio 2006.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52–68, 1 fev. 2011.

NITSOS, C. K. et al. Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Hardwood and Softwood Lignocellulosic Residues for Selective Hemicellulose Recovery and Improved Cellulose Enzymatic Hydrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 9, p. 4529–4544, 6 set. 2016.

ORIVE, M.; CEBRIÁN, M.; ZUFÍA, J. Techno-economic anaerobic co-digestion feasibility study for two-phase olive oil mill pomace and pig slurry. **Renewable Energy**, v. 97, p. 532–540, 1 nov. 2016.

PAN, X. et al. Methane production from formate, acetate and H₂/CO₂; focusing on kinetics and microbial characterization. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 796–806, 1 out. 2016.

PANISKO, E. et al. Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 74, p. 162–171, 1 mar. 2015.

PARKIN, G. F. et al. Response of Methane Fermentation Systems to Industrial Toxicants. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 55, n. 1, p. 44–53, 1983.

PESHEV, D. et al. Valorization of spent coffee grounds – A new approach. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 271–277, 9 fev. 2018.

PHAM, T. P. T. et al. Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. **Waste Management**, v. 38, p. 399–408, 1 abr. 2015.

PINO, M. S. et al. Enhancement and modeling of enzymatic hydrolysis on cellulose from agave bagasse hydrothermally pretreated in a horizontal bioreactor. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 349–359, 1 maio 2019.

PUJOL, D. et al. The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 423–429, 1 out. 2013.

QUÉMÉNEUR, M. et al. Inhibition of fermentative hydrogen production by lignocellulose-derived compounds in mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, International Conference on Renewable Energy (ICRE 2011). v. 37, n. 4, p. 3150–3159, 1 fev. 2012.

- RAFIQUL, I. S. M.; SAKINAH, A. M. M.; ZULARISAM, A. W. Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Recovering Hemicellulose: State of the Art. In: SINGH, L.; KALIA, V. C. (Eds.). . **Waste Biomass Management – A Holistic Approach**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 73–106.
- REICHHALTER, I. H. et al. Ente realizzatore dello studio: TIS innovation park, Area Energia & Ambiente. p. 106, [s.d.].
- ROCHA, M. V. P. et al. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 343–348, 1 set. 2014.
- ROMEIRO, G. A. et al. A study of pyrolysis oil from soluble coffee ground using low temperature conversion (LTC) process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 47–51, 1 jan. 2012.
- ROSENKRANZ, F. et al. Relationship between phenol degradation efficiency and microbial community structure in an anaerobic SBR. **Water Research**, v. 47, n. 17, p. 6739–6749, 1 nov. 2013.
- RUIZ, H. A. et al. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35–51, 1 maio 2013.
- RUIZ-DUEÑAS, F. J.; MARTÍNEZ, Á. T. Microbial degradation of lignin: how a bulky recalcitrant polymer is efficiently recycled in nature and how we can take advantage of this. **Microbial Biotechnology**, v. 2, n. 2, p. 164–177, 2009.
- SAADY, N. M. C. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p. 13172–13191, 8 out. 2013.
- SABANCI, K.; BUYUKKILECI, A. O. Comparison of liquid hot water, very dilute acid and alkali treatments for enhancing enzymatic digestibility of hazelnut tree pruning residues. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 158–165, 1 ago. 2018.
- SAKA, S.; UENO, T. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. **Cellulose**, v. 6, n. 3, p. 177–191, 1 set. 1999.
- SALOMONE, R. (AUTHOR). Life cycle assessment applied to coffee production: Investigating environmental impacts to aid decision making for improvements at company level. 2003.
- SCHIE, P. M. VAN; YOUNG, L. Y. Isolation and Characterization of Phenol-Degrading Denitrifying Bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 7, p. 2432–2438, 1 jul. 1998.
- SCHROYEN, M. et al. Modelling and simulation of anaerobic digestion of various lignocellulosic substrates in batch reactors: Influence of lignin content and phenolic compounds II. **Biochemical Engineering Journal**, v. 134, p. 80–87, 15 jun. 2018.

SCULLY, D. S.; JAISWAL, A. K.; ABU-GHANNAM, N. An Investigation into Spent Coffee Waste as a Renewable Source of Bioactive Compounds and Industrially Important Sugars. **Bioengineering**, v. 3, n. 4, p. 33, 21 nov. 2016.

ŞEKER, Ş. et al. Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 47, n. 5, p. 610–614, 1 maio 1997.

SI, B. et al. Inhibitors degradation and microbial response during continuous anaerobic conversion of hydrothermal liquefaction wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 630, p. 1124–1132, jul. 2018.

SILVA, M. A. et al. THE USE OF BIOMASS RESIDUES IN THE BRAZILIAN SOLUBLE COFFEE INDUSTRY. p. 11, [s.d.].

SLUITER, A. et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. **Laboratory analytical procedure**, v. 1617, p. 1–16, 2008.

SLUITER, A. Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date 7/17/2005. **Technical Report**, p. 12, 2008.

STAMS, A. J. M. et al. Role of syntrophic microbial communities in high-rate methanogenic bioreactors. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 2, p. 352–362, jul. 2012.

