UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

Departamento de Engenharia de Alimentos

DIANA ELIZABETH QUISPE ARPASI

Aplicação de processos oxidativos e digestão anaeróbia na estabilização de efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina*

Pirassununga

2016

DIANA ELIZABETH QUISPE ARPASI

Aplicação de processos oxidativos e digestão anaeróbia na estabilização de efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina*

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Giovana Tommaso

Versão Corrigida

Pirassununga

2016

Dados Internacionais de Catálogo na Publicação
Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo

Q6a

Quispe-Arpasi, Diana Elizabeth

Aplicação de processos oxidativos e digestão anaeróbia na estabilização de efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina* / Diana Elizabeth Quispe-Arpasi ; orientadora Giovana Tommaso. -- Pirassununga, 2016.

75 f.

Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e

1. Processos oxidativos. 2. Oxidação avançada. 3. Fotocatálise. 4. Digestão Anaeróbia. 5. Liquefação hidrotermal. I. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

Para Federico e Orfelina,

sem eles não teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, porque os planos que ele tem pra mim, são melhores do que eu poderia imaginar;

Aos meus pais, Federico e Orfelina, pelo amor, carinho e apoio incondicional em todos os momentos, e por ser a minha fonte de inspiração;

À minha família, por que ainda longe, eles sempre estão presentes em cada etapa da minha vida;

À minha querida orientadora, Profa. Dra. Giovana Tommaso, por ter me motivado a participar desta pesquisa, por ter me guiado ao longo desta caminhada e por sua paciência e compreensão;

À Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira pelo uso do seu laboratório nas análises cromatográficas;

À Tatiana e Nilson pela paciência e apoio na realização dos experimentos;

Aos meus companheiros do laboratório de Biotecnologia Ambiental, que fizeram os meus dias do trabalho mais alegres;

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior pela concessão da bolsa de mestrado.

"Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos."

Provérbios 16: 3

RESUMO

QUISPE-ARPASI, D. **Aplicação de processos oxidativos e digestão anaeróbia na estabilização de efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina.*** 2016. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

O processo de liquefação hidrotermal (HTL) pode converter diversos tipos de biomassa em óleo bruto. Além do produto principal, é gerado um efluente (PHWW) com elevada carga orgânica, quantidades altas de nutrientes e compostos tóxicos. Para lidar com este tipo efluente tem-se sugerido a combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos. O objetivo deste estudo foi avaliar a aplicação de processos oxidativos (por H_2O_2 e fotocatálise com TiO_2) e digestão anaeróbia no tratamento do efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina*. Inicialmente caracterizou-se o efluente em termos de carga orgânica, nutrientes e compostos nitrogenados cíclicos (CNC). Posteriormente, avaliou-se a concentração de oxidante e o tempo de reação no processo de oxidação com H_2O_2. O tratamento fotocatalítico foi então avaliada no tratamento do efluente em questão, isoladamente, em sequência e combinada ao processo de oxidação por ação de H_2O_2. Finalmente combinaram-se os processos de oxidação por ação de H_2O_2 e digestão anaeróbia no tratamento de efluente de PHWW. O efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina* apresentou elevada carga orgânica, pH alcalino e concentrações altas de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Verificou-se também a presença de CNC como pirazinas, δ-valerolactama, caprolactama e butirolactama. A aplicação do processo oxidativo por H_2O_2 no tratamento de PHWW apresentou efeitos positivos, principalmente para a descoloração que atingiu 93,8 %. A eficiência máxima de remoção de DQO foi de 15,3%. Foi percebida também redução nas concentrações dos CNC. A eficiência do processo de oxidação avançada por fotocatálise e H_2O_2 foi maior do que obtida quando estes processos foram aplicados separadamente. A aplicação dos processos combinados apresentou eficiência de remoção de cor e DQO semelhante às obtidas quando os processos foram aplicados em sequência, propiciando economia de tempo de reação. Por fim, verificou-se que a digestão anaeróbia do efluente pré-tratado com H_2O_2 apresentou maior produção de CH_4 e remoção de matéria orgânica quando comparada com a digestão anaeróbia que o efluente *in natura*. Assim, conclui-se a utlização de processos oxidativos avançados ou a combinação da oxidação por H_2O_2 com a digestão anaeróbia são alternativas promissoras para o tratamento da PHWW.

Palavras chave: processos oxidativos; oxidação avançada; fotocatálise; digestão anaeróbia; liquefação hidrotermal.

ABSTRACT

QUISPE-ARPASI, D. **Application of oxidative processes and anaerobic digestion in the stabilization of hydrothermal liquefaction of *Spirulina* wastewater.** 2016. 75 f. M.Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

The hydrothermal liquefaction process (HTL) can convert various types of biomass into bio-crude oil. In addition to the main product, wastewater (PHWW) is generated with high organic content, high amounts of nutrients and toxic compounds. To cope with this type of wastewater the combination of physicochemical and biological treatments has been suggested. The aim of this study was to evaluate the application of oxidative processes (using H_2O_2 and photocatalysis with TiO_2) and anaerobic digestion in the treatment of hydrothermal liquefaction of *Spirulina* wastewater. Firstly, PHWW was characterized in terms of organic matter, nutrients and nitrogen heterocyclic compounds (CNC) concentrations. Secondly, the oxidant concentration and the reaction time in the oxidation process using H_2O_2 was evaluated. Photocatalytic treatment was then tested isolated, in sequence and combinated with the oxidation processo using H_2O_2. Finally, oxidation with H_2O_2 and anaerobic digestion were combinated and evaluated. The PHWW showed high organic load, alkaline pH and high concentrations of nutrients (nitrogen and phosphorus). The presence of CNC as pyrazines, δ-valerolactam, caprolactam and butyrolactam was also verified. The application of the oxidative process using H_2O_2 showed positive effects mainly for color removal, which reached 93.8%. The maximum efficiency of COD removal was 15.3%. Reduction in CNC concentrations was also observed . The efficiency of the advanced oxidation process (by combining photocatalysis and H_2O_2) was greater than that obtained when these processes were applied separately. The application of the combined process presented color and COD removal efficiencies similar to those obtained when the processes were applied in sequence, allowing reaction time savings. Finally, the anaerobic digestion of pre-treated (with H_2O_2) PHWW showed a greater CH_4 production and higher organic matter removal, compared to anaerobic digestion of *in natura* PHWW. Thus it is possible to conclude that the utlization of advanced oxidation processes or the combination of oxidation with H_2O_2 and anaerobic digestion are promising alternatives for the treatment of PHWW.

Palavras-chave: oxidative processes; advanced oxidation; photocalysis; anaerobic digestion; hydrothermal liquefaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema do sistema E^2 - Energy 20
Figura 2 - Cultivo de microalgas em lagoa pista 20
Figure 3 - Esquema da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa 23
Figura 4 - Montagem do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia 36
Figura 5 - Efluente da liquefação hidrotermal 41
Figura 6 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW 42
Figura 7 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05 (×), 0,1 (♦), 0,25 (■), 0,5 (▲) e 0,75 (●) 44
Figura 8 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05 (×), 0,1 (♦), 0,25 (■), 0,5 (▲) e 0,75 (●) 44
Figura 9 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,25 (×), 0,375 (♦), 0,5 (■), 0,625 (▲) e 0,75 (●) 45
Figura 10 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,25 (×), 0,375 (♦), 0,5 (■), 0,625 (▲) e 0,75 (●) 46
Figura 11 - Efeito da adição de H_2O_2 na descoloração de PHWW (a) para valores de R_{HC} de 0,25 (b), 0,375 (c), 0,5 (d), 0,625 (e) e 0,75 (f) 46
Figura 12 - Eficiência de descoloração do processo de oxidação por H_2O_2 para tempos de processo de 3 h (■) h e 4 h (♦) 48
Figura 13 - Eficiência de remoção de DQO do processo de oxidação por H_2O_2 para tempos de processo de 3 h (■) e 4 h (♦) 49
Figura 14 - Absorbância *versus* tempo no processo de oxidação para fotocatálise (■), tratamento sequencial (♦) e tratamento conjunto (▲) 50
F**igura 15** - DQO *versus* tempo no processo de oxidação para fotocatálise (■), tratamento sequencial (♦) e tratamento conjunto (▲) 51
Figura 16 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise para valores de R_{HC} de 0,25 (■), 0,375 (♦) e 0,5 (▲) 52
Figura 17 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise para valores de R_{HC} de 0,25 (■), 0,375 (♦) e 0,5 (▲) 53
Figura 18 - Efeito dos processos oxidativos na eficiência de descoloração (■) e de remoção de DQO (■) e para um valor de R_{HC} de 0,5 54

Figura 19 - Efeito do processo oxidativo por H_2O_2 na produção acumulada de CH_4 para valores de R_{HC} de 0 (×), 0,25 (♦), 0,375 (■), 0,5 (▲), 0,625 (●) e 0,75 (+)..... 56
Figura 20 - Produção acumulada de CH_4 modelada para valores de R_{HC} de 0 (■), 0,25 (●), 0,375 (▲), 0,5 (▼), 0,625 (♦) e 0,75 (◄) 58
Figura 21 - Curva de calibração de piridina 71
Figura 22 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW..... 72
Figura 23 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,25..... 72
Figura 24 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,375 73
Figura 25 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,5 73
Figura 26 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,625 74
Figura 27 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,75 74
Figura 28 - Compilação dos espectros GC-MS para valores de R_{HC} de 0 (–), 0,25 (–), 0,375 (–), 0,5 (–), 0,625 (–) e 0,75 (–)..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diagrama do procedimento experimental 34
Tabela 2 - Características físico-químicas do efluente da liquefação hidrotermal ... 40
Tabela 3 - Compostos nitrogenados cíclicos presentes no efluente da liquefação hidrotermal 43
Tabela 4 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 e 0,75 45
Tabela 5 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação para valores de R_{HC} de 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75 47
Tabela 6 - Concentração dos compostos nitrogenados cíclicos no processo de oxidação por H_2O_2 para diferentes valores de R_{HC} 48
Tabela 7 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise 53
Tabela 8 - Características iniciais do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75 55
Tabela 9 - ANOVA de R_{HC} para a produção acumulada de CH_4 no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia 56
Tabela 10 - Produção acumulada de CH_4 ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75 57
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia 58
Tabela 12 - Características finais do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75 60
Tabela 13 - Massa orgânica removida (g DQO) nos tratamentos aplicados..... 61
Tabela 14 - ANOVA de R_{HC} para os tratamentos de oxidação por H_2O_2, oxidação por H_2O_2 e fotocatálise, e oxidação H_2O_2 e digestão anaeróbia 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGVs	Ácidos graxos voláteis
ANOVA	Análise de variância
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CNC	Compostos nitrogenados cíclicos
DQO	Demanda química de oxigênio
E^2 - Energy	Environment-Enhancing Energy
EqPir	Equivalente de Piridina
GC-MS	Cromatógrafo de gases com espectrômetro de massas
GC-TCD	Cromatógrafo de gases com detector de condutividade térmica
HTL	Liquefação hidrotermal
IC_{50}	Concentração de inibição de 50 %
PHWW	Post-hydrothermal wastewater (Efluente da liquefação hidrotermal)
R_{HC}	Proporção de H_2O_2/DQO (g H_2O_2/g DQO)
R^2	Coeficiente de correlação
UV	Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13
2. OBJETIVOS 16
2.1. Objetivos específicos 16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
3.1. Liquefação hidrotermal de biomassa 17
3.1.1. Biomassa 17
3.1.2. Liquefação hidrotermal 17
3.1.3. Liquefação hidrotermal de microrganismos 18
3.1.4. Efluente da liquefação hidrotermal 21
3.2. Digestão anaeróbia 22
3.2.1. Fases da digestão anaeróbia 23
3.2.2. Microrganismos envolvidos no processo 25
3.2.3. Condições operacionais 25
3.2.4. Inibidores 26
3.3. Processos oxidativos 29
3.3.1. Processos de oxidação convencionais 29
3.3.2. Processos de oxidação avançada 30
3.4. Considerações finais 31
4. MATERIAIS E MÉTODOS 33
4.1. Materiais 33
4.2. Desenho experimental 33
4.2.1. Caracterização do efluente da liquefação hidrotermal 33
4.2.3. Oxidação por peróxido de hidrogênio e fotocatálise 35
4.2.4. Ensaio de biodegrabilidade anaeróbia 36
4.3. Métodos analíticos 37
4.3.1. Análises físico-químicas 37
4.3.2. Análise de quantificação de compostos nitrogenados cíclicos (CNC) 37
4.3.3. Análise de quantificação de metano 38

4.4. Análise estatística 39
5. RESULTADOS E DISCUSÕES 40
5.1. Caracterização do efluente da liquefação hidrotermal 40
5.2. Oxidação por H_2O_2 43
5.3. Oxidação por H_2O_2 e fotocatálise 49
5.4. Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia em PHWW pré-tratado por oxidação com H_2O_2 55
6. CONCLUSÕES 62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 63
REFERENCIAS 64
APÊNDICE 71

1. INTRODUÇÃO

A liquefação hidrotermal (HTL) é um processo termoquímico que pode ser utilizado para converter materiais orgânicos como resíduos biológicos, biomassa vegetal e microrganismos em biocombustíveis. Este método é preferido para a conversão de biomassa, porque pode lidar com elevados conteúdos de umidade, normalmente presentes nesse material, evitando a etapa de secagem, que geralmente é aplicada em outros processos termoquímicos como gasificação e pirólise (PETERSON et al., 2008; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; ZHANG, 2010)

Embora a liquefação hidrotermal possa ser aplicada em vários tipos de matérias primas, sua utilização para converter microalgas e cianobactérias de baixo conteúdo lipídico em óleo bruto é muito atrativa. Por meio deste processo é possível promover a conversão de carboidratos e proteinas em óleo bruto, fazendo com que a liquefação hidrotermal de espécies com elevados teores de proteínas resulte em maior produção de óleo bruto comparada à obtida por meio da conversão de espécies com elevados teores lipídicos. É importante comentar que microalgas ou cianobactérias de baixo teor lipídico possuem maiores velocidades de crescimento e são mais robustas em comparação às espécies ricas em lipídeos. Com isso, estes organismos conseguem tolerar condições ambientais adversas, como as presentes nos sistemas de tratamento de águas residuárias, aproveitando os nutrientes presentes. Assim, enquanto tais microrganismos crescem produzindo biomassa, as águas residuárias são tratadas, promovendo a remoção do seus contaminantes (CHEN et al., 2014a; PITTMAN; DEAN; OSUNDEKO, 2011; YU et al., 2011a; ZHOU et al., 2014).

Além do produto principal (óleo bruto), no processo de HTL também é gerado um efluente (PHWW) com elevada carga de compostos orgânicos e nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Em função dessas características, o PHWW deve ser tratado antes de ser liberada no ambiente. Existem microrganismos que podem aproveitar tanto nutrientes como matéria orgânica em novos ciclos de crescimento, porém, este efluente contém também compostos tóxicos (compostos nitrogenados cíclicos - CNC), que podem ser prejudiciais para o seu crescimento (BILLER et al., 2012; LÓPEZ BARREIRO et al., 2013; PHAM et al., 2013; TIAN et al., 2014)

Processos oxidativos tem sido muito utilizados para o tratamento de efluentes com características tóxicas. Dentre estes processos dois podem ser destacados, a oxidação pelo uso de H_2O_2 e a fotocatálise.

O peróxido de hidrogênio é o oxidante mais usado na degradação de compostos orgânicos porque tem propriedades tanto oxidantes como redutoras. A decomposição de H_2O_2 resulta na formação de radicais altamente reativos ($OH^{\cdot}$) que podem converter os contaminantes em compostos de baixo peso molecular, muitas vezes com melhores características de biodegradabilidade (DEVI; DAS; DALAI, 2016; SICILIANO; STILLITANO; DE ROSA, 2016).

A fotocatálise é um processo de oxidação avançada que tem sido utilizado como uma alternativa de tratamento para reduzir a carga orgânica e compostos recalcitrantes de efluentes altamente tóxicos. O processo também ocorre pela geração de radicais livres que tem o potencial de oxidar compostos orgânicos. O catalisador mais empregado é o dióxido de titânio por sua elevada fotoatividade, e por ser biologicamente e quimicamente inerte, entre outros. (CHATZISYMEON et al., 2008; PEKAKIS; XEKOUKOULOTAKIS; MANTZAVINOS, 2006; RIZZO, 2011).

Os processos oxidativos podem ser combinados com processos biológicos para que as vantagens destes dois tipos de processos sejam potencializadas. A digestão anaeróbia é um processo de degradação e estabilização microbiológica de materiais orgânicos que leva à formação de compostos gasosos, sendo o mais importante o metano (CH_4), que pode ser aproveitado como fonte de energia renovável (ANGELIDAKI et al., 2011; APPELS et al., 2011b; CHEN; CHENG; CREAMER, 2008). Este processo é muito indicado para efluentes com elevado conteúdo de matéria orgânica como o PHWW. Contudo, Tommaso et al. (2015) observaram longos períodos de latência aliados com a necessidade de elevadas taxas de diluição na aplicação da digestão anaeróbia para a estabilização da PHWW, devido ao efeito inibitório dos compostos recalcitrantes.

De todo o exposto, acredita-se que a utilização de processos oxidativos possa ser eficiente na promoção da estabilização da matéria orgânica presente na PHWW. A utilização desses processos combinados com a digestão aneróbia é uma alternativa interessante de tratamento desse efluente, podendo ainda maximizar a

produção energética do processo de liquefação hidrotermal, uma vez que originará aporte energético adicional advindo do gás CH_4. O desenvolvimento do presente trabalho é importante para a viabilização do aumento de escala de processos de HTL para a produção de óleo bruto, uma vez que o reúso dos recursos presentes no PHWW se constitui em importante etapa limitante do processo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a aplicação de processos oxidativos no tratamento do efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina plantesis.*

2.1. Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente da liquefação hidrotermal e determinar os compostos nitrogenados cíclicos presentes no efluente.
- Avaliar a eficiência de descoloração e de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) através da aplicação de processo oxidativo por H_2O_2.
- Avaliar o efeito do processo oxidativo avançado por H_2O_2 e fotocatálise na eficiência de descoloração e de remoção de DQO.
- Avaliar o efeito do processo oxidativo por H_2O_2 utilizado como pré-tratamento da digestão anaeróbia através da inferência de parâmetros cinéticos do processo biológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Liquefação hidrotermal de biomassa

3.1.1. Biomassa

A biomassa é considerada uma das fontes de energia renovável mais abundante disponível na atualidade. A sua utilização na produção de biocombustíveis, líquidos e gasosos, tem potencial de fornecimento de 30 % da demanda global por esses materiais. A busca por eficiência na utilização de biomassa para a produção de combustíveis acontece devido ao incremento da emissão de gases do efeito estufa, à redução dos recursos fósseis, ao incremento da demanda de energia, e ao desejo de geração descentralizada de energia (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013; ZHOU et al., 2014).

