



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO
DE TECNOLOGIA,
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO
(ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ COM PRÉ-TRATAMENTO
FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O CATALISADOR 10%Cu/Nb₂O₅**

CARLOS DANIEL MOTA DE MELLO

Foz do Iguaçu-PR

2022

CARLOS DANIEL MOTA DE MELLO

**OBTENÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ COM PRÉ-TRATAMENTO
FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O CATALISADOR 10%Cu/Nb₂O₅**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química sob orientação da Prof.^a Dra. Andréia Cristina Furtado e co-orientação da prof.^a Dra. Janine Padilha Botton.

Foz do Iguaçu – PR

2022

CARLOS DANIEL MOTA DE MELLO

**OBTENÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA CASCA DE CAFÉ COM PRÉ-TRATAMENTO
FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O CATALISADOR 10%Cu/Nb₂O₅**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

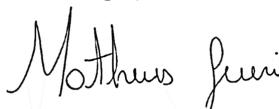
BANCA EXAMINADORA



Orientadora: Prof.^a Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA



Co-orientadora: Prof.^a Dra. Janine Padilha Botton
UNILA



Me. Matheus Vitor Diniz Gueri
UNILA

Foz do Iguaçu, 04 de Agosto de 2022.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Carlos Daniel Mota de Mello

Curso: Bacharelado em Engenharia Química.

| | Tipo de Documento |
|------------------------|-------------------------------------|
| (X) Graduação | (.....) Artigo |
| (.....) Especialização | (X) Trabalho de conclusão de curso |
| (.....) Mestrado | (.....) Monografia |
| (.....) Doutorado | (.....) Dissertação |
| | (.....) Tese |
| | (.....) CD/DVD – obras audiovisuais |

Título do Trabalho Acadêmico: Obtenção de Biogás a partir da casca de café com pré-tratamento fotocatalítico utilizando o catalisador 10%Cu/Nb₂O₅.

Nome da Orientadora: Prof.^a Dra. Andréia Cristina Furtado

Nome da Co-Orientadora: Prof.^a Dra. Janine Padilha Botton.

Data da Defesa: 04/08/2022

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons* **Licença 3.0 Unported**.

Foz do Iguaçu, 29 de Julho de 2022.

Assinatura do responsável

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe Maria e meu pai José por todo o suporte que me proporcionaram, sem vocês minha caminhada até aqui não seria possível, vocês foram minha estrutura e exemplo. Mesmo em momentos difíceis sempre estiveram ao meu lado com todo o apoio que precisei, essa conquista é de vocês também. Sou grato também aos meus irmãos Natália e José Vitor pelo caminho que trilharam ao meu lado durante este período.

Aos meus amigos Ludmila, Hugo, Ghessyca, Andrew, Vivian, Gustavo, Zenni e Laura muito obrigado por todo companheirismo, noites de estudo e pelos momentos felizes que me proporcionaram, vocês foram de extrema importância para minha caminhada, jamais esquecerei da amizade de vocês e do quanto me ajudaram quando eu precisei.

Ao meu namorado Luis Guilherme, quero agradecer por estar sempre ao meu lado tornando os incansáveis dias de estudo mais felizes, por nunca medir esforços para me auxiliar em todos os momentos, por mais difíceis que fossem. Serei eternamente grato por tudo e saiba que esses anos não teriam sido os mesmos sem você.

Agradeço imensamente à minha orientadora Prof. Dra. Andréia Cristina Furtado por ser um exemplo como profissional, obrigado por todos os conhecimentos compartilhados, pelas aulas incríveis e pela amizade construída durante esses anos. Sou grato também à minha co-orientadora Prof. Dra. Janine Padilha Botton pelas dicas e conhecimentos compartilhados durante este período, mostrando sempre um caminho melhor para seguir.

A todo o corpo docente de Engenharia Química da UNILA, agradeço por todos os ensinamentos e por não medirem esforços para propagar o conhecimento. Agradeço também aos técnicos Paula Regina dos Santos e Wagner Ferreira pela disposição e suporte nos laboratórios.

Por fim, quero demonstrar minha gratidão pela Universidade Federal da Integração Latino-Americana por proporcionar um ambiente tão acolhedor aos estudantes, oferecendo ensino de qualidade e um ambiente incrível, enriquecedor e repleto de diferentes culturas.

RESUMO

O setor agroindustrial caracteriza problemáticas que crescem em nível exponencial durante os anos, dentre elas são encontradas a alta demanda energética presente no setor e o descarte, muitas vezes indevido, do grande volume de resíduos orgânicos gerados nos processos de beneficiamento. Uma alternativa para tal panorama seria diminuir o volume de resíduos orgânicos dispostos no meio ambiente, aproveitando-os para produção de energia. Nesse contexto, este trabalho avaliou o potencial de produção de biogás pelo processo de digestão anaeróbica a partir da casca de café com pré-tratamento fotocatalítico utilizando o catalisador 10%Cu/Nb₂O₅. Outros pré-tratamentos utilizados foram o ácido e o básico, separadamente, para fins de comparação. O substrato foi caracterizado antes e após os pré-tratamentos e os resultados mostraram que houve redução de sólidos totais e voláteis, porém em maior proporção para a biomassa pré-tratada com ácido. A síntese do catalisador ocorreu de acordo com o método de impregnação por via seca e a caracterização foi realizada por DRX, onde os picos obtidos mostraram que a impregnação foi eficiente e comprovou a presença das características fotocatalíticas do catalisador. Em relação ao processo de digestão anaeróbica, os experimentos ocorreram durante 24 dias. A produção de biogás revelou que a casca de café pré-tratada com 10%Cu/Nb₂O₅ apresentou produção acumulada de biogás de 219 mL, aproximadamente 37% superior ao produzido com as amostras sem tratamento e amostra submetida ao pré-tratamento básico, e 20% maior que a produção de biogás da amostra tratada com ácido. Destaca-se também que a amostra pré-tratada com fotocatalisador produziu em maior período de tempo em relação aos outros testes, transparecendo que o pré-tratamento fotocatalítico prolongou a biodegradação da matéria orgânica, em consequência da facilitação do acesso dos microrganismos aos resíduos mais complexos e de difícil degradação.

Palavras chave: Digestão anaeróbica, 10%Cu/Nb₂O₅, Pré-tratamento, Biogás, Fotocatálise.

ABSTRACT

The agro-industrial sector characterizes problems that grow exponentially over the years, among them are the high energy demand present in the sector and the disposal, often improper, of the large volume of organic waste generated in the processing processes. An alternative to this scenario would be to reduce the volume of organic waste disposed of in the environment, using it to produce energy. In this context, this work evaluated the potential for biogas production by the process of anaerobic digestion from coffee husk with photocatalytic pretreatment using the catalyst 10%Cu/Nb₂O₅. Other pretreatments used were acidic and basic, separately, for comparison purposes. The substrate was characterized before and after pretreatment and the results showed that there was a reduction of total and volatile solids, but to a greater extent for the acid pretreated biomass. The synthesis of the catalyst occurred according to the dry impregnation method and the characterization was performed by XRD, where the peaks obtained showed that the impregnation was efficient and proved the presence of the photocatalytic characteristics of the catalyst. Regarding the anaerobic digestion process, the experiments took place for 24 days. The biogas production revealed that the coffee husk pretreated with 10%Cu/Nb₂O₅ presented a cumulative biogas production of 219 mL, approximately 37% higher than that produced with the untreated samples and sample submitted to the basic pretreatment, and 20% higher than the biogas production of the sample treated with acid. It is also noteworthy that the sample pre-treated with photocatalyst produced in a longer period of time compared to the other tests, showing that the photocatalytic pretreatment prolonged the biodegradation of organic matter, as a result of facilitating the access of microorganisms to the most complex and difficult to degrade waste.

Key words: Anaerobic digestion, 10%Cu/Nb₂O₅, Pretreatment, Biogas, Photocatalysis.

RESUMEN

El sector agroindustrial se caracteriza por problemas que crecen exponencialmente a lo largo de los años, entre ellos se encuentran la alta demanda energética presente en el sector y la eliminación, muchas veces inadecuada, del gran volumen de residuos orgánicos generados en los procesos de transformación. Una alternativa a este escenario sería reducir el volumen de residuos orgánicos arrojados al medio ambiente, utilizándolos para producir energía. En este contexto, este trabajo evaluó el potencial de producción de biogás mediante el proceso de digestión anaeróbica a partir de cáscara de café con pretratamiento fotocatalítico utilizando el catalizador 10%Cu/Nb₂O₅. Otros pretratamientos utilizados fueron el ácido y el básico, por separado, a efectos de comparación. El sustrato se caracterizó antes y después de los pretratamientos y los resultados mostraron que hubo una reducción de los sólidos totales y volátiles, pero en mayor proporción para la biomasa pretratada con ácido. La síntesis del catalizador se produjo según el método de impregnación en seco y la caracterización se realizó mediante DRX, donde los picos obtenidos mostraron que la impregnación fue eficiente y demostraron la presencia de las características fotocatalíticas del catalizador. En cuanto al proceso de digestión anaeróbica, los experimentos se realizaron durante 24 días. La producción de biogás reveló que la cáscara de café pretratada con 10%Cu/Nb₂O₅ presentó una producción acumulada de biogás de 219 mL, aproximadamente 37% mayor que la producida con las muestras sin tratamiento y la muestra sometida a pretratamiento básico, y 20% mayor que la producción de biogás de la muestra tratada con ácido. También cabe destacar que la muestra pretratada con fotocatalizador produjo en un período de tiempo más largo en comparación con las otras pruebas, lo que demuestra que el pretratamiento fotocatalítico prolongó la biodegradación de la materia orgánica, como resultado de facilitar el acceso de los microorganismos a los residuos más complejos y difíciles de degradar.

Palabras clave: Digestión anaeróbica, 10%Cu/Nb₂O₅, Pretratamiento, Biogás, Fotocatálisis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura do grão de café. | 17 |
| Figura 2. Fórmula da celulose (A) e Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose (B). | 19 |
| Figura 3. Estrutura geral mostrando as ramificações que podem ser encontradas em uma variedade de xilanas isoladas da parede celular de plantas. | 20 |
| Figura 4. Representação esquemática de uma macromolécula de lignina de madeiras moles. | 21 |
| Figura 5. Efeito do pré-tratamento químico em materiais lignocelulósicos. | 22 |
| Figura 6. Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. | 24 |
| Figura 7. Fluxograma do processo de digestão anaeróbica da casca do café com diferentes pré-tratamentos. | 28 |
| Figura 8. Catalisador 10%Cu/Nb ₂ O ₅ sintetizado por impregnação por via seca. | 32 |
| Figura 9. Sistema de coleta e quantificação de biogás. | 35 |
| Figura 10. DRX do catalisador 10%Cu/Nb ₂ O ₅ | 38 |
| Figura 11. Casca do café triturada (a), Casca do café após PTB (b), Casca do café após PTA (c) e Casca do café após PTFC (d). | 40 |
| Figura 12. Produção de biogás média diária a partir da digestão anaeróbica do inóculo (DAI), da casca de café sem pré-tratamento químico (DASP), com pré-tratamento fotocatalítico (DAPF), ácido (DAPA) e básico (DAPB). | 41 |
| Figura 13. Produção de biogás média da digestão anaeróbica do inóculo (DAI), da casca de café sem pré-tratamento químico (DASP), com pré-tratamento fotocatalítico (DAPF), básico (DAPB) e ácido (DAPA). | 42 |
| Figura 14. Produção Média Acumulada de Biogás A Partir da Digestão Anaeróbica do Inóculo (DAI), da Casca de Café Sem Pré-tratamento Químico (DASP), com Pré-Tratamento Fotocatalítico (DAPF), Ácido (DAPA) e Básico (DAPB). | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Parâmetros de processo para o pré-tratamento fotocatalítico (PTFT)..... | 33 |
| Tabela 2. Parâmetros de processo para os pré-tratamentos ácido (PTA) e básico (PTB). | 34 |
| Tabela 3. Parâmetros de processo para os experimentos de digestão anaeróbica com pré-tratamentos fotocatalítico (DAFT), ácido (DAA) e básico (DAB). | 35 |
| Tabela 4. Teor de Umidade (TU), Teor de Cinzas (TC), Teores de Sólido Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) da casca do café. | 36 |
| Tabela 5. Teores de Umidade (TU), Cinzas (TC), Sólido Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) da casca do café após pré-tratamentos. | 39 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 16 |
| 3.1 PROCESSAMENTO DO CAFÉ E GERAÇÃO DE RESÍDUOS | 16 |
| 3.1.1 Composição química e histologia do grão de café. | 17 |
| 3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 17 |
| 3.2.1 Celulose | 18 |
| 3.2.2 Hemicelulose | 19 |
| 3.2.3 Lignina | 20 |
| 3.3 TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTO APLICADOS À BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. | 21 |
| 3.3.1 Pré-tratamento ácido | 22 |
| 3.3.2 Pré-tratamento básico | 22 |
| 3.3.3 Pré-tratamento fotocatalítico heterogêneo | 23 |
| 3.3.3.1 Óxido de Nióbio como fotocatalisador | 23 |
| 3.4 DIGESTÃO ANAERÓBICA | 24 |
| 3.4.1 Hidrólise | 24 |
| 3.4.2 Acidogênese | 25 |
| 3.4.3 Acetogênese | 25 |
| 3.4.4 Metanogênese | 26 |
| 3.5 PRODUTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBICA | 26 |
| 4. METODOLOGIA | 28 |
| 4.1 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO | 29 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 29 |
| 4.3 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO | 31 |
| 4.3.1 Síntese do Fotocatalisador 10%Cu/Nb ₂ O ₅ | 31 |
| 4.3.2 Caracterização do catalisador por DRX. | 32 |
| 4.3.3 Pré-Tratamento Fotocatalítico do resíduo | 33 |
| 4.3.4 Pré-Tratamentos Ácido e Básico. | 33 |
| 4.4 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA | 34 |
| 4.5 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |

| | |
|---|----|
| | 12 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 36 |
| 5.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO | 38 |
| 5.2.1 Caracterização do Fotocatalisador 10% Cu/Nb ₂ O ₅ | 38 |
| 5.2.2 Caracterização da Biomassa Pré-tratada. | 38 |
| 5.3 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA | 41 |
| REFERÊNCIAS | 48 |

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos no setor agroindustrial são responsáveis pela crescente dependência energética agregada às técnicas de produção do setor. Desta forma, os recursos naturais caracterizados como fontes energéticas vem sendo cada vez mais demandados (COMITRE, 1995). Os combustíveis fósseis, por exemplo, suprem 41,8% da energia utilizada na indústria agropecuária brasileira (MME, 2019). O uso elevado de combustíveis desta espécie é preocupante, visto que sua extração e processo de queima apresentam malefícios ao meio ambiente. Logo, o cenário indicado impulsiona o crescimento de técnicas alternativas para a obtenção de energia.

Dentre as vertentes do setor agropecuário, encontra-se a cafeicultura que registrou uma produção mundial na safra de 2018/2019 estimada em 168,861 milhões de sacas de café, dos quais 61,6 milhões de sacas provém da indústria brasileira (MAPA, 2019), líder no mercado em questão (EMBRAPA, 2019). Uma das consequências da ampla produção desse setor industrial é o descarte inadequado dos subprodutos gerados no processamento. Dentre eles estão a polpa, casca e mucilagem que representam 29, 12 e 5% da matéria seca do café, respectivamente (BRESSANI, 1979). Portanto, até 50% do grão pode ser descartado durante seu beneficiamento (ESQUIVEL, 2011). Outro subproduto presente nesse tipo de indústria são as águas residuais provenientes do beneficiamento do café (ARC), as quais são geradas em grandes volumes nas etapas de lavagem e despulpamento tornando-se assim um efluente altamente poluente, se disponibilizadas sem tratamento (ALMEIDA, 2006).

Neste contexto, a produção de café mostra-se como uma fonte massiva de resíduos e encontra-se inserida em um setor que apresenta uma crescente demanda por energia. Portanto, a análise da possibilidade de transformação de seus subprodutos em uma fonte energética caracteriza-se como pertinente. Em decorrência da composição orgânica dos resíduos existentes na cafeicultura, a utilização da digestão anaeróbica mostra-se uma alternativa favorável para o seu tratamento (BRUNO, 2008).

O processo de digestão anaeróbica é caracterizado pela degradação da matéria orgânica por meio do desenvolvimento e da atividade mútua de microrganismos na ausência de oxigênio. Nesse mecanismo os subprodutos decompõem-se proporcionando a obtenção de uma mistura gasosa que consiste principalmente em metano e gás carbônico denominada biogás, o qual pode ser utilizado como combustível (DEUBLEIN, 2008).

Em decorrência dos fatores apresentados, este trabalho almeja agregar melhorias à técnica de digestão anaeróbica quando aplicada aos resíduos do beneficiamento do café por meio do estudo e aplicação de pré-tratamentos fotocatalíticos envolvendo o semicondutor 10%Cu/Nb₂O₅ como fotocalisador. Desta forma, objetivando o aumento da produção do biogás

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a produção eficiente de biogás a partir da digestão anaeróbica do resíduo casca de café pré-tratado fotocataliticamente com o catalisador 10%/Nb₂O₅.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a casca do café e avaliar a necessidade de pré-tratamento para a digestão anaeróbica.
- Aplicar pré-tratamento fotocatalíticos aos resíduos do beneficiamento do café.
- Caracterizar o substrato pré-tratado e avaliar a eficiência do pré-tratamento.
- Submeter a casca do café à digestão anaeróbica e quantificar o biogás produzido.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSAMENTO DO CAFÉ E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A Organização Internacional do Café (OIC) estimou a produção de café, em nível mundial, para o ano-cafeeiro 2020-2021. Foi calculado um volume físico equivalente a 169,64 milhões de sacas de 60 kg. A nível nacional, segundo a EMBRAPA, o Brasil em 2021 foi o maior produtor e exportador de café do mundo. Em panorama nacional, a produção de café no Brasil obteve volume total colhido nas lavouras de 47 milhões de sacas de 60 kg. A área plantada, no ano, foi de 1,8 milhão de hectares. Além disso, a produção de café arábica respondeu por 66% do total de cafés no país, com 30,73 milhões de sacas. A produção de cafés do tipo conilon teve aumento de 12,8% em relação ao ano anterior e chegou a 16,15 milhões de sacas.

A ampla produção é oriunda de indústrias que, apesar de seguirem um padrão de produção submetendo a matéria-prima à colheita, lavagem para remoção de impurezas e secagem para remover a umidade do grão e otimizar o processo de torrefação (SANTOS, 2005), distinguem-se por meio de dois pré-tratamentos distintos aplicados ao grão antes da secagem, o processamento por via úmida e o processamento por via seca.

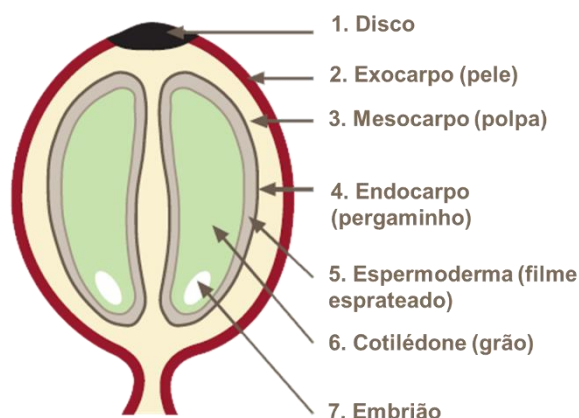
O Brasil tem como método mais usual o processamento por via seca, que consiste na secagem dos grãos íntegros, que origina o café natural (MESQUITA, 2016). Algumas indústrias optam pelo método de processamento por via úmida, que utiliza do descascamento dos grãos antes da secagem, havendo assim a retirada apenas da casca, ou tanto da casca como da mucilagem. Estes métodos são para obtenção do café descascado e despulpado, respectivamente (BORÉM, 2006).

O processamento por via seca é caracterizado por gerar uma grande quantidade de resíduos sólidos, de forma que a casca do café é descartada em maiores quantidades, podendo chegar a 50% do peso da colheita (ROCHA, 2006). Outro subproduto mais comumente presente no método por via úmida são as águas residuais provenientes do beneficiamento do café (ARC), geradas em grandes volumes nas etapas de lavagem e despulpamento tornando-se assim um efluente altamente poluente (ALMEIDA; SILVA, 2006). Desta forma diversos resíduos sólidos e líquidos são gerados durante o processamento de pós-colheita podendo constituir uma fonte de contaminação ambiental quando não tratado de forma adequada.

3.1.1 Composição química e histologia do grão de café.

O fruto do café é composto por dois grãos (endosperma), com suas faces planas voltadas uma para a outra, cobertos por uma fina camada chamada película prateada. Uma segunda camada, chamada pergaminho (endocarpo), também cobre os grãos. Os grãos são ainda envoltos por uma capa mucilaginosa chamada polpa (mesocarpo) e por fim, recobertos pela casca (exocarpo) (MUSSATTO et al., 2011). Na Figura 1 é possível visualizar um esquema representando a estrutura do fruto do café.

Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura do grão de café.



Fonte: Adaptado de PREEDY (2014).

Os componentes orgânicos presentes na polpa do café incluem celulose (63%), lignina (17%), proteínas (11,5%), hemiceluloses (2,3%), taninos (1,80–8,56%), substâncias pécnicas (6,5%), açúcares redutores (12,4%), açúcares não redutores (2,0%), cafeína (1,3%), ácido clorogênico (2,6%) e ácido cafeico (1,6%) (CORRO;PAL e CEBADA, 2014).

3.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Por biomassa lignocelulósica entende-se toda a matéria de origem vegetal, alguns exemplos são os produtos das culturas agrícolas e seus resíduos (ex. cascas e galhos de árvores, bagaço e palha de cana; cascas de arroz, palha e sabugo de milho ou cascas de café, etc.). A biomassa lignocelulósica é a fonte biológica renovável mais abundante na Terra. É uma fonte natural e barata que pode ser explorada para produção de biocombustíveis (DINIZ, 2008).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente dos biopolímeros celulose, lignina e hemiceluloses, juntamente com uma pequena quantidade de outros

materiais como proteínas, sais minerais e metabólitos secundários, sendo que sua composição química varia consideravelmente de espécie para espécie, com variação até na mesma espécie, dependendo da idade, fase de crescimento, tipo de solo, estresse hídrico, índice de radiação solar, dentre outras (PANDEY et al., 2000). O material lignocelulósico tem como característica grande resistência à degradação, a qual é atribuída aos monossacarídeos da hemicelulose que ligam as fibras de celulose em microfibras e ligações cruzadas com lignina, criando uma rede complexa de ligações que fornecem resistência estrutural (RUBIN, 2008).

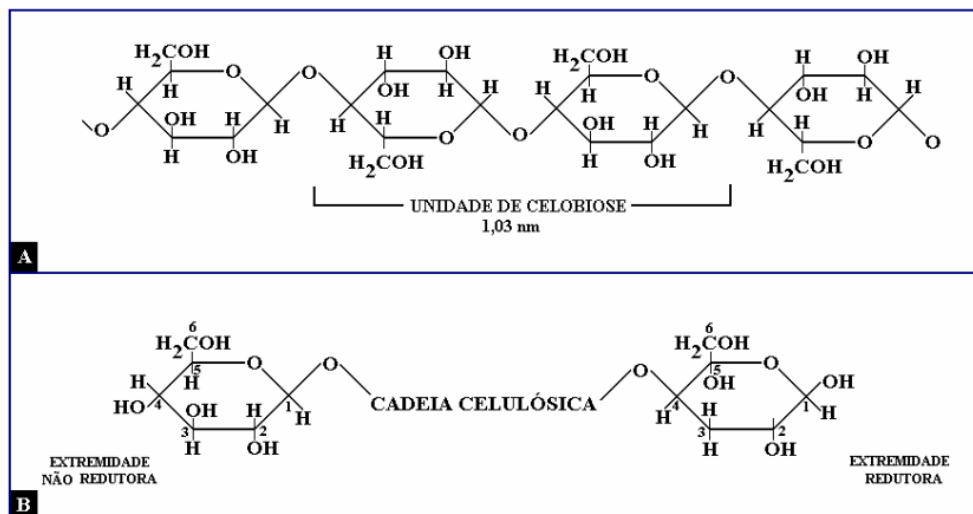
Os diversos resíduos lignocelulósicos disponíveis caracterizam uma fonte rica de bioenergia na forma de polímeros e macromoléculas orgânicas. Consequentemente, podem e devem ser melhor aproveitados como fonte de matéria prima para produção de biocombustíveis, energia e produtos químicos com valores agregados. Portanto, a utilização desse tipo de resíduo fornece um substrato de fonte renovável, com potencial energético considerável, além de contribuir para minimizar os problemas de poluição ambiental (SANCHEZ; CARDONA, 2008; SANTOS, 2017).

3.2.1 Celulose

A celulose pode ser descrita como um polímero com regiões cristalinas e amorfas. Sua forma depende da origem do material da parede celular e de como ele foi obtido (BARTON, 1988). Considerada o principal componente estrutural da parede celular das plantas, a celulose é formada por uma longa cadeia de moléculas de glicose conectadas umas às outras por ligações glicosídicas (RUBIN, 2008).