TAI, J. et al. Biological hydrogen production from phenol-containing wastewater using *Clostridium butyricum*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 3rd Asian Bio Hydrogen Symposium. v. 35, n. 24, p. 13345–13349, 1 dez. 2010.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S. t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 1, p. 25–31, mar. 2013.

TERI, G.; LUO, L.; SAVAGE, P. E. **Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures**. research-article. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef501760d>>. Acesso em: 31 maio. 2018.

TIAN, C. et al. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 933–950, 1 out. 2014.

TODA, T. A. **Minimização de resíduos do processamento do café solúvel através do reaproveitamento da borra para extração de óleo utilizando solvente renovável**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 4 mar. 2016.

TOKIMOTO, T. et al. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 56–61, 1 jan. 2005.

TOMMASO, G. et al. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. **Bioresource technology**, v. 178, p. 139–146, 2015.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011.

- TSAI, W.-T.; LIU, S.-C.; HSIEH, C.-H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 63–67, jan. 2012.
- TSUBAKI, S. et al. Microwave Heating of Tea Residue Yields Polysaccharides, Polyphenols, and Plant Biopolyester. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 23, p. 11293–11299, 10 dez. 2008.
- VAKALIS, S. et al. Thermochemical valorization and characterization of household biowaste. **Journal of Environmental Management**, Waste Management with emphasis on municipal waste, biowaste and industrial waste. v. 203, p. 648–654, 1 dez. 2017.
- VALDÉS, C. F. et al. Co-gasification and co-combustion of industrial solid waste mixtures and their implications on environmental emissions, as an alternative management. **Waste Management**, v. 101, p. 54–65, 1 jan. 2020.
- VARDON, D. R. et al. Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 10, p. 1286–1294, 7 out. 2013.
- VAVILIN, V. A. et al. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. **Waste Management**, v. 28, n. 6, p. 939–951, 1 jan. 2008.
- VILLA-MONTOYA, A. C.; FERRO, M. I. T.; DE OLIVEIRA, R. A. Removal of phenols and methane production with coffee processing wastewater supplemented with phosphorous. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 61–74, 1 jan. 2017.
- WANG, D. et al. Can hydrothermal pretreatment improve anaerobic digestion for biogas from lignocellulosic biomass? **Bioresource Technology**, v. 249, p. 117–124, 1 fev. 2018.
- WANG, F. et al. Hydrothermal liquefaction of Litsea cubeba seed to produce bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 509–515, 1 dez. 2013.
- WANG, W. et al. Enhanced anaerobic biodegradability of real coal gasification wastewater with methanol addition. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 12, p. 1868–1874, 1 dez. 2010.
- WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 1 maio 2011.
- WU, Q. et al. Thermochemical liquefaction of pig manure: Factors influencing on oil. **Fuel**, v. 264, p. 116884, 15 mar. 2020.
- WU, Y. C. et al. Treatment of leachate from a solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, n. 3, p. 257–266, 1988.
- YANG, L. et al. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, v. 86, p. 191–198, 2016a.

YANG, L. et al. Production of crude bio-oil via direct liquefaction of spent K-Cups. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 354–363, 1 dez. 2016b.

YANG, L. et al. Co-liquefaction of spent coffee grounds and lignocellulosic feedstocks. **Bioresource Technology**, 1st International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability (BIORESTEC). v. 237, p. 108–121, 1 ago. 2017.

YANG, Y. et al. Kinetics and methane gas yields of selected C1 to C5 organic acids in anaerobic digestion. **Water Research**, v. 87, p. 112–118, 15 dez. 2015.

YEOH, K.-H. et al. Upgrading agricultural wastes using three different carbonization methods: Thermal, hydrothermal and vapothermal. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 365–371, 1 out. 2018.

ZHENG, M. et al. Anaerobic digestion of wastewater generated from the hydrothermal liquefaction of Spirulina: Toxicity assessment and minimization. **Energy Conversion and Management**, Sustainable Biofuels. v. 141, p. 420–428, 1 jun. 2017.

ZHILINA, T. N. et al. Fuchsiella alkaliacetigena gen. nov., sp. nov., an alkaliphilic, lithoautotrophic homoacetogen from a soda lake. **INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY**, v. 62, n. Pt 7, p. 1666–1673, 1 jul. 2012.

ZHOU, D. et al. Hydrothermal Liquefaction of Macroalgae Enteromorpha prolifera to Bio-oil. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 7, p. 4054–4061, 15 jul. 2010.

ZHOU, Y. et al. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3765–3779, 14 nov. 2013.

ZHOU, Y. et al. Anaerobic digestion of post-hydrothermal liquefaction wastewater for improved energy efficiency of hydrothermal bioenergy processes. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 2139–2147, 16 dez. 2015.

ZHU, Z. et al. Elemental migration and characterization of products during hydrothermal liquefaction of cornstalk. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 9–16, 1 nov. 2017.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**, Recent Cleaner Production Advances in Process Monitoring and Optimisation. v. 34, p. 49–56, 1 out. 2012.