Existem várias fontes de biomassa: resíduos biológicos como estrume, resíduos de processamento de alimentos (compostos geralmente de lipídios, proteínas e poucas quantidades de lignocelulose), entre outros; biomassa vegetal que é composta geralmente de lignina, celulose e hemicelulose dependendo da espécie dos cultivos; e microrganismos (AKHTAR; AMIN, 2011; ZHANG, 2010;).

Os biocombustíveis mais disponíveis na atualidade são: etanol, derivado de cana de açúcar ou de milho, produzido por fermentação, biodiesel derivado de sementes oleaginosas como soja ou canola produzidos por transesterificação. Embora estes combustíveis tenham um menor impacto ambiental que os tradicionais, existe a preocupação relacionada com o efeito do uso destes produtos agrícolas na disponibilidade de alimentos (PETERSON et al., 2008; PITTMAN; DEAN; OSUNDEKO, 2011).

3.1.2. Liquefação hidrotermal

A biomassa pode ser convertidas em óleo bruto por processos bioquímicos ou termoquímicos. Entre os termoquímicos, encontram-se a gasificação, a pirólise e a liquefação hidrotermal. Quando a biomassa possui elevado conteúdo de água, a gasificação e a pirólise não são interessantes economicamente em função do elevado consumo de energia no processo de secagem, por volta de 75 % da energia total empregada. Um método que pode lidar com altos conteúdos de

umidade é a HTL, método no qual água serve tanto como meio reacional, assim como reagente (CHEN et al., 2015; JAZRAWI et al., 2013; JENA et al., 2011; TIAN et al., 2014; YU et al., 2011a).

A liquefação hidrotermal ou pirólise hidratada é um processo de conversão termoquímica de materiais orgânicos complexos como resíduos biológicos, biomassa vegetal, ou microbiana em óleo bruto. Nesse processo, primeiro as macromoléculas contidas na biomassa (lipídios, proteínas e carboidratos) são despolimerizadas em moléculas mais simples e em seguida, as frações instáveis dos compostos são repolimerizadas para a formação do óleo. Temperaturas (200 - 380 °C) e pressões elevadas (5 - 28 MPa) são usadas para degradação de biomassa e reformulação das macromoléculas em biocombustível. O tempo de reação pode ser de 10 a 120 min (AKHTAR; AMIN, 2011; CHEN et al., 2014c; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

O óleo bruto é um líquido viscoso escuro com um potencial energético de 30 a 36 MJ/Kg. São necessários processos de melhoramento em relação ao seu conteúdo de oxigênio (10 - 20 %) e heteroátomos na forma de compostos oxigenados e nitrogenados para fazê-lo um produto compatível com os combustíveis refinados. Mesmo assim, o óleo produzido no processo da HTL normalmente tem um menor conteúdo de umidade e oxigênio, comparado com o gerado na pirólise. Além disso, o material é produzido com uma maior eficiência energética. Os rendimentos e as propriedades químicas do óleo gerado dependem da composição da matéria prima utilizada e das condições operativas do processo. (GAI et al., 2015a; JENA; DAS; KASTNER, 2011; PETERSON et al., 2008). A eficiencia de conversão da HTL é como segue: o processo utilizando lipídios é mais eficiente que o conduzido utilizando proteínas que é mais eficiente que a conversão de carboidratos. A baixa taxa de conversão dos carboidratos está relacionado ao conteúdo de ligninas e celulose presentes na matéria prima (LEOW et al., 2015; VARDON et al., 2011).

3.1.3. Liquefação hidrotermal de microrganismos

As microalgas e algumas cianobactérias são microrganismos fotossintéticos que podem ser considerados como uma fonte de biocombustível renovável devido a

suas caraterísticas especiais. Comparados com a biomassa terrestre, estes organismos possuem velocidade mais elevada de crescimento e consumem CO_2 no seu processo de fotossíntese. Além disso, o cultivo desses microrganismos tem possibilidade de competir pelo espaço ou por água com o cultivo de alimentos (EBOIBI et al., 2014; ELLIOTT et al., 2014; LÓPEZ BARREIRO et al., 2013).

A utilização de microalgas ou cianobactérias como matéria prima da liquefação hidrotermal tem sido estudiada recentemente por vários autores (EBOIBI et al., 2014; GAI et al., 2015a; JENA; DAS; KASTNER, 2011; TOOR et al., 2013; VARDON et al., 2011; YU et al., 2011a). Chen et al. (2014c) reportou valores de 25,8 a 30,3 MJ/Kg para o óleo bruto produzido de uma cultura mista de microalgas para diferentes temperaturas de processo (260 - 320 °C) e tempos de retenção (0 - 1,5 h). O óleo apresentou teores de 59,1 a 71,4 % de carbono, 7,58 a 8,98 % de hidrogênio, 2,5 - 4,92 % de nitrogênio e 15,4 - 30,3 % de oxigênio. Análises de cromatografia gasosa comprovaram a presença de varios tipos de compostos, desde ácidos graxos de cadeia longa até compostos nitrogenados cíclicos como amidas e pirrolidinas, alcanos e hidrocarbonetos cíclicos.

Embora inicialmente este proceso tenha desenvolvido para algas de alto conteúdo lipídico, estudos recentes demostraram que o rendimento da liquefação hidrotermal para especies de baixo teor de lipídios, como *Chlorella* sp., *Spirulina* sp. e *Scendesmus* sp., é maior, devido a esse processo ser capaz de transformar tanto proteinas como carboidratos e lipídios em óleo bruto. Este resultado é muito importante por que tais microrganismos são mais resistentes do que os ricos em lipidios, sendo capazes de suportar condições variadas, podendo se desenvolver em águas residuárias. Neste sentido, desenvolveu-se um sistema integrado de tratamento de efluentes, captura de carbono e produção de óleo bruto conhecido como Environment-Enhancing Energy (E^2 - Energy), apresentado na Figura 1 (CHEN et al., 2014b, 2014c; YU et al., 2011b; ZHOU et al., 2013).

O cultivo de algas em águas residuárias é uma alternativa econômica e com um menor impacto ambiental para a produção de biocombustíveis (Figura 2), uma vez que reduz os custos de produção, e as algas podem utilizar tanto fontes de carbono como nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes naturalmente nas águas

residuárias municipais ou advindas das diferentes indústrias, reduzindo problemas como a eutrofização (CHEN et al., 2014c; ZHOU et al., 2014).

Figura 1 – Esquema do sistema E^2 - Energy

Fonte: Adaptado de 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, 2013, p. 3766.

Figura 2 - Cultivo de microalgas em lagoa pista

Fonte: ZHOU, W. et al. Environment-enhancing algal biofuel production using wastewaters. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 6, n. 12, 2014, p. 260.

3.1.4. Efluente da liquefação hidrotermal

Os produtos do proceso de HTL consistem em uma fração de óleo, uma fase aquosa, uma fração gasosa e uma pequena quantidade de resíduos sólidos. Yu et al. (2011b) menciona que durante o processo de HTL somente 40 % de carbono e 35 % de hidrogênio são convertidos em óleo, o restante é liberado na fração gasosa ou na fase aquosa, sendo que a maior parte do nitrogênio presente na matéria prima (50 - 70 %) é convertida em produtos aquosos.

Jena et al. (2011) reportaram que 75 % do nitrogênio e 28,3 % do fósforo presente na biomassa de *Spirulina* foi liberado na fase aquosa do processo, o que ocasionou concentração de nitrogênio amoniacal de até 12,7 g/L. Em relação a DQO, este valor esteve se encontra na faixa de 67,2 a 191 g/L para PHWW advindo de *S. platensis* (JENA; DAS; KASTNER, 2011).

Além dos nutrientes principais, este efluente contém metais como potássio, sódio e outros (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013). Tommaso et al. (2015) verificaram a presença de vários grupos de compostos no PHWW por meio de análise de cromatografia gasosa. Os compostos com maior concentração foram ácidos orgânicos e aminas e amidas cíclicas (como pirróis e pirazinas) derivados da degradação de proteínas. Em função disso, é necessária a aplicação de métodos para converter a PHWW em um efluente adequado a ser liberado no meio ambiente.

O sistema E^2 - Energy integra uma fase de recuperação de nutrientes para o seu aproveitamento no crescimento de microrganismos (Figura 1). Biller et al. (2012) estudaram a possibilidade de reuso de nutrientes do PHWW para o crescimento de *Spirulina, Chlorella e Scenedesmus*, indicando a necessidade de aplicação de diluições altas para evitar os efeitos de inibição por fenóis, ácidos graxos e níquel. A faixa de diluição ótima sugerida foi de 200 a 400 vezes, dependendo do microrganismo a ser cultivado.

Com base no reportado, a alternativa de aproveitamento dos nutrientes do PHWW no crescimento de algas não é suficiente para lidar com os problemas relacionados à contaminação e à toxicidade do efluente. Dessa maneira, é

necessária a aplicação de outros tipos de métodos que possam resolver ou reduzir seu efeito tóxico, e estes podem ser físico-químicos ou biológicos.

3.2. Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia trata-se de um processo de degradação e estabilização de resíduos orgânicos, como polissacarídeos, proteínas e lipídios, que utiliza um complexo consórcio microbiano sob condições de anaerobiose, propiciado a obtenção de um subproduto gasoso (APPELS et al., 2011b; CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; DHAMODHARAN; KALAMDHAD, 2014).

Este processo se converteu em importante alternativa para a gestão de resíduos provenientes das operações agrícolas. Ao mesmo tempo, em que promove a estabilização de matéria orgânica, é possível a obtenção de energia renovável. Além disso, o tratamento anaeróbio de efluentes oferece a possibilidade adicional de reuso de nutrientes (nitrogênio e fósforo) contidos no meio líquido, e de uso do lodo excedente como biofertilizante (ANGELIDAKI et al., 2011; CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

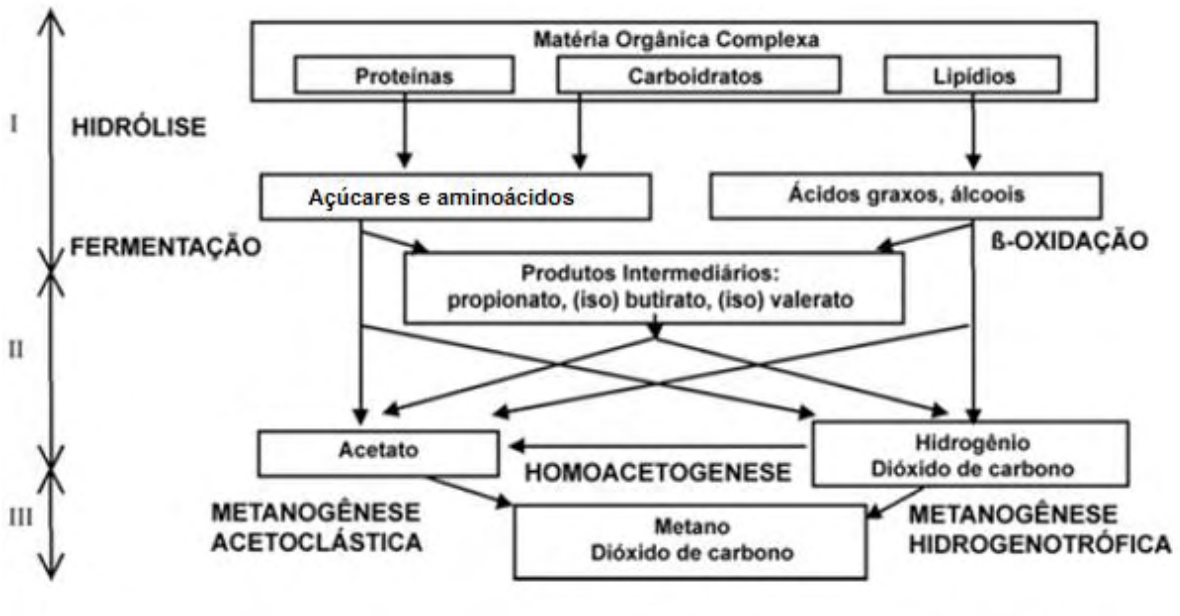
O biogás resultante do tratamento anaeróbio é um combustível com um menor impacto ambiental por ser gerado a partir de resíduos ou subprodutos. Sua composição normalmente trata-se de uma mistura de CH_4 (65 %) e CO_2 (35 %), e traços de outros gases (sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e gás nitrogênio). Esta composição é variável de acordo com a fonte da matéria orgânica a ser estabilizada. Por exemplo, o biogás advindo de digestão de compostos orgânicos com alto teor de carboidratos possui menor quantidade de CH_4 e maior teor de CO_2 do que o biogás advindo da estabilização de cargas orgânicas com maior teor de proteína e lipídios. A quantidade de biogás e CH_4 produzidos dependem também da biodegradabilidade do substrato e do seu grau de oxidação. Maiores níveis de biodegradabilidade e baixos estados de oxidação produzirão maiores quantidade de CH_4. O biogás tratado pode substituir o gás natural em muitos aspectos, podendo ser recuperado (APPELS et al., 2011b; DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

3.2.1. Fases da digestão anaeróbia

O tratamento anaeróbio de efluentes está caracterizado por transformações metabólicas, que acontecem em três etapas, hidrólise e acidogênese (I), acetogênese (II) e metanogênese (III) (Figura 3). O balanço de massa simplificado do processo, considerando a estabilização de um mol de glicose, pode ser visualizado na Equação 1:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2 \quad (1)$$

Figure 3 - Esquema da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa



Fonte: Adaptado de AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, 2005, p. 153.

No primeiro estágio, espécies de bactérias fermentativas hidrolisam tanto material orgânico insolúvel como compostos de alto peso molecular como polissacarídeos, lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos, e degradam os a substancias orgânicas solúveis (ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares, entre outros.). A hidrólise destes compostos é catalisada por enzimas extracelulares. A degradação de fibras (celulose, hemicelulose e ligninas) depende da sua estrutura e composição, algumas delas com altas concentrações de lignina, são praticamente

não degradáveis. A maioria dos microrganismos acidogênicos fermentam açúcares, aminoácidos e ácidos graxos que foram gerados na hidrólise, produzindo ácidos graxos voláteis (AGVs) (acético, propiónico e butírico), álcoois, cetonas, CO_2, e H_2. Esta etapa é geralmente limitante quando o substrato contém um elevado teor de sólidos, e depende menos das caraterísticas químicas da matéria orgânica e mais do tamanho de partícula e as condições ambientais como pH e tensão superficial (ANGELIDAKI et al., 2011; CHEN et al., 2014a; DHAMODHARAN; KALAMDHAD, 2014).

No segundo estágio, os microrganismos acetogênicos transformam os compostos intermediários como propionato e butirato em acetato. Microrganismos homoacetogênicos reduzem CO_2 e H_2 para formar acetato pela via acetil-CoA. Devido à baixa energia gerada nas reações acetogênicas, os microrganismos envolvidos produzem H_2 ao invés de compostos mais reduzidos como etanol e metanol. Como são termodinamicamente desfavoráveis, as reações acetogênicas só acontecem quando baixas pressões parciais de H_2 e baixas concentrações de acetato estão presentes no meio. É importante comentar que e embora termodinamicamente desfavoráveis, as reações acetogênicas acontecem naturalmente nos reatores pela interação de microrganismos acetogênicos e metanogênicos acetoclásticos e hidrogenotróficos (ANGELIDAKI et al., 2011; AQUINO; CHERNICHARO, 2005; CHEN et al., 2014a).

No terceiro estágio, o CH_4 é produzido por duas rotas distintas, por dois grupos de microrganismos diferentes. Uma via é pela ação das arqueias metanogênicas acetoclásticas que fermentam acetato em CH_4 e CO_2. O acetato é a fonte mais importante de CH_4 (Equação 2), uma vez que 70 % do total CH_4 produzido é gerado a partir de acetato. A outra rota é pela ação das metanogênicas hidrogenotróficas que utilizam CO_2 como fonte de carbono e H_2 como agente redutor para produzir CH_4 (Equação 3). (ANGELIDAKI et al., 2011; DHAMODHARAN; KALAMDHAD, 2014; DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

$$\mathrm{CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2} \tag{2}$$

$$\mathrm{4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O} \tag{3}$$

3.2.2. Microrganismos envolvidos no processo

O consórcio anaeróbio responsável pelo processo inclui diversos grupos de microrganismos. As bactérias envolvidas na etapa de hidrólise são dos gêneros *Bacteroides, Clostridium, Acetivibrio* e *Fibrobacter*. Existem vários gêneros responsáveis pela fermentação que também estão envolvidos na a hidrólise como *Bacteroides* ou *Clostridium*. Os microrganismos do gênero *Lactobacillus* também estão relacionados à fermentação. Existem espécies de *Syntrophomas* e *Syntrophoma*s identificadas como produtoras de H_2. As bactérias acidogênicas têm as mais elevadas taxas de crescimento do todo o consórcio, tendo um tempo de geração mínimo de 30 min (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

A metanogênese é realizada por um grupo especializado de microrganismos anaeróbios estritos pertencentes ao domínio arqueia. As arquéias hidrogenotróficas incluem os gêneros *Methanobrevibacter, Methanobacterium, Methanospirillum* e *Methanogenium*. Microrganimos metanogênicos hidrogentróficos são de crescimento rápido, com tempo de geração mínimo de 6 h. As metanogênicas acetoclásticas incluem *Methanosaeta* spp. e *Methanosarcina* spp. Estes microrganismos tem um crescimento lento (tempo de geração mínimo de 1,5 a 7 dias) e são sensíveis às variações do ambiente. Embora para o entendimento da microbiologia do processo possa-se separar os microorganismos como atuando em três estágios, isto não acontece no reator; cada grupo depende do funcionamento do outro. Este processo é conhecido como ação sinérgica (ANGELIDAKI et al., 2011; AQUINO; CHERNICHARO, 2005; DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008).

3.2.3. Condições operacionais

O processo anaeróbio é afetado significativamente pelas condições de operação, sendo necessário controlar as condições para um desenvolvimento óptimo do processo.

O consorcio anaeróbio deve ser mantido em um ambiente de anaerobiose, com potencial de oxi-redução da ordem de -300 mV. O pH do processo deve estar em uma faixa de 6,8 a 7,2. Mudanças drásticas nas condições do processo podem

afetar o crescimento balanceado dos diferentes grupos de microrganismos envolvidos no processo, ocasionando aumento na pressão parcial de H_2, o que dificulta o processo acetogênico. Embora os AGVs sejam um produto intermédio do processo anaeróbio, altas concentrações podem levar a uma diminuição do pH e à falência do tratamento. É importante que o sistema tenha uma boa capacidade tampão para neutralizar um eventual acúmulo de AGVs (RAJESHWARI et al., 2000; ZHANG et al., 2014).

O processo de digestão anaeróbia para sistemas mesófilos tem a produção máxima de CH_4 na faixa de 35 a 37 °C (DRAPCHO; NHUAN; WALKER, 2008). O consórcio microbiano precisa ainda de micronutrientes e elementos traço (nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre) para um crescimento ótimo. Embora estes elementos sejam necessários em quantidades pequenas, a sua ausência pode ter efeitos negativos no crescimento e desenvolvimento microbiano. Finalmente, para que ocorra um eficiente crescimento microbiano é necessário um balanço apropriado entre carbono e nitrogênio, cuja relação (C/N) deve encontrar-se na faixa de 20 a 30 (RAJESHWARI et al., 2000; ZHANG et al., 2014).

3.2.4. Inibidores

A digestão anaeróbia tem algumas limitações. Um dos problemas mais importantes é alta sensibilidade a compostos tóxicos. Existem muitos compostos tóxicos que podem causar inibição ao processo, todavia seu efeito é relativo. Muitos materiais são estimulantes em baixas concentrações, não tem impacto em concentrações médias, mas causam inibição em concentrações elevadas. Isto acontece com a maioria dos compostos que são encontrados normalmente nas águas residuárias. Estes podem ser: nitrogênio amoniacal, sulfeto, sais minerais, metais pesados, etc. (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; RITTMANN; MCCARTY, 2001).

O nitrogênio amoniacal é produzido pela degradação biológica de matéria nitrogenada, maioritariamente proteínas e ureia. Esta forma de nitrogênio pode ser utilizada como nutriente no crescimento microbiano em concentrações menores que 200 mg/L, uma vez que o nitrogênio é um nutriente essencial para os

microrganismos, não obstante, concentrações elevadas podem ter o efeito deletério. As duas formas solúveis predominantes deste composto são o íon amônio (NH_4^+) e a amônia livre. A amônia livre é a forma mais tóxica porque se difunde rapidamente através da parede celular, causando desequilíbrio de prótons e deficiência de potássio, enquanto o amônio somente inibe a enzima sintetizadora de CH_4. Têm sido reportadas faixas amplas de valores de inibição que causam uma redução de 50% da produção de CH_4 (entre 1,7 e 14 g/L). Esta variação existe devido às diferencias entre substratos e inoculo, condições ambientais (temperatura, pH), e os períodos de aclimatação (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; CHEN et al., 2014a; WARD; LEWIS; GREEN, 2014; ZHANG et al., 2014).

O sulfato é um composto comum das águas residuárias de muitas indústrias. Em condições anaeróbias, o sulfato (SO_4^{-2}) é reduzido a sulfeto (S^{-2}) pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS). A inibição acontece de duas formas, a inibição primária é causada pela competição das BRS com microrganismos metanogênicos. Neste caso, é importante comentar que as BRS possuem maior afinidade ao acetato do que os microrganismos metanogênicos, o que pode causar perda da eficiência do processo anaeróbio ou séria diminuição no teor de CH_4 no biogás. É importante comentar que as BRS não degradam compostos como amido, glicogênio, proteínas ou lipídios, por isto a competição não acontece na etapa de hidrólise. A inibição secundária é causada pela toxicidade do sulfeto aos diferentes grupos microbianos. O sulfeto é um composto necessário em concentrações baixas para o metabolismo celular, mas concentrações maiores que 200 mg/L podem ser extremadamente tóxicas para aos microrganismos metanogênicos. Como acontece com a amônia livre, o sulfeto livre é muito mais tóxico que o ionizado. Exceto pelo sulfeto, os compostos do enxofre não são prejudiciais ao crescimento das bactérias anaeróbias em concentrações moderadas (APPELS et al., 2008; CHEN et al., 2014a; WARD; LEWIS; GREEN, 2014; ZHANG et al., 2014).

Os sais podem ser gerados pela decomposição de matéria orgânica ou adicionados para ajustar o pH. Em concentrações moderadas são estimulantes, mas concentrações elevadas poder ser prejudiciais para o processo anaeróbio. Se as bactérias são expostas ao cátion um tempo determinado, estas se podem adaptar de modo que a concentração não afete o crescimento microbiano. Não

obstante, existe um limite que as bactérias toleram. Elevadas concentrações de salinidade causam inibição porque incrementam a pressão osmótica desidratando as células bacterianas (APPELS et al., 2008; CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; RITTMANN; MCCARTY, 2001).

Os nitroderivados são compostos tóxicos reativos que incluem nitrobenzenos, nitrofenóis, aminofenóis, aminas aromáticas, entre outros. A toxicidade é causada pela interação química específica com enzimas ou pela interferência com as vias metabólicas. Os compostos nitroaromáticos são muito tóxicos com uma concentração de inibição de 50 % da atividade microbiana (IC_{50}) de 0,014 a 0,12 mM. Em contraste, as aminas aromáticas são menos inibitórias, com IC_{50} entre 3,2 e 67 mM. Isto pode ser devido a sua baixa hidrofobicidade. A adição de um grupo amino aos aminofenóis incrementa a toxicidade do composto, enquanto que a adição de um grupo amino a anilina reduz a toxicidade do fenilendiaminas. Não obstante, a combinação dos grupos nitro e amino (nitroanilinas) resulta nos compostos mais tóxicos (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; CHEN et al., 2014a).

Além dos já mencionados, existem outros compostos orgânicos que têm sido reportados como inibitórios para o tratamento anaeróbio, estes podem ser: benzenos, fenóis, fenóis halogenados, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, aldeídos, éteres, cetonas. Porém as concentrações inibitórias destes compostos podem variar significativamente dependendo das condições do tratamento (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008).

O efluente da liquefação hidrotermal é conhecido por conter alguns dos compostos inibitórios mencionados. Além de concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, compostos orgânicos como fenóis, cetonas, aminas e amidas cíclicas são compostos característicos reportados em PHWW advinda de algas e cianobactérias (CHEN et al., 2014b; PHAM et al., 2013; TOMMASO et al., 2015).

3.3. Processos oxidativos

3.3.1. Processos de oxidação convencionais

Os processos de oxidação tornaram-se uma tecnologia difundida no tratamento de águas residuárias. O objetivo destes tratamentos é alterar a composição do substrato e fazê-lo mais adequado para a biodigestão aumentando a sua biodegradabilidade (GONÇALVES et al., 2012; OZ; UZUN, 2015). Existem vários agentes oxidantes como H_2O_2, ácido peracético, ozônio, etc. (APPELS et al., 2011; DEVI; DAS; DALAI, 2016).

A oxidação de compostos orgânicos por ácido peracético ocorre com a formação de radicais $OH^{\cdot}$. Estes radicais reagem segundo a Equação (4). O ácido peracético é degradado em agua e ácido acético, sendo este último altamente biodegradável. A maior vantagem no uso de ácido peracético é que se formam produtos não tóxicos (APPELS et al., 2011).

$$RH + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \tag{4}$$

Devido as suas fortes propriedades oxidantes, o ozônio tem uma ampla aplicação. Durante o tratamento, o ozônio se decompõe em radicais e reage com frações solúveis e particulares, frações orgânicas ou minerais. O objetivo do ozônio é causar hidrólise e oxidação parcial na matéria orgânica. Uma completa oxidação é evitada. A via de oxidação é determinada pela proporção de ozônio e $OH^{\cdot}$. A eficiência do tratamento pode ser aumentada ao associá-lo com irradiação de luz ultravioleta (UV) ou H_2O_2 (BOUGRIER et al., 2006; CARBALLA et al., 2007; RIZZO, 2011).

O H_2O_2 é o oxidante mais comum na degradação de compostos orgânicos, porque tem propriedades tanto oxidantes como redutoras. A decomposição de H_2O_2 resulta em uma formação de radicais altamente reativos que podem converter os contaminantes em compostos de baixo peso molecular e eventualmente em CO_2 e H_2O. A decomposição começa com a formação de radicais hidroxila $OH^{\cdot}$ (Equações 5 e 6), estes radicais são oxidantes extremadamente poderosos. Porém, podem ser consumidos pelo excesso de H_2O_2, gerando radicais menos reativos $HO_2^{\cdot}$ (Equação 7), esta espécie pode reagir com ela mesma gerando novamente H_2O_2 (Equação 8).

No que diz respeito ao pH do meio, a geração dos radicais $OH^{\cdot}$ é predominante em meio alcalino (DEVI; DAS; DALAI, 2016; SICILIANO; STILLITANO; DE ROSA, 2016).

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (5)$$

$$H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow OH^{\cdot} + O_2 + H_2O \quad (6)$$

$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad (7)$$

$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (8)$$

Neste sentido, Siciliano, Stillitano e de Rosa (2015) estudaram a aplicação de H_2O_2 no tratamento de efluente da extração de azeite de oliva (DQO de 120 g/L), aplicando diferentes proporções de H_2O_2 e DQO (R_{HC}) em meio alcalino. Para R_{HC} de 0,1 encontraram uma remoção de fenóis em uma faixa de 55 a 78 % e uma remoção de DQO entre 28 e 27 %.

3.3.2. Processos de oxidação avançada

Os processos de oxidação avançada são uma alternativa a processos convencionais para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos recalcitrantes no tratamento de água e águas residuárias. O mecanismo destes processos baseia-se na geração de agentes altamente reativos como $OH^{\cdot}$, promovendo a degradação de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes tratamentos incluem o uso de uma combinação de oxidantes (como H_2O_2 e ozônio), catalisadores (como Fe^2 e TiO_2), UV e ultrassom. Os métodos mais estudados são a fotocatálise, a reação de Fenton e ultrassom (BRAME et al., 2015; RIZZO, 2011).

A fotocatálise é uma reação química acelerada pela ação de um catalizador, na presença de luz UV. Se a catálise acontece em uma fase diferente do meio de reação, o processo é chamado de heterogéneo. Este processo produz radicais livres que tem a capacidade de oxidar compostos orgânicos. No tratamento de águas residuárias tem sido estudados vários catalizadores (ZnO, ZrO_2, CdS, MoS_2, Fe_2O_3, WO_3). Um dos mais utilizados é TiO_2 pelas suas vantagens como: a) alta atividade fotocatalítica b) baixo custo c) não toxicidade d) estabilidade em soluções aquosas

d) ser biológica e quimicamente inerte. Porém, existem dois inconvenientes associados ao uso de TiO_2, seu possível efeito tóxico na saúde humana e uma atividade reduzida dependendo da complexidade do substrato (BARAKAT, 2011; CHATZISYMEON et al., 2008; GAYA; ABDULLAH, 2008; RIZZO, 2011).

A eficiência do processo de fotocatálise para efluentes com cargas significativas de compostos orgânicos está relacionada à aplicação de agentes oxidantes (como ozônio ou H_2O_2) (BARAKAT, 2011).

Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavino (2006) estudaram o efeito da adição de H_2O_2 no tratamento fotocatalítico de efluentes da indústria de tinturaria têxtil, com DQO inicial de 404 mg/L, encontrando valores de descoloração de 96 % e de remoção de DQO de 52 % para adição de H_2O_2 0,025 $mol.L^{-1}$, sendo que os experimentos sem adição de H_2O_2 resultaram em valores de 85 % e 52 % para a descoloração e remoção de DQO respectivamente.

Da mesma forma, Chatzisymeon et al. (2008) estudaram a adição de H_2O_2 no processo de fotocatálise para tratamento de efluente de extração de azeite de oliva (DQO=1g/L), avaliando a descoloração e remoção de DQO, fenóis totais e compostos aromáticos. Eles reportaram valores maiores de eficiência para os experimentos nos quais houve adição de H_2O_2, observando-se valores próximos à descoloração total.

3.4. Considerações finais

O efluente das reações de liquefação hidrotermal para a produção de óleo bruto é extremamente complexo, repleto de nutrientes, matéria orgânica e compostos tóxicos. Vários são os autores que salientam que seu reaproveitamento é condição preponderante para que o aumento de escala da produção de óleo bruto seja feito de maneira a diversificar a matriz energética mundial. Diante disso, percebeu-se uma oportunidade de estudo interessante e de esta maneira, a presente pesquisa direcionou esforços para a avaliação da aplicação de processos de oxidação (por H_2O_2), de oxidação avançada (por fotocatálise e por H_2O_2), e digestão anaeróbia para o tratamento do efluente da liquefação hidrotermal. Os

processos foram estudados isoladamente de aplicados sequencialmente, sendo os detalhes experimentais enfocados no item a seguir.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O efluente do processo de liquefação hidrotermal utilizado neste trabalho foi gerado por meio da conversão de *S. platensis*, como teor inicial de sólidos de 20 %, temperatura de reação de 300 °C, e tempo de reação de 60 min, utilizando um reator inoxidável de 2 L de capacidade (Parr Instrument Co., Moline) operado em batelada, sob agitação constante. O efluente foi filtrado a vácuo com membranda com poro medindo 0,45 µm. O efluente foi produzido no Laboratório Environmental-Enhancing Energy Key, da China Agricultural University. Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 35 % (p/p) foi adquirido da Labsynth. Dioxido de titanio (TiO_2) (anatase, tamanho de partícula de 25 nm) foi obtido da Sigma-Aldrich.

4.2. Desenho experimental

O estudo foi desenvolvido em etapas. A primeira etapa foi caracterizar o efluente da liquefação hidrotermal. Uma vez conhecidas as características físico-químicas do efluente, foi aplicado o processo oxidativo por H_2O_2 em várias condições. Avaliou-se o seu efeito ao longo do tempo e determinou-se a sua eficiência tanto na descoloração e como na remoção de DQO. Em seguida, avaliou-se o efeito da aplicação em conjunto de H_2O_2 e fotocatálise. A última etapa do trabalho foi submeter o efluente ao ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Foi avaliado o efeito do processo oxidativo por H_2O_2 no tratamento anaeróbio, sendo testadas várias condições, comparando-as com a biodigestão do efluente *in natura*. O diagrama do procedimento experimental do estudo pode ser observado na Tabela 1.

4.2.1. Caracterização do efluente da liquefação hidrotermal

Para caracterizar o efluente foram avaliados os parâmetros de DQO, pH, sólidos totais, alcalinidade, acidez volátil, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal e fósforo total, as metodologias utilizadas são descritas no item 4.3.1. Além disso, foram identificados e quantificados os compostos nitrogenados cíclicos (CNC), como detalhado no item 4.3.2.

Tabela 1 - Diagrama do procedimento experimental

Etapa	Condições e parâmetros		Análises e observações
Caraterização	PHWW		DQO pH Sólidos totais Alcalinidade Acidez volátil NTK Nitrogênio amoniacal Fósforo total CNC
	Tempo=3h	Tempo=4h	
Oxidação: H_2O_2	– R_{HC}= 0,05 – R_{HC}= 0,10 – R_{HC}= 0,25 – R_{HC}= 0,5 – R_{HC}= 0,75	– R_{HC}= 0,25 – R_{HC}= 0,375 – R_{HC}= 0,5 – R_{HC}= 0,625 – R_{HC}= 0,75	Descoloração Remoção de DQO CNC
	Tempo=72h		
Oxidação: fotocatálise + H_2O_2	– R_{HC}= 0 – R_{HC}= 0,25 – R_{HC}= 0,375 – R_{HC}= 0,5	+ 2 g/L de TiO_2 + UV	Descoloração Remoção de DQO
Digestão anaeróbia + H_2O_2	– R_{HC}= 0 – R_{HC}= 0,25 – R_{HC}= 0,375 – R_{HC}= 0,5 – R_{HC}= 0,625 – R_{HC}= 0,75		Produção de CH_4 DQO Remoção de DQO pH Cor Sólidos suspensos

PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; DQO: Demanda química de oxigênio; CNC: Compostos nitrogenados cíclicos; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO; UV: Radiação ultravioleta

Fonte: Autoria própria

4.2.2. Oxidação por peróxido de hidrogênio

Este ensaio foi realizado testando varias concentrações de H_2O_2, modificando a proporção de H_2O_2 e DQO (g H_2O_2/g DQO) (R_{HC}): 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 e 0,75. Os testes foram realizados a pressão atmosférica ambiente (0,92 atm) com temperatura constante de 30 ± 2 °C. Foram utilizados frascos reatores de 120 mL. Em cada frasco foram adicionados 10 mL de efluente e a uma quantidade apropriada de H_2O_2 para atingir o valor desejado de R_{HC}. Os ensaios foram agitados em 100 rpm por 3 h de acordo com Siciliano, Stillitano e de Rosa (2016).

Com base nos resultados destes experimentos, um segundo conjunto de ensaios foi montado testando valores de R_{HC} com um menor intervalo entre eles (0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75), sob as mesmas condições por 4 h.

Para avaliar o efeito de H_2O_2 ao longo do tempo e determinar a eficiência do processo em termos de descoloração e remoção de DQO, foram coletadas amostras de 0,25 mL em intervalos de tempos fixos durante todo o processo, variando o volume de reação em não mais de 10 %. Depois do processo, as amostras obtidas foram filtradas (0,45 µm) e armazenadas a -20 °C em um freezer para posterior análise de quantificação de CNC por GC-MS.

4.2.3. Oxidação por peróxido de hidrogênio e fotocatálise

Esta parte do estudo foi desenvolvida em três fases. Na primeira fase foi avaliado o efeito individual da fotocatálise na descoloração e remoção de DQO do efluente. Na segunda fase, foi estudado o efeito da oxidação convencional por H_2O_2 seguida da fotocatálise. Na ultima fase, foi avaliado o efeito conjunto da oxidação avançada por H_2O_2 e fotocatálise.

Os experimentos foram realizados em frascos reatores de 120 mL adicionando 10 mL de efluente e 2 g/L de catalisador (TiO_2) e uma quantidade apropriada de H_2O_2 a 35% para alcançar o valor desejado de R_{HC} (0, 0,25, 0,375 e 0,5) dependendo da fase do processo. Esta mistura foi colocada em incubadora mantida na ausência de luz por 30 min, sob agitação de 100 rpm, para garantir completo equilíbrio de absorção/dessorção dos compostos orgânicos presentes no

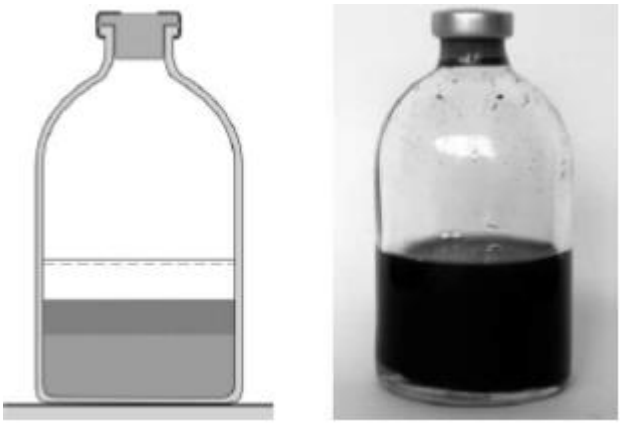
efluente na superfície do catalisador (CHATZISYMEON et al., 2008). A lâmpada UV (Osram, HNS, G13, 15 W, 254 nm) foi ligada, e este momento foi considerado como o tempo inicial do processo. Durante este experimento a reação foi mantida so com temperatura constante de 37± 2 °C.

Amostras foram coletadas e filtradas (0,2 µm) para remover as partículas de TiO_2, em intervalos de tempos fixos durante 72 h para determinar a eficiência do processo em termos de descoloração e de remoção de DQO.

4.2.4. Ensaio de biodegrabilidade anaeróbia

A biodegradabilidade anaeróbia foi estudada em ensaios em batelada de acordo com a metodologia sugerida por Angelidaki et al. (2009). Foi utilizado lodo advindo de biodigestores destinados para o tratamento de resíduos de matadouro de aves da companhia Dakar. Adicionaram-se 20 mL de lodo, 1,3 mL de substrato e 18, 7 mL de meio-basal em frascos reatores de 120 mL (Figura 4).

Figura 4 - Montagem do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia



Fonte: Adaptado de ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 5, 2009, p. 932.

Para avaliar o efeito das diferentes concentrações de H_2O_2 na biodegradabilidade anaeróbia de PHWW, foram testadas seis condições: uma usando o PHWW *in natura* (R_{HC}=0) (a) e as outras cinco, testando vários valores de R_{HC}=0,25 (b), 0,375 (c), 0,5 (d), 0,625 (e) e 0,75 (f). O pH foi ajustado adicionando

0,2 mL de HCl 10%. Os frascos foram fluxionados com nitrogênio para manter as condições anaeróbias e foram colocados em uma incubadora a 37°C e sob agitação de 100 rpm. Frascos controle também foram incubados na ausência de substrato.

Ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia, a produção de biogás foi mensurada por transdução de pressão, e a quantificação de CH_4 na mistura foi realizada através de GC-TCD, de acordo a metodologia descrita no item 4.3.3. As análises de DQO, pH e sólidos suspensos foram realizadas no inicio e ao final do processo.

4.3. Métodos analíticos

4.3.1. Análises físico-químicas

As análises de DQO, sólidos totais, nitrogênio (Kjehldal e amoniacal) foram realizadas segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). A análise de fósforo total foi realizada de acordo com (APHA, 1998) com modificações. O pH foi medido utilizando um potenciômetro calibrado. Os ensaios de alcalinidade e acidez volátil foram realizados pelo método titulométrico de acordo com as metodologias propostas por Ripley, Boyle e Converse (1986) e Dilallo e Albertson (1961) respectivamente. A coloração foi avaliada mensurando a absorbancia da amostra a 535 nm, que correspondeu a máxima absorbancia na região visível em análise de varredura realizada em espetrofotômetro Modelo DR 2800, Hach. A descoloração (%) foi calculada em relação a absorbancia inicial. A remoção de DQO (%) foi calculada da mesma forma.

4.3.2. Análise de quantificação de compostos nitrogenados cíclicos (CNC)

Para a preparação da amostra para análise cromatográfica utilizou-se a metodologia apresentada por Pham et al. (2013). 2,5 mL de amostra, 5 mL de hidróxido de potássio 5 $mol.L^{-1}$ e 5 mL de diclorometano foram adicionadas a um funil de separação e misturadas com cuidado varias vezes. Após a mistura ter-se separado em duas fases (2 - 5 min), coletou-se a camada de diclorometano e evaporou-se o solvente com auxílio de gás nitrogênio. Finalmente a amostra seca

foi diluída com o solvente em concentração de 17 mg/mL para sua injeção no cromatógrafo.

As amostras foram analisadas seguindo a metodologia adaptada de acordo com Pham et al. (2013), utilizando um cromatógrafo de gases acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS) (QP 2010 Plus, Shimadzu) com injetor automático (AOC-5000). Utilizou-se uma coluna capilar Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, 5 % difenil/ 95 % dimetilpolisiloxano). Foi injetado 1 µL para uma razão de Split de 1:5. A temperatura do injetor foi 275 °C. Como gás de arraste utilizou-se o gás hélio em um fluxo de 1 mL/min. A programação da coluna foi de temperatura de 40 °C, mantida por 4 min, rampa de aquecimento (8 °C/min) até temperatura de 130 °C, mantida por 2 min, seguida de rampa de aquecimento (8 °C/min) até temperatura 240 °C, mantida por 2 min, seguida pela última rampa de aquecimento (8 °C/min) até temperatura de 280 °C, mantida por 7 min. A temperatura do detector foi 280 °C. O espectrômetro de massas foi operado em modo de impacto de elétrons positivo (EI), em faixa de varredura de 35-500 m/z. A identificação dos compostos foi realizada avaliando e comparando os espectros dos picos obtidos com os presentes na biblioteca NIST 08 e NIST 08s, contidas no software GC-MS Solutions®.

Para quantificar os CNC presentes em maior proporção na amostra, utilizou-se o método de normalização externa, com construção de curva padrão (Apêndice A), com piridina como padrão (Sylon HTP, Sigma Aldrich). A extração e as injeções dos padrões foram realizadas nas mesmas condições de análise que as praticadas com as amostras. A partir da equação gerada (Equação 9), se quantificou os CNC relacionando-os a concentração em Equivalentes de Piridina (EqPir).

$$y = 0{,}0202x + 0{,}0443 \tag{9}$$

4.3.3. Análise de quantificação de metano

A produção de biogás ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia foi quantificada por transdução de pressão e a sua composição foi determinada por meio de cromatografia gasosa utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD) (Shimadzu GC-2014), equipado com coluna micro empacotada (Carboxen

1010 PLOT) de 30 m x 0,53 mm. Hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 10 mL/min. A programação da coluna foi de temperatura de 40 ºC por 3 min, seguida de rampa de 60 ºC/min até temperatura de 150 ºC, mantida por 1 min. A temperatura do injetor foi 100 ºC. O padrão utilizado continha 50% de CH_4 e 50% de CO_2 (mol/mol). As injeções foram feitas a pressão ambiente (temperatura de 36 °C).

Os valores de produção acumulada de CH_4 foram ajustados ao modelo modificado de Gompertz (Equação 10) (CHEN et al., 2006), utilizando o método de Levemberg-Marquardt (Microsoft Origin 9.0®).

$$P_{CH_4}(t) = P_{CH_4}\, e\left\{-e\left[\frac{k.e}{P_{CH_4}}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (10)$$

Em que:

$P_{CH_4}(t)$: Produção de CH_4 acumulada máxima (mmol) em um tempo t;

P_{CH_4} : Produção de CH_4 acumulada máxima (mmol);

k: Velocidade máxima de produção (mmol.h^{-1});

λ: Duração da fase de latência do processo (h);

e: Número Euler, constante matemática (2.71828).

4.4. Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para verificar o efeito significativo das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes (MONTGOMERY, 2013). No presente estudo, em todas as etapas o fator independente utilizado foi o R_{HC}. As variáveis resposta nas etapas de oxidação foram a descoloração e a remoção de DQO. Já na etapa da digestão anaeróbia, a variável resposta foi a produção de CH_4.

A descoloração, a remoção de DQO e a produção de CH_4 foram realizadas em triplicata e as médias foram comparadas utilizando o teste Tukey com um intervalo de confiança de 95%, com auxílio do programa InfoStat (Versão 2016, Universidad Nacional de Córdoba).

5. RESULTADOS E DISCUSÕES

5.1. Caracterização do efluente da liquefação hidrotermal

As características físico-químicas do efluente estão resumidas na Tabela 2. O valor de DQO encontra-se na faixa reportada por Jena, Das e Kastner (2011) que foi de 67,2 a 191 g/L para PHWW de *S. platensis.* Resultados semelhantes também foram reportados por Tommaso et al. (2015), para PHWW de algas cultivadas em estação de tratamento de efluentes. O efluente apresentou coloração âmbar, como pode ser verificado na Figura 5.

Tabela 2 - Características físico-químicas do efluente da liquefação hidrotermal

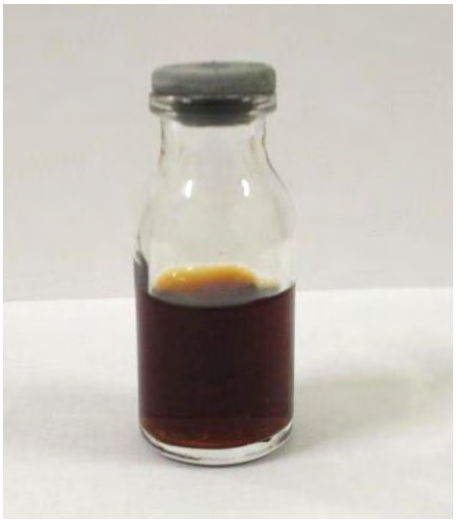
Parâmetro	Resultado
Demanda química de oxigênio	143,8 ± 2,1 g O_2/L
pH	8,64
Sólidos totais	62,6 ± 0,81 g/L
Alcalinidade total	49,14 g $CaCO_3$/L
Acidez volátil	11,1 g CH_3COOH/L
Nitrogênio total Kjeldahl	21,32 ± 0,67 g N - NTK/L
Nitrogênio amoniacal	12,26 ± 0,58 g N - NH_4^+/L
Fósforo total	1,37 ± 0,01 g P - PO_4/L

Fonte: Autoria própria

No que se refere ao valor de pH encontrado, Gai et al. (2015b) reportaram valores semelhantes ao encontrado neste estudo (7,77 - 8,29). Patel et al. (2016) indica que valores alcalinos de pH se devem à degradação de aminoácidos por descarboxilação e desaminação e à formação de amônia provenientes da degradação de proteínas pelas condições operacionais do processo HTL.

O efluente apresentou valores de sólidos totais superiores aos encontrados por Jena et al. (2011) (2,58 %), para PHWW de *S.platensis* advinda de um processo de HTL cuja quantidade inicial de sólidos foi a mesma utilizada no presente estudo (20 %). Porém, os autores reportaram também valores menores de DQO (80 g/L).

Figura 5 - Efluente da liquefação hidrotermal



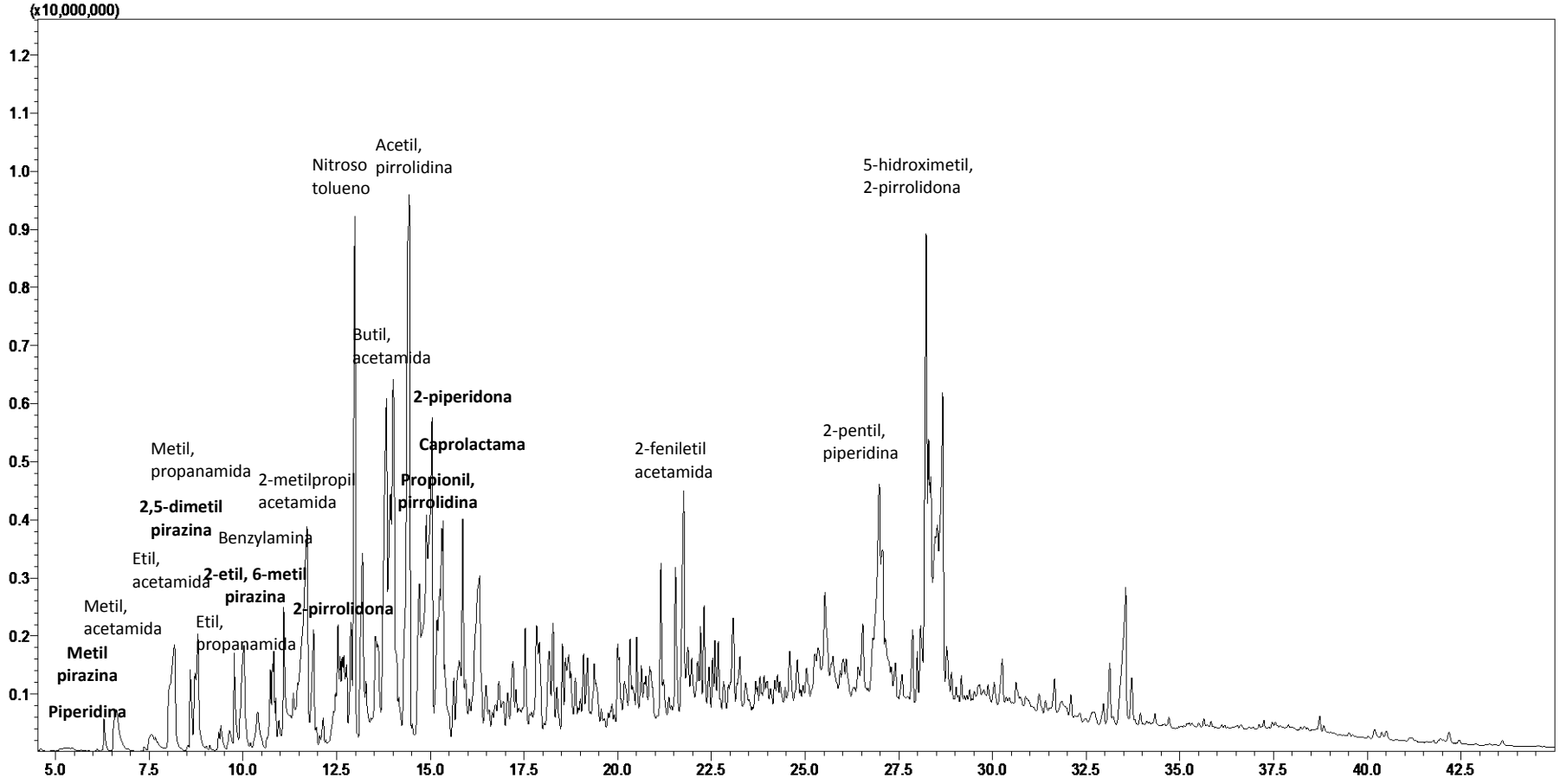
Fonte: Autoria própria

O efluente continha uma quantidade significativa de nitrogênio, na faixa reportada por Jena, Das e Kastner (2011), que verificaram valores de 14,2 a 21,3 g/L. Biller et al. (2012) verificou que a concentração de nitrogênio em PHWW está relacionada à porcentagem de proteína nos microrganismos componentes da biomassa adicionada ao reator.

O conteúdo de nitrogênio amoniacal foi similar ao valor encontrado por Jena et al. (2011) (12,7 g/L). Este valor elevado está de acordo com os valores previamente reportados de pH alcalino. A concentração de fósforo total é similar a valores reportados para PHWW de *Spirulina, Chlorella, S. dimorphus* (2,16, 3,11 e 1,12 g/L respectivamente) (BILLER et al., 2012).

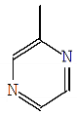
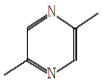
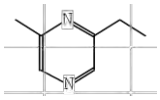
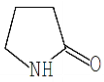
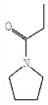
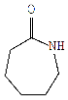
A Figura 6 apresenta o espectro GC-MS dos compostos nitrogenados presentes no PHWW. Estes compostos são produzidos pela reação de Maillard dos aminoácidos derivados da hidrólise das proteínas e os açúcares derivados da hidrólise dos carboidratos. Exemplos desses compostos são pirazinas e derivados, δ-valerolactama (2-piperidona), caprolactama e butirolactama (2-pirrolidona), os quais são amplamente reportados como componentes de PHWW de microalgas e cianobactérias (CHEN et al., 2014; GAI et al., 2015a; PHAM et al., 2013; TOMMASO et al., 2015). A Tabela 3 lista os principais CNC identificados no efluente.

Figura 6 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW



Fonte: Autoria própria

Tabela 3 - Compostos nitrogenados cíclicos presentes no efluente da liquefação hidrotermal

Composto	**Estrutura**	**Concentração (mL/LEqPir)**
Piperidina		0,185
Metil pirazina		0,177
2,5-dimetil pirazina		0,142
2-etil-6-metil pirazina		0,132
2-pirrolidona ou butirolactama		0,341
2-piperidona ou δ-valerolactama		0,723
Propionil pirrolidina		0,283
Caprolactama		0,626

EqPir: Equivalentes de Piridina

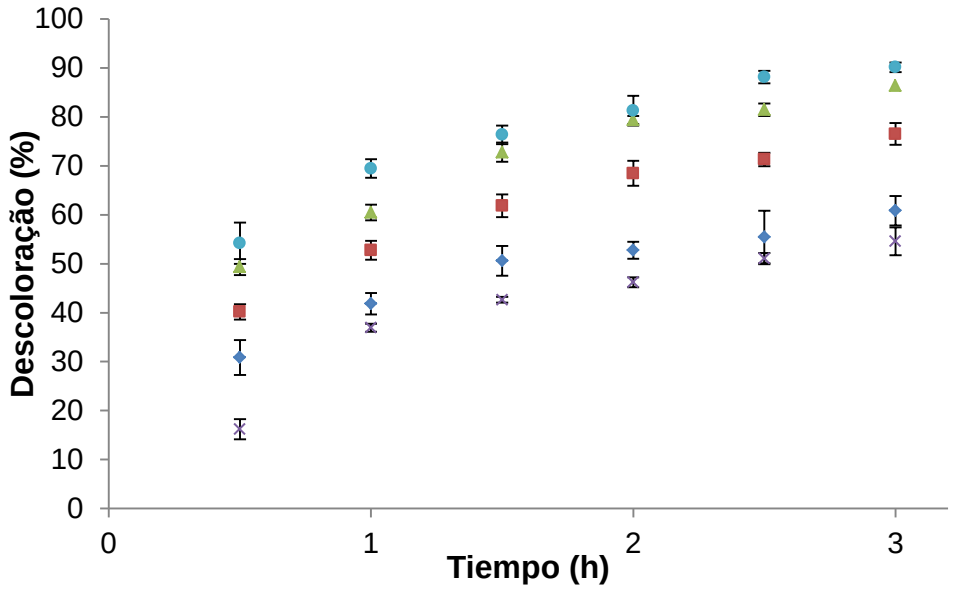
Fonte: Autoria própria

5.2. Oxidação por H_2O_2

Os resultados do processo de oxidação por H_2O_2 e seu efeito na descoloração e remoção de DQO para valores de R_{HC} de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 e 0,75 são apresentados nas Figuras 7 e 8. A descoloração e a remoção de DQO se incrementaram com a adição crescente de H_2O_2. Os resultados de ANOVA (Tabela 4) confirmam o efeito significativo de R_{HC} para a descoloração e remoção de DQO ($p=<0.0001$). O teste Tukey demonstrou que a melhor condição foi alcançada quando o valor de R_{HC} foi 0,75 para descoloração (90,1 ± 1 %). Para a remoção de

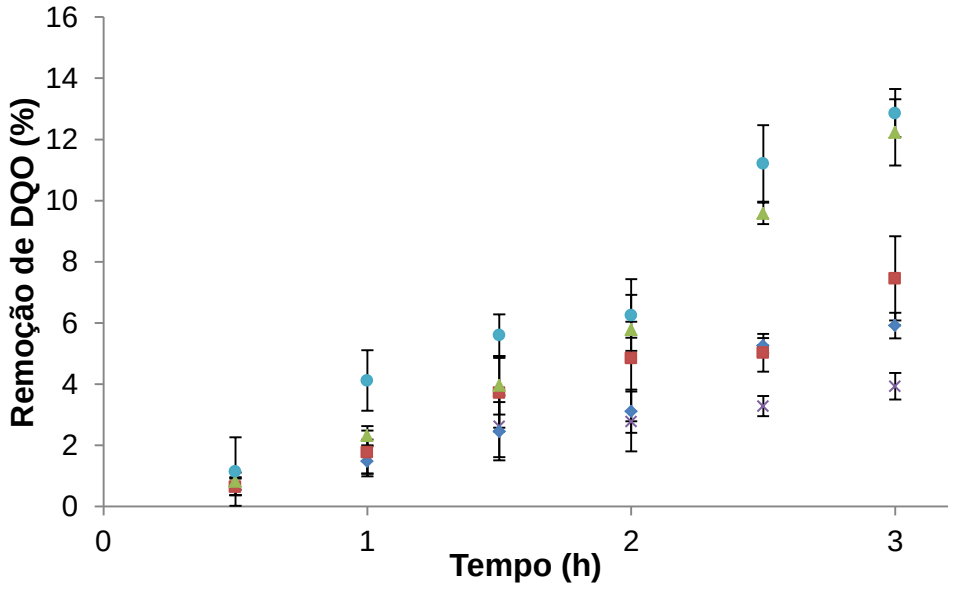
DQO não foi verificada diferença significativa entre as condições onde o valor de R_{HC} foi 0,5 e 0,75 (12,2 ± 1,1 e 12,9 ± 0,8 %).

Figura 7 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05 (×), 0,1 (♦), 0,25 (■), 0,5 (▲) e 0,75 (●)



Fonte: Autoria própria

Figura 8 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05 (×), 0,1 (♦), 0,25 (■), 0,5 (▲) e 0,75 (●)



Fonte: Autoria própria

Tabela 4 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 e 0,75

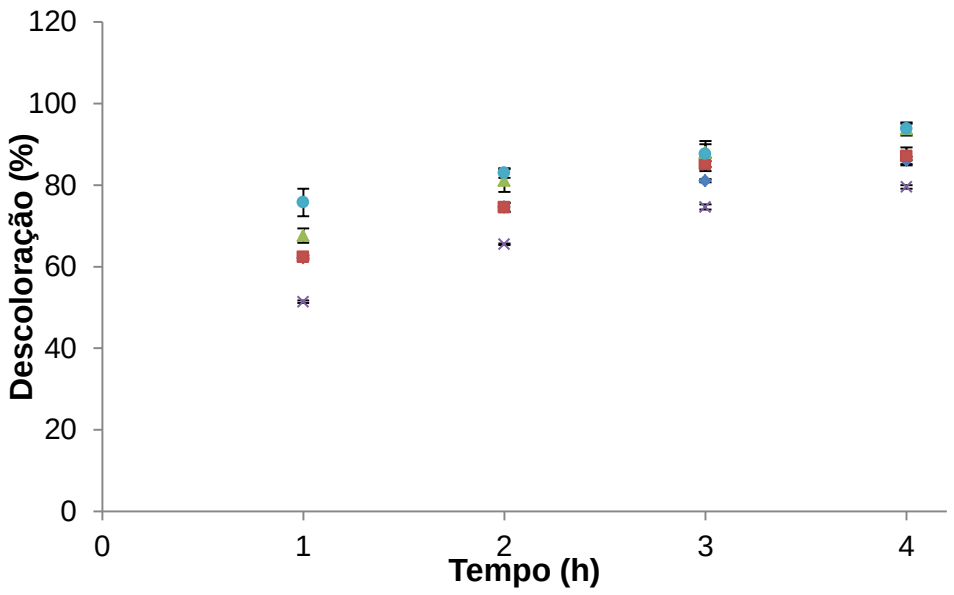
Fator	gl	Descoloração		Remoção de DQO	
		SQ	P	SQ	P
R_{HC}	4	16251,74	<0,0001	254,63	<0,0001
Tempo	5	12530,25	<0,0001	592,12	<0,0001
Erro	80	579,71		204,35	
Total	89	29361,7		1051,1	

gl: Graus de liberdade; SQ: Soma de quadrados; DQO: Demanda química de oxigênio; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

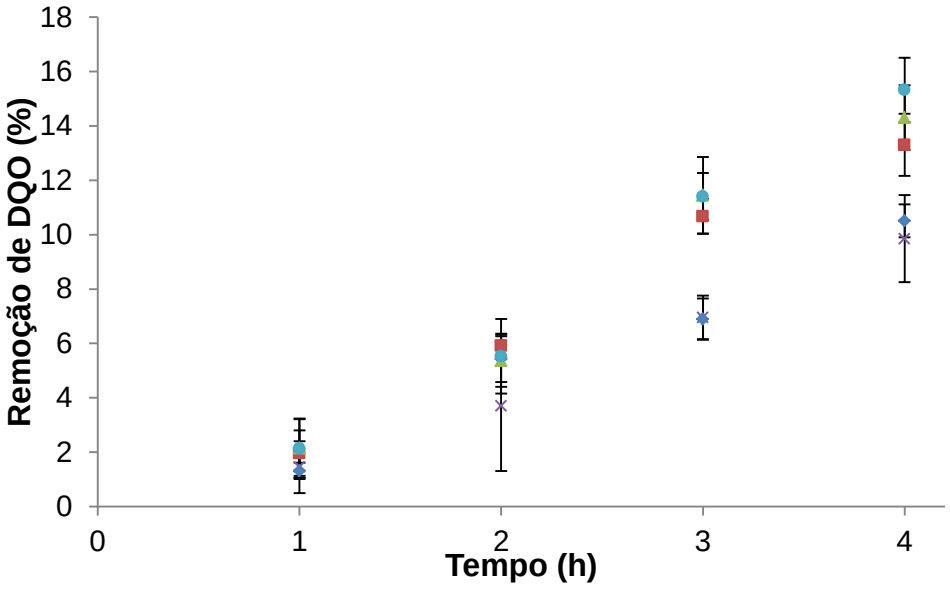
Com intuito de refinar estes resultados e verificar se o tempo utilizado era realmente suficiente, foi montado um segundo conjunto de experimentos, para outros valores de R_{HC} (0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75), cujos resultados são mostrados nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,25 (×), 0,375 (♦), 0,5 (■), 0,625 (▲) e 0,75 (●)



Fonte: Autoria própria

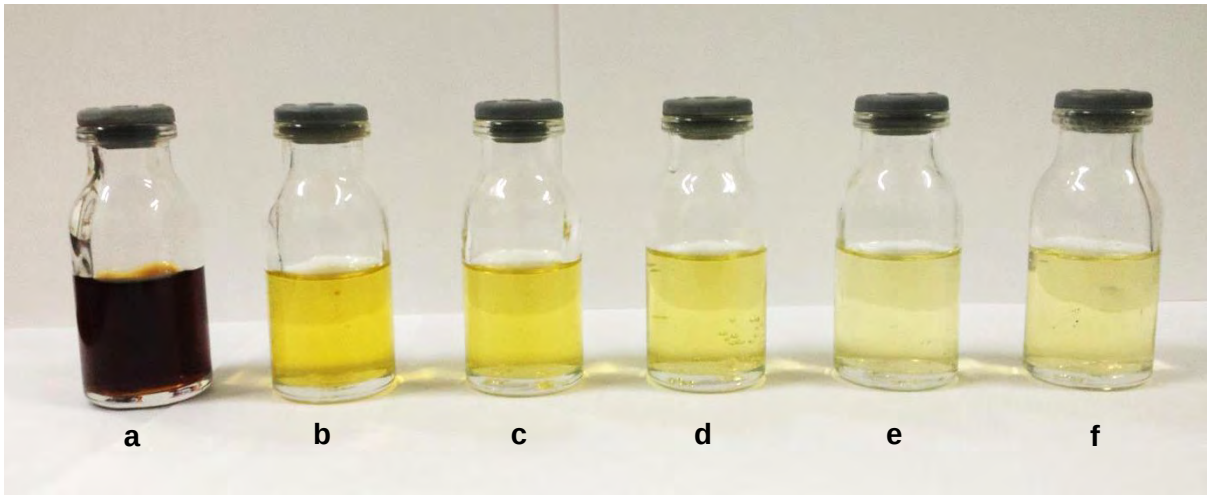
Figura 10 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 para valores de R_{HC} de 0,25 (×), 0,375 (♦), 0,5 (■), 0,625 (▲) e 0,75 (●)



Fonte: Autoria própria

O efeito da adição de H_2O_2 na coloração de PHWW pode ser observado na Figura 11, que evidencia a cor mudando de âmbar escuro a amarelo claro, pelo efeito branqueador do H_2O_2. Pekakis, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2006) verificaram este efeito em efluentes da indústria têxtil.

Figura 11 - Efeito da adição de H_2O_2 na descoloração de PHWW (a) para valores de R_{HC} de 0,25 (b), 0,375 (c), 0,5 (d), 0,625 (e) e 0,75 (f)



Fonte: Autoria própria

Os resultados da ANOVA (Tabela 5) mostram a significância de R_{HC} na descoloração e remoção de DQO. O teste Tukey indicou que para a descoloração, as melhores condições foram R_{HC} de 0,625 e 0,75 (93,7 ± 1,6 e 93,8 ± 1,3 %), porém para a remoção de DQO, novamente não houve uma diferencia significativa entre R_{HC} de 0,5, 0,625 e 0,75 (13,3 ± 1,2 a 15,3 ± 1,2 %), se escolhendo a condição na qual foi utilizada uma menor concentração de H_2O_2.

Tabela 5 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação para valores de R_{HC} de 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75

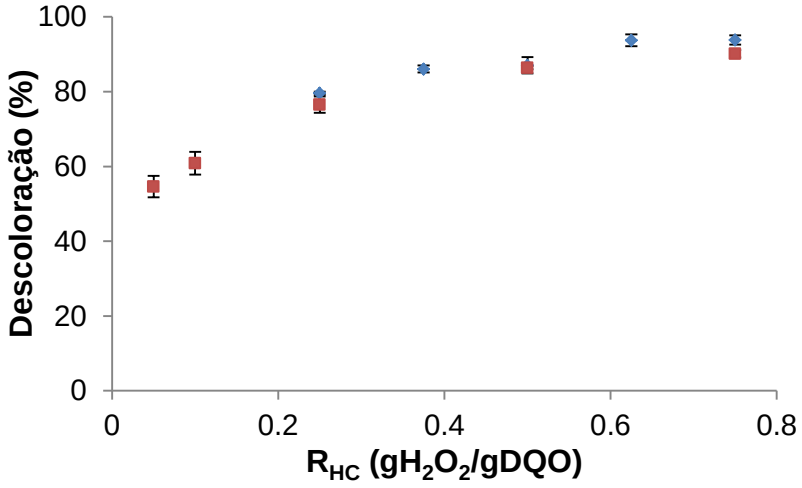
Fator	**gl**	**Descoloração**		**Remoção de DQO**	
		SQ	**P**	**SQ**	**P**
R_{HC}	4	2149,29	<0,0001	96,32	<0,0001
Tempo	5	5008,17	<0,0001	1022,43	<0,0001
Erro	80	269,18		98,44	
Total	89	7426,65		1217,2	

gl: Graus de liberdade; SQ: Soma de quadrados; DQO: Demanda química de oxigênio; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

A eficiência de descoloração do processo de oxidação por H_2O_2 apresentou incremento em resposta ao aumento do valor de R_{HC}, tendo variado de 54,6 ± 2,9 a 90,1 ± 1 % para o primeiro conjunto de experimentos e de 79,6 ± 0,4 a 93,8 ± 1,3 % para o segundo (Figura 12). É possível inferir dessa forma, que o aumento da concentração de H_2O_2 ocasionou a formação de radicais $OH^{\cdot}$ (Equações 5 e 6) causando a oxidação preferencial dos compostos orgânicos ocasionadores cor. Tal fato pode ser também verificado na Tabela 6, que apresenta a diminuição da concentração dos CNC detectados no PHWW como piperidina, metil pirazina, 2,5-dimetil pirazina, butirolactama, caprolactama. Os espectros GC-MS e a compilação dos cromatogramas das diferentes condições estudadas do processo oxidativo (R_{HC} de 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75) podem se observar no Apêndice B. A eficiência obtida do processo provavelmente esteve diretamente relacionada ao meio alcalino inerente de PHWW, que de acordo com Devi, Das e Dalai (2016), incrementa a produção de radicais promovendo a oxidação.

Figura 12 - Eficiência de descoloração do processo de oxidação por H_2O_2 para tempos de processo de 3 h (■) h e 4 h (♦)



Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Concentração dos compostos nitrogenados cíclicos no processo de oxidação por H_2O_2 para diferentes valores de R_{HC}

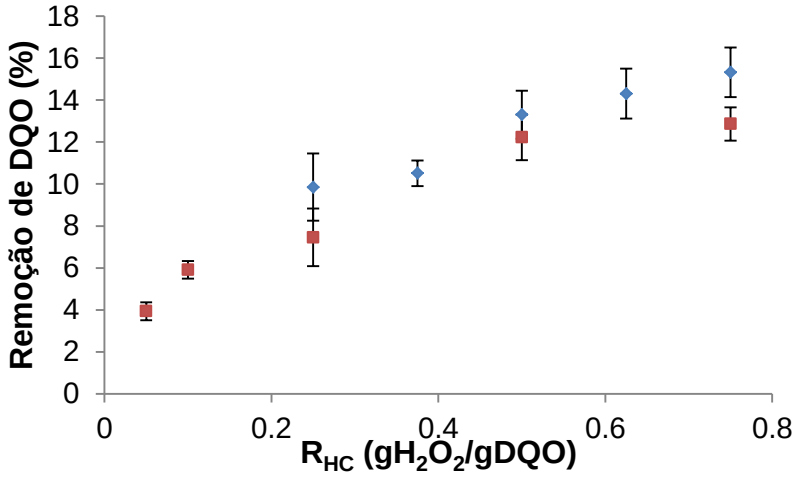
Composto	**Concentração (mL/LEqPir)**					
	PHWW	**0,25**	**0,375**	**0,5**	**0,625**	**0,75**
Piperidina	0,185	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metil pirazina	0,177	0,064	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,5-dimetil pirazina	0,142	0,141	0,139	0,142	0,112	n.d.
2-etil-6-metil pirazina	0,132	0,116	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-pirrolidona ou butirolactama	0,341	0,330	0,339	0,297	0,172	0,104
2-piperidona ou δ-valerolactama	0,723	0,596	0,526	0,378	0,296	0,323
Propionil pirrolidina	0,283	0,307	0,186	0,174	0,169	0,177
Caprolactama	0,626	0,436	0,392	0,392	0,35	0,298

EqPir: Equivalentes de Piridina; PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; n.d.: não detectado

Fonte: Autoria própria

A eficiência de remoção de DQO, embora moderada, se incrementou tanto no primeiro como no segundo conjunto de experimentos, tendo sido de 3,9 ± 0,4 a 12,9 ± 0,8 % (R_{HC} de 0,05 a 0,75) e 9,9 ± 1,6 a 15,3 ± 1,2 % (R_{HC} de 0,25 a 0,75) (Figura 13). Siddique, Munaim e Zularisam (2014) aplicaram um tratamento oxidativo por H_2O_2 em águas residuárias petroquímicas e obtiveram um valor de remoção de DQO de 35 %. Siciliano, Stillitano e de Rosa (2015) reportaram uma remoção de DQO de até 34 % para tratamento oxidativo com H_2O_2 de efluente da extração de azeite de oliva, utilizando valores de pH de 9.

Figura 13 - Eficiência de remoção de DQO do processo de oxidação por H_2O_2 para tempos de processo de 3 h (■) e 4 h (♦)



Fonte: Autoria própria

Embora a eficiência de remoção de DQO no presente estudo não tenha sido tão elevada, a manutenção dos compostos orgânicos após o processo oxidativo é ideal para garantir uma produção significativa de CH_4 se o efluente for submetido subsequentemente à digestão anaeróbia (SICILIANO; STILLITANO; DE ROSA, 2016).

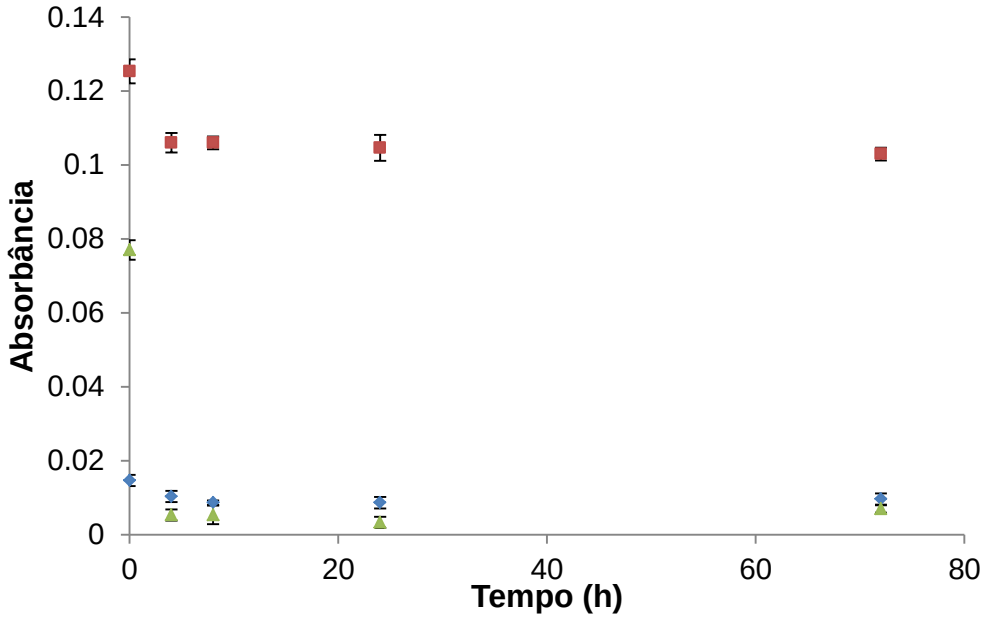
5.3. Oxidação por H_2O_2 e fotocatálise

O tratamento fotocatalítico apresentou eficiências de descoloração de 17,8 ± 0,8 % e de remoção de DQO de 12,5 ± 1,6 %. Estes valores são considerados baixos comparados a outros estudos. Chatzisymeon, Xekoukoulotakis e Mantzavinos (2009) reportaram descoloração de até 66 % e remoção de DQO de

até 18 % em efluente da extração de azeite de oliva. Porém, para a obtenção de tal resultado, o efluente foi diluído até um valor de DQO inicial de 5,1 g/L. As elevadas concentrações de compostos orgânicos deste tipo de efluentes, como é também o caso do PHWW, fazem com que o tratamento fotocatalítico direto não seja efetivo sem diluição. Brame et al., (2015) verificaram que alguns compostos orgânicos podem inibir a produção de radicais $OH^{\cdot}$, devido a eles absorverem a luz UV destinada a fotocatálise.

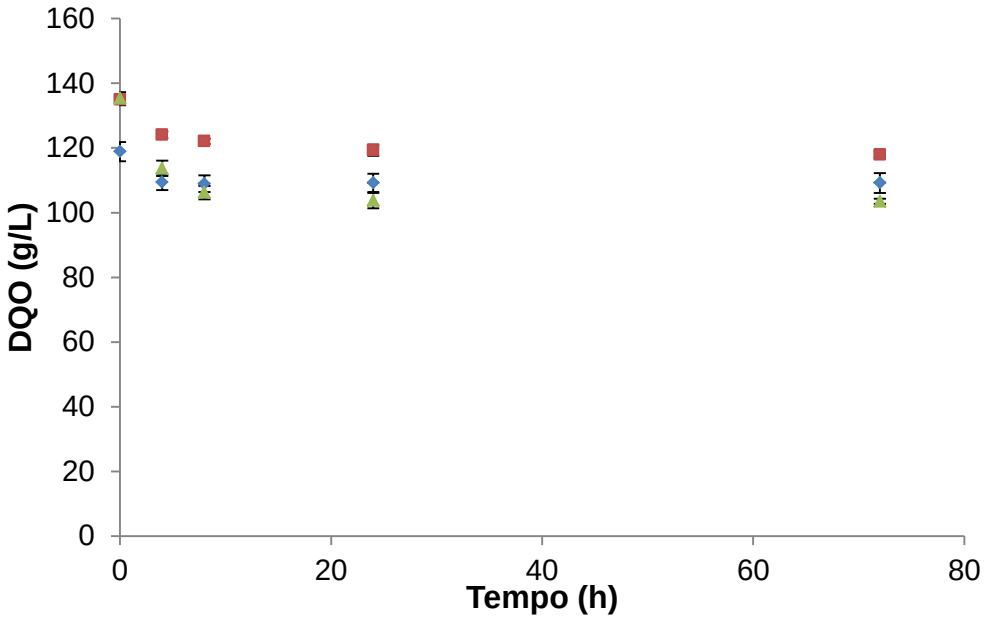
Assim, foi avaliado o efeito de da adição de H_2O_2 na fotocatálise. Inicialmente testou-se a aplicação do tratamento sequencial no processo de oxidação por H_2O_2 (R_{HC}=0,5), realizado em 4 horas, seguido de fotocatálise por 72 horas. Posteriormente, foi testado o efeito conjunto de H_2O_2 (R_{HC}=0,5) e fotocatálise, por 72 horas. Nas Figuras 14 e 15 observa-se o efeito dos tratamentos aplicados na absorbância (cor) e na DQO.

Figura 14 - Absorbância *versus* tempo no processo de oxidação para fotocatálise (■), tratamento sequencial (♦) e tratamento conjunto (▲)



Fonte: Autoria própria

Figura 15 - DQO *versus* tempo no processo de oxidação para fotocatálise (■), tratamento sequencial (♦) e tratamento conjunto (▲)

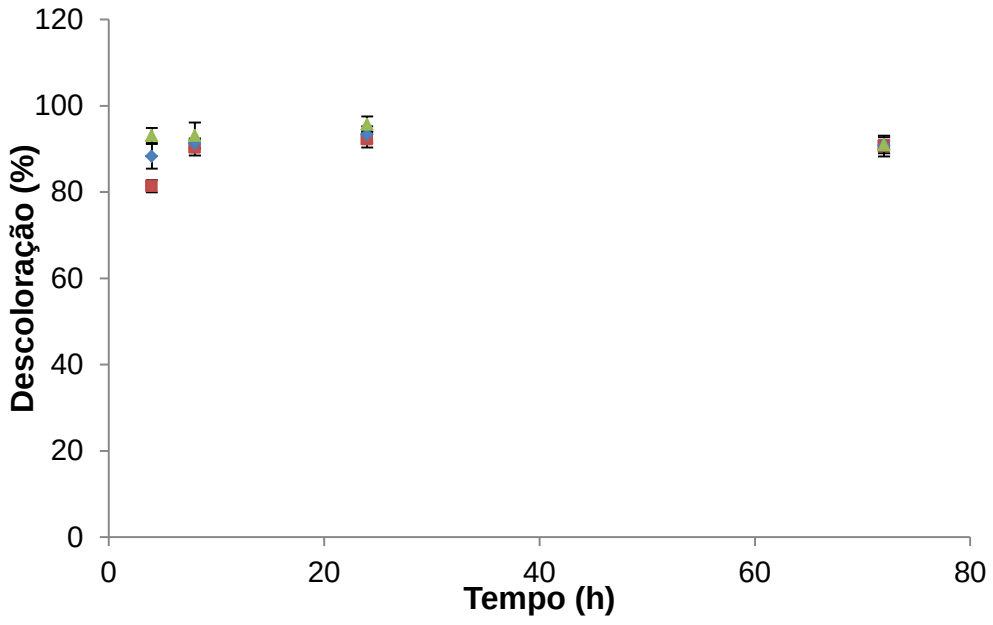


Fonte: Autoria própria

As eficiências do tratamento conjunto e do tratamento sequencial para a descoloração (90,9 ± 1 e 87,5 ± 1,6 % respectivamente) e para remoção de DQO (23,5 ± 0,5 e 19,4 ± 1,3 % respectivamente) foram semelhantes. A vantagem de utilização do tratamento conjunto é referente ao tempo de processo, inferior nesse caso. Verificou-se que o efeito combinado da fotocatálise e da oxidação por H_2O_2, na eficiência de descoloração é muito superior ao efeito individual da fotocatálise. No processo na presença de H_2O_2, observou-se se aumento de 73,1 pontos percentuais em relação ao processo fotocatalítico individual. Para a eficiência de remoção de DQO, observou-se uma diferença de 11 percentuais.

Com base nestes resultados, decidiu-se pela utilização de tratamento conjunto com ação de TiO_2, H_2O_2, na presença de luz UV, com diferentes valores de R_{HC} (0,25, 0,375, 0,5). A Figura 16 apresenta os resultados em relação à descoloração, tendo sido possível verificar que o processo aconteceu nas primeiras 4 horas, chegando até valores de 93,1 ± 3 %. Chatzisymeon et al. (2008) reportaram que para efluente de extração de azeite de oliva a eficiência de descoloração foi de 75 a 95 % acontecendo nas primeiras 3 horas.

Figura 16 - Descoloração *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise para valores de R_{HC} de 0,25 (■), 0,375 (♦) e 0,5 (▲)

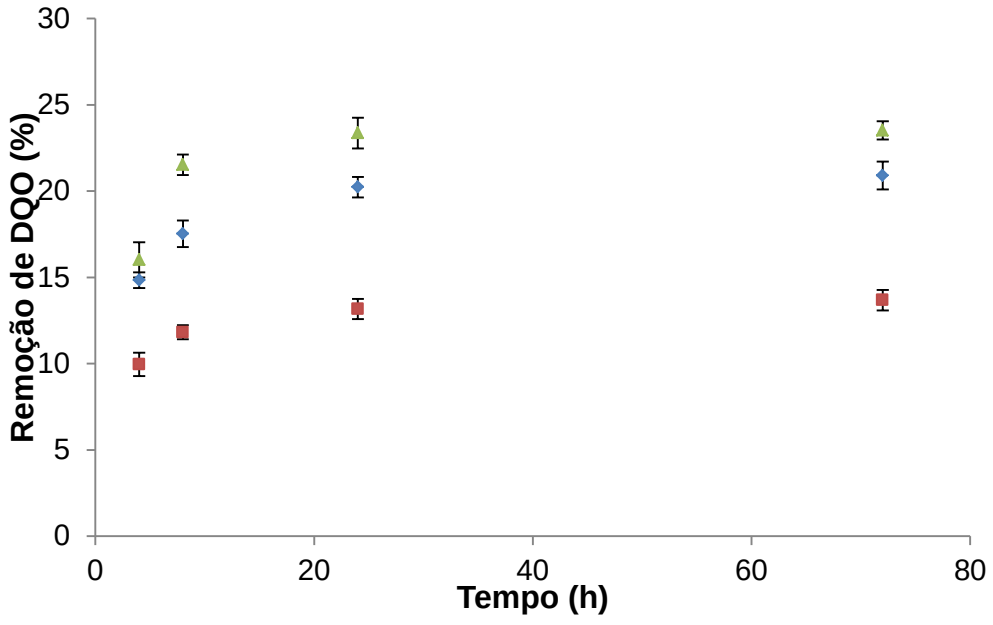


Fonte: Autoria própria

A eficiência de remoção de DQO alcançou valores de até 23,5 ± 0,9 % (Figura 17), quando o valor de R_{HC} foi de 0,5, e para todos os tratamentos, o processo de remoção de matéria orgânica se deu nas primeiras 24 horas. De acordo com Siciliano, Stillitano e de Rosa (2016), isto pode ter acontecido devido ao consumo total do peróxido de hidrogênio adicionado, ao reagir com os compostos orgânicos presentes no efluente.

Os resultados da ANOVA (Tabela 7) mostraram efeito significativo de R_{HC} na descoloração e remoção de DQO durante a oxidação. O teste Tukey indicou que para a descoloração as melhores condições foram quando o valor de R_{HC} foi de 0,375 e 0,5, e em relação à remoção de DQO, a melhor condição foi R_{HC} de 0,5.

Figura 17 - Remoção de DQO *versus* tempo no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise para valores de R_{HC} de 0,25 (■), 0,375 (♦) e 0,5 (▲)



Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - ANOVA de R_{HC} para descoloração e remoção de DQO no processo de oxidação por H_2O_2 e fotocatálise

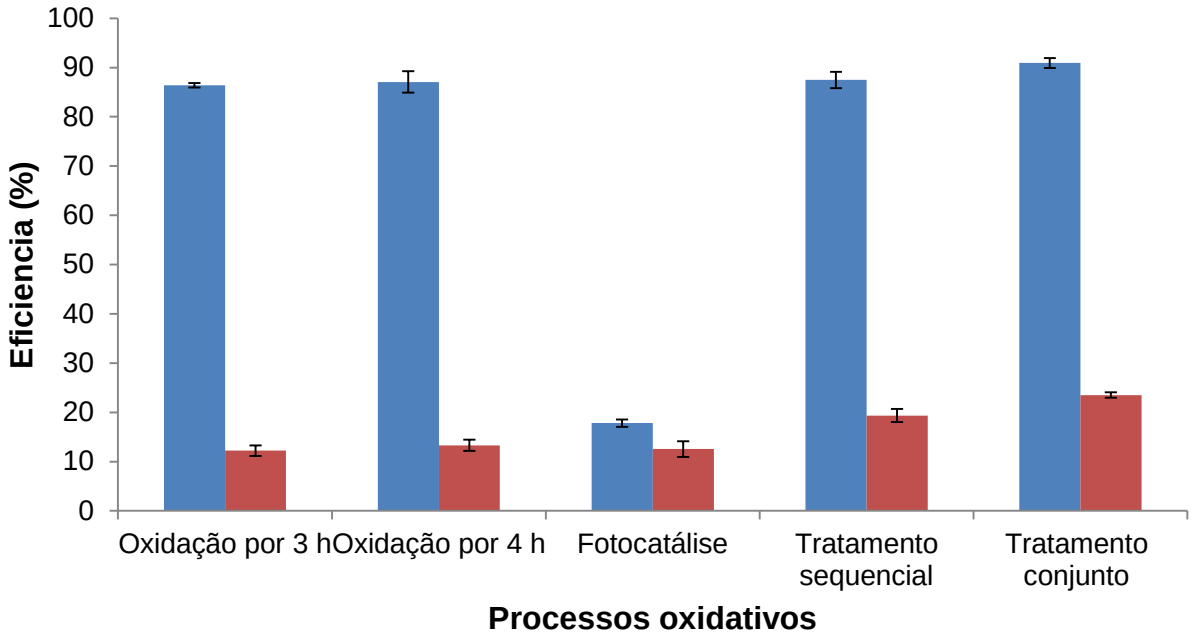
Fator	gl	Descoloração		Remoção de DQO	
		SQ	P	SQ	P
R_{HC}	2	125,72	0,0009	504,91	<0,0001
Tempo	3	176,1	0,0003	185,64	<0,0001
Erro	30	209,87		30,37	
Total	35	511,69		720,93	

gl: Graus de liberdade; SQ: Soma de quadrados; DQO: Demanda química de oxigênio; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

Foi feita uma comparação dos diferentes processos oxidativos estudados neste trabalho, quando o valor de RHC foi 0,5 avaliando o seu efeito na eficiência de descoloração e remoção de DQO (Figura 18).

Figura 18 - Efeito dos processos oxidativos na eficiência de descoloração (■) e de remoção de DQO (■) e para um valor de R_{HC} de 0,5



Fonte: Autoria própria

Para a oxidação convencional com H_2O_2, foi possível verificar que o aumento do tempo de processo, de 3 a 4 horas, promoveu o incremento de até 10,5 pontos percentuais referente à eficiência de descoloração e até 5,9 pontos percentuais referentes à remoção de DQO. Em relação à fotocatálise, verificou-se o feito limitado tanto na descoloração como na remoção de DQO (Figuras 14 e 15). Já na aplicação conjunta do processo oxidativo por H_2O_2 e fotocatálise, observou-se um incremento na remoção de DQO 10,2 pontos percentuais, ao compará-lo com a remoção obtida no processo de oxidação por H_2O_2. Em relação à descoloração, o incremento observado foi moderado (3,9 pontos percentuais).

5.4. Ensaio de biodegradabilidade anaeróbia em PHWW pré-tratado por oxidação com H_2O_2

Para os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia, foram estudadas seis condições de processo, variando-se os valores de R_{HC} aplicados no pré-tratamento oxidativo convencional de 0 (PHWW *in natura*) a 0,75. A Tabela 8 apresenta as caraterísticas iniciais das diferentes condições do ensaio. Observaram-se valores iniciais menores de DQO e de cor para as condições que foram previamente tratadas.

Tabela 8 - Características iniciais do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75

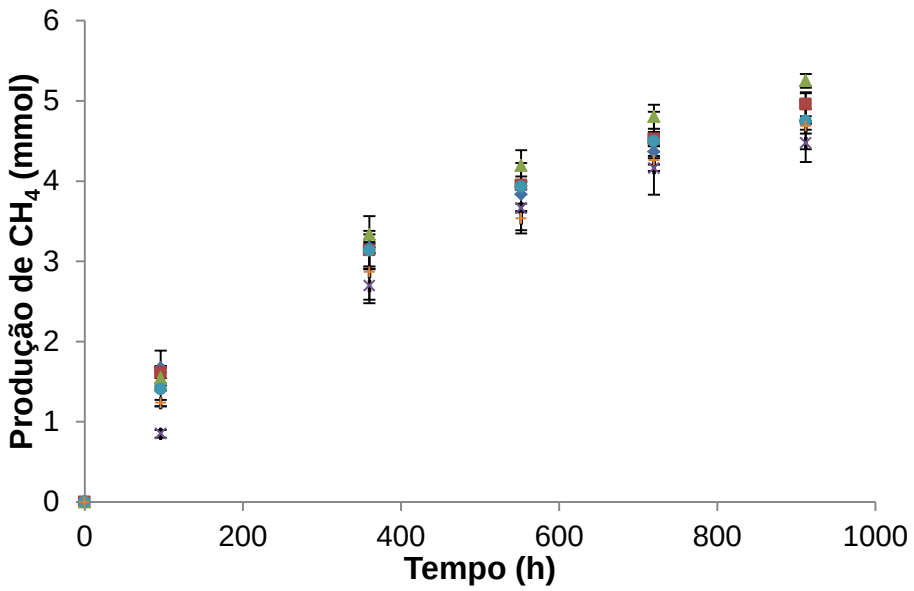
Condição	Parâmetros			
	DQO (gO_2/L)	pH	Cor	Sólidos suspensos (g/L)
PHWW	7,7 ± 0,08	7,53	0,556 ± 0,05	19,4 ± 3,6
0,25	5,39 ± 0,24	7,60	0,529 ± 0,035	19,6 ± 2,7
0,375	5,28 ± 0,14	7,58	0,52 ± 0,024	20,1 ± 3,7
0,5	5,08 ± 0,23	7,40	0,46 ± 0,026	19,8 ± 1,6
0,625	4,79 ± 0,29	7,45	0,46 ± 0,03	19,1 ± 1,9
0,75	4,54 ± 0,27	7,50	0,409 ± 0,043	19,0 ± 2,3

PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; DQO: Demanda química de oxigênio

Fonte: Autoria própria

A Figura 19 mostra o efeito do pré-tratamento oxidativo por H_2O_2 na produção acumulada de CH_4 do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Os resultados da ANOVA confirmam o efeito significativo de R_{HC} (Tabela 9). O teste Tukey indicou que as melhores condições do pré-tratamento foram as que utilizaram R_{HC} de 0,375 e 0,5 (Tabela 10).

Figura 19 - Efeito do processo oxidativo por H_2O_2 na produção acumulada de CH_4 para valores de R_{HC} de 0 (×), 0,25 (♦), 0,375 (■), 0,5 (▲), 0,625 (●) e 0,75 (+)



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - ANOVA de R_{HC} para a produção acumulada de CH_4 no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia

Fator	Gl	P_{CH_4}	
		SQ	P
R_{HC}	5	4,05	<0,0001
Tempo	4	132,53	<0,0001
Erro	80	3,48	
Total	89	140,07	

gl: Graus de liberdade; P_{CH_4} : Produção acumulada de CH_4; SQ: Soma de quadrados; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

Os dados de remoção de DQO não apresentaram distribuição normal, e dessa forma a ANOVA foi inviável.

Tabela 10 - Produção acumulada de CH_4 ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75

Condição	Tempo (h)				
	96	**360**	**552**	**720**	**912**
PHWW	0,85 ± 0,05[d]	2,69 ± 0,21[d]	3,66 ± 0,28[d]	4,16 ± 0,33[d]	4,47 ± 0,24[d]
0,25	1,67 ± 0,22[bc]	3,17 ± 0,07[bc]	3,83 ± 0,22[bc]	4,37 ± 0,08[bc]	4,74 ± 0,15[bc]
0,375	1,61 ± 0,07[ab]	3,14 ± 0,24[ab]	3,95 ± 0,05[ab]	4,52 ± 0,09[ab]	4,96 ± 0,15[ab]
0,5	1,54 ± 0,1 [a]	3,33 ± 0,23[a]	4,19 ± 0,2[a]	4,80 ± 0,15[a]	5,25 ± 0,09[a]
0,625	1,41 ± 0,21[b]	3,14 ± 0,2[b]	3,93 ± 0,3[b]	4,49 ± 0,37[b]	4,75 ± 0,35[b]
0,75	1,23 ± 0,04[cd]	2,87 ± 0,35[cd]	3,53 ± 0,19[cd]	4,26 ± 0,05[cd]	4,68 ± 0,04[cd]

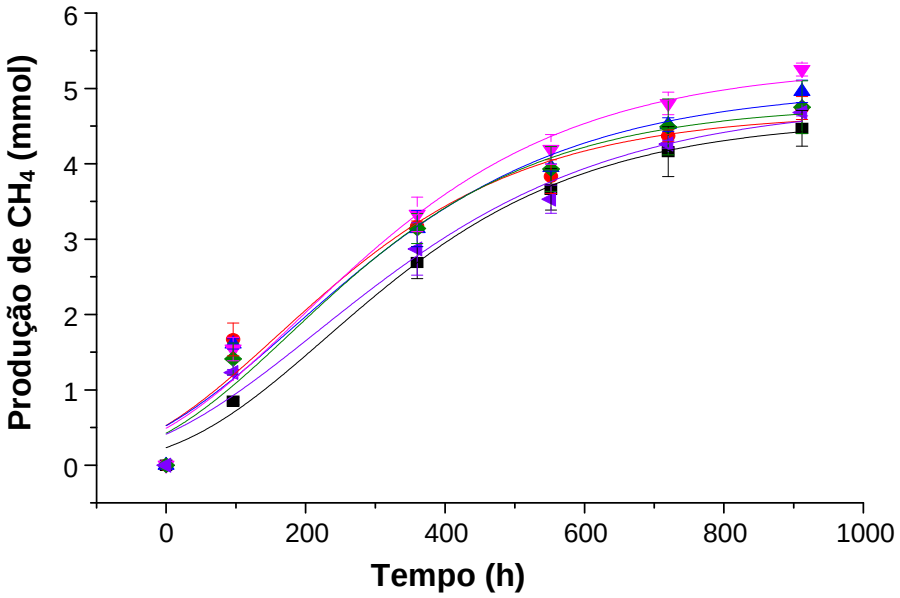
PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; [a, b, c, d] Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística pelo teste Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais não diferem entre si significativamente

Fonte: Autoria própria

A Figura 20 mostra os valores experimentais e os inferidos a partir do modelo de Gompertz (Equação 10). Foi possível constatar que o modelo aderiu bem aos dados obtidos experimentalmente, apresentando valores de coeficiente de correlação (R^2) de 0,9918, 0,9408, 0,9497, 0,9633, 0,9682 e 0,9658 quando R_{HC} foi 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75, respectivamente.

Sendo assim, a Tabela 11 apresenta os parâmetros estimados de produção de CH_4 acumulada máxima, duração da fase de latência, e da velocidade máxima de produção de CH_4. Estes resultados indicaram que quando o PHWW *in natura* foi adicionado, a fase de latência foi mais longa que nas outras condições pré-tratadas por oxidação convencional com H_2O_2. Verificou-se ainda para PHWW *in natura*, a menor produção acumulada de CH_4 (Tabela 10).

Figura 20 - Produção acumulada de CH_4 modelada para valores de R_{HC} de 0 (■), 0,25 (●), 0,375 (▲), 0,5 (▼), 0,625 (♦) e 0,75 (◄)



Fonte: Autoria própria

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia

Condição	Parâmetros cinéticos		
	P_{CH_4} (mmol)	λ (h)	k (mmol $\times h^{-1} \times 10^{-3}$)
PHWW	4,60 ± 0,20	229,3 ± 21,22	8,06
0,25	4,64 ± 0,48	159,87 ± 49,76	8,41
0,375	5,01 ± 0,54	183,84 ± 51,53	8,15
0,5	5,31 ± 0,48	191,63 ± 43,90	8,80
0,625	4,79 ± 0,37	179,62 ± 37,77	8,67
0,75	4,83 ± 0,48	216,96 ± 47,47	7,36

PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; P_{CH_4}: Produção de CH_4 acumulada máxima; λ: Duração da fase de latência; k: Velocidade máxima de produção;

Fonte: Autoria própria

As outras cinco condições (R_{HC}= 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75) resultaram em produções maiores de CH_4. Tal resultado está relacionado à diminuição

verificada nas concentrações dos CNC (Tabela 6), que como comentado previamente, assim como seus derivados, são inibitórios para o tratamento anaeróbio (PHAM et al., 2013; TOMMASO et al., 2015). Além disso, Gai et al. (2015b) menciona que compostos com mais de um grupo metil, como os encontrados no efluente, são mais tóxicos que aqueles mais simples, o que faz com que biodegradabilidade seja menor.

A fase de latência de produção de CH_4 mais curta ocorreu quando R_{HC} foi 0,25. Por outro lado, quando R_{HC} foi 0,75, um dos tratamentos que promoveu a maior remoção de DQO na fase do pré-tratamento, perceberam-se fase de latência mais longa e uma das menores produções acumuladas de CH_4. Geralmente, o incremento da concentração de H_2O_2, aumenta a produção de radicais $OH^{\cdot}$, resultando em uma maior eficiência do processo. Porém, excesso na concentração de H_2O_2, faz com que o H_2O_2 atue como sequestrante de radicais (Equações 7 e 8) levando à diminuição dos níveis de descontaminação (CHATZISYMEON et al., 2008; PETERNEL et al., 2007; SICILIANO; STILLITANO; DE ROSA, 2016).

Na Tabela 12 é apresentado o resumo dos parâmetros físico-químicos obtidos após do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. Os valores de DQO das condições nas quais foi aplicado o processo oxidativo são menores que o valor de DQO verificado quando o PHWW foi fornecido *in natura* ao consórcio anaeróbio. Para a remoção de DQO, observaram-se valores de eficiência de até 59 % (R_{HC} =0,25). Porém, na condição quando R_{HC} do tratamento de oxidação foi 0,75, obtiveram-se valores de remoção de DQO menores que os observados quando o PHWW foi fornecido *in natura* (R_{HC} =0).

Para comparar os tratamentos tanto físico-químicos como biológicos aplicados no PHWW e avaliar a remoção de matéria orgânica global obtida nos processos, apresentam-se na Tabela 13 as massas de DQO removidas em cada condição aplicada.

Tabela 12 - Características finais do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0625 e 0,75

Condições	Parâmetros				
	DQO (gO_2/L)	**Remoção de DQO (%)**	**Ph**	**Cor**	**Sólidos suspensos (g/L)**
PHWW	3,62 ± 0,06	53,0 ± 0,4	7,95	0,452 ± 0,108	18,8 ± 0,9
0,25	2,21 ± 0,08	59,0 ± 0,8	7,85	0,366 ± 0,016	20,4 ± 2,2
0,375	2,17 ± 0,08	58,8 ± 0,8	7,80	0,380 ± 0,01	19,7 ± 2,6
0,5	2,17 ± 0,03	57,2 ± 1,8	7,81	0,406 ± 0,003	18,4 ± 1,7
0,625	2,21 ± 0,03	53,8 ± 2,1	7,89	0,402 ± 0,014	20,4 ± 2,3
0,75	2,28 ± 0,03	49,6 ± 2,4	7,91	0,405 ± 0,015	18,6 ± 2,1

PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; DQO: Demanda química de oxigênio; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

A partir da análise dos dados contidos na Tabela 13, é possível afirmar que a combinação dos processos oxidativos (H_2O_2 e fotocatálise) estudados foi muito vantajosa, uma vez que, já com valores de R_{HC} de 0,375 (0,301 ± 0,012 g), obtiveram-se remoções superiores aos melhores resultados obtidos no ensaio de oxidação por H_2O_2 (0,22 ± 0,017 g). A combinação da digestão anaeróbia com o processo oxidativo foi também muito eficiente, uma vez, com o valor mais baixo de R_{HC} (0,238 ± 0,013 g) no pré-tratamento, a massa de DQO removida não teve diferença significativa que a observada para os melhores resultados obtidos no ensaio de oxidação por H_2O_2 (0,22 ± 0,017 g). Por fim, fica evidente que a ação do H_2O_2 como pré-tratamento da digestão anaeróbia, ou como coadjuvante na fotocatálise foi imprescindível para a remoção de DQO, pois na sua ausência (R_{HC}= 0), as remoções de massa orgânica foram muito inferiores às verificadas nos processos nos quais esteve presente. A Tabela 14 apresenta as ANOVAs dos tratamentos estudados nas diferentes etapas do estudo.

Tabela 13 - Massa orgânica removida (g DQO) nos tratamentos aplicados

Condições	Tratamentos		
	Oxidação por H_2O_2	**Oxidação por H_2O_2 + fotocatálise**	**Oxidação por H_2O_2 + digestão anaeróbia**
PHWW	-	0,180 ± 0,023[c]	0,099 ± 0,001[c]
0,25	0,142 ± 0,023[c]	0,197 ± 0,009[c]	0,238 ± 0,013[b]
0,375	0,151 ± 0,009[bc]	0,301 ± 0,012[b]	0,245 ± 0,008[b]
0,5	0,191 ± 0,016[ab]	0,338 ± 0,008[a]	0,280 ± 0,007[ab]
0,625	0,206 ± 0,017[a]	n.a.	0,282 ± 0,008[ab]
0,75	0,22 ± 0,017[a]	n.a.	0,29 ± 0,009[a]

PHWW: Efluente da liquefação hidrotermal; n.a.: não analisado; [a, b, c, d] Letras minúsculas diferentes nas colunas indicam diferença estatística pelo teste Tukey ($p < 0,05$). Letras iguais não diferem entre si significativamente

Fonte: Autoria própria

Tabela 14 - ANOVA de R_{HC} para os tratamentos de oxidação por H_2O_2, oxidação por H_2O_2 e fotocatálise, e oxidação H_2O_2 e digestão anaeróbia

Fator	Oxidação por H_2O_2			Oxidação por H_2O_2 + fotocatálise			Oxidação por H_2O_2 + digestão anaeróbia		
	gl	**SQ**	**p**	**gl**	**SQ**	**p**	**gl**	**SQ**	**p**
R_{HC}	4	0,01	0,0008	3	0,05	<0,0001	5	0,08	<0,0001
Erro	10	2,9E-03		8	1,6E-03		12	3E-03	
Total	14	0,02		11	0,06		17	0,08	

gl: Graus de liberdade; SQ: Soma de quadrados; R_{HC}: proporção H_2O_2/DQO

Fonte: Autoria própria

6. CONCLUSÕES

O efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina* apresentou elevada carga orgânica, pH alcalino e concentrações altas de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Verificou-se também a presença de compostos tóxicos nitrogenados cíclicos como pirazinas, δ-valerolactama, caprolactama e butirolactama. Estas características confirmam a necessidade de tratamento antes de ser liberado ao ambiente.

A aplicação do processo oxidativo por H_2O_2 no tratamento de PHWW apresentou efeitos positivos, observando-se incremento na eficiência de descoloração de 54,6 a 93,8 % em resposta ao aumento do valor de concentração de H_2O_2. Da mesma forma, a eficiência de remoção de DQO incrementou-se moderadamente de 3,9 a 15,3 %. Além disso, foi verificada uma diminuição nos compostos nitrogenados cíclicos presentes no PHWW.

A eficiência do processo de oxidação avançada por fotocatálise e H_2O_2 foi maior do que quando estes processos foram aplicados separadamente, especialmente para a remoção de carga orgânica. Fazendo deste processo uma alternativa para o tratamento de PHWW.

Por fim, verificou-se que o efluente pré-tratado com H_2O_2 teve maior produção de CH_4 acumulada e maior remoção de orgânica ao longo do ensaio de biodegradabilidade anaeróbia que o efluente *in natura*. Assim, conclui-se que o uso de pré-tratamento de por H_2O_2 no tratamento anaeróbio de PHWW se traduz também em alternativa para o tratamento deste efluente.

A combinação de processo oxidativo por H_2O_2 com a digestão anaeróbia apresentou remoção de matéria orgânica maior do que somente o uso do processo oxidativo, mostrando a importância do processo biológico no tratamento de PHWW.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

A otimização do processo de fotocatálise com TiO_2 aplicado ao tratamento de PHWW, em relação a potência da lâmpada de UV utilizada.

O estudo da utilização da combinação de processos oxidativos pela ação de H_2O_2 e TiO_2 na presença de luz UV como pré tratamento da digestão anaeróbia de PHWW

O estudo da digestão anaeróbia de PHWW pré-tratados submetidos à menores taxas de diluição, assim como a inferência de parâmetros cinéticos do processo.

REFERENCIAS

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, 2011.

ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 5, p. 927–934, 2009.

ANGELIDAKI, I. et al. Biomethanation and its potential. In: ROSENZWEIG, A.; RAGSDALE, S. (Ed.). **Methods in Enzymology.** [s.l.] Elsevier Inc., 2011. p. 327–351.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** Washington: DC American Public Health Association, 1998.

APPELS, L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.

APPELS, L. et al. Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 5, p. 4124–4130, 2011a.

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, 2011b.

AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. Acúmulo de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.

BARAKAT, M. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO2 suspension. **Journal of Hydro-Environment Research**, v. 5, n. 2, p. 137–142, 2011.

BILLER, P. et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. **Algal Research**, v. 1, n. 1, p. 70–76, maio 2012.

BOUGRIER, C. et al. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. **Chemical Engineering and Processing,** v. 45, n. 8, p. 711–718, 2006.

BRAME, J. et al. Inhibitory effect of natural organic matter or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes: Mechanistic model development and validation. **Water Research**, v. 84, p. 362–71, 1 nov. 2015.

CARBALLA, M. et al. Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1444–1452, 2007.

CARLSSON, M.; LAGERKVIST, A.; MORGAN-SAGASTUME, F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. **Waste Management**, v. 32, n. 9, p. 1634–1650, 2012.

CESARO, A.; BELGIORNO, V. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 931–936, 2013.

CHATZISYMEON, et al. Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 1090–1097, 2008.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Determination of key operating conditions for the photocatalytic treatment of olive mill wastewaters. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1–2, p. 143–148, 2009.

CHEN, J. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 8, p. 1523–1534, 2014a.

CHEN, W. et al. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2170–2178, 2006.

CHEN, W. et al. Co-liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil. Applied **Energy**, v. 128, p. 209–216, set. 2014b.

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

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

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, 2015

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of The Total Environment**, 2016.

DHAMODHARAN, K.; KALAMDHAD, A. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1821–1830, 2014.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by diretc titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, p. 356–365, 1961.

DRAPCHO, C.; NHUAN, N.; WALKER, T. **Biofuels engineering process technology**. Mexico: The McGraw-Hill Companies, 2008.

EBOIBI, B. et al. Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga Tetraselmis sp. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 20–29, 2014.

ELLIOTT, D. et al. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 147–156, out. 2014.

GAI, C. et al. An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using Chlorella pyrenoidosa and Spirulina platensis. **Energy Conversion and Management**, v. 96, p. 330–339, maio 2015a.

GAI, C. et al. Characterization of aqueous phase from the hydrothermal liquefaction of Chlorella pyrenoidosa. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 328–35, maio 2015b.

GAYA, U.; ABDULLAH, A. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: **Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GONÇALVES, M. et al. Strategies for lipids and phenolics degradation in the anaerobic treatment of olive mill wastewater. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1684–1692, 2012.

JAZRAWI, C. et al. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. **Algal Research**, v. 2, n. 3, p. 268–277, 2013.

JENA, U.; DAS, K.; KASTNER, J. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from Spirulina platensis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6221–9, maio 2011.

JENA, U. et al. Evaluation of microalgae cultivation using recovered aqueous co-product from thermochemical liquefaction of algal biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3380–7, fev. 2011.

LEOW, S. et al. Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition. **Green Chem**., v. 17, n. 6, p. 3584–3599, 2015.

LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 113–127, jun. 2013.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8th ed. ed. New York: John Wiley & Sons., 2013.

OZ, N.; UZUN, A. Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 565–572, 2015.

PATEL, B. et al. Hydrothermal upgrading of algae paste: Inorganics and recycling potential in the aqueous phase. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 489–497, 2016.

PEKAKIS, P.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO2 photocatalysis. **Water Research**, v. 40, n. 6, p. 1276–86, mar. 2006.

PETERNEL et al. Comparative study of UV/TiO2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 477–484, 2007.

PETERSON, A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and super critical water technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 1, p. 32–65, 2008.

PHAM, M. et al. Chemical and Biological Characterization of Wastewater generated from Hydrothermal Liquefaction of Spirulina. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 2131–2138, 2013.

PITTMAN, J. K.; DEAN, A. P.; OSUNDEKO, O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 17–25, 2011.

RAJESHWARI, K. et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 135–156, 2000.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strenght wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

RITTMANN, B.; MCCARTY, P. **Environmental biotechnology: principles and applications.** New York: McGrawHill, 2001.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, 2011.

SICILIANO, A.; STILLITANO, M.; DE ROSA, S. Increase of the anaerobic biodegradability of olive mill wastewaters through a pre-treatment with hydrogen peroxide in alkaline conditions. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 7, p. 1735–1746, 2015.

SICILIANO, A.; STILLITANO, M.; DE ROSA, S. Biogas production from wet olive mill wastes pretreated with hydrogen peroxide in alkaline conditions. **Renewable Energy**, v. 85, p. 903–916, jan. 2016.

SIDDIQUE, M. N. I.; MUNAIM, M. A. S.; ZULARISAM, A. W. Mesophilic and thermophilic biomethane production by co-digesting pretreated petrochemical wastewater with beef and dairy cattle manure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 331–337, 2014.

TIAN, C. et al. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 933–950, 2014.

TOMMASO, G. et al. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 139–46, fev. 2015.

TOOR, S. et al. Hydrothermal liquefaction of Spirulina and Nannochloropsis salina under subcritical and supercritical water conditions. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 413–419, 2013.

TOOR, S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011.

VARDON, D. et al. Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8295–303, set. 2011.

WARD, A.; LEWIS, D.; GREEN, F. Anaerobic digestion of algae biomass: A review. **Algal Research,** v. 5, p. 204–214, 2014.

YU, G.; et al. Hydrothermal liquefaction of low lipid content microalgae into bio-crude oil. **Transactions of the ASABE**, v. 54, n. 1, p. 239–246, 2011a.

YU, G. et al. Distributions of carbon and nitrogen in the products from hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 4587–4595, 2011b.

ZHANG, C. et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383–392, 2014.

ZHANG, Y. Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil. **In: Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts.** [s.l.] Blackwell Publishing Company, 2010. p. 201–232.

ZHOU, W. et al. Environment-enhancing algal biofuel production using wastewaters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 256–269, 2014.

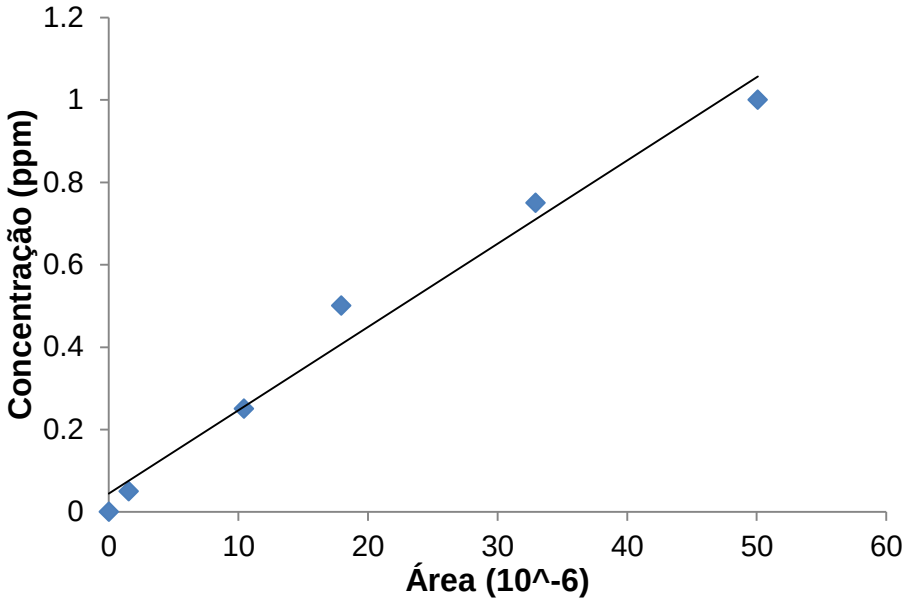
ZHOU, Y. et al. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 12, p. 3765–3779, 2013.

APÊNDICE

Apêndice A

Na Figura 20 observa-se a curva de calibração de piridina que foi utilizada para quantificar os compostos nitrogenados cíclicos. A curva de calibração obteve um R^2 de 0,9796.

Figura 21 - Curva de calibração de piridina

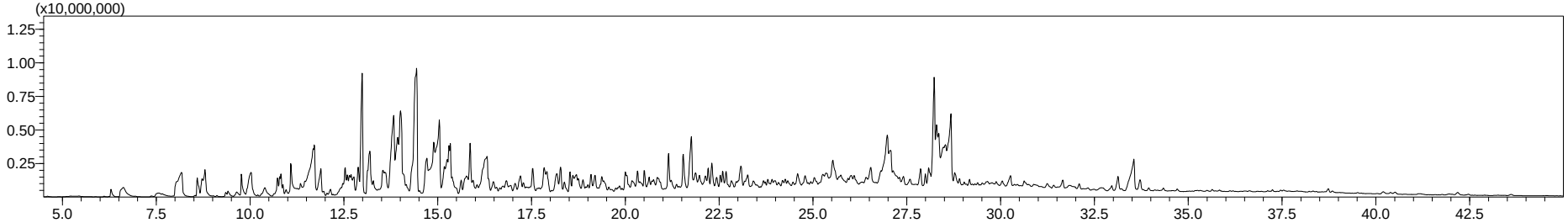


Fonte: Autoria própria

Apêndice B

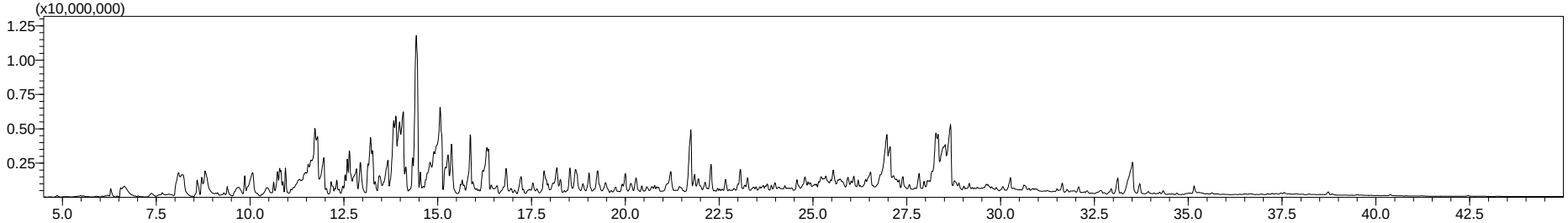
Os espectros GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW relacionados à etapa de oxidação, para valores de R_{HC} de 0, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625 e 0,75 são apresentados nas Figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27, correspondentemente.

Figura 22 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW



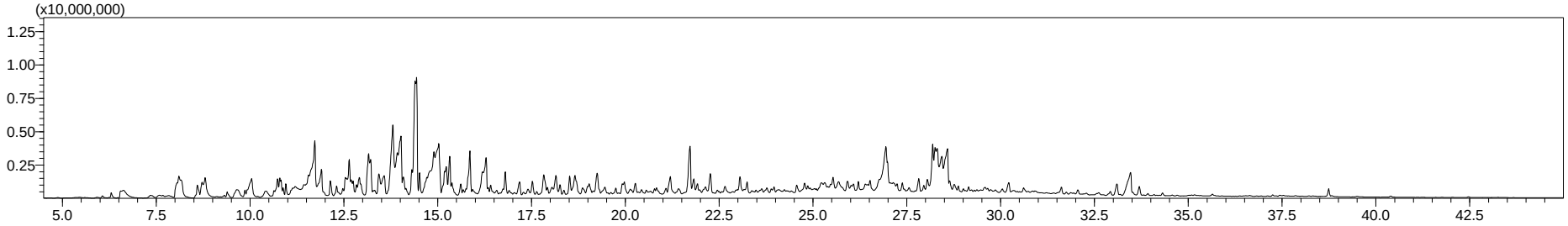
Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,25



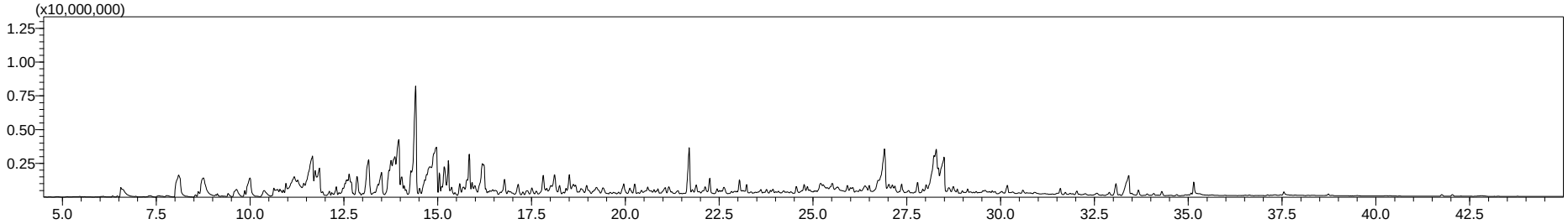
Fonte: Autoria própria

Figura 24 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,375



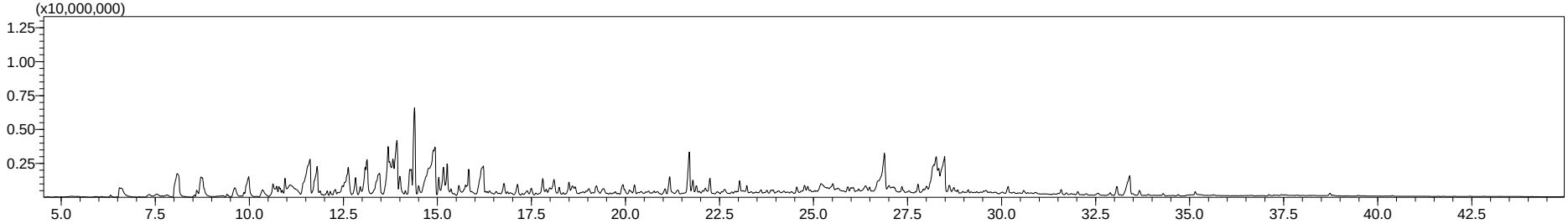
Fonte: Autoria própria

Figura 25 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,5



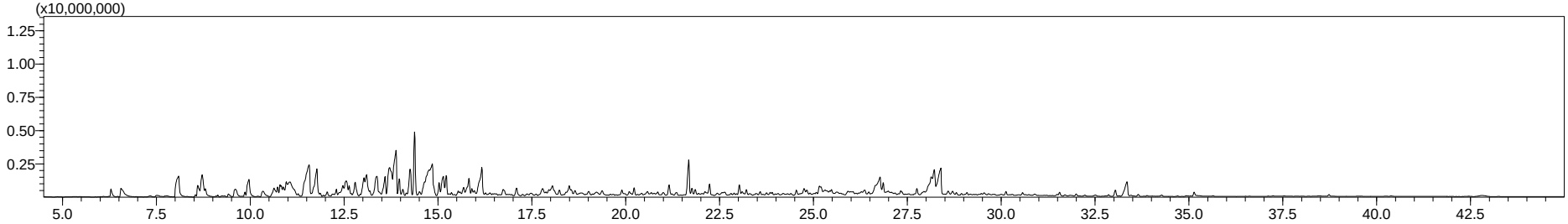
Fonte: Autoria própria

Figura 26 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,625



Fonte: Autoria própria

Figura 27 - Espectro GC-MS dos compostos nitrogenados do PHWW para o valor de R_{HC} de 0,75



Fonte: Autoria própria

A compilação dos cromatograma, apresentada na Figura 28, foi construida utilizando o software Microsoft Excel (Versão 2010, Microsoft).

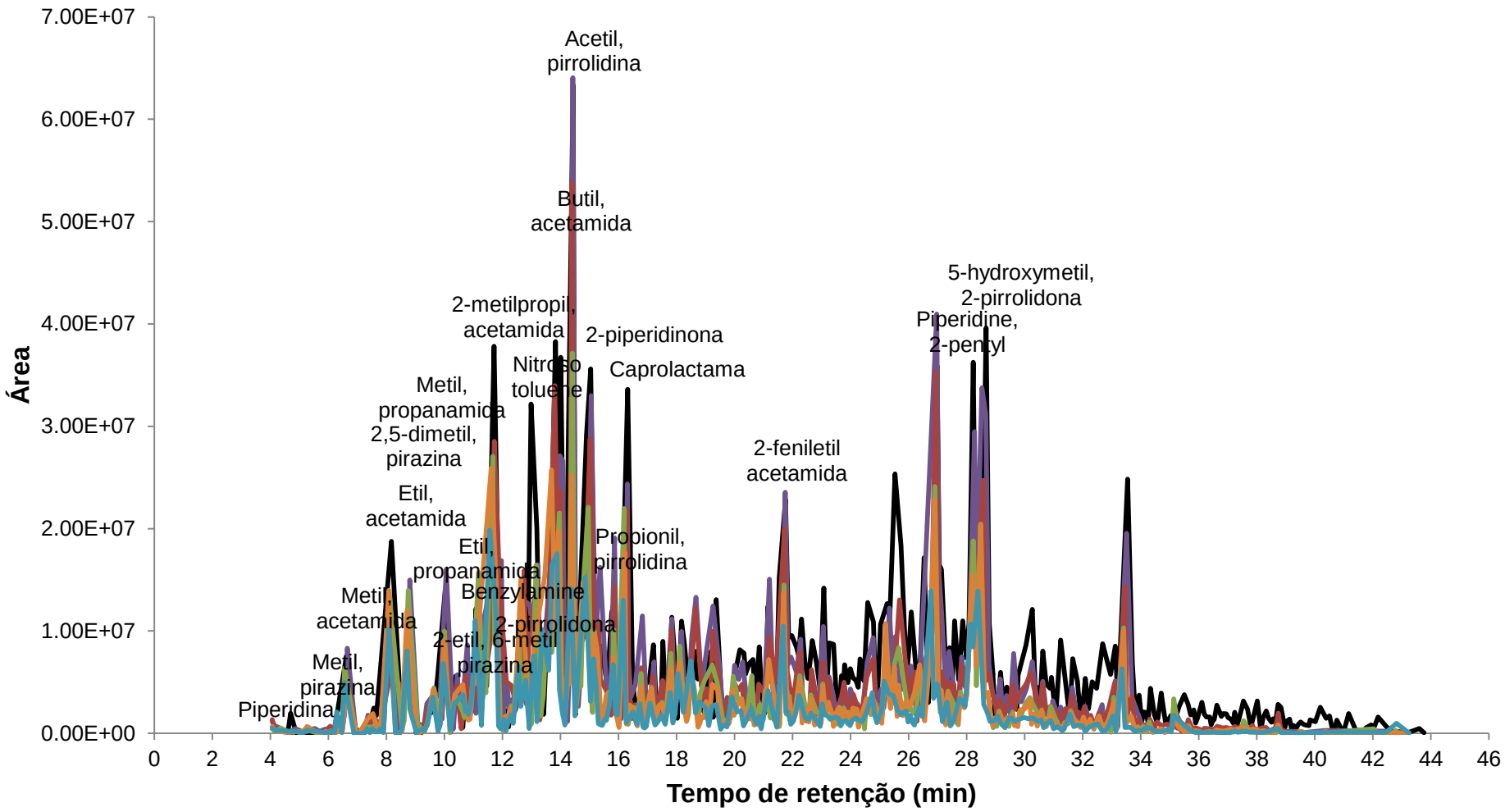



Figura 28 - Compilação dos espectros GC-MS para valores de R_{HC} de 0 (▭), 0,25 (▭), 0,375 (▭), 0,5 (▭), 0,625 (▭) e 0,75 (▭)