

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

THIAGO MEDEIROS DOS REIS

VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAFÉ PARA OBTENÇÃO DO BIOGÁS

SÃO MATEUS

2024

THIAGO MEDEIROS DOS REIS

VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAFÉ PARA OBTENÇÃO DO BIOGÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, do Centro Universitário Norte do Espírito Santo, da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientadora: Prof. Dr^a. Laura Marina Pinotti.

Coorientador: Prof. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira

SÃO MATEUS

2024

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

R375v Reis, Thiago Medeiros Dos, 1993-
VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAFÉ PARA
OBTENÇÃO DO BIOGÁS / Thiago Medeiros Dos Reis. - 2024.
106 p. : il.

Orientadora: Laura Marina Pinotti..

Coorientadora: Taisa Shimosakai De Lira.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Casca de café e Borra de café. 3. Biogás e metano. I. Pinotti., Laura Marina. II. Lira, Taisa Shimosakai De. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9


THIAGO MEDEIROS DOS REIS

VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAFÉ PARA OBTENÇÃO DO BIOGÁS


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 17 de setembro de 2024.


COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 LAURA MARINA PINOTTI
Data: 26/09/2024 17:52:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Laura Marina Pinotti
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Documento assinado digitalmente
 THIAGO PADOVANI XAVIER
Data: 27/09/2024 15:25:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thiago Padovani Xavier
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente
 MARCELO FERNANDES VIEIRA
Data: 26/09/2024 20:06:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Universidade Estadual de Maringá

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grato a Deus por sua constante inspiração e luz, que me deram força e coragem para superar todos os desafios ao longo deste caminho. Aos meus amigos, agradeço de coração por todo o apoio e torcida! Um agradecimento especial vai para Naiara Giuriatto, Daniela Luz, Diego Alves e Kaio Reis, por compartilharem momentos de luta e alegria comigo, sempre me apoiando e estando presentes.

Expresso minha gratidão aos técnicos da UFES, Pedro Couto e Jean Fiorotti, pelo apoio e disponibilidade durante todo esse período. Agradeço também a todos os meus professores do CEUNES pelo carinho e pelo conhecimento que me transmitiram.

Uma menção especial à minha mãe, Maria Aparecida Medeiros da Silva: sou imensamente grato por seu apoio incondicional, por compartilhar cada momento comigo, e por me encorajar tanto nos momentos difíceis quanto nos de vitória.

Agradeço profundamente ao Prof. Dr. Thiago Padovani, pelos ensinamentos durante as aulas e pelas valiosas contribuições e sugestões para o desenvolvimento desta dissertação. Minha gratidão também vai à minha coorientadora, Prof^a Dr^a Taisa Shimosakai de Lira, por toda a contribuição, ensinamentos, zelo e paciência durante a realização desta pesquisa.

Um agradecimento especial à Prof^a Dr^a Laura Marina Pinotti, minha orientadora no mestrado. Sou profundamente grato por me proporcionar a oportunidade de crescer profissionalmente, por todo o conhecimento e ensinamentos compartilhados ao longo dos anos. Agradeço por sua constante disponibilidade e por ser um exemplo de profissional para mim. E, acima de tudo, por sua dedicação e atenção.

Este trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), e da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

RESUMO

A produção de café no Espírito Santo desempenha um papel crucial na economia local, sendo fundamental para o desenvolvimento agrícola e financeiro da região. Como o segundo maior produtor brasileiro de café, o estado contribui com mais de 30% da produção nacional, destacando-se na produção de arábica e conilon. Os subprodutos gerados, como cascas e borras de café, representam uma oportunidade valiosa para a produção de energia. No entanto, o desafio reside em maximizar o aproveitamento desses subprodutos, que se destacam não apenas pela quantidade gerada, mas também pela composição rica em matéria orgânica e lipídios, elementos essenciais na produção de metano. A valorização desses resíduos por meio da digestão anaeróbica mostra-se promissora, proporcionando uma destinação sustentável e a geração de subprodutos úteis, como o biogás para produção de energia elétrica e o adubo orgânico. No entanto, a digestão anaeróbica enfrenta desafios relacionados ao equilíbrio de nutrientes, composição e complexidade de moléculas orgânicas de alta massa molecular. Uma forma de transpor essas questões é realizar um pré-tratamento da matéria orgânica, a fim de aumentar a biodegradabilidade e biodisponibilidade das moléculas e realizar a codigestão para equilibrar os nutrientes. Nesse contexto, este estudo avaliou o potencial bioquímico do metano (BMP) de borra de café doméstico (tratada e não tratada) e casca de café industrial (tratada e não tratada) juntamente com resíduos alimentares (codigestão). O lodo de um reator de estação de tratamento de esgotos (ETE) foi utilizado como inóculo. Duplicatas de reatores anaeróbios em batelada (250 mL) foram alimentadas com os substratos em diferentes proporções, utilizando uma relação substrato/inóculo de 1. Os testes de BMP foram realizados em média por 20 dias em temperatura mesófila (35 ± 2 °C). Os níveis mais elevados de BMP foram detectados com 50% de borra de café tratada (400 NmL/gTSV), 50% casca de café tratada (344 NmL/gTSV) e 100% resíduo alimentar (600 NmL/gTSV). Por outro lado, 100% de borra ou casca de café apresentaram baixo percentual de BMP (88 NmL/gTSV) e (186 NmL/gTSV) respectivamente, devido à baixa relação de carbono/nitrogênio e pH fora da faixa ideal. Esses resultados indicam que os resíduos de café têm potencial para recuperação de energia por meio da digestão anaeróbica (AD), destacando a AD como uma alternativa promissora para valorização desses resíduos.

Palavras-chave: Digestão anaeróbica, casca de café, biogás, borra de café, pré-tratamento.

ABSTRACT

Coffee The coffee production in Espírito Santo plays a crucial role in the local economy, being fundamental for the agricultural and financial development of the region. As Brazil's second-largest coffee producer, the state contributes over 30% of the national production, with significant outputs of both Arabica and Conilon. The by-products generated, such as coffee grounds and husks, represent a valuable opportunity for energy production. However, the challenge lies in maximizing the utilization of these by-products, which are notable not only for their quantity but also for their rich composition of organic matter and lipids, essential elements for methane production. The valorization of these residues through anaerobic digestion is promising, offering a sustainable disposal method and generating useful by-products, such as biogas for electricity production and organic fertilizer. However, anaerobic digestion faces challenges related to nutrient balance, composition, and complexity of high molecular weight organic molecules. One way to address these issues is by pre-treating the organic matter to increase biodegradability and bioavailability of the molecules and performing codigestion to balance nutrients. In this context, this study assessed the biochemical potential of methane (BMP) from domestic coffee grounds (both treated and untreated) and industrial coffee husks (both treated and untreated) in combination with food waste (codigestion). Sludge from a wastewater treatment plant (WWTP) was used as the inoculum. Duplicate batch anaerobic reactors (250 mL) were fed with substrates in different proportions, using a substrate/inoculum ratio of 1. BMP tests were conducted on average for 20 days at mesophilic temperature (35 ± 2 °C). The highest BMP levels were detected with 50% treated coffee grounds (400 NmL/gSV), 50% treated coffee husks (344 NmL/gSV), and 100% food waste (600 NmL/gSV). On the other hand, 100% coffee grounds or coffee husks showed low BMP percentages (88 NmL/gSV) and (186 NmL/gSV) respectively, due to low carbon/nitrogen ratios and pH outside the ideal range. These results indicate that coffee residues have potential for energy recovery through anaerobic digestion (AD), highlighting AD as a promising alternative for the valorization of these residues.

Keywords: Anaerobic digestion, coffee husks, biogas, coffee grounds, pre-treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Organização estrutural dos materiais lignocelulósicos	20
Figura 2 – Estrutura química e ligações de hidrogênio intra e inter-moleculares na celulose cristalina... ..	20
Figura 3 – Partes constituintes do café.....	23
Figura 4 – Processamento do café.....	25
Figura 5 – Efeitos dos pré-tratamentos na estrutura lignocelulósica.....	26
Figura 6 – Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia aplicado a biomassas lignocelulósicas.....	31
Figura 7 – Diagrama apresentando as etapas de preparação da casca de café in natura e tratada com hidróxido de sódio.....	39
Figura 8 – (A) Casca de café in natura antes do tratamento; (B) Casca de café após tratamento físico; (C) Material obtido após tratamento alcalino.....	40
Figura 9 - (A) Casca de café in natura antes do tratamento; (B) Casca de café após tratamento físico; (C) Material obtido após tratamento alcalino.....	45
Figura 10: (A) borra de café in natura antes do tratamento; (B) Material obtido após tratamento alcalino.....	46
Figura 11 - AMPTS III - BPC Instruments.....	55
Figura 12 - Espectro na região do infravermelho das cascas e borras de café.....	69
Figura 13 A - Difratoformas de raios-X da borra de café.....	72
Figura 14 A. Difratoformas de raios-X casca antes e após o tratamento. após o tratamento	72
Figura 15 A - Micrografias da borra in natura.....	73
Figura 15 B - Micrografias da borra tratada.....	73
Figura 16 A - Micrografias da casca in natura.....	73
Figura 16 B - Micrografias da casca tratada.....	73
Figura 17A - Potencial bioquímico de biogás dos reatores (controle positivo e negativo)	74