Portanto, a celulose é um homopolímero linear composto por unidades de D- β -anidroglicopiranosose ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -(1-4). Tendo o dímero celobiose como unidade básica de repetição, a celulose pode ser considerada como um polímero de 9 celobioses. A cadeia de celulose pode conter até 10.000 unidades de glicose. A Figura 2 mostra de modo simplificado a estrutura molecular da celulose, com as unidades básicas de celobiose (KLEMM et al., 1998)

Figura 2. Fórmula da celulose (A) e Grupos terminais da cadeia polimérica de celulose (B).



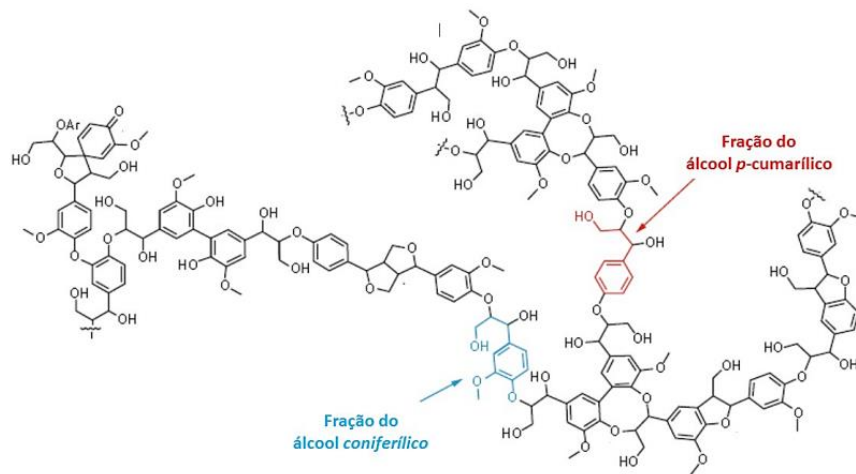
Fonte: GOMES (2019).

A celulose, em decorrência da sua estrutura complexa, não é facilmente degradada. Para que sua cadeia seja convertida em monômeros de glicose é necessária uma etapa de hidrólise, que pode ser ácida ou até mesmo com o uso de enzimas específicas (BAÊTA, 2016). Entretanto, a presença de hemiceluloses e lignina dificulta a ação de ácidos e, principalmente, de enzimas, demandando assim uma etapa de pré-tratamento na biomassa para maximizar a etapa de hidrólise (SANTOS, 2017).

3.2.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são um dos polissacarídeos mais abundante na natureza e representam cerca de 12 a 41% em massa da biomassa lignocelulósica (SANTOS, 2017). A estrutura da hemicelulose depende do tipo de planta e pode variar até mesmo entre diferentes partes da mesma planta. Suas cadeias possuem composição heterogênea constituídas por pentoses (açúcares de 5 carbonos como a β -D-xilose e α -L-arabinose), hexoses (açúcares de 6 carbonos como a β -D-manose, β -D-glicose e α -D-galactose) e ácidos urônicos (ácidos de cadeia cíclica como o β -D-glicourônico, α -D-galactourônico e o α -D-4-O-metilglicourônico) (MARABEZI, 2009). Desta forma, a xilana, que é representada na figura 3, é o polissacarídeo mais abundante nas hemicelulose (GÍRIO et al, 2010).

Figura 4. Representação esquemática de uma macromolécula de lignina de madeiras moles.



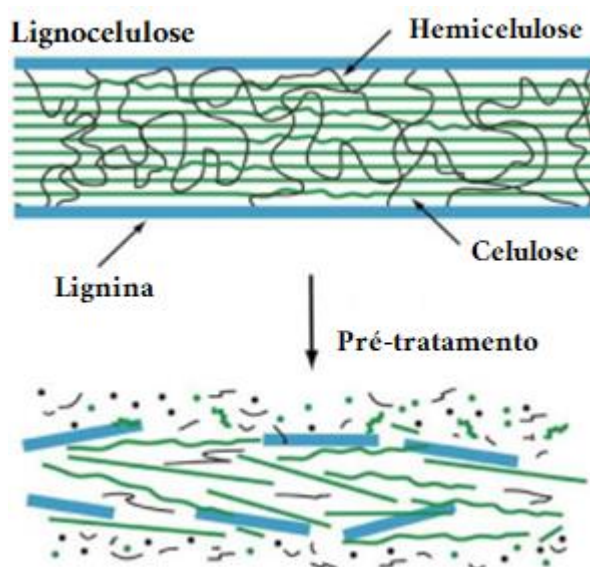
Fonte: SANTOS (2017)

A lignina pode ser considerada como a “cola” celular, responsável por promover ao tecido das plantas e às fibras individuais força compressiva, e à parede celular resistência contra a deformação. Além disso, é responsável por unir as diferentes células vegetais e fornecer resistência biológica à planta contra insetos e microrganismos (RUBIN, 2008).

3.3 TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTO APLICADOS À BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.

O principal objetivo das técnicas de pré-tratamento é desagregar ou romper as interações existentes dentro do complexo lignocelulósico (reduzir o tamanho das partículas, aumentar a área superficial e volume de poros, reduzir o teor de lignina e diminuir a cristalinidade da celulose), facilitando o acesso e a digestibilidade enzimática e microbiológica (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). A Figura 5 ilustra o efeito da aplicação de um pré-tratamento na estrutura da biomassa lignocelulósica.

Figura 5. Efeito do pré-tratamento químico em materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado de HECTOR (2009).

3.3.1 Pré-tratamento ácido

Esta técnica é efetiva na solubilização do componente hemicelulósico da biomassa, provocando desacetilação e despolimerização da fração hemicelulósica. Combinações entre concentração de ácido, temperatura e tempo de reação podem gerar grandes quantidades de açúcares provenientes da fração hemicelulósica (BAUDEL, 2006).

Durante o pré-tratamento ácido, os catalisadores liberam prótons que clivam as ligações heterocíclicas de éter entre os monômeros das cadeias macromoleculares da hemicelulose e, no caso de ácidos concentrados, da celulose (BORGES, 2011). Após clivagem da hemicelulose são liberadas diversas substâncias, sendo majoritária a presença de xilose, glicose e arabinose na maioria dos materiais lignocelulósicos. Entre os ácidos utilizados para este tipo de pré-tratamento, encontram-se: H_2SO_4 , HCl , HF , CH_3COOH e HNO_3 (SUN; CHENG, 2002).

3.3.2 Pré-tratamento básico

Os pré-tratamentos alcalinos muitas vezes utilizam hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio (RABELO, 2010). O meio básico favorece a redução do teor de lignina com posterior solubilização de seus componentes e fragmentos, e de alguns componentes das hemiceluloses como grupos acetila, acarretando assim em uma maior biodegradabilidade

do substrato (CARVALHEIRO et al., 2008). Outra característica desses pré-tratamentos químicos é a capacidade de proporcionar a redução do grau de polimerização da lignina, promovendo a sua remoção por solvência em meio aquoso (AGBOR et al., 2011).

3.3.3 Pré-tratamento fotocatalítico heterogêneo

A fotocatalise heterogênea é um processo de transformação de compostos orgânicos complexos em compostos de cadeia simples por meio de reações de degradação, que envolvem espécies semicondutoras denominadas fotocatalisadores, de forma que o processo é ativado pela Irradiação Ultravioleta (UV) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de fotocatalise heterogênea pela luz devido à sua estrutura eletrônica (NOGUEIRA; JARDIM 1996). Porém o TiO_2 vem destacando-se por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas, sendo testado amplamente nos processos em questão (CORRO; PAL; CEBADA, 2014, FERREIRA, 2018). Os bons resultados devem-se também à sua alta área superficial e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação (NOGUEIRA; JARDIM, 1996).

3.3.3.1 Óxido de Níobio como fotocatalisador

Apesar do TiO_2 estar presente fortemente na literatura, outros compostos podem ser também empregados. O Nb_2O_5 , um sólido branco, estável e insolúvel em água, é de grande interesse para a catálise heterogênea, visto que apesar de sua atividade fotocatalítica ser inferior à do TiO_2 , pode ser recuperado após pré-tratamentos em sistemas aquosos com maior facilidade (BOLZON et al. 2007).

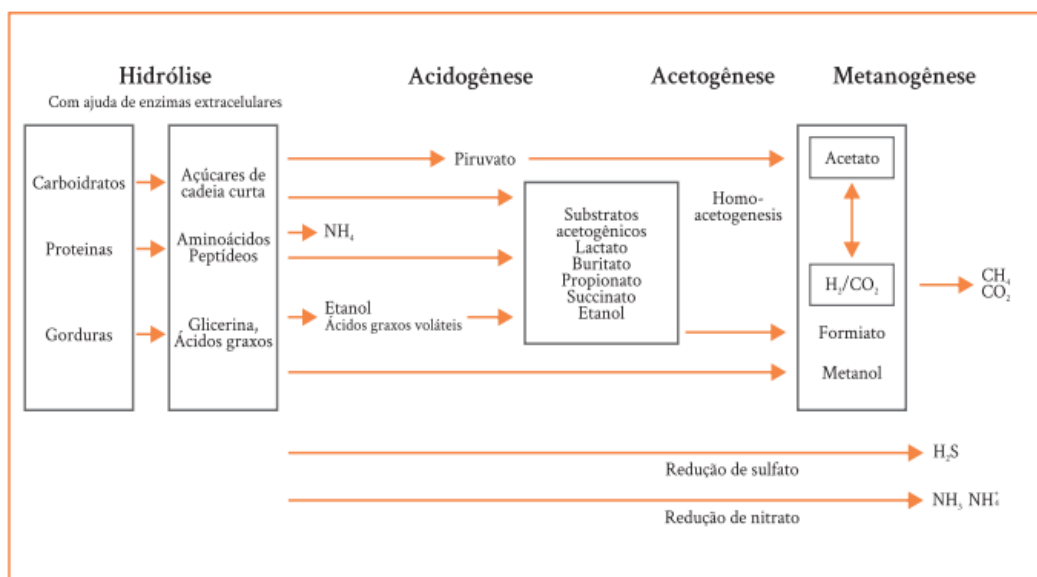
Os óxidos de níobio extraordinariamente aumentam a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas a catalisadores conhecidos. Além disso, os óxidos de níobio exibem um notável efeito como suporte de catalisadores metálicos e óxidos de metais. É evidenciado que o Nb_2O_5 apresenta alta atividade, seletividade e estabilidade para reações de catálise ácidas nas quais há participação de moléculas de água. Sua introdução a óxidos mistos pode resultar em um aumento da atividade e seletividade, visto que o seu potencial redox prolonga as propriedades redox de algumas espécies metálicas (V, Cr, Mo, etc) (BOLZON et al. 2007).

Em termos de disponibilidade, o Brasil detém as maiores reservas de Nióbio do planeta, de forma que as reservas totalizadas somam 842 mil toneladas de Nb_2O_5 (JÚNIOR, 2017). Logo, a utilização do Nb_2O_5 apresenta vantagens perante outros semicondutores, principalmente em território brasileiro.

3.4 DIGESTÃO ANAERÓBICA

A digestão anaeróbia é um processo metabólico complexo fermentativo, onde podem ser submetidos diversos tipos de resíduos com finalidade de produção de biogás e/ou biofertilizante. O processo depende da atividade conjunta de uma associação de microrganismos para transformar material orgânico em dióxido de carbono e metano. O mesmo pode ser dividido em quatro fases, sendo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada etapa é realizada por diferentes grupos de microrganismos, em simbiose, e podem requerer diferentes condições ambientais. A Figura 6 representa o processo de digestão anaeróbica (DEUBLEIN; STEINHAUSERM, 2011)

Figura 6. Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011)

3.4.1 Hidrólise

Durante a etapa de hidrólise no processo de digestão anaeróbia, compostos mais complexos (proteínas, lipídeos, polímeros a base de açúcares e carboidratos) são transformados em substâncias quimicamente consideradas mais simples e solúveis em meio aquoso, podendo ocorrer em poucas horas, ao passo que a hidrólise de compostos

mais complexos como proteínas, lipídeos e polímeros (hemiceluloses e celulose) pode levar alguns dias (TAHERZADEH; KARIMI, 2016).

Sendo assim, essa etapa passa a ser de fundamental importância para o processo de obtenção de biogás a partir de biomassas lignocelulósicas (BAÊTA, 2016). Esse mecanismo ocorre pela ação de exoenzimas excretadas por microrganismos anaeróbios facultativos e/ou estritamente anaeróbios. Nesta etapa os microrganismos consomem grande parte do oxigênio dissolvido presente na água provocando um abaixamento no potencial redox do meio garantindo assim condições ideais para a ação (DEUBLEIN; STEINHAUSERM, 2011)

3.4.2 Acidogênese

Nesta fase, as bactérias fermentativas acidogênicas atuam sobre os compostos intermediários da hidrólise, decompondo-os em ácidos graxos voláteis de cadeia curta, álcool, ácido lático e compostos minerais (ABREU *et al.*, 2007). A maior parte das bactérias nesta etapa é considerada anaeróbia estrita.

A concentração de íons H^+ formada intermediariamente durante a acidogênese determina os tipos de produtos de fermentação. Além disso, a pressão parcial de hidrogênio pode influenciar na quantidade de ácidos mais reduzidos como propionato e butirato, cuja degradação é inibida termodinamicamente pela presença de elevadas concentrações de acetato, hidrogênio dissolvido e talvez formiato (ZHENG *et al.*, 2014; DEUBLEIN; STEINHAUSERM, 2011; BAÊTA, 2016).

3.4.3 Acetogênese

Esse estágio é fundamental para gerar substrato à etapa de metanogênese. Durante a acetogênese os microrganismos convertem ácidos intermediários (ex.: ácido propiônico, butírico, valérico, dentre outros) e álcool em acetato que é o principal substrato dos microrganismos metanogênicos acetoclásticos. Estima-se que de 70 a 80% da produção de metano em um reator anaeróbio advenha dessa rota (BAÊTA *et al.*, 2013; DEUBLEIN; STEINHAUSERM, 2011).

Oliveira (2009), apresenta que na fase das bactérias acetogênicas há a produção de acetato e hidrogênio através do metabolismo das substâncias produzidas pelas bactérias hidrolíticas fermentativas. Nessa etapa, alguns produtos da fase anterior como o etanol, propionato, butirato, valerato e lactato, em baixa pressão do gás hidrogênio, são

oxidados a acetato, havendo a formação de dióxido de carbono e hidrogênio. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são apropriadas para as arqueas metanogênicas (OLIVEIRA, 2009).

3.4.4 Metanogênese

Nesta etapa, a formação de CH₄ ocorre em condições estritamente anaeróbias e pode ser realizada por microrganismos metanogênicos acetoclásticos ou hidrogenotróficos. A diferença entre as duas espécies é o tipo de substrato utilizado para produção do CH₄. Os microrganismos acetoclásticos convertem moléculas de acetato em CH₄ e CO₂ (Eq. 1), ao passo que as hidrogenotróficos convertem CO₂ (acceptor de elétrons) e H₂ (doador de elétrons) em CH₄ (Eq. 2). Para elevadas taxas de produção de CH₄ é necessário que as condições de crescimento sejam ideais para os microrganismos metanogênicos e acetogênicos. (BAËTA et al., 2013; DEUBLEIN; STEINHAUSERM, 2011).



A reação expressa pela primeira equação é responsável pela produção de aproximadamente 70% do metano produzido durante o processo de digestão anaeróbia, em que o grupo metil é reduzido a metano e o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico (OLIVEIRA, 2009).

3.5 PRODUTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBICA

O produto principal da digestão anaeróbica é um promissor combustível renovável, composto principalmente por metano (CH₄) (55-70%), dióxido de carbono (CO₂) (30-45%) e traços de outros gases, denominado biogás. Pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas orgânicas e utilizado na geração de energia térmica, elétrica ou veicular. (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

O potencial energético do biogás está diretamente relacionado com a quantidade de metano presente, o que irá determinar o seu valor calórico. A biodigestão pode reduzir o potencial poluente das emissões dos resíduos orgânicos com alto teor de demanda bioquímica de oxigênio, e produzir metano. O material sólido resultante deste processo é chamado de digestato e trata-se de uma mistura de biomassa microbiana e material não

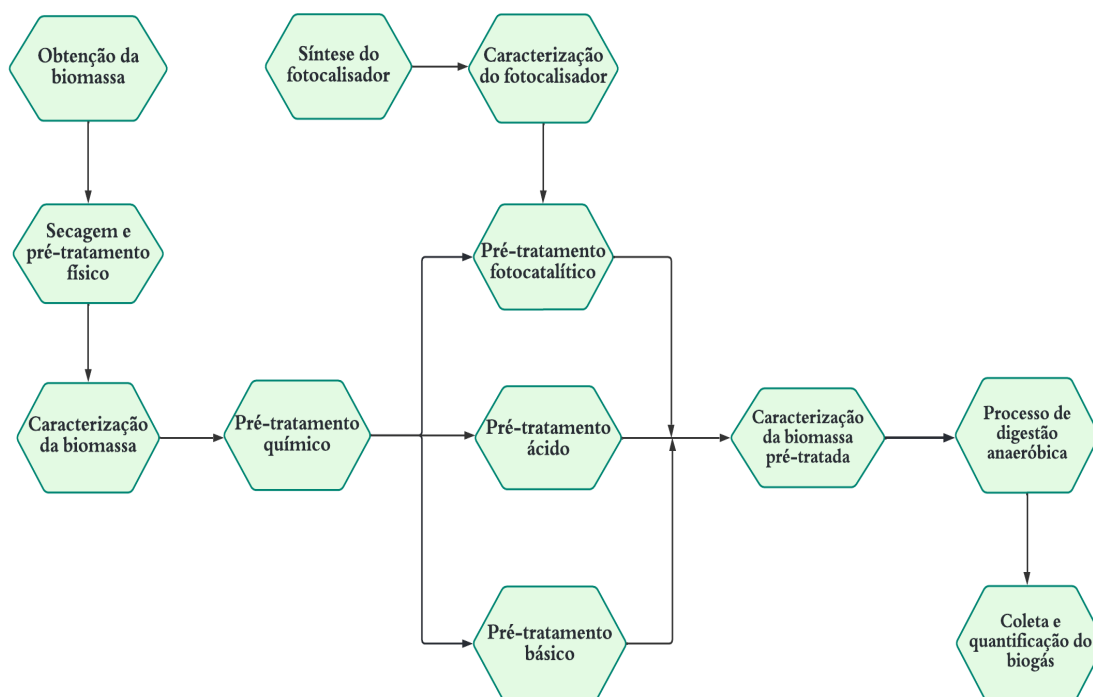
digerido que é produzido em grandes quantidades como resíduo do processo, e pode ser utilizado como um adubo orgânico (BAËTA et al., 2013).

4. METODOLOGIA

O substrato (biomassa) analisado consistiu na casca do café da variedade arábica, o qual foi fornecido pela empresa Maquina Santo Antônio, uma unidade moedora de café localizada na cidade de Flórida Paulista, no estado de São Paulo. Utilizou-se recipientes de plástico para coleta de 1 kg de biomassa, que foi realizada em um depósito que permanecia ao ar livre e em temperatura ambiente, as amostras passaram por secagem com auxílio da luz solar por 24 horas (Chala *et al.*, 2018).

A massa total do substrato passou por pré-tratamento físico e foi dividida em 3 porções que foram submetidas a diferentes pré-tratamentos, sendo eles fotocatalítico, ácido e básico. O próximo passo consistiu em submeter as amostras de casca de café pré-tratadas ao processo de digestão anaeróbica para produção de biogás. A Figura 7 representa o fluxograma geral do processo.

Figura 7. Fluxograma do processo de digestão anaeróbica da casca do café com diferentes pré-tratamentos.



Fonte: Autor (2022)

4.1 PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO

O resíduo de casca de café, após a secagem, foi submetido ao processo de moagem em um Liquidificador Alta Rotação Industrial com capacidade de 1,8 L e 800 W de Inox da marca JL COLOMBO, de modo a reduzir e uniformizar a granulometria das partículas. O tempo de moagem foi de aproximadamente 5 minutos para se obter as características desejadas. Após o processo, as amostras foram armazenadas em recipientes de plástico e em temperatura ambiente, para posterior caracterização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

4.2.1 Determinação do Teor de Umidade

Os testes de teor de umidade foram realizados em triplicata e pelo método gravimétrico. Pesou-se em cadinhos de porcelana, em torno de 6 g das amostras secas, com o auxílio de uma balança analítica. Posteriormente foram colocadas em estufa, pré-aquecida a 105 °C (± 1 °C) e pesadas em intervalos de 2 horas até atingir peso constante (GOLÇALVEZ *et al.*, 2014). Para a determinação do teor de umidade, utilizou-se a equação 3 (método gravimétrico):

$$T_U(\%) = \frac{M_{RAU} - M_{RAS}}{M_{AU}} \cdot 100\% \quad \text{Equação 3}$$

De forma que:

T_U = Teor de umidade (%)

M_{RAU} = Massa do recipiente e amostra úmida (g)

M_{RAS} = Massa do recipiente e amostra seca (g)

M_{AU} = Massa da amostra úmida (g)

4.2.2 Determinação do Teor de Cinzas

O teor de cinzas da casca do café foi avaliado em triplicata e conforme norma TAPPI T211 om-93 modificada. Os cadinhos foram previamente calcinados em um forno mufla a 600 °C por 30 minutos, e resfriados em dessecador. Em seguida, aproximadamente 2 g do substrato foram adicionadas ao cadinho. Os cadinhos com as amostras foram colocados na mufla e aquecidos a uma taxa de 9,6 °C/min, da temperatura

ambiente até atingir 600 °C. Essa temperatura foi mantida por 3 horas, e, ao final desse tempo, decaiu para 200 °C em no mínimo uma hora.

Quando a mufla atingiu essa temperatura, removeu-se o conjunto cadinho-amostra calcinada que foi colocado em um dessecador por pelo menos 30 minutos para que atingisse a temperatura ambiente (GOLÇALVEZ *et al.*, 2014). A determinação do teor de cinzas é dada pela equação 4:

$$T_C (\%) = \frac{M_{RAC} - M_R}{M_A} \cdot 100\% \quad \text{Equação 4}$$

De forma que:

T_C = Teor de Cinzas (%)

M_{RAC} = Massa do recipiente e amostra calcinada (g)

M_R = Massa do recipiente (g)

M_A = Massa da amostra (g)

4.2.3 Sólidos Totais

O teor de sólidos é um parâmetro essencial para caracterização da matéria orgânica a ser biodigerida e está diretamente relacionado com a quantidade de água e minerais presente no substrato, sendo expressa em gramas por litro ou porcentagem. Sua definição é fundamental, não apenas para a caracterização dos substratos, mas também para especificação do tipo de tecnologia que será empregada no processo de digestão anaeróbia deste substrato. O teor de sólidos totais pode ser obtido pela equação (EMBRAPA, 2010):

$$T_{ST}(\%) = 100 - T_U(\%) \quad \text{Equação 5}$$

De forma que:

T_{ST} = Teor de sólidos totais (%)

T_U = Teor de umidade (%)

4.2.4 Sólidos Voláteis

A fração de sólidos voláteis representa a quantidade de matéria orgânica disponível para ser biodigerida em uma amostra, apresentando-se como parâmetro

importante para a digestão anaeróbica. O teor de sólidos voláteis pode ser determinação pela equação 6 (EMBRAPA, 2010):

$$T_{SV}(\%) = T_{ST}(\%) - T_C(\%) \quad \text{Equação 6}$$

De forma que:

T_{SV} = Teor de sólidos voláteis (%)

T_{ST} = Teor de sólidos totais (%)

T_C = Teor de Cinzas (%)

4.3 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO

4.3.1 Síntese do Fotocatalisador 10%Cu/Nb₂O₅

4.3.1.1 Calcinação do Ácido Nióbico

O ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O (HY340), fornecido pela CBMM), previamente lavado, foi pesado em cadinho e em seguida, calcinado em um forno tipo mufla. As temperaturas de calcinação foram 400 °C por 3,5 h e depois a 500 °C por mais 3,5 h. Como resultado, obteve-se o Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅).

4.3.1.2 Impregnação do Pentóxido de Nióbio com Cobre

Devido a porosidade do suporte utilizado optou-se por utilizar o método de impregnação por via seca. Empregou-se como precursor do metal o sal de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂.3H₂O). A massa pesada foi a necessária para se obter a proporção de 10%Cu/Nb₂O₅. Em seguida foi preparada uma solução aquosa adicionando água deionizada ao béquer que continha o precursor até que o volume da solução fosse correspondente ao volume de poros do suporte.

Utilizou-se o volume de poros previsto por Furtado (2004), que encontrou o valor efetuando a razão entre o volume necessário de água para impregnação total (partículas aglomeradas e soltas) de determinada massa do suporte Nb₂O₅ e a massa do suporte. Desta forma o volume de poros obtido foi de 0,76 cm³/g_{Nb₂O₅}.

O método de impregnação por via seca utilizado consistiu em adicionar gota a gota, com auxílio de uma bureta graduada, a solução preparada previamente ao suporte. O processo aconteceu lentamente, havendo agitação manual da mistura com uma espátula. Após o processo, o catalisador foi seco em estufa a 130 °C, por

aproximadamente 12 horas e calcinado em mufla na temperatura de 400 °C, mantendo esta temperatura por 4 horas (FURTADO, 2004).

Posterior à secagem e calcinação, o material foi triturado e peneirado em peneiras com granulometria de 1,41 mm para promover a uniformização das partículas, antes da formação dos pellets. O catalisador foi então colocado em uma matriz de 20 mm que foi submetida à uma pressão correspondente a 20 ton·m² em uma prensa hidráulica, resultando em pellets de catalisador. Na sequência, os pellets foram calcinados a 500 °C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min (FERREIRA, 2016).

O material calcinado foi triturado e peneirado, de modo que os catalisadores possuíssem uma granulometria específica a qual obedece a regra de Trimm (1980), que enuncia que o diâmetro médio ideal das partículas catalíticas deve ser de 1/30 do diâmetro. É possível visualizar o fotocatalisador na figura 8, a seguir.

Figura 8. Catalisador 10%Cu/Nb₂O₅ sintetizado por impregnação por via seca.



Fonte: Autor (2022)

4.3.2 Caracterização do catalisador por DRX.

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de difração de Raios X (DRX) da UNILA em um Difratômetro multi-propósito EMPYREAN (PANalytical). Utilizou-se radiação de CuK α , 40,0 kV de tensão e 20 mA de corrente eléctrica, com uma taxa de 2°/min, para uma varredura contínua e 2 θ com intervalo de 5,0 - 100,0°.

4.3.3 Pré-Tratamento Fotocatalítico do resíduo

A amostra de casca de café, juntamente com água, foi depositada em um béquer de 1 L com 12 cm de diâmetro. Posteriormente adicionou-se pequenos saquinhos de tecido transparentes e permeáveis contendo o catalisador. A proporção mássica de substrato:água:fotocatalisador foi de 1:1:5.

O fotoreator foi exposto à luz solar entre 9 e 16 h e mantido aberto em contato com o oxigênio durante o período de 15 dias. Após, os saquinhos com catalisador foram separados da mistura. O pH das amostras foi regulado em 7,0 com 1 mL de NaOH, as quais passaram por lavagem com água deionizada e posterior secagem com auxílio da luz do sol por 24 horas (CORRO; PAL e CEBADA, 2014). Após o processo, o substrato pré-tratado foi armazenado em recipientes de plástico em temperatura ambiente.

As condições dos testes, que foram realizados em triplicata, estão expostas na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de processo para o pré-tratamento fotocatalítico (PTFT)

| Teste | Massa de resíduo (g) | Massa de catalisador (g) | Volume de água (mL) | pH | T(°C) | Tempo (d) |
|------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|----|-------|-----------|
| PT _{FT} | 22,5 | 22,5 | 113,5 | 7 | 36 | 15 |

Fonte: Autor (2022)

4.3.4 Pré-Tratamentos Ácido e Básico.

Para o teste ácido adicionou-se uma solução de H₂SO₄ 2 M a um béquer de 2 L até que o pH atingisse 3. O pré-tratamento foi conduzido durante 24 h, após, o pH da solução foi neutralizado com uma solução de NaOH 2 M (BATTISTA; FINO; MANCINI, 2016).

Para o teste básico, uma solução de NaOH 2 M foi adicionada à amostra até que o pH atingisse 11. O pré-tratamento básico foi conduzido também durante 24 h, após, o pH da solução foi neutralizado utilizando uma solução de H₂SO₄ 2 M (BATTISTA; FINO; MANCINI, 2016).

Posterior aos pré-tratamentos, as respectivas passaram por lavagem com água deionizada e posterior secagem com auxílio da luz do sol por 24 horas (BATTISTA;

FINO; MANCINI, 2016). As condições dos testes, que foram realizados em triplicata, estão expostas na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de processo para os pré-tratamentos ácido (PTA) e básico (PTB).

| Teste | Massa de resíduo (g) | Volume de água (mL) | pH | T(°C) | Tempo (d) |
|-----------------|----------------------|---------------------|----|-------|-----------|
| PT _A | 22,5 | 113,5 | 3 | 36 | 1 |
| PT _B | 22,5 | 113,5 | 11 | 36 | 1 |

Fonte: Autor (2022)

4.4 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA

Após os pré-tratamentos químicos, as amostras foram transferidas para os respectivos biodigestores que consistiram em frascos Penicilina de vidro de 30 mL. Houve então adição do inóculo (efluentes de suinocultura e dejetos bovinos frescos fornecido pela empresa CIBiogás) e água. Além disso, foi preparado um biodigestor utilizando a biomassa submetida apenas a pré-tratamento físico, objetivando comparar a influência dos pré-tratamentos na produção de biogás.

A proporção mássica dos reatores foi igual a 40:40:20% (resíduo: inóculo: água), de forma que os cálculos foram realizados considerando a densidade do inóculo próxima à da água. Após o preparo das amostras no reator, um fluxo de 0,5 L/min de nitrogênio foi adicionado à mistura por 5 minutos para garantir um ambiente isento de oxigênio. Os biodigestores foram fechados, imediatamente após a adição do gás, com tampas de borracha injetáveis e lacres de alumínio.

O processo de degradação ocorreu por 24 dias. Neste período os reatores permaneceram em estufa mantendo a temperatura de 38 °C, sendo agitados manualmente duas vezes ao dia. Desta forma para cada pré-tratamento, a digestão anaeróbica foi realizada em triplicata (CORRO; PAL e CEBADA, 2014). Os parâmetros de processo são observados na tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de processo para os experimentos de digestão anaeróbica com pré-tratamentos fotocatalítico (DAFT), ácido (DAA) e básico (DAB).

| Teste | Massa de resíduo (g) | Volume de inoculo (mL) | Volume de água (mL) | pH | T(°C) | Tempo (d) |
|------------------|----------------------|------------------------|---------------------|----|-------|-----------|
| DA _{FT} | 10 | 10 | 5 | 7 | 38 | 24 |
| DA _A | 10 | 10 | 5 | 7 | 38 | 24 |
| DA _B | 10 | 10 | 5 | 7 | 38 | 24 |
| DA _{ST} | 10 | 10 | 5 | 7 | 38 | 24 |

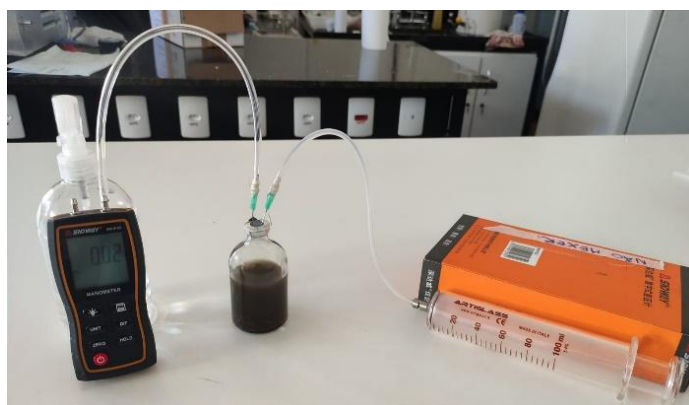
Fonte: Autor (2022)

4.5 QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO

O gás produzido foi quantificado a partir de um sistema com mangueiras conectadas em agulhas nas suas extremidades. A entrada de uma das mangueiras foi conectada a um manômetro e a entrada da outra a uma seringa de vidro própria para o procedimento. Para medição do biogás produzido, primeiramente, a agulha da mangueira inserida no manômetro foi conectada à tampa de borracha injetável do frasco penicilina para que a pressão fosse medida.

A agulha da mangueira com acesso à seringa foi inserida também na tampa para que o gás a preenchesse e movesse seu êmbolo, permanecendo até que o manômetro indicasse pressão próxima de 0 kPa e que o êmbolo da seringa não apresentasse mais nenhuma movimentação, sinalizando que não havia mais gás no reator. O volume de gás foi lido exatamente onde a base do êmbolo marcou. Na figura 9 é possível visualizar o sistema em questão.

Figura 9. Sistema de coleta e quantificação de biogás.



Fonte: Autor (2022)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Realizou-se a caracterização da casca do café da variedade Arábia, de forma que os resultados dos testes apresentados a seguir consistem nas médias dos experimentos realizados em triplicata. Os resultados de Teor de Umidade (TU), Teor de Cinza (TC), Teores de Sólido Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) da casca do café, em base seca, são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Teor de Umidade (TU), Teor de Cinzas (TC), Teores de Sólido Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) da casca do café.

| Amostra | Casca do café |
|---------|---------------|
| TU (%) | 6,13 ± 0,24 |
| TC (%) | 4,06 ± 0,85 |
| ST (%) | 93,87 ± 0,24 |
| SV (%) | 89,82 ± 1,00 |

Fonte: Autor (2022)

O teor de umidade mostra-se como um parâmetro de importância para a digestão anaeróbica, visto que o processo ocorre por meio de organismos vivos que se desenvolvem de forma mais eficiente em ambientes úmidos, além da água caracterizar um meio fluido precursor da maioria das reações bioquímicas (LOPES *et al.*, 2002). Como observado na tabela 4, o teor de umidade encontrado foi de 6,13% , indicando que a casca do café possui baixo teor de umidade. Decorrente desta característica os pré-tratamentos apresentam-se como uma alternativa interessante para agregar umidade às amostras, anteriormente aos testes de biodigestão.

O resultado de teor de umidade encontrado aproxima-se dos valores previstos por Aretha (2009) e Ribeiro. *et al.* (2000) de 3% e 7,2%, respectivamente, porém destoa de forma acentuada de Oliveira (2015) que encontrou 10%. Tais variações podem ser atribuídas à variedade de café cultivada, condição do solo, região, época de colheita e armazenamento. Além disso, as condições de processamento dos subprodutos também podem resultar em grandes variações na composição dos alimentos (ALBINO e SILVA, 1996).

Segundo Vale *et al.* (2007) o teor de cinzas está relacionado com a presença de quantidades e qualidades diferentes de minerais na biomassa. Assim, minerais como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros, fazem aumentar o teor de cinzas. Como consta na tabela 4, o teor de cinzas calculado foi de 4,06%, tal resultado foi obtido também por Saegner *et al.* (2010) em seu estudo. O mesmo não foi observado em relação aos estudos de Castro *et al.*, (2017) que encontraram um teor de cinzas de 2,47%. As variações podem ser provenientes da adubação que utiliza, em cada plantio, diferentes concentrações de Potássio, Fosfato e Cálcio resultando em modificações na composição da casca do café.

Os sólidos totais consistem em toda a matéria presente no dejetos, que não seja água. Os sólidos voláteis compreendem o material carbonáceo que será biodigerido e transformado em biogás (MACHADO, 2011). Como exposto na tabela 4, os testes mostraram um teor de 93,87% para sólidos totais e de 89,82% para sólidos voláteis. Os teores de sólidos totais e voláteis foram superiores em relação aos resultados obtidos por Campos *et al.* (2019) (ST de $93,87 \pm 0,24\%$ e SV $89,82 \pm 1$) e Vale *et al.* (2007) (ST de $93,87 \pm 0,24\%$ e SV $89,82 \pm 1$), apesar da proximidade observada quando comparado à primeira referência.

Apesar da alta porcentagem de sólidos na casca de café, com destaque para o elevado teor de sólidos voláteis, tal fração da casca do café, segundo Rubin (2008), é constituída de compostos complexos que apresentam um processo de degradação lento e complexo.

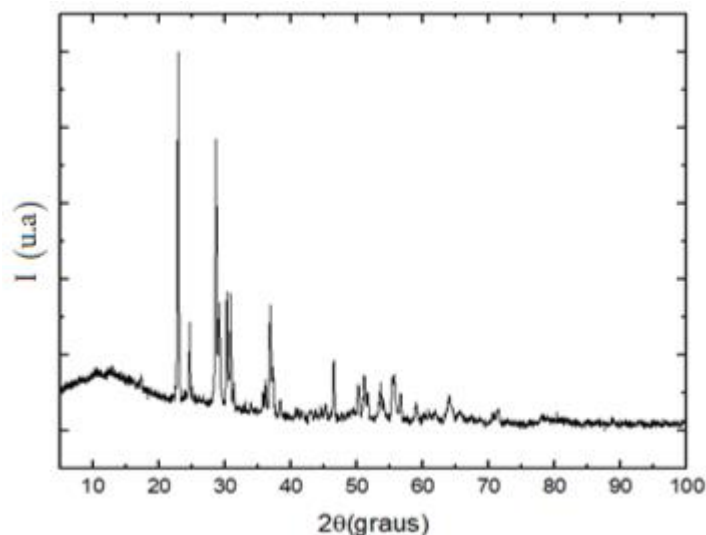
Neste caso, como relatado por Hendriks *et al.* (2009), a combinação de pré-tratamentos físicos e químicos tem sido descrita por promover alterações nas estruturas da lignina, além de promover a solubilização das hemiceluloses, acarretando em melhorias na acessibilidade da celulose durante a hidrólise enzimática, reduzindo assim os teores de sólidos. Logo, diante do alto percentual de sólidos que a amostra apresenta, o pré-tratamento químico mostra-se como uma alternativa interessante para promover a solubilização dos sólidos aumentando a acessibilidade dos microrganismos ao composto.

5.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO

5.2.1 Caracterização do Fotocatalisador 10%Cu/Nb₂O₅

O fotocatalisador foi caracterizado a partir de difração de raios X (DRX), o resultado é observado na Figura 10.

Figura 10. DRX do catalisador 10%Cu/Nb₂O₅



Autor (2022)

O difratograma indica picos de alta intensidade, de forma que os principais ângulos 2θ correspondem à 23°, 28° e 36°. Os dois primeiros picos são atribuídos ao óxido de nióbio, já o terceiro pico caracteriza o óxido de cobre (RIZZO-DOMINGUES, 2007).

A amostra de 10%Cu/Nb₂O₅ apresenta picos de difração característicos da fase cristalina hexagonal do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅, JCPDS card #28-0317). De acordo com Lunk *et al.* (2010), esta conformação exibe excelentes propriedades eletroquímicas, eletrônicas e catalíticas. Os resultados apontam que a impregnação ocorreu de forma eficiente, uma vez que os picos de intensidade característicos dos compostos esperados foram identificados.

5.2.2 Caracterização da Biomassa Pré-tratada.

Após os pré-tratamentos básico (PTB), ácido (PTA) e fotocatalítico (PTFC), realizou-se novamente a determinação da análise imediata, a fim de observar como a casca de café reagiu aos respectivos pré-tratamentos aplicados, os resultados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Teores de Umidade (TU), Cinzas (TC), Sólido Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) da casca do café após pré-tratamentos.

| Teste | TU (%) | TC (%) | ST (%) | SV (%) |
|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| PTB | 75,55 ± 1,59 | 0,56 ± 0,02 | 24,45 ± 1,59 | 23,7 ± 1,78 |
| PTA | 64,66 ± 3,6 | 0,75 ± 0,75 | 35,33 ± 3,6 | 31,63 ± 2,8 |
| PTFC | 58,5 ± 4,32 | 1,65 ± 1,65 | 34,22 ± 3,35 | 32,48 ± 4,69 |

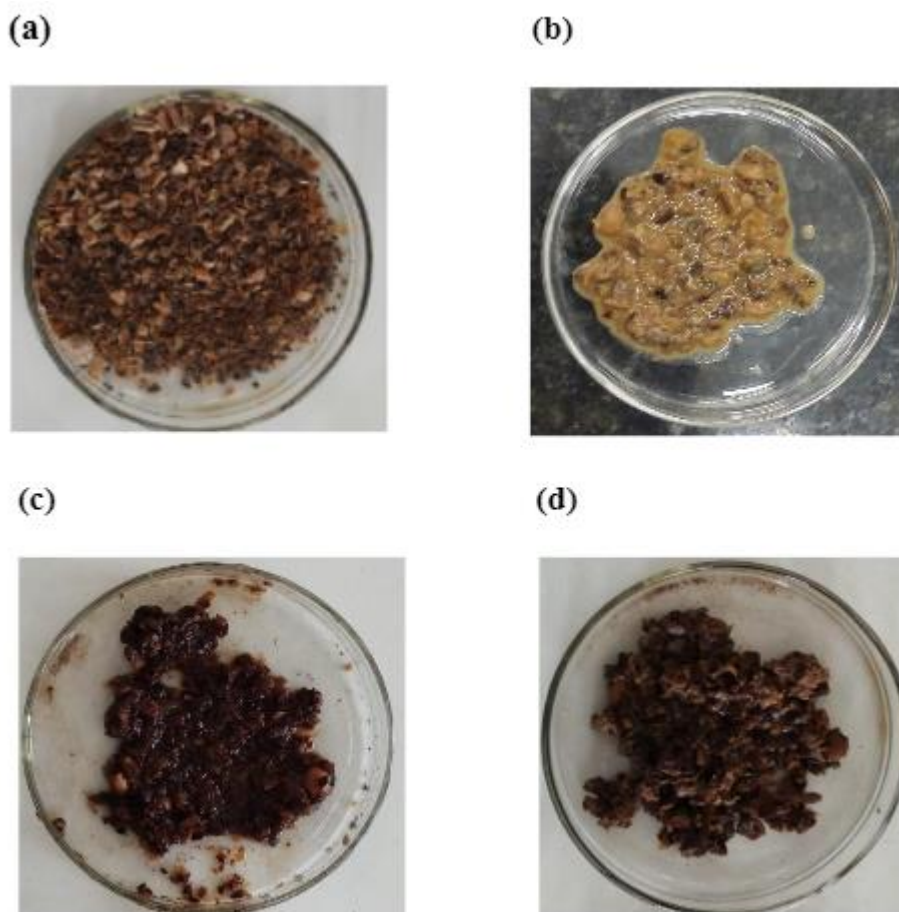
Fonte: Autor (2022)

Como esperado, verifica-se na tabela 5 o aumento do percentual de umidade, redução do teor de cinzas e consequentemente a diminuição dos teores de sólidos totais e voláteis após todos pré-tratamentos. A redução dos sólidos totais, apesar de apresentar influência da absorção de água pela amostra, pode também estar associada a remoção de lignina por quebrar as ligações entre este componente e os demais carboidratos (FRASINELLI *et al.*, 2015).

As mudanças observadas acontecem em maior escala para o PTA. Este resultado pode ser justificado pela ação do ácido sulfúrico na amostra, visto que quando em contato com a biomassa lignocelulósica tende a solubilizar a hemicelulose retendo mais água. Enquanto, que os pré-tratamentos básicos e fotocatalíticos, segundo Carvalheiro *et al.* (2008), atuam diretamente na redução da lignina, de forma que a solubilização ocorre posteriormente e em segundo plano. Desse modo, a maior solubilização no teste PTA pode ter proporcionado o teor de umidade mais elevado e consequentemente a diminuição dos teores de sólidos.

As imagens a seguir demonstram o efeito dos pré-tratamentos quando aplicados à biomassa. Na figura 11 observa-se a casca do café antes do pré-tratamento químico (a), e após os tratamentos básico (b), ácido (c) e fotocatalítico (d), respectivamente.

Figura 11. Casca do café triturada (a), Casca do café após PTB (b), Casca do café após PTA (c) e Casca do café após PTFC (d).



Fonte: Autor (2022)

É possível observar a partir da comparação das imagens que as amostras absorveram consideravelmente a água proveniente do pré-tratamento. Constatou-se também que a textura da biomassa modificou-se perdendo a rigidez e tornando-se mais densa após os pré-tratamentos. Comparando a figura b às figuras c e d observa-se que as modificações nas características foram mais pronunciadas na biomassa que passou pelo PTA (pré-tratamento ácido). Averigua-se desta forma que o observado nas imagens corrobora com os resultados encontrados na tabela 5, que evidenciou também o aumento do teor de umidade e redução do teor de sólidos após os testes, principalmente para a amostra PTA.

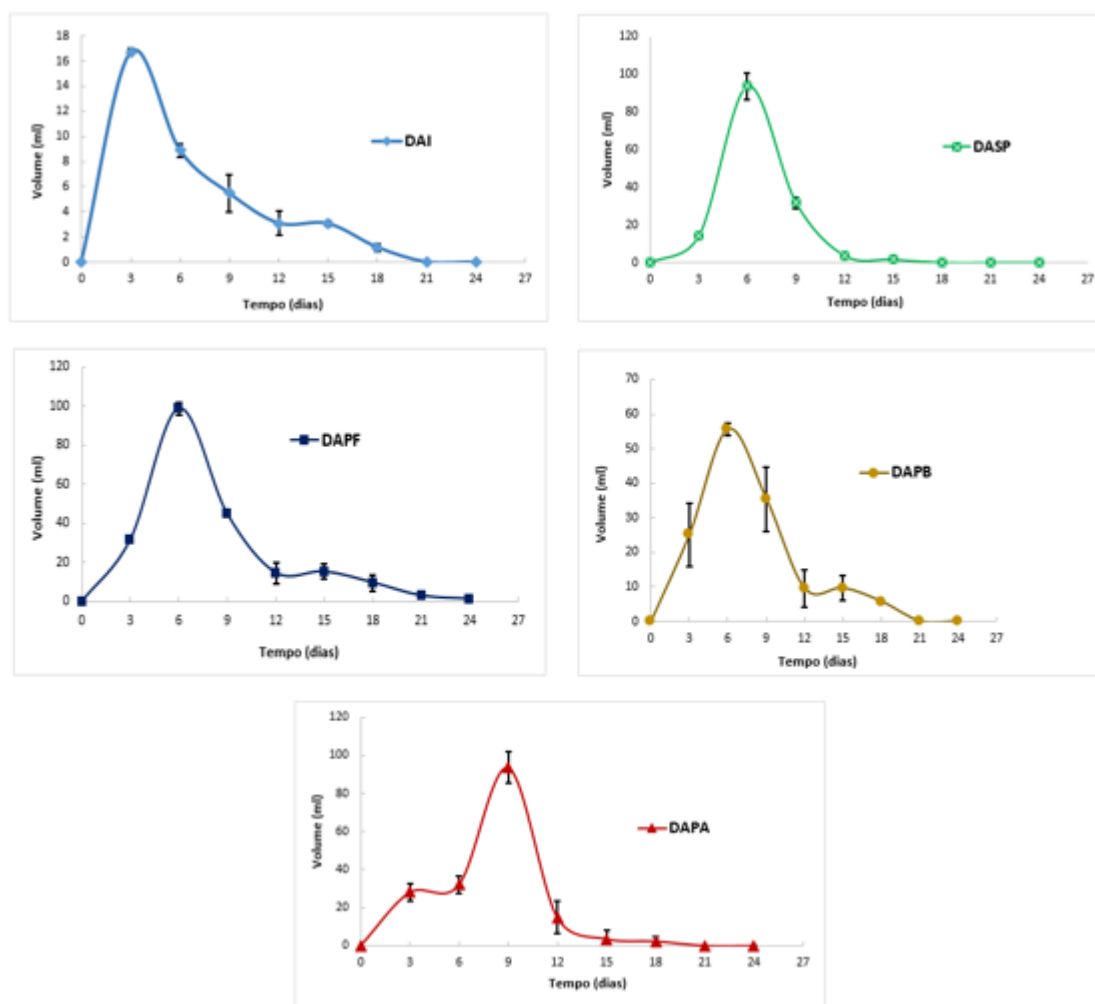
As imagens mostram também a modificação na coloração das amostras. Constatou-se que após PTA e PTFC a casca do café atingiu cores mais escurecidas. Tal efeito de escurecimento pode estar associado à formação de produtos da degradação de

carboidratos, devido à catálise dos compostos durante o pré-tratamento. Neste processo ocorre a quebra das ligações glicosídicas alterando a estrutura da parede celular vegetal, o que resulta na coloração com um tom escurecido (CURRELI *et al.*, 2002).

5.3 PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA

O processo de digestão anaeróbia foi conduzido por um período de 24 dias, considerando que, após esse período, não havia produção de gás para nenhuma das amostras analisadas. Visto que os testes foram feitos em triplicata, os gráficos apresentados na Figura 12, registram também o desvio padrão associado aos testes.

Figura 12. Produção de biogás média diária a partir da digestão anaeróbica do inóculo (DAI), da casca de café sem pré-tratamento químico (DASP), com pré-tratamento fotocatalítico (DAPF), ácido (DAPA) e básico (DAPB).



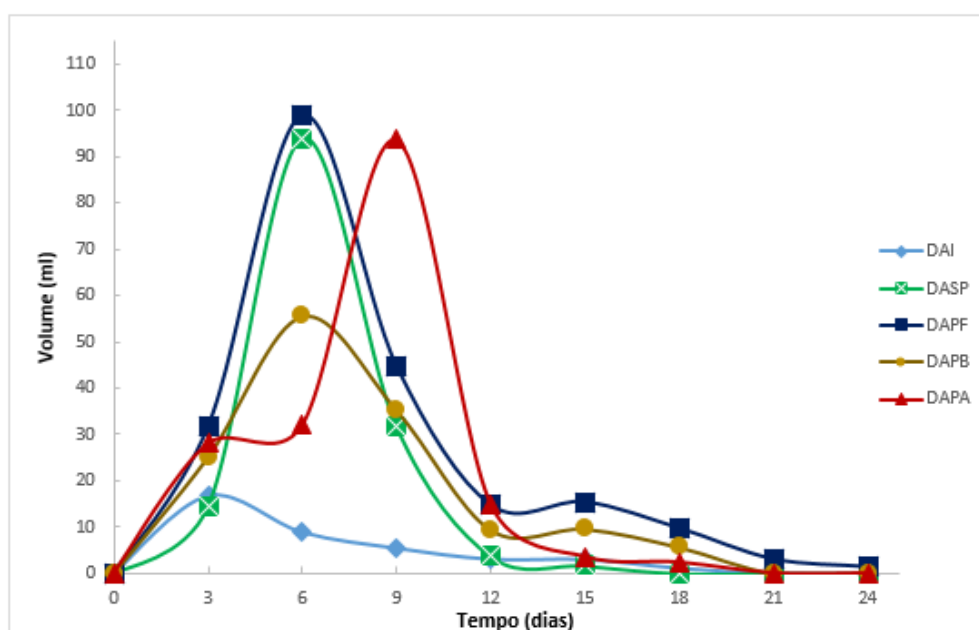
Fonte: Autor (2022).

Constata-se na figura 12 que os testes DAI, DASP, DAPF e DAPA apresentam desvio padrão aparente do dia 6 ao dia 12, porém as variações são de pequena escala e não se mostraram significantes, indicando a reprodutibilidade dos testes.

Já para os testes DAPB o desvio padrão apresenta maior significância, principalmente entre os dias 3 e 12. Esta variação pode estar relacionada à metodologia de preparo desse pré-tratamento, visto que para DAPB, a adição de NaOH foi realizada até que o pH atingisse o valor desejado, logo o volume de reagente não foi necessariamente igual para cada teste da triplicata, o que pode ocasionar a variação na produção de biogás mesmo tratando-se da mesma biomassa e pré-tratamento. O experimento DAPF, por exemplo, onde o fotocatalisador foi inserido com peso igual para os experimentos, caracterizou desvio padrão quase imperceptível.

Apesar das divergências em alguns testes, o desvio padrão não compromete a reprodutibilidade dos testes, visto que as variações não são de grande escala. Desse modo, para as discussões relacionadas à produção de biogás foi utilizada a média, como é observado na figura 13, que expõe as curvas médias apresentadas anteriormente na figura 12 de forma integrada para fins comparativos.

Figura 13. Produção de biogás média da digestão anaeróbica do inóculo (DAI), da casca de café sem pré-tratamento químico (DASP), com pré-tratamento fotocatalítico (DAPF), básico (DAPB) e ácido (DAPA).



Fonte: Autor (2022).

Analisando a figura 13, observa-se que a produção de DAI apresentou pico no terceiro dia, produzindo 15 mL no período, após, a tendência de queda foi estável até cessar a produção no dia 24. O pico antecipado da produção utilizando o inóculo é esperado, considerando que o inóculo consiste em uma população de microrganismos especializados e adaptados ao sistema de biodigestão anaeróbia, caracterizando fácil acesso à biomassa (RUFINO; PAES; ALVES, 2018).

Destaca-se que DASP, apresentou pico no sexto dia, sendo de 93 mL, caracterizando produção 84% superior ao pico do inóculo aproximadamente. Esse resultado indica que a casca de café triturada apresenta produção significativa de biogás, porém observa-se que a curva decai muito rapidamente de forma que no dia 12 quase não há geração de biogás. Tal perfil pode ser atribuído à dificuldade dos microrganismos de romper as cadeias de lignina, que encontram-se intactas na ausência de pré-tratamento, tendo pouco acesso à celulose e hemicelulose, logo a atuação dos mesmos torna-se superficial e curta, resultando na queda repentina da produção (FRIGON e GUIOT, 2010).

DAPA apresentou sua maior produção no nono dia, produzindo 94 mL. Apesar da geração de biogás significativa no pico, também caracteriza queda brusca na produção, resultando em medições próximas de 0 já no dia 12, além disso manifestou queda entre os dias 3 e 6. Já DAPB obteve a menor produção, tendo medição de 55 mL no sexto dia. Apesar da estabilidade na produção após o pico, sua geração de biogás mostra-se consideravelmente inferior às demais.

DAPF obteve o maior pico, atingindo a produção de 100 mL no dia 6. Seu perfil mostrou-se o mais ameno quanto a desaceleração da produção, visto que no dia 12 a geração de biogás estabiliza e continua consideravelmente durante mais tempo que os outros perfis. Este resultado, possivelmente, é proveniente dos efeitos mais acentuados do pré-tratamento fotocatalítico, visto que, semicondutores metálicos, como o 10%Cu/Nb₂O₅, possuem propriedade catalíticas acentuadas, como transparecido pelos picos de intensidade obtidos no teste de DRX. Na presença de oxigênio e irradiação solar o fotocatalisador cliva a camada impermeável/resistente de lignina, quebrando as cadeias longas de celulose e hemicelulose liberando seus monômeros correspondentes.

Estudo realizado por Leal (2018) encontrou resultados semelhantes ao aplicar fotocatalise heterogênea, utilizando 15%Ni/Nb₂O₅, para decomposição da lignina extraída de madeira de Álamo. Os resultados mostraram que, após 48 h de tratamento com

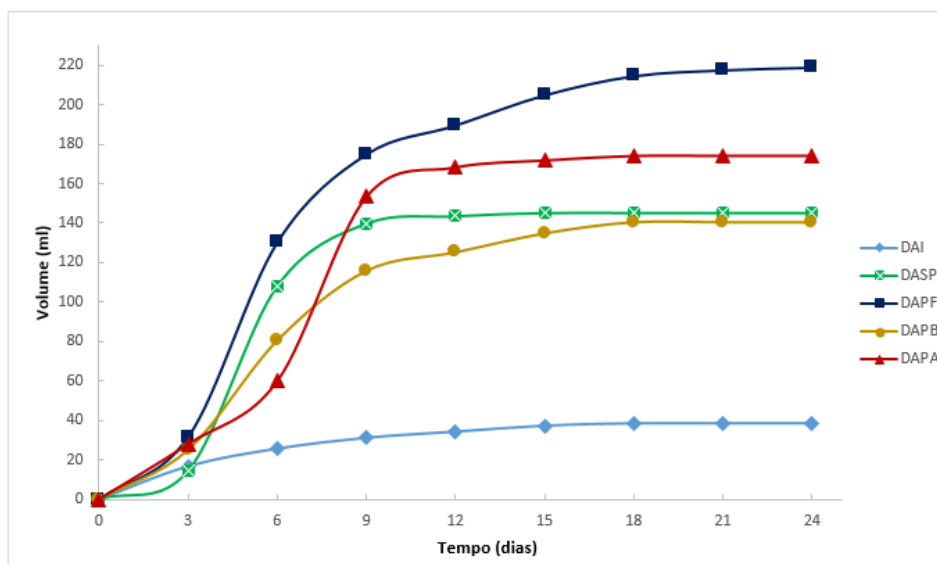
o semicondutor, 84% da lignina converteu-se em compostos mais simples como ciclohexanóis e cicloalcanos em sua maioria. A mistura obtida pode ser mais facilmente processada e degradada segundo conclusões da autora.

Observou-se o mesmo em experimentos desenvolvidos por Corro, Pal e Cebada (2014) na aplicação de pré-tratamento fotocatalítico para produção de biogás, utilizando o fotocatalisador 10%Cu/TiO₂. Os resultados do experimento apontaram que os teores de lignina, celulose e hemicelulose foram reduzidos após a fotocatalise, caracterizando maior produção de biogás para os testes com biomassa pré-tratada, tendo como parâmetro testes nas mesmas condições, porém na ausência de pré-tratamento.

Desta forma, atingiu-se a fase de metanogênese para DASP, DAPF e DAPB no sexto dia; para DAPA a etapa foi mais tardia, sendo no nono dia de medição. Tal fase da digestão anaeróbica, é caracterizada pela conversão de moléculas de acetato em CH₄, H₂ e CO₂ por microrganismos metanogênicos, sendo comumente considerada como etapa limitante para a taxa de produção de CH₄. Segundo alguns autores, o tempo para atingir a metanogênese indica o tempo ideal de residência da biomassa no reator (ZHENG *et al.*, 2014; BAÊTA, 2016).

A partir da coleta e medição do volume de gás durante os 24 dias, foi possível plotar o gráfico de produção média acumulada de biogás para cada experimento. A figura 14, a seguir, possibilita a confirmação das discussões realizadas anteriormente, visto que, quando considerada a produção total de biogás verifica-se que DAPB obteve desempenho baixo mesmo comparado à DASP produzindo 139 mL acumuladas no dia 24. DAPA apresentou uma geração de biogás acumula mais satisfatória, porém apenas 16,8% superior à DASP chegando à 174,3 mL

Figura 14. Produção Média Acumulada de Biogás A Partir da Digestão Anaeróbica do Inóculo (DAI), da Casca de Café Sem Pré-tratamento Químico (DASP), com Pré-Tratamento Fotocatalítico (DAPF), Ácido (DAPA) e Básico (DAPB).



Fonte: Autor (2022)

Ressalta-se que os pré-tratamentos ácido e básico foram realizados com o substrato diluídos nas respectivas soluções, desta forma mesmo após a lavagem, uma quantidade significativa de NaOH e H₂SO₄ pode ter permanecido na amostra. Este fato possivelmente contribuiu para o desempenho baixo de DAPB e mediano de DAPA na produção de biogás, visto que, caso estes compostos permaneçam em concentrações relativamente altas na biomassa, podem ocasionar a degradação de açúcares monoméricos formando subprodutos indesejáveis, tais como o furfural e hidroximetilfurfural (LARSSON *et al.*, 2000; TAHERZADEH; KARINI, 2007). Estes produtos de degradação não apenas reduzem o rendimento dos monômeros de açúcar, mas também atuam como inibidores de fermentação (NEUREITER *et al.*, 2002).

Para o tratamento ácido com o H₂SO₄, Costa *et al.* (2014) cita ainda, que tratando-se de digestão anaeróbia a permanência do ácido na amostra após o pré-tratamento é perigosa, pois a produção de metano pode ser reduzida em virtude da competição das arqueas metanogênicas com as bactérias redutoras de sulfato, em virtude do SO₄⁻² oriundo da reação de degradação com o ácido.

Tal efeito não é observado para o pré-tratamento fotocatalítico, visto que o fotocatalisador encontra-se no estado sólido e sem contato direto com o resíduo, logo é facilmente removido após o processo. Este benefício, além dos outros discutidos anteriormente, pode ter resultado no elevado desempenho na produção de biogás da

amostra submetida ao pré-tratamento com o fotocatalisador. Para esta amostra, observa-se na figura 14 que o volume acumulado de biogás foi de 219 mL, sendo aproximadamente 37% superior ao produzido com as amostras sem tratamento e para a amostra submetida ao pré-tratamento básico, e 20% maior que a produção de biogás da amostra tratado com ácido.

Destaca-se também que sua curva para a produção acumulada inicia estabilização no dia 18, enquanto que para os outros testes o mesmo acontece no dia 9, transparecendo que o pré-tratamento fotocatalítico prolongou a biodegradação da matéria orgânica, em consequência da facilitação do acesso dos microrganismos aos resíduos mais complexos e de difícil degradação.

Constata-se desta forma que o pré-tratamento fotocatalítico com 10%Cu/Nb₂O₅ exibiu resultados promissores quanto à degradação da biomassa lignocelulósica da casca do café para produção de biogás quando comparado aos outros pré-tratamentos.

6. CONCLUSÃO

Conclui-se a partir do estudo que a casca do café, apesar de sua estrutura altamente complexa e de difícil degradação, é um substrato em potencial para a digestão anaeróbica. Observou-se que quando submetida ao processo apresentou produção significativa de biogás mesmo na ausência de pré-tratamento químico.

Verifica-se também que a síntese do fotocatalisador pelo método de impregnação por via seca foi eficiente quanto à impregnação do cobre ao óxido de nióbio. Além disso, a partir da caracterização do catalisador, conclui-se que o mesmo possui atividade catalítica acentuada, apresentando características interessantes para o pré-tratamento fotocatalítico.

A partir dos resultados das caracterizações da biomassa, foi observado que os pré-tratamentos, principalmente o ácido, ocasionaram o aumento da umidade e diminuição dos sólidos totais e voláteis, tornando a biomassa mais suscetível aos microrganismos no processo de digestão anaeróbica.

O pré-tratamento fotocatalítico com o catalisador 10%Cu/Nb₂O₅ mostrou-se como ótima alternativa como catálise para a digestão anaeróbica, visto que o volume de biogás produzido utilizando as amostras pré-tratadas com fotocatalisador se sobressaiu em relação ao volume das amostras que passaram pelos pré-tratamentos ácido e básico. Além disso, tal amostra produziu com maior consistência em um maior período de tempo.

Desta forma conclui-se que o pré-tratamento fotocatalítico prolongou a biodegradação da matéria orgânica, em consequência da facilitação do acesso dos microrganismos aos resíduos mais complexos e de difícil degradação

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. A et al. Biohydrogen production from arabinose and glucose using extreme thermophilic anaerobic mixed cultures. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, n. 1, p. 6, 2012. ADARME, O. F. H. **Produção de metano e hidrogênio com hidrolisados gerados no tratamento oxidativo do bagaço de cana-de-açúcar**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2015.
- AGBOR, V.B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D.B. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, v. 29, n. 6, p. 675–685, 2011. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.05.005
- ALBINO, L.F.T.; SILVA, M.A. **Valores nutritivos de alimentos para aves e suínos determinados no Brasil**. In: SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE EXIGÊNCIAS NUTRICIONAIS DE AVES E SUÍNOS, 1996, Viçosa, MG. *Anais...* Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1996. p.303-318.
- ALBUQUERQUE, L. S., & DE ARAUJO, J. C. S. (2016). **Produção de biogás por co-digestão utilizando uma mistura de dejetos bovinos e casca de café conilon**. *Brazilian Journal of Production Engineering-BJPE*, 44-54.
- ALMEIDA, C.D.G.C. SILVA, I.J.O. **Uso de águas Residuárias do Beneficiamento do Café**. Tese, São Paulo, 2006, p.33.
- ARGYROPOULOS D. S. & MENACHEM S. B. Lignin. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, v. 57, p. 127-158, 1997.
- BAÊTA, B.E.L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana- de-açúcar considerando o contexto da biorrefinaria**. 2016. 159f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2016.
- BAGGIO, J. **Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (coffe arábica L.) como provável fonte de substâncias bioativas**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
- BATTISTA, F.; FINO, D.; MANCINI, G. Optimization of biogas production from coffee production waste. *Bioresource technology*, v. 200, p. 884–90, 2016.
- BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M.; ZACCHI, G. (2006) **Direct Catalytic Hydrogenation of Bioethanol-from-Sugarcane Bagasse Effluents over Ru/C Catalyst: An Eco-Efficient Environmentally-Friendly Approach**. In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado/ RS. Anais XX SICAT.
- BOLZON, L.B. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para a degradação do Indigo de Carmina.2007**.(Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, DF, 2007.

BORÉM, Flávio Meira et al. Qualidade do café submetido a diferentes temperaturas, fluxos de ar e períodos de pré-secagem. **Coffee Science-ISSN 1984-3909**, v. 1, n. 1, p. 55-63, 2006.

BORGES, E. R. **Desenvolvimento de um processo biotecnológico para produção de ácido succínico por *Actinobacillus succinogenes***. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

BRESSANI, R.; BRAHAM, J.E. **Coffee pulp: composition, technology, and utilization**. In: Braham JE, Bressani R, editors. Coffee pulp: composition, technology, and utilization. Ottawa: IDRC; 1979. p. 83–8.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R.A. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB, em dois estágios**. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.28, n.2, p.365, 2008.

CAMPOS, L. R., ANJOS, M., & CAMMAROTA, M. C. **Seleção e Caracterização de Resíduos Sólidos Para Produção De Biogás Por Codigestão Anaeróbia**.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; GÍRIO, F.M. **Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments**. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v.67, p.849–864, 2008. DOI: <http://hdl.handle.net/123456789/2429>

CASTRO, E. D.; **Análise da aplicação de casca de café nas propriedades de tijolos de solo-cimento**/ Eliziane Denize de Castro. - 2017. 113 p.

Chala B, Oechsner H, Latif S, Müller J. **Biogas potential of coffee processing waste in Ethiopia**. *Sustainability* 2018;10:2678. <https://doi.org/10.3390/su10082678>.

COMITRE, V. **A questão energética e o padrão tecnológico da agricultura brasileira**. *Informações Econômicas*, São Paulo, v.25, n.12, p.29-35, 1995.

Corro, G., Pal, U., and Cebada, S., 2014. **Enhanced biogas production from coffee pulp through deligninocellulosic photocatalytic pretreatment**. *Energy Science & Engineering* 2 (4):177-187. doi: <https://doi.org/10.1002/ese3.44>

COSTA, A.G.; PINHEIRO, F.G.C.; PINHEIRO, G.C.; DOS SANTOS, A.B.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. **Geração de metano a partir de resíduos lignocelulósicos oriundos da produção do biocombustível: revisão**. *Revista DAE*, n.194, p.36-51, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.003>

CURRELI, N.; AGELLI, M.; PISU, B.; RESCIGNO, A.; SANJUST, E.; RINALDI, A.; **Proc. Biochem**. 2002, 37, 937.

CURRELI, N.; AGELLI, M.; PISU, B.; RESCIGNO, A.; SANJUST, E.; RINALDI, A. Complete and efficient enzymic hydrolysis of pretreated wheat straw. *Process*

Biochemistry, v.37, n.9, p. 937-941, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00301-6)

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources**. Ed. Wiley - VCH, 2008.

DINIZ, D. DOS S. **Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas**. p. 231, 2008

DO VALE, A. T., GENTIL, L. V., GONÇALEZ, J. C., & DA COSTA, A. F. (2007). **Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (coffea arabica, l) e de madeira (cedrelinga catenaeformis)**, Duke. *Cerne*, 13(4), 416-420.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em [~.<http://www.embrapa.gov.br>](http://www.embrapa.gov.br) Acesso em: 20 de junho de 2020

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em [~.<http://www.embrapa.gov.br>](http://www.embrapa.gov.br) Acesso em: 20 de junho de 2020

ESQUIVEL, P.; JIMÉNES, V.M. (2012). **Functional properties of coffee and coffee by-products**.

Estatísticas para o café em 2022. Organização Internacional do Café, 2022. Disponível em [~.<https://www.ico.org/coffee_prices.asp?section=Statistics>](https://www.ico.org/coffee_prices.asp?section=Statistics). Acesso em: 25/06/2022.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin/New York: Water de Gruyter, 1989.

FERREIRA, Valéria Silva. **Pré-tratamento para a biomassa lignocelulósica utilizando processos fotocatalíticos**. 2018. 63 f., il. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica)—Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

FERREIRA, Valéria Silva. **Pré-tratamento para a biomassa lignocelulósica utilizando processos fotocatalíticos**. 2018. 63 f., il. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica)—Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

FRASINELLI, L.; CRISTOVÃO, C.; TERÁN-HILARES, R.; SILVA, S.S.; SANTOS, J.C. **Avaliação do pré-tratamento alcalino do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio visando-se ao aumento da digestibilidade enzimática da celulosa**. Blucher Chem. Eng. Proceed., v.1, p.1046=1051, 2015.

FRIGON, J.C.; GUIOT, S.R. **Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review**. *Biofuel Bioprod. Biorefin Biofpr*, v.4, n.4, p.447-458. 2010.

FURTADO, A. C., 2004, **Estudo do catalisador (10% Ni-1% Cu) suportado na oxidação parcial indireta do etanol**, Dissertação de M.Sc., FEQUI/UFU, Uberlândia, MG, Brasil.

GONÇALVES, José R. et al. Método Gravimétrico de Determinação de Umidade Comparativo à Determinação por Infravermelho. **Revista Processos Químicos**, v. 8, n. 16, p. 61-64, 2014.

HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G. **Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass**. **Bioresource Technology**, v.100, p.10–8, 2009.
DOI:10.1016/j.biortech.2008.05.027

HOLM-NIELSEN, J. B.; SEADI, T. A.; OLESKOWICZ, P. **The future of anaerobic digestion and biogas utilization**. **Bioresource Technology**, v.100, n.22, p.5478-5484, 2009. Doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.046.

JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Cards numbers (28-0317)

JUNIOR. P. F. R. Sumário do Nióbio. 2012. Disponível em:
<https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7400>. Acesso em: 30/11/2020.

KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 1008–1018, 2016.

KLEMM, D. et al. General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose: Section 2.1–2.1.4. **Comprehensive Cellulose Chemistry**, v. I, p. 9–29, 1998.

LARSSON, S.; QUINTANA-SÁINZ, A.; REIMANN, A.; NILVEBRANT, N. O.; JÖNSSON, L. J. Influence of Lignocellulose-Derived Aromatic Compounds on Oxygen Limited Growth and Ethanol Fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 84-86, p. 617-632, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:617>

Lopes, O. F.; de Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. **Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese de Nb₂O₅ e a sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. *Química Nova* 2015, 38, 106.

LOPES, W. S. et al. **Influência da umidade na digestão anaeróbia de resíduos sólidos**. IN: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL. 2002.

LUNK, H. J. et al. “Hexagonal molybdenum trioxide” - Known for 100 years and still a fount of new discoveries. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 20, p. 9400–9408, 2010.

MACHADO, A. E. H., A. M. FURUYAMA, S. Z. FALONE, R. RUGGERIO, D. S. Perez, and A. Castellan. 2000. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere** 40:115–124.

MACHADO, C. R. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de exposição ao ar**. Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu/SP: 2011.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sumário Executivo N–Café: Safra 2018/2019**. Rio de Janeiro: 2019.

MARABEZI, K. **Deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar: reações, isolamento e utilização de ligninas**. 2014. 240f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

MESQUITA, Carlos Magno de et al. **Manual do café: colheita e preparo (Coffea arábica L.)**. Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 52 p. il.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional 2019: ano base 2018**. Rio de Janeiro: EPE, 2019. 61p.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute Acid Hydrolysis of Sugarcane Bagasse at Varying Conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.98, p.49 -58, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1385/ABAB:98-100:1-9:49>

NOWAK, I. ; ZIOLEK, M.; **Chem. Ver.** 1999, 99,3603.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina provenientes de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

OLIVEIRA, R.D. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouros e as possibilidades no mercado de carbono**. 2009. 98f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, n. 2, p. 153–162, 2000.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview.**

International Microbiology, v.5, n.2, p.53–63, 2002. DOI: 10.1007/s10123-002-0062- 3

PREEDY, V. R. **Coffee in Health and Disease Prevention.** London, UK: Elsevier Science, 2014. v. 12

RABELO, S. C.; ROSSEL, C. E. V.; ROCHA, G. J. M.; ZACCHI, G. Enhancement of the Enzymatic Digestibility of Sugarcane Bagasse by Steam Pretreatment Impregnated with Hydrogen Peroxide. **Biotechnology Progress**, v.8, n.5, p.1207–1217, 2012. DOI: 10.1002/btpr.1593

RIBEIRO FILHO, E.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, M.; CARDOSO, R. M.; BANYS, V. L. (2000). **Efeito da Casca de Café (Coffea arabica, L.) no Desempenho de Novilhos Mestiços de Holandês-Zebu na Fase de Recria.** Ciênc. Agrotec., Vol 24 No 1, pp. 225-232

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P. **Avaliação de Catalisadores e da Cinética da Reação de Produção de Hidrogênio a Partir de Reações entre Etanol e Água.** 2007. 174, Universidade Estadual de Maringá- PEQ

RUBIN, E. M. **Genomics of cellulosic biofuels.** *Nature*, v. 454, n. 7206, p. 841–5, 2008.

RUFINO, Sergio Lima; PAES, Juliana Lobo; ALVES, Thaís Barbosa Serpa. EFEITO DA ADIÇÃO DE INÓCULO NO PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DE DEJETOS DE BOVINO. In: **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS 2018.** 2018.

SAEGNER, M.; HARTGE, U., E.; WERTHER, J.; OGADA, T.; SIAGI, Z.; **Combustion of coffee husks.** *Renewable Energy*. v. 23, n.1, p. 103-121, 2000.

SANCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008

SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** *Química Nova*, v.35, n.5, p.1004-1010, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SANTOS, L.C. **Produção de biogás (metano e hidrogênio) a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado no pré-tratamento oxidativo de cascas de café.** 2017. 137f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2017.

SANTOS, L.C. **Produção de biogás (metano e hidrogênio) a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado no pré-tratamento oxidativo de cascas de café.** 2017. 137f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2017.

SUN, Y. & CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, M.J.; KARIMI, K. Enzyme-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: **A review. BioResources**, v.2, n.4, p.707-738, 2007a. DOI: 10.15376/biores.2.4.707-738

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.42, n.1, p.35–53, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>