Figura 18 A - Potencial bioquímico de biogás do reator (borra de café)	75
Figura 18B - Potencial bioquímico de biogás do reator (borra tratada)	75
Figura 19a. Potencial bioquímico de biogás do reator (casca).....	75
Figura 19b. Potencial bioquímico de biogás do reator (casca tratada)	75
Figura 20 a - Produção cumulativa de biogás a partir de biomassa borra tratada....	78
Figura 20 b - Produção cumulativa de biogás a partir de biomassa borra de café.....	78
Figura 21 a - Produção cumulativa de biogás a partir de biomassa casca de café....	78
Figura 21 b - Produção cumulativa de biogás a partir de biomassa casca de tratada.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da casca de café em base seca.	26
Tabela 2 – Trabalhos realizados para aproveitamento da casca do café.	28
Tabela 3 –Quantidades adicionadas (em massa) dos substratos e inóculo nos frascos.....	55
Tabela 4 – Resultado da análise elementar e caracterização físico-química da casca de café in natura e tratada.....	57
Tabela 5 – Teor de umidade (TU%) de diferentes amostras de casca do café in natura.....	58
Tabela 6 –Teor de Cinzas (TC%) de diferentes amostras de casca do café in natura.....	59
Tabela 7 – Caracterização química, quanto aos teores de lignina, hemicelulose e celulose da casca de café.....	60
Tabela 8 – Comparação de caracterizações de casca de café realizadas por diversos autores.....	61
Tabela 9 –Resultado da análise elementar e caracterização físico-química da borra in natura e borra tratada.....	62
Tabela 10 –Teor de umidade (TU%) de diferentes amostras de borra do café in natura.....	63
Tabela 11 – Teor de Cinzas (TC%) de diferentes amostras de borra do café in natura.....	63
Tabela 12 –Caracterização química, quanto aos teores de extrativos, lignina, hemicelulose e celulose da borra in natura e borra tratada.....	64
Tabela 13 –Teor de extrativos (TE%) de diferentes amostras de borra do café in natura.....	65
Tabela 14 – Comparação de caracterizações da borra in natura realizada por diversos autores.....	66
Tabela 15 - Resultados da caracterização físico-química dos resíduos e inóculo utilizados	67
Tabela 16 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.....	71
Tabela 17 - Parâmetros utilizados para a equação de Gompertz modificada.....	78

LISTA DE SÍMBOLOS

AGCL	Ácidos graxos de cadeia longa	
AGV	Ácidos graxos voláteis	
Ca (OH) ₂	Hidróxido de cálcio	
CH	Casca de café	
CH ₄	Metano	
CH ₄ /gCH	Metano produzido por grama de casca de café	
CH ₄ /gSV.d	Metano produzido por grama de sólidos voláteis por dia.	
CH ₄ /gSV	Metano produzido por grama de sólidos voláteis	
CO ₂	Dióxido de carbono	
COD ⁻¹	Demanda química de oxigênio	
C:N	Relação entre carbono e nitrogênio	%
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão	
DA	Digestão anaeróbia	
g L ⁻¹	Gramas por volume da solução expresso em litro.	
gSV	Gramas de sólido volátil	
H ₂	Hidrogênio	
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio	
kg	Quilograma	
kg.SV	Quilo de sólido volátil	
KOH	Hidróxido de potássio	
L kg ⁻¹ SV	Litros de biogás por quilograma de sólidos voláteis	
m ³	Metro cúbico	
MA	Massa inicial da amostra analisada	[g]
MAH	Massa da amostra de holocelulose	[g]
MAU	Massa da amostra úmida	[g]
MF	Massa do funil	[g]
MFA	Massa funil/amostra secos	[g]
MWh	megawatt-hora	
mg/L	Miligramas por litro	
mgO ₃ /gCH	Miligramas de ozônio (O ₃) de casca de café	
mL	Mililitro	
mL g ⁻¹ SV	Mililitros de biogás por grama de sólidos voláteis.	
MR	Massa do cadinho	[g]
MRAC	Massa do recipiente/amostra calcinada	[g]
MRAU	Massa do conjunto recipiente/amostra úmida	[g]

MRAS	Massa do conjunto recipiente/amostra seca	[g]
NaOH	Hidróxido de sódio	
NH ₃	Amônia	
NL/L	Litro de gás medido em condições normais de temperatura e pressão	
NmL	Mililitros de gás medido em condições normais de temperatura e pressão	
NmL/gTSV	Mililitros normais por grama de sólidos totais voláteis.	
PBM	Potencial Bioquímico de Metano	
PCH	Casca de café pré-tratada	
pH	Potencial hidrogeniônico	
P/P	Peso por peso	[g]
PV	Peso-volume	%
R/I	Relação Resíduo/Inóculo	
RLS	Razão líquido-sólido	
SCG	Borra de café	
SCOD	Demanda Química de Oxigênio Solúvel	
SSV	sólidos voláteis suspensos	
ST	Sólidos totais	[g]
STV	Sólidos totais voláteis	[g]
SV	Sólidos voláteis	
T	Temperatura	°C
TC	Teor de cinzas	%
TCE	Teor celulose	%
TDS	Sólidos Totais Dissolvidos	
TE	Teor de extrativos	%
TH	Teor de Holocelulose	%
THE	Teor de Hemicelulose	%
TL	Teor de Lignina	%
TU	Teor de umidade	%

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Biomassa lignocelulósica.....	19
3.2. O café	22
3.2.1.Casca do café	26
3.2.2. Borra de café	31
3.2.3.Pré-tratamentos de biomassas lignocelulósicas.....	34
3.3. Produção de biogás a partir da biomassa lignocelulósica	41
3.3.1.Fatores que interferem na produção de biogás	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1.Preparo dos substratos	51
4.2.Caracterização físico-química dos substratos	53
4.2.1.Análise Elementar	54
4.2.2.Determinação do Teor de cinzas.....	54
4.2.3.Determinação do teor de Umidade.....	55
4.2.4.Determinação do teor de lignina.....	55
4.2.5.Determinação do teor de hemicelulose e celulose	56
4.2.6.Determinação do teor de extrativos.....	58
4.2.7.Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.2.8.Difração de Raio-X	59
4.2.9.Microscopia eletrônica de varredura.....	60
4.3.Ensaio de biodigestão e quantificação do biogás	60
4.4.Análise estatística.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.Preparo e caracterização da casca de café	65
5.2.Preparo e caracterização da borra de café	68
5.2.1.Caracterização físico-química da borra de café in natura e borra de café tratada	68
5.2.2.Composição lignocelulósica	70
5.3. Caracterização dos resíduos alimentares (co-substrato) e do lodo.....	73
5.3.1.Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	76
5.3.2.Difração de Raios-X	78

5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (mev)	80
5.3.4. Potenciais bioquímicos do biogás (bbp) e do metano (bmp)	81
5.3.5. Análise estatística.....	85
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, novas alternativas de energia têm sido exploradas como opção as convencionais fontes fósseis, em razão da escassez e problemas ambientais associados ao uso do combustível oriundo do petróleo. Nessa perspectiva, diversos resíduos de biomassa, como os resíduos do café estão sendo estudados para a geração de biocombustíveis (DUARTE *et al*; 2022; KARMEE, 2017).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo, com produção global que, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, atingiu mais de 7 milhões de sacas durante o período de 2020/2021 (HALSTEAD, 2023). O Brasil é o líder mundial na produção de café. Em 2020, o país atingiu um recorde na colheita de café arábica, totalizando 254,1 milhões de toneladas, um aumento de 5,2% em relação a 2019 (DA SILVA FRANCHI; DA SILVA; BARBOSA, 2022). Para a safra 2024-2025, a produção global de Café Arábica (*Coffea arabica*) está estimada em 99,9 milhões de sacas de 60 kg, com o Brasil, tradicionalmente o maior produtor, prevendo uma safra total de 58,81 milhões de sacas, somando as duas principais espécies de café (EMBRAPA,2024).

Contudo, apesar dos benefícios econômicos notáveis, é importante mencionar que o cultivo e processamento do café estão ligados a impactos ambientais negativos. Um dos desafios nesse sentido é a considerável geração de resíduos, tanto na forma líquida quanto sólida, oriundos desse processo (CHEN *et al*; 2019).

A reutilização desses materiais por meio do biorrefino e da economia circular pode ser uma forma promissora de lidar com o desafio do descarte e de criar biocombustíveis e outros produtos de valor agregado. Isso seria especialmente benéfico para países que enfrentam dificuldades e altos custos no gerenciamento desses resíduos (ATTABANI *et al.*, 2019).

Ademais, esses descartes inadequados influenciam negativamente as propriedades físico-químicas do solo e as características biológicas da microfauna e da microbiota presentes no ambiente (ALEMAYEHU; ASFAW; TIRFIE, 2020). Devido ao elevado teor de matéria orgânica presente nos resíduos do processamento do café,

uma alternativa é a sua conversão em biogás por meio de processos anaeróbios (LUZ *et al.*, 2017; NOVITA, 2016).

De acordo com Luz *et al.* (2017), a exploração da borra de café com a finalidade de produzir energia através da digestão anaeróbia apresenta um potencial significativo. Isso se deve à elevada concentração de matéria orgânica (superior a 90%) e lipídios (acima de 25%) presente nesse resíduo, os quais desempenham o papel de substratos no processo de conversão em metano. Adicionalmente, as cascas do café também apresentam características atrativas para possíveis usos energéticos, uma vez que exibem um poder calorífico próximo a 17.500 kJ/kg. Essa característica pode ser aproveitada pela indústria como fonte suplementar de combustível (MARCEDO; RAMBO, 2016).

No entanto, a digestão anaeróbica do material lignocelulósico enfrenta restrições no equilíbrio de nutrientes, composição e complexidade de moléculas orgânicas de alta massa molecular (FRIGON *et al.*, 2012; CREMONEZ *et al.*, 2013). Pesquisas recentes focam no aprimoramento dessa técnica através de pré-tratamento e codigestão. O pré-tratamento aumenta a biodegradabilidade e biodisponibilidade de moléculas orgânicas, resultando em maior velocidade e produção de metano (BATTISTA; FINO; MANCINI, 2016). E a codigestão envolve a combinação de diferentes substratos durante a digestão anaeróbica, resultando em benefícios significativos. Além disso, a codigestão permite o aproveitamento de resíduos orgânicos variados, reduzindo a dependência de uma única fonte de biomassa (DORNELAS, 2021).

Na literatura são encontrados trabalhos onde foi estudado o pré-tratamento de resíduos de café (SANTO *et al.*, 2018; NAVA-VALENTE *et al.*, 2023; BATISTA *et al.*, 2016) e o processo de codigestão (CHALA *et al.*, 2018; KAMPIOTI e DIMITRIOS, 2022; TEIXEIRA, 2021) na produção de biogás por digestão anaeróbia. No entanto, é importante enfatizar que esses autores não caracterizaram físico-quimicamente e morfologicamente os substratos tratados e não tratados (borra e casca de café). Além disso, não foram encontrados trabalhos de comparação desses dois resíduos (casca e borra de café não tratado e tratado) em diferentes proporções com resíduos alimentares e lodo de esgoto na produção de biogás.

Diante disso, neste trabalho foi realizado um pré-tratamento alcalino nos resíduos borra e casca de café, foi feita a análise físico-química e morfológica desses resíduos, para verificar se o pré-tratamento resultaria em alterações na estrutura do material lignocelulósico, e, por fim, foi verificado se o pré-tratamento interferiria no processo de codigestão anaeróbia dos resíduos do café com resíduos alimentares

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral produzir e avaliar a geração de biogás a partir de resíduos de café, investigando o impacto do pré-tratamento na biodegradabilidade e eficiência da digestão anaeróbica.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar pré-tratamento nos resíduos de café (borra de café e casca de café) e caracterizar físico-quimicamente e morfologicamente os substratos tratados e não tratados;
- Verificar se os resíduos do café tratados e não tratados são possíveis de sofrer digestão anaeróbia e acompanhar a produção de biogás;
- Realizar misturas de resíduos do café com resíduos alimentares e lodo de esgoto para acompanhar a produção de biogás.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo refere-se à revisão de literatura necessários para o desenvolvimento e compreensão desta pesquisa. Tendo em vista uma melhor contextualização da temática, a utilização da técnica de digestão anaeróbia será ressaltada, dentre os métodos de obtenção de biogás, associada a realização de misturas de resíduos do café com resíduos alimentares. Serão abordados os conceitos, parâmetros e aplicações associados ao método.

3.1. BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

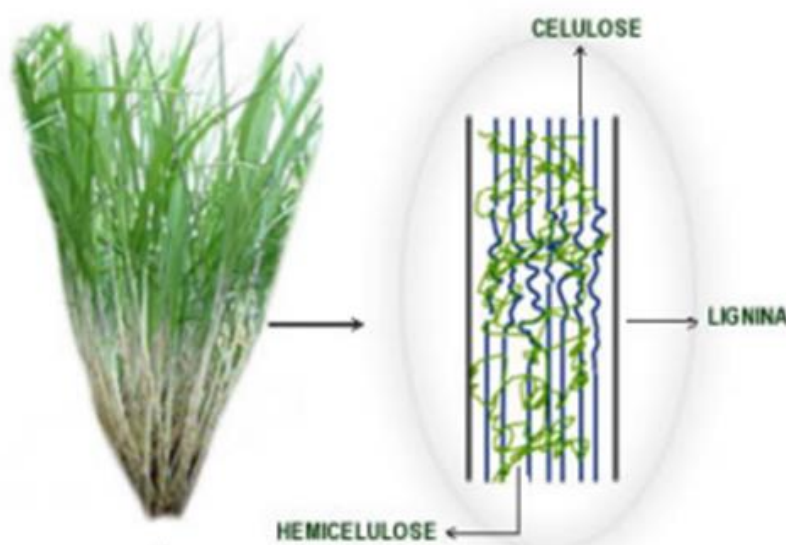
A biomassa lignocelulósica oferece uma rica fonte de material orgânico, disponível em grandes volumes como subprodutos das atividades agrícolas, florestais e urbanas (ZHENG, et al., 2014). Esses recursos são altamente vantajosos, uma vez que fornecem uma fonte de energia renovável ecologicamente benéfica. Além disso, eles não competem com a produção agrícola destinada à alimentação humana e animal, sendo também abundantes e de baixo custo (RUBIN, 2008).

A aplicação potencial dessa biomassa é vasta, com destaque para a produção alternativa de combustíveis, como etanol, biogás e hidrocarbonetos. Para otimizar a eficiência dessas conversões, bem como os rendimentos e a seletividade desses processos, é fundamental compreender a estrutura química da biomassa (MONLAU *et al.*, 2013).

Essa estrutura básica engloba três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina, os quais estabelecem interações intermoleculares complexas, como demonstrado na Figura 1 (KUMAR; SHARMA, 2017). Além desses, pequenas quantidades de extrativos e cinzas também estão presentes (JIANG *et al.*, 2017).

Tanto a celulose (Figura 2) quanto a hemicelulose desempenham papéis cruciais na geração de açúcares, fundamentais em diversos processos químicos conduzidos nas biorrefinarias (JIANG *et al.*, 2017). A estrutura da biomassa lignocelulósica evoluiu para resistir à degradação por micro-organismos e animais, resultando em mecanismos de resistência complexos contra a quebra de ligações químicas (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017).

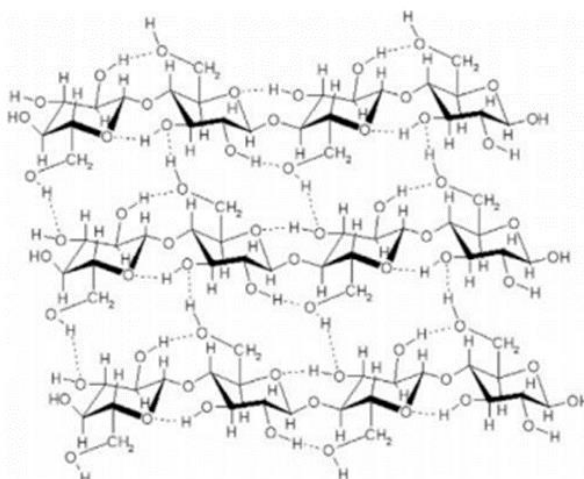
Figura 1 – Organização estrutural dos materiais lignocelulósicos



FONTE: SANTOS (2012)

A celulose é um polímero composto por regiões cristalinas e amorfas, cuja configuração é determinada pela origem e aquisição do material da parede celular. Ela é considerada o principal elemento estrutural da parede celular das plantas, e é formada a partir de longas cadeias de glicose ligadas por meio de ligações glicosídicas (MOURA *et al.*, 2018).

Figura 2: Estrutura química e ligações de hidrogênio intra e inter-moleculares na celulose cristalina.



FONTE: SAMEERRAHATEKAR, 2008.

Trata-se de um homopolímero linear composto por D- β -anidroglicopiranosose conectada por junções glicosídicas β -(1-4). Essa composição torna a celulose

insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. No entanto, processos químicos podem desintegrar sua estrutura em glicose através de tratamento com ácidos em temperaturas elevadas (DAHMAN *et al.*, 2017).

Por outro lado, a lignina é um polímero amorfo com uma complexa estrutura de rede aromática que confere resistência às paredes celulares das plantas. Composto por unidades de oxifenilpropano ligadas por ligações C-C e C-O, a lignina resulta da polimerização de álcoois coniferílico, cumarílico e sinapílico (WANG *et al.*, 2019). No processo de lignificação, ela é depositada entre os microfilamentos de celulose, fortalecendo e dando resistência à parede celular, além de protegê-la contra pragas devido à sua estrutura tridimensional complexa (MOURA *et al.*, 2010).

Em contraste, a hemicelulose é majoritariamente formada por pentoses e hexoses, tais como xilose, arabinose, glicose, manose e galactose, e possui menor peso molecular quando comparada à celulose. Sua composição varia entre diferentes plantas (MENEZES, 2007; LADEIRA, 2013; FARHAT *et al.*, 2017).

As cadeias de hemicelulose são consideravelmente mais curtas que as da celulose, consistindo em cerca de 200 unidades de açúcar por molécula, com peso molecular inferior a 30.000 (LADEIRA, 2013; FARHAT *et al.*, 2017). Na matéria seca da parede celular vegetal, é o segundo componente mais significativo, representando de 30% a 40% (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009).

A quantificação do teor desses componentes nas amostras vegetais é de grande importância (ALVES *et al.*, 2016). No caso da lignina, existe um método direto de determinação chamado de lignina Klason. Nesse método, utiliza-se ácido sulfúrico diluído para dissolver os carboidratos presentes na amostra, deixando apenas a lignina. Em seguida, a lignina é filtrada e sua massa é determinada, permitindo assim a quantificação precisa desse componente (DA SILVA; SCAPIN, 2020).

Assim como as hemiceluloses, a lignina desempenha um papel importante como uma barreira física contra a ação enzimática sobre a celulose durante o processo de hidrólise enzimática. A presença dessa substância é reconhecida como um dos principais fatores responsáveis pela baixa recuperação de açúcares a partir de materiais lignocelulósicos. A lignina pode, em muitos casos, se ligar de maneira

irreversível às enzimas hidrolíticas, o que diminui a disponibilidade dessas enzimas para desencadear a quebra da celulose (SANTOS *et al.*, 2013).

No âmbito da análise da holocelulose, que envolve a determinação total de carboidratos nas células vegetais, incluindo celulose e hemicelulose, diversos métodos podem ser aplicados. Entre eles, destaca-se a deslignificação, que remove a lignina para isolar a fração desejada. Um método comum usa uma solução acidificada de cloreto de sódio ou o método clorito ácido/acético, onde o clorito de sódio em meio ácido gera dióxido de cloro para atacar a lignina, resultando em um produto solúvel (RODRIGUES *et al.*, 2020).

Dessa forma, para viabilizar a utilização de materiais lignocelulósicos em processos de bioconversão, é vantajoso submetê-los a um pré-tratamento, tornando a celulose mais acessível aos microrganismos (BAÊTA, 2016).

3.2. O CAFÉ

A Organização Internacional do Café (OIC, 2021), avaliou a produção de café durante o período cafeeiro de 2020-2021 em nível mundial, e estimou uma produção total correspondente a 175,347 milhões de sacas de 60 kg. De acordo com a EMBRAPA, o Brasil se tornou o principal fabricante e exportador de café internacional em 2021 (EMBRAPA, 2021).

Conforme levantamento realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a colheita de café no Brasil em 2022 registrou um total de 50,92 milhões de sacas beneficiadas, apresentando um aumento de 6,7% em relação à safra de 2021. No que diz respeito aos principais estados produtores, o Espírito Santo se posiciona como o segundo colocado, contribuindo com 16,7 milhões de sacas no ano de referência de 2022 (CONAB, 2022).

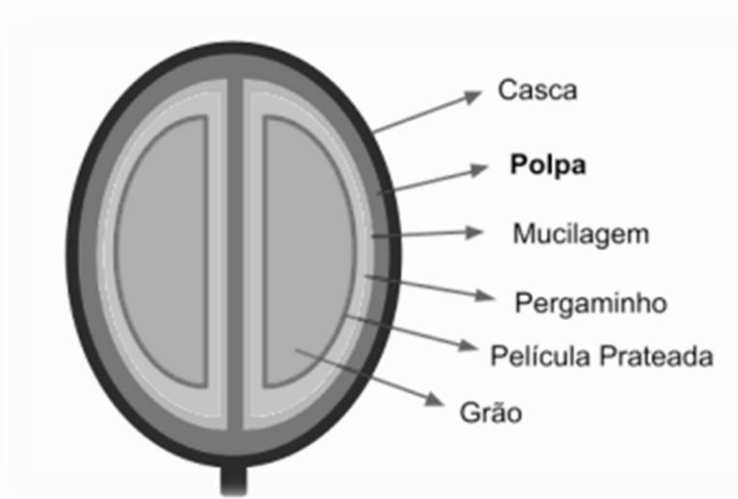
Atualmente, o café da espécie arábica prevalece como o tipo dominante, principalmente cultivado no estado de Minas Gerais, seguido por São Paulo, Espírito Santo e Bahia. Esses quatro estados juntos são responsáveis por concentrar aproximadamente 85% da produção nacional da espécie *Coffea arábica* (CONAB, 2020).

Durante o período de janeiro a abril de 2022, as cinco nações que mais importaram café do Brasil no referido período foram a Alemanha, com aquisição de 2.542.305 sacas de 60kg, seguida pelos Estados Unidos com 2.501.007 sacas, a Bélgica com 1.418.816 sacas, a Itália com 1.194.247 sacas e o Japão com 641.751 sacas (CECAFÉ, 2022). Esses dados evidenciam a notável contribuição da indústria cafeeira para a economia do país.

O grão de café é composto por seis camadas distintas. Na parte externa, há o exocarpo, uma película fina e rígida. Logo após, o mesocarpo de cor branca amarelada e sabor doce, contém carboidratos, fibras solúveis, minerais e proteínas. A mucilagem, que vem a seguir, une as sementes e é constituída principalmente por água, proteína, açúcar, pectico e cinzas (ROTTA *et al.*, 2021).

Mais abaixo, encontra-se o endocarpo, conhecido como pergaminho, uma casca fibrosa composta por α -celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. A epiderme, ou "pele prateada", é uma fina camada rica em fibras, polissacarídeos, proteínas, gorduras e cinzas. Por fim, o endosperma, chamado de café verde, é o estágio comercialmente reconhecido do grão (IRIONDO-DEHOND *et al.*, 2019) (Figura 3).

FIGURA 3 - Partes constituintes do café.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, 2021.

Existem dois métodos distintos para processar café: via úmida e via seca, conforme apresentado na Figura 4. A seleção entre esses métodos requer a consideração de diversos fatores, como as condições climáticas locais, recursos financeiros e equipamentos disponíveis, as demandas dos consumidores em relação à qualidade do produto, conformidade com requisitos ambientais, como autorizações para uso de água, além do acesso à tecnologia para tratar a água residual gerada (BOREM, 2008).

No Brasil, o método mais comum é o beneficiamento a seco, durante o qual todo o grão é seco, resultando no café natural (MESQUITA *et al.*, 2016). O processamento a seco (PVS) envolve a distribuição uniforme de frutas recém-colhidas até uma espessura aproximada de 8 cm em um cercado limpo, geralmente denominado de terreiro. Os grãos geralmente secam o suficiente após 12 a 15 dias sob condições de sol (MURTHY;NAIDU, 2012).

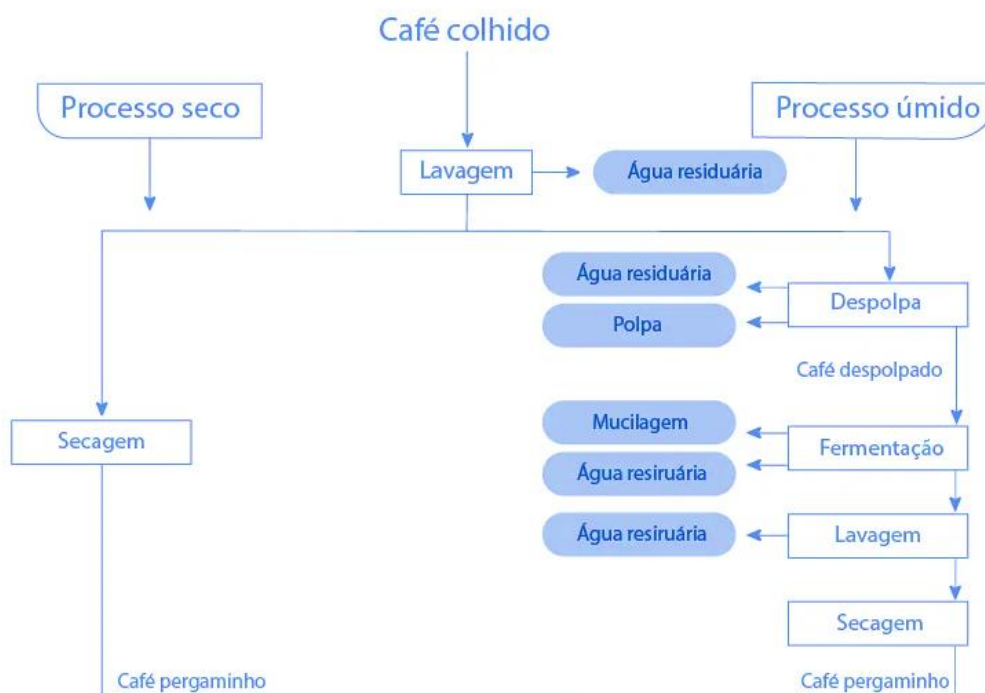
Os grãos secos não são colocados em condições de umidade, o que seria capaz de prejudicar a sua qualidade com o desenvolvimento de bolores e fungos. Cada lote de grãos é embalado individualmente em seu próprio saco limpo. A secagem adequada é fundamental para a qualidade do café em termos de cor, forma e aroma. A taxa de secagem do pergaminho depende da umidade inicial, temperatura ambiente, umidade do ar, espessura de distribuição e frequência de rotação (CAMPOS; PEREIRA; PRADO, 2010).

Certas indústrias optam pelo método de processamento via úmida para o café, que envolve a remoção da casca dos grãos antes da secagem. Isso pode resultar na produção de café despulpado (quando apenas a casca é retirada) ou café descascado (quando tanto a casca quanto a mucilagem são retiradas) (IJANU; KAMARUDDIN; NORASHIDDIN, 2020)

No processo de processamento via úmida (PVU), a polpa da fruta é retirada por um despulpador antes da secagem. A operação de descascamento ocorre mecanicamente em um despulpador, onde uma parte do fruto é eliminada, enquanto outra parte permanece fixada ao pergaminho. (IJANU;KAMARUDDIN; NORASHIDDIN, 2020). O pergaminho é então removido durante um processo de fermentação natural em água. A temperatura ideal para a fermentação situa-se entre 30°C e 35°C, sendo recomendado agitar a massa de café 2-3 vezes durante esse

período. A remoção da mucilagem leva cerca de 24 a 36 horas para a espécie *Coffea arabica* e 72 horas para a *Coffea robusta* (MURTHY;NAIDU, 2012).

Figuro 4 –Procedimento de Produção do Café



Fonte: Adaptado de Cássia et al. (2021).

A produção de café envolve várias fases que geram uma considerável quantidade de resíduos em todas as etapas do processo. Isso abrange desde o cultivo até o armazenamento, transporte e comercialização. Cerca de 45% do café que passa pelo beneficiamento acaba sendo descartado na forma de resíduos, incluindo cascas e polpas (GRAÇA;CALDAS, 2017).

Por outro lado, o café solúvel, é uma forma conveniente e instantânea de café que se dissolve facilmente em água. Produzido a partir da extração dos sólidos solúveis do café torrado e moído, o processo envolve a concentração, secagem e aglomeração desses extratos, resultando em grânulos solúveis em água (TODA, 2016; DURÁN *et al.*, 2017).

A análise da produção de uma tonelada desse café cru revela que resulta em aproximadamente 480 kg de borra. Isso leva em consideração as perdas que ocorrem durante a torrefação, bem como a eficiência de extração, que oscila entre 20% e 40%.

É importante ressaltar que a borra em questão corresponde a quase metade dos resíduos gerados pelo processo de torrefação na indústria de café solúvel, conforme apontado pelo mesmo estudo (DURÁN *et al.*, 2017).

Atualmente, grande parte desses resíduos é compostada para melhorar o solo e reduzir fertilizantes químicos, porém, o descarte inadequado ainda ameaça o ambiente, potencialmente contaminando solo e água (GRAÇA ; CALDAS, 2017).

Esses resíduos da indústria do café, como cascas e borras, têm potencial para reutilização. O Brasil, um líder global na produção de café, possui grande quantidade desses subprodutos. O aproveitamento desses materiais poderia contribuir para a preservação do meio ambiente, reduzir desperdício e expandir as fontes energéticas nacionais (SILVA FRANCHI *et al.*, 2022).

3.2.1. CASCA DO CAFÉ

A constituição da casca de café pode variar conforme a espécie do fruto, a região de cultivo e a estação do ano em que é colhido, conforme destacado por ROSSETTI (2007). A Tabela 1 mostra a composição desse resíduo de acordo com diversos pesquisadores. As diferentes composições encontradas se devem aos fatores acima citado, como também a diferentes metodologias utilizadas na quantificação.

No que diz respeito à composição química, a casca de café em seu estado bruto exibe uma ampla variedade de componentes. Segundo Baêta *et al.*, (2017), os teores de hemicelulose podem variar entre 11% e 31,5%, a celulose entre 16% e 43,8%, a lignina entre 9% e 24,4%, os extrativos entre 17,7% e 38%, enquanto as proteínas estão situadas entre 8% e 11%.

Tabela 1 - Composição da casca de café em base seca.

Composto (%)	Celulose	Hemiceluloses	Lignina	Cinzas	Extrativos
Silva, 2012	43,80	31,52	24,35	-	-
Albuquerque e Araújo, 2016	24,0		19,0	6,9	26,0
Freitas, 2016	24,50	19,86	13,68	0,36	38,0
Santos <i>et al.</i> , 2018	32,50	20,80	27,10	4,50	22,0
Baêta <i>et al.</i> , 2017	29,17	28,96	22,35	4,60	17,67

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao longo de um extenso período, as cascas de café foram tradicionalmente utilizadas diretamente no solo como fertilizante. Contudo, devido à presença de compostos tóxicos, essa prática pode desequilibrar os macros e micronutrientes no solo, incentivando a busca por alternativas para o aproveitamento das cascas de café (BEKALO; RHEINARDT, 2010; SHEMEKITE, 2014).

Embora tenham sido conduzidas pesquisas sobre a incorporação desses resíduos em rações para animais, a elevada concentração de taninos, proteínas de difícil decomposição, cafeína e polifenóis tem restringido essa aplicação (BLINOVÁ *et al.* 2017).

Em um estudo conduzido por Albuquerque e Araújo (2016), a produção de biogás foi investigada através do processo de biodigestão anaeróbia, empregando casca de café. Os autores realizaram dois experimentos para estudar a influência da moagem da casca de café e do controle de temperatura na produção de biogás. No primeiro experimento, utilizaram casca de café moída e controlaram a temperatura em condições mesofílicas (37 °C), obtendo 25,5 mL de biogás. No segundo experimento, usaram casca de café sem moagem e sem controle de temperatura, resultando em apenas 8,9 mL de biogás. Esses resultados destacam a importância da moagem e do controle de temperatura no processo.

Além disso, existem aplicações pouco exploradas para os resíduos (casca e polpa) provenientes da produção de café. Uma dessas possibilidades é a utilização em processos biotecnológicos para a produção de enzimas, ácido cítrico e compostos aromáticos. Como exemplo, Lima *et al.*, (2013) empregaram a casca de café na produção de celulases. Após um período de cultivo de 5 dias a $24 \pm 2^\circ\text{C}$, eles alcançaram atividades enzimáticas de 0,394 e 0,358 U mL⁻¹ ao utilizar os fungos *Trichoderma pseudokoningii* 1052 e *Trichoderma reesei* 1612, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta uma revisão de alguns desses estudos, focados em agregar valor aos resíduos gerados ao longo da cadeia de produção e consumo do café.

Tabela 2 - Trabalhos realizados para aproveitamento da casca do café.

Resíduo	Objetivo	Fonte
Casca de Café	Realizar análise da combustão de dois tipos de casca de café	(Saenger <i>et al.</i> , 2001)
Casca de Café	Produção de bioabsorventes visando à remoção de metais pesados.	(Oliveira <i>et al.</i> , 2008)
Casca de Café	Pirólise da casca de café	(Silva, 2012)
Casca de Café	Produção de etanol e carvão ativado	(Tehrani <i>et al.</i> , 2015)
Casca de café e dejetos bovinos	Produção de biogás	(Albuquerque e Araújo, 2016)
Casca de café	Celulases	(Lima, <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de café	Biogás	(Jayachandra <i>et al.</i> , 2011)
Casca de café	Biogás	(Ulsido <i>et al.</i> , 2016)
Cascas de café	Biogás e etanol	(Santos <i>et al.</i> , 2018)
Cascas de café	Biogás	(Baêta <i>et al.</i> , 2017)
Casca de Café	Biogás	(Passos <i>et al.</i> , 2018)
Casca de Café	conversão enzimática de polissacarídeos	(Silva <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: Elaborado pelo autor

O estudo de Oliveira *et al.*, (2008) investigou o potencial da casca de café como adsorvente de metais tóxicos em águas residuais. Os resultados indicaram uma notável eficácia dessa biomassa na remoção de metais de soluções aquosas, especialmente quando as concentrações estavam em torno de 50 mg/L. Destacou-se particularmente a eficiência na adsorção do Cu(II), atingindo uma taxa de até 98%. Isso foi alcançado mediante a adição de 1 grama de casca a 150 mL de solução aquosa, ao longo de 72 horas. Esses resultados destacaram o potencial da casca de

café como um bioadsorvente viável para tratar águas residuais contaminadas por metais tóxicos.

No entanto, é importante observar que os autores não discutiram o destino subsequente das cascas após seu uso como adsorventes. Essa questão poderia se transformar em uma preocupação ambiental, pois esse resíduo demandará um tratamento específico após sua aplicação inicial.

A utilização da casca de café em processos térmicos para geração de energia enfrenta dificuldades. Isso se deve ao fato de que essa abordagem não explora de forma eficiente o potencial da casca de café como biomassa lignocelulósica. A combustão da casca de café gera um gás de baixa densidade energética e com alto teor de impurezas (MARTINEZ *et al.*, 2021). Embora a pirólise resulte em carvão com elevado poder calorífico (24,6 MJ/kg de PCS e 23,16 MJ/kg de PCI), seu uso industrial é restrito pelo elevado teor de cinzas (SILVA, 2012).

Gouvea *et al.*, (2009) analisaram diferentes formas da casca de café para a produção de etanol. Eles descobriram que a casca de café bruta teve os melhores resultados, produzindo cerca de $8,49 \pm 0,29$ g de etanol por 100 g de casca de café em base seca, equivalente a 13,6 g de etanol por litro após a fermentação. A temperatura de 30°C e uma concentração de leveduras de 3 g/L foram as condições mais favoráveis para a fermentação da casca de café. Esses resultados foram considerados promissores, pois a produção de etanol da casca de café bruta se aproximou de outras biomassas lignocelulósicas que passaram por processos mais complexos. O estudo também ressaltou a possibilidade de pré-tratamentos para aumentar a produção de etanol a partir desse resíduo.

Jayachandra *et al.*, (2011), realizaram um processo de pré-tratamento na casca de café utilizando fungo termofílico *Mycotypha*, para permitir a biometanação. Ao longo de dois meses, eles quantificaram a produção de gás a uma taxa de 25,62 mL de gás por dia para cada quilograma de biomassa pré-tratada, comparando com os 23,26 mL de gás por dia para a mesma quantidade de biomassa não tratada. No entanto, a composição específica do gás gerado não foi detalhada, e também não houve uma avaliação do potencial econômico dos 15 dias necessários para o pré-tratamento.

Ulsido *et al.*, (2016), concentraram-se em aproveitar a abundante quantidade de cascas de café produzidas na Etiópia. Eles investigaram a produção de metano a partir dessas cascas em diferentes faixas de temperatura, mesofílica e termofílica. Os resultados apontaram que a temperatura mesofílica, a $37 \pm 2^\circ\text{C}$, resultou no melhor rendimento, atingindo $131,67 \pm 5,75$ mL de CH_4 por grama de sólidos voláteis suspensos (SSV).

No estudo de Santos e colaboradores (2018), foi realizado um exame da viabilidade da produção de bioetanol e biogás a partir de cascas de café, utilizando um processo de pré-tratamento com ozônio. Eles investigaram variáveis como a razão líquido-sólido (RLS), o pH e a carga específica de ozônio aplicada (COEA). A fração sólida obtida após o pré-tratamento foi empregada para a produção de bioetanol, enquanto a fração líquida, contendo lignina e hemicelulose, foi utilizada para gerar biogás, incluindo metano e hidrogênio. Sob as condições otimizadas (RLS de 10 mL g^{-1} , pH 11 e COEA de 81,0 mg $\text{O}_3 \text{ g}^{-1}$), foram alcançadas produções estimadas de cerca de 36 mg de bioetanol por grama de casca e 29 NmL de metano por grama de casca.

Centrado na geração de metano, Baêta *et al.*, (2017) concentraram-se na produção desse gás a partir de cascas de café, empregando um processo de pré-tratamento utilizando vapor. Dentre as várias condições testadas, a biomassa que passou por um pré-tratamento de 60 minutos a 120°C demonstrou a maior produção de metano registrada em 144,96 NmL de CH_4 por grama de demanda química de oxigênio (COD^{-1}). De maneira curiosa, essa condição não resultou na maior liberação de açúcares fermentáveis, sugerindo que isso poderia ser atribuído à possível formação de inibidores durante o processo.

Passos *et al.*, (2018), submetem a casca de café em um processo de pré-tratamento por explosão a vapor, juntamente com microalgas, com o objetivo de melhorar sua biodegradabilidade anaeróbica. A produção de metano (CH_4) a partir da casca de café sem pré-tratamento foi de 100 mL CH_4 por grama de sólidos voláteis suspensos (SSV^{-1}). No entanto, após o pré-tratamento a 120°C por 60 minutos e a 180°C por 15 minutos, houve um aumento de 37% e 23% na produção de biogás, respectivamente. Quando houve codigestão com microalgas, a produção de metano foi de 172,1 mL $\text{CH}_4 \text{ g SSV}^{-1}$ para a biomassa sem pré-tratamento (casca de café +

microalgas) e 196,1 mL CH₄ g SSV⁻¹ para a mesma mistura pré-tratada a 120°C por 15 minutos.

Na pesquisa de Silva e colaboradores (2022), a casca de café (CH) foi submetida a um processo de pré-tratamento com água quente líquida (LHW) como uma alternativa para aprimorar a conversão enzimática dos polissacarídeos deste substratos em açúcares fermentáveis por meio da hidrólise enzimática. A condição considerada ideal (200 °C, 41 min, LSR de 5 mL g⁻¹) foi escolhida como a mais apropriada para a hidrólise enzimática, resultando em um valor de hidrólise enzimática (EHY) de 75,3% com uma carga enzimática de 40 FPU g PCH⁻¹. Em contraste, a aplicação da etapa de extração alcalina à casca de café pré-tratada (PCH) não se mostrou eficaz para melhorar o EHY, uma vez que a fração de celulose não foi preservada.

Estes estudos refletem a importância de encontrar aplicações para os resíduos de café gerados durante o processamento. Embora haja pesquisas em andamento, ainda não existem métodos estabelecidos para aproveitar completamente as cascas de café, o que sugere a necessidade de investigações futuras.

Vários pesquisadores, como Gouvea *et al.*, (2009), Santos *et al.*, (2018) e Baêta *et al.*, (2017), destacaram o potencial energético das cascas de café. A aplicação de pré-tratamentos pode expandir as possibilidades de produção de biocombustíveis, como etanol e biogás, a partir dessas cascas. Isso permitiria o uso eficiente de todas as frações resultantes desse processo.

3.2.2. Borra de café

No contexto da produção de café, a borra de café emerge como um dos principais subprodutos, apresentando um processo de geração singular em comparação com outros resíduos, o que confere desafios ao seu gerenciamento integrado. Estimativas indicam que a produção de uma tonelada de café verde resulta em cerca de 650 kg de borra de café doméstica. Além disso, a produção de café solúvel gera até 2 kg de borra de café industrial por cada quilo produzido (MURTHY; NAIDU, 2012).

A borra de café doméstica se origina durante a infusão a quente do café torrado e moído, enquanto a borra industrial é produzida pela extração dos sólidos solúveis

do café torrado e moído. Esses sólidos passam por um processo subsequente de concentração, secagem e aglomeração, culminando em grânulos solúveis em água, características distintivas do café solúvel (TODA, 2016).

No Brasil, a produção diária de café verde chega a quase 10.000 toneladas. Deste total, cerca de 10% é destinado à produção de café solúvel, o que representa aproximadamente 730 mil toneladas de borra de café industrial geradas anualmente. A nível mundial, estima-se que a produção total de borra de café alcance 13 milhões de toneladas por ano, com 24,5% sendo do tipo doméstico e 75,6% do tipo industrial (CONAB, 2016, 2018; RAMALAKSHMI *et al.*, 2009; SILVA FRANCHI *et al.*, 2022).

Segundo a Norma Brasileira NBR nº 10.004 (ABNT, 2004a), a borra de café é categorizada como resíduo Classe II-A. Apesar de conter uma quantidade expressiva de matéria orgânica e ser biodegradável, a borra também apresenta níveis consideráveis de cafeína, fenóis, taninos e ácido clorogênico, o que pode implicar em potencial toxicidade ambiental (FERNANDES *et al.*, 2017).

O destino predominante para a borra de café proveniente de residências, cafeterias e da indústria é a disposição em aterros sanitários (JANISSEN; HUYNH, 2018). Contudo, a disposição em aterros sanitários, especialmente quando desprovida de sistemas de tratamento de gases, uma situação comum em muitos aterros brasileiros, contribui significativamente para a emissão de gases de efeito estufa. (BRASIL, 2010).

A borra de café revela uma complexa composição de elementos orgânicos, abrangendo ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose e diversos polissacarídeos. Essa diversidade de constituintes não apenas desperta interesse, mas também desenha um horizonte vasto de possibilidades em setores que vão desde a indústria cosmética e farmacêutica até energias renováveis. Nesse contexto, os elementos presentes na borra de café emergem como fontes promissoras para a criação de produtos inovadores, destacando-se pela potencialidade de agregar valor de maneira sustentável (CAMPOS-VEGA, 2015).

Devido aos distintos processos de geração, que abrangem desde a borra doméstica até a industrial, e à diversidade de tipos de café utilizados, como robusta,

conilon e arábica, tanto na produção de café torrado e moído quanto no café solúvel, é frequente observar variações na composição química da borra de café.

Essas variações, especialmente em relação à umidade e à concentração de nutrientes, são influenciadas pelas nuances inerentes a cada fase do processo, contribuindo para a complexidade e singularidade desse resíduo orgânico.

A borra de café de origem industrial tende a apresentar uma maior proporção de carbono e uma menor quantidade de nitrogênio, resultando em relações C:N que variam de 17:1 a 57:1, como observado em estudos anteriores (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014; QIAO *et al.*, 2015). Por outro lado, a borra de café doméstica costuma apresentar relações C:N que se situam entre 17:1 e 35:1, conforme evidenciado em pesquisas anteriores (LUZ *et al.*; 2017, VITEZ *et al.*, 2016).

O pH das borras de café, embora varie dentro da faixa de 4,3 a 6,3, demonstra valores semelhantes em ambos os tipos de borra. Isso sugere que o tipo de café utilizado exerce uma influência maior sobre esse parâmetro, assim como ocorre com os parâmetros relacionados à celulose, hemicelulose e lignina (DAI *et al.*, 2019).

A umidade das borras de café varia de acordo com sua origem. As borras industriais podem ser úmidas ou passar por secagem, enquanto as domésticas tendem a ser mais úmidas inicialmente e secam ao longo do tempo. Isso se deve aos custos mais elevados envolvidos na secagem das borras industriais (CAMPOS-VEGA, 2015).

A borra de café industrial apresenta maiores teores de lipídios e matéria orgânica, o que sugere que o processo de extração durante a fabricação do café solúvel influencia essas características (TODA, 2016).

Devido ao alto teor de matéria orgânica presente na borra de café, tanto na variedade doméstica quanto na industrial, surgiram iniciativas de aproveitamento desse recurso. Entre elas, destaca-se a produção de silagem e ração animal (MURTHY; NAIDU, 2012), bem como seu uso como adubo em plantações agrícolas (WANGEN *et al.*, 2015).

Além disso, o elevado conteúdo de lipídios, que representa cerca de 20% a 30% nas borras de café, desempenha um papel fundamental na conversão de metano

durante o processo de digestão anaeróbia, resultando na produção de biogás com alto potencial energético (KIM *et al.*, 2017; LUZ *et al.*, 2017, 2018).

A utilização das borras de café para a geração de energia é uma solução sustentável que evita a necessidade de alocar culturas alimentares para esse fim (KWON; YI; JEON, 2013). Além disso, essa tecnologia está acessível a produtores de diversos tamanhos (STREITWIESER, 2017; WANG *et al.*, 2018) e contribui para a produção de biofertilizantes que podem ser aplicados em cultivos agrícolas, gerando uma fonte adicional de renda (LUZ *et al.*, 2018).

Dentre as alternativas de aproveitamento desse resíduo, destaca-se a produção de biocombustíveis como diesel, bioetanol e biogás, revelando resultados promissores. Pesquisas conduzidas por Tehrani *et al.* (2015) demonstraram que o pré-tratamento da borra de café, mediante cozimento a 90°C por 30 minutos, proporcionou um aumento de 13% na produção de etanol. Explorando diferentes condições de temperatura e tempos de fermentação durante o cozimento, também investigaram a viabilidade de produzir carvão ativado por meio de ativação química com ácido fosfórico e ativação física com vapor.

Além disso, Phimsen *et al.*, (2016) utilizaram a borra de café para extrair óleo, produzindo biodiesel com propriedades físico-químicas que atenderam às especificações do diesel comercial bi-hidrogenado. Esses estudos ressaltam o potencial dos resíduos de café como matéria-prima sustentável para a obtenção de biocombustíveis.

3.2.3. PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

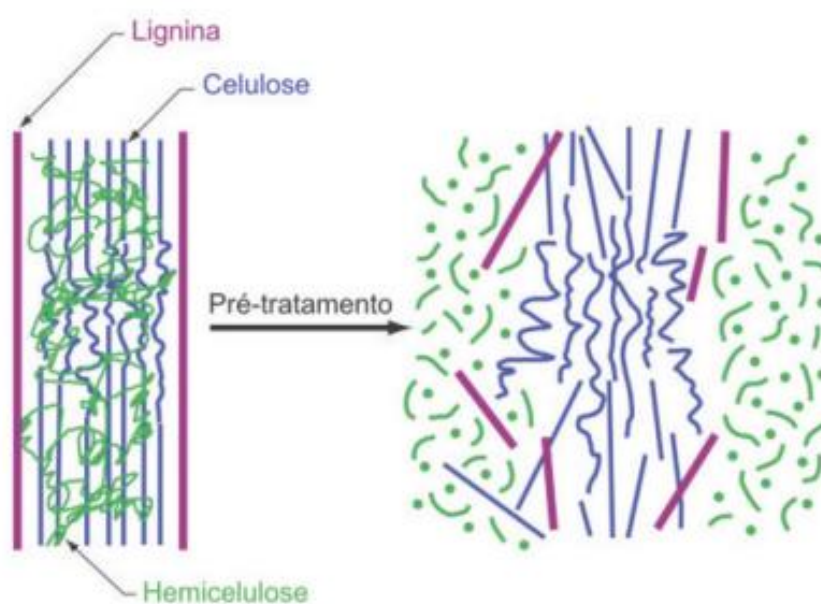
Os materiais lignocelulósicos não apresentam estruturas naturalmente adequadas para os processos de bioconversão. Portanto, é necessário realizar um pré-tratamento para melhorar a digestibilidade desse material, tornando mais fácil o acesso das enzimas aos polissacarídeos. Existem diversas técnicas disponíveis, cada uma com efeitos específicos nas frações de lignina, hemicelulose e celulose. A escolha da técnica mais apropriada depende das necessidades do processo ao qual o material lignocelulósico será submetido (FRASSATTO,2020; AGUIAR,2011; ALVIRA *et al.*, 2010).

De acordo com as observações de Nascimento e colaboradores (2024), o pré-tratamento é crucial para desestruturar a lignina e uma parte significativa da celulose. A celulose possui uma organização altamente organizada, formando uma estrutura cristalina densamente compacta, o que a torna insolúvel em água e desafiadora para a degradação biológica. Essa etapa é fundamental para tornar a biomassa mais acessível e propícia à conversão em biogás.

Portanto, a aplicação de métodos de pré-tratamento desempenha um papel vital na ampliação das oportunidades de utilização de resíduos de biomassa, como a lignocelulose. No contexto da digestão anaeróbia, esse processo acelera a produção de biogás, amplia as opções de substratos disponíveis e ajuda a resolver desafios operacionais, como a agitação do biodigestor (MONTGOMERY; BOCHMANN, 2014).

A figura 5 ilustra os efeitos dos pré-tratamentos na estrutura da biomassa lignocelulósica. Durante o pré-tratamento, ocorrem diversas transformações, tais como a quebra de ligações lignina-hemicelulose, a redução do tamanho de partículas e a exposição de microfibrilas de celuloses (BRISSAC *et al.*,2018; OGEDA,2010; SUN; CHENG, 2002).

Figura 5 - Efeitos dos pré-tratamentos na estrutura lignocelulósica



FONTE: SANTOS (2012)

Um pré-tratamento deve satisfazer diversos critérios quando aplicado em processos de digestão anaeróbia, como indicado por Taherzadeh e Karimi (2008), esses critérios envolvem: (a) Potencializar a produção de substâncias que facilitem a ação enzimática na decomposição das fibras celulósicas; (b) Preservar a integridade da hemicelulose e celulose, evitando sua degradação; (c) Evitar a formação de inibidores potenciais da fermentação, tais como compostos tóxicos como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF); (d) Minimizar o consumo de energia necessário para o pré-tratamento; (e) Reduzir os custos associados ao pré-tratamento físico; (f) Diminuir os gastos com reatores químicos; (g) Produzir menos resíduos durante o processo; (h) Reduzir o uso de produtos químicos no processo

De acordo com Gueri *et al.*, (2018), os efeitos dos processos preliminares na geração de biogás podem ser avaliados utilizando experimentos de laboratório, como o Exame de Potencial Bioquímico de Metano (EPBM). Conforme observado por Montgomery e Bochmann (2014), esse teste permite a análise das curvas de produção de metano, revelando que a aplicação de um pré-tratamento pode aumentar tanto a taxa diária de produção de metano quanto a produção acumulada de metano, em comparação com a lignocelulose não tratada previamente.

Nos últimos anos, têm-se desenvolvido diversos métodos de pré-tratamento, nos quais se destacam procedimentos físicos, como extrusão e moagem; técnicas químicas, abrangendo pré-tratamentos ácidos e alcalinos; abordagens biológicas por meio do uso de microrganismos; e estratégias físico-químicas (GUERI, 2021). Essas inovações evidenciam a expansão do leque de opções disponíveis para aprimorar o tratamento de materiais, representando avanços promissores no campo.

De acordo com Atelge *et al.*, (2020), o pré-tratamento biológico consiste em usar organismos vivos de maneira direta ou indireta para tornar os açúcares da biomassa mais solúveis. Durante esse processo, as enzimas desempenham um papel fundamental, quebrando parcialmente os materiais insolúveis e rompendo as complexas ligações dentro da estrutura da biomassa.

Já os pré-tratamentos químicos é extensivamente utilizado não apenas para fragmentar estruturas complexas em componentes menores, mas também para diminuir o tempo de retenção hidráulica. Diferentes tipos de ácidos e bases são empregados em diversas condições no processo de pré-tratamento químico,

buscando aprimorar a biodegradabilidade. O pré-tratamento alcalino rompe a estrutura de lignina da matéria-prima, facilitando a ação das enzimas hidrolíticas. Como resultado, observa-se um aumento na biodegradabilidade do substrato e em sua digestibilidade (ZHOU *et al.*, 2012).

Conforme indicado por XIE *et al.*, (2011), o uso de hidróxido de sódio (NaOH) é preferido devido à sua eficiência na remoção da lignina, à menor formação de inibidores e ao custo acessível. Além disso, o agente alcalino remanescente na mistura com o substrato auxilia no controle do pH dentro do digestor, prevenindo problemas de acidificação e possíveis desafios relacionados ao azedamento. A seleção criteriosa do método de pré-tratamento desempenha um papel fundamental na preservação dos carboidratos na biomassa.

Esse pré-tratamento apresenta diversas vantagens, destacando-se as condições propícias para aplicação industrial, como baixa temperatura e pressão de reação, utilização de produtos químicos menos corrosivos em comparação ao tratamento ácido, a viabilidade de reutilização da solução alcalina residual e a aplicação de reatores mais simples (PHITSUWAN; SAKKA; RATANAKHANOKCHAI, 2016).

A combinação de tratamentos químicos com ácidos e bases em altas temperaturas representa uma abordagem promissora, com o ácido sulfúrico diluído em alta temperatura removendo a hemicelulose sem impactar significativamente a celulose, enquanto as bases, como o hidróxido de sódio, são eficazes na remoção da lignina. Essa estratégia resulta em um material propício para a ação microbiana, livre de lignina e hemicelulose (LORENCINE, 2013).

Diversos estudos têm investigado a eficácia do pré-tratamento alcalino para aprimorar a produção de biogás a partir de diversas fontes de matéria orgânica, como ressaltado por He *et al.*, (2008), ao realizarem o pré-tratamento da palha de arroz com solução de NaOH a 6%. Os resultados indicaram um aumento notável no rendimento de biogás da palha de arroz tratada, situando-se entre 27,3% e 64,5%. Esse aumento foi atribuído à melhoria da biodegradabilidade da palha de arroz por meio do pré-tratamento. Observou-se uma degradação de 16,4% da celulose, 36,8% da hemicelulose e 28,4% da lignina, enquanto as substâncias solúveis em água apresentaram um aumento significativo de 122,5%.

Outra pesquisa, conduzida por Liew *et al.*, (2011), ao incorporarem uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 3,5% em resíduos provenientes da jardinagem, demonstram uma clara evidência do impacto positivo do tratamento alcalino na conversão de resíduos orgânicos em biogás enriquecido com metano. O maior rendimento de metano de 82 L/kg de sólidos voláteis (SV) foi obtido após pré-tratamento com NaOH 3,5% e relação substrato-inóculo (S/I) de 4,1.

Müller (2019) estudou a viabilidade de produção de biogás da cama de bovinocultura de leite (CB) por meio do pré-tratamento combinado, físico e químico alcalino. Durante esse processo, a dose de NaOH variou de 2% a 7%, com um tempo de exposição de 24 horas a temperatura ambiente. O tratamento com 3% de NaOH (CBH3%) apresentou a maior produção de biogás, atingindo 771 mL. biogás/kg.SV, e demonstrou viabilidade econômica. Contudo, quando a dose de NaOH chegou a 7%, houve um aumento significativo na degradação de lignina (7,6%). No entanto, doses acima de 3% de NaOH resultaram em produção de biogás menor, variando entre 342 e 502 mL. biogás/kg.SV.

Já Taherdanak e Zilouei (2014) abordaram o pré-tratamento alcalino da planta de trigo (WP), incluindo grãos e palha, com o intuito de aumentar a produção de biometano em temperatura mesófila. O pré-tratamento alcalino foi conduzido utilizando solução de NaOH a 8% (p/v) em diferentes temperaturas (0, 25, 50, 75 e 100 °C). A melhoria mais expressiva na produção de metano foi alcançada com o pré-tratamento a 75 °C por 60 minutos, resultando em um rendimento de metano de 404 mL g⁻¹ SV.

Por outro lado, Michalska e Ledakowicz (2013) investigaram o impacto do pré-tratamento alcalino no Sorghum Moench, uma cultura utilizada na produção de biogás. Diferentes concentrações de hidróxido de sódio foram empregadas para degradar as estruturas lignocelulósicas. Os resultados indicaram que o uso de NaOH removeu mais de 99% da lignina, um pré-requisito para a digestão anaeróbica eficiente. O melhor resultado foi obtido com o Sorgo tratado com 5% de NaOH a 121°C por 30 minutos, resultando em um hidrolisado com alta concentração de compostos fenólicos totais (aproximadamente 4,7 g L⁻¹) e uma demanda química de oxigênio de cerca de 45 g.L⁻¹.

No estudo conduzido por Shah e colaboradores (2018), foi avaliado o tratamento alcalino para remoção de lignina em biomassa residual de palha de trigo. O NaOH, com aquecimento por microondas, mostrou a maior deslignificação. O biogás acumulado mais alto (560 mL/gSV) foi obtido a partir de palha de trigo pré-tratada com 2% de NaOH, sendo o dobro do biogás da biomassa não tratada.

Chaiyapong e Chavalparit (2016) investigaram o aproveitamento das folhas de acácia (*A. mangium* e *A. auriculiformis*) como resíduo agroindustrial para a produção de biogás. O pré-tratamento alcalino com NaOH a 3% por 48 horas aumentou a produtividade de biogás para 0,200 m³/kgSV adicionado, e metano para 0,117 m³/kgSV adicionado, comparado com 0,098 e 0,048 m³/kgSV adicionado na digestão do resíduo bruto (ALW). A codigestão com capim Napier em proporções de 1:1 a 1:3 resultou em rendimentos máximos de 0,424 m³/kgSV adicionado para biogás e 0,268 m³/kgSV adicionado para metano na proporção de 1:3.

Abudi *et al.*, (2020) analisaram a produção de biogás a partir da digestão de folhas de manga, variando parâmetros como pré-tratamento com NaOH (doses: 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 mol/L; durações: 4, 6, 8, 10 e 12 h), teor de sólidos totais (4, 6, 8, 10%), relação substrato/inóculo (15, 20, 25 e 30%) e pH (6,5, 7,0, 7,5, 8,0). Condições ótimas incluíram 0,2 mol/L de NaOH por 10 h, 8% de sólidos totais, relação substrato/inóculo de 20% e pH 7,5, resultando em máxima produção de biogás (1.968,4 mL/gSV). Modelos cinéticos confirmaram a viabilidade das folhas de manga como fonte de energia renovável.

Adicionalmente, Aye e colaboradores (2019), buscaram otimizar a produção de biogás a partir da polpa de mandioca, subproduto da fécula de mandioca. Em um experimento com 5% de sólidos totais, a polpa foi pré-tratada com KOH, NaOH e Ca(OH)₂. O pré-tratamento com KOH a pH 11 resultou no maior TDS (Sólidos Totais Dissolvidos) de 13,07 mg/L e na melhor formação de SCOD (Demanda Química de Oxigênio Solúvel) de 75,61%, equivalente a 480.000 mg/L, em comparação com o controle. A produção diária acumulada de biogás atingiu o pico de 546 ml no sexto dia de digestão.

Kin *et al.* (2018) estudaram o impacto do pré-tratamento termoalcalino e da temperatura na borra de café (SCG) visando aprimorar sua solubilização e metanação. O estudo investigou os efeitos simultâneos da concentração de NaOH (0–

0,2 M) e temperatura (60–90 °C). O pré-tratamento resultou em uma solubilização significativa do SCG, especialmente em altas concentrações de NaOH e temperaturas elevadas. Entretanto, doses excessivas de NaOH prejudicaram a produção de metano. Modelos de superfície de resposta foram gerados, revelando a máxima solubilização (36,4%) com NaOH 0,18 M a 90,0 °C e o máximo rendimento de metano (263,31 mL CH₄/g DQO adicionados) com NaOH 0,13 M a 70,5 °C.

. Girotto *et al.*, (2017) investigaram a aplicação de pré-tratamento alcalino na recuperação de metano da borra de café gasta (SCG) por digestão anaeróbica. O NaOH foi utilizado em diferentes concentrações (2%, 4%, 6%, 8% m/m) ao longo de 24 horas para otimizar o processo. A concentração mais elevada de NaOH (8% p/p) resultou no melhor desempenho de digestão anaeróbica, atingindo 392 mLCH₄/gSV. Esse resultado decorreu, principalmente, da degradação ligeiramente superior da lignina (24% superior ao substrato não tratado) e da maior concentração de carbono orgânico dissolvido.

Na investigação conduzida por Du *et al.*, (2019), observou-se um rendimento de biogás de 411,1 mL/gSV durante a fermentação da palha de arroz, sob condições que abrangeram o pré-tratamento hidrotérmico a 180°C, seguido pelo tratamento alcalino com 5% de Ca(OH)₂.

Por outro lado, Belay *et al.*, (2021) empregaram o pré-tratamento com hidrogênio alcalino (AHP) em cladódios de cactos, resultando em um significativo aumento na produção de biogás, passando de 877,9 ml/gSV para 1.613,5 ml/gSV, representando um incremento de 83,4%. Além disso, constatou-se que o rendimento de metano variou entre 302,48 ml/gSV e 602,65 ml/gSV, indicando que o pré-tratamento AHP demonstrou ser eficaz na melhoria do rendimento do biogás.

3.3. PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

O potencial do Brasil para gerar energia a partir do biogás é notável, especialmente ao considerar a origem desse recurso, que provém do tratamento de esgoto, dejetos animais, resíduos presentes em aterros sanitários e, não menos importante, dos resíduos agroindustriais. O processo de tratamento abrange a utilização de biodigestores anaeróbios, proporcionando uma abordagem abrangente na produção de energia a partir de diversas fontes de resíduos (XAVIER,2011).

A digestão anaeróbia, ou DA, é um processo biológico que decompõe e estabiliza a matéria orgânica na ausência de oxigênio. Este processo é conduzido por uma comunidade de microrganismos e resulta na produção de biogás, composto principalmente por metano e dióxido de carbono (CHEN *et al.*, 2008; GE *et al.*, 2016).

A DA tem sido amplamente empregada como um método de tratamento eficaz para reduzir a poluição proveniente de fontes agrícolas e industriais. Além disso, é uma opção amplamente adotada para o tratamento de efluentes e águas residuais, oferecendo a vantagem adicional da recuperação de energia. Isso se deve à capacidade da DA de gerar biogás com altos teores de metano, um combustível com excelente poder calorífico, que pode ser usado como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis (CHEN *et al.*, 2008; GE *et al.*, 2016).

O processo de degradação anaeróbia (DA) da matéria orgânica é um sistema complexo composto essencialmente por quatro etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Para que a DA ocorra de maneira eficaz, são requeridas condições estritamente anaeróbias, além da coordenação precisa de uma comunidade microbiana (APPELS *et al.*, 2008).

É relevante destacar que, especialmente quando se trabalha com substratos de estrutura complexa, como os lignocelulósicos, a etapa de hidrólise frequentemente emerge como o fator limitante na velocidade da DA (VAL DEL RÍO *et al.*, 2014). Essa limitação pode impactar significativamente a cinética do processo de DA quando se utilizam substratos lignocelulósicos sem pré-tratamento, dada a sua notável complexidade. Na Figura 6, é apresentada uma representação esquemática das

diferentes fases da DA quando resíduos lignocelulósicos são empregados como substrato.

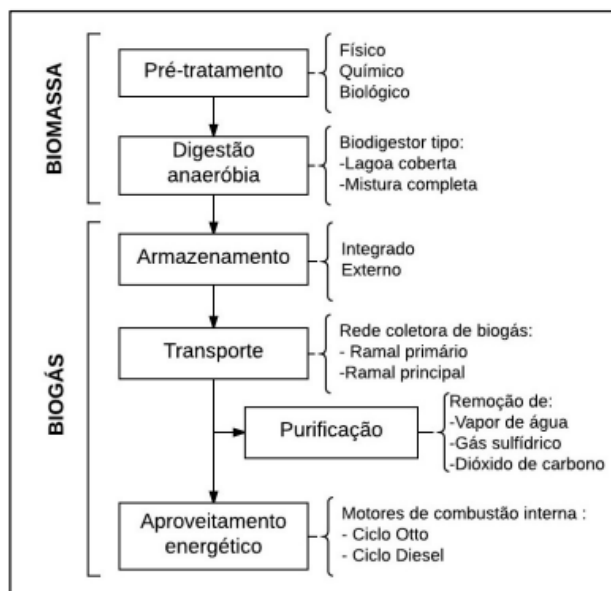
Após a biomassa passar pelo processo de pré-tratamento, a matéria orgânica se apresenta de maneira mais acessível. A etapa inicial da digestão anaeróbia é a hidrólise, na qual compostos orgânicos mais complexos, como polissacarídeos na forma de oligômeros, proteínas e lipídios, sofrem a quebra para se tornarem substâncias orgânicas mais solúveis. Esta fase detém uma importância fundamental, uma vez que as bactérias metanogênicas e acidogênicas não possuem a capacidade direta de degradar esses tipos de compostos (GUJER; ZEHNDER, 1983).

O segundo estágio da digestão anaeróbia é conhecido como acidogênese. Nessa fase, os produtos gerados durante a hidrólise são transformados em ácidos graxos voláteis (AGVs), álcoois e outros subprodutos, como NH_3 , CO_2 e H_2S , graças à ação das bactérias acidogênicas e sulfato redutoras. Vale ressaltar que essa etapa pode ocorrer concomitantemente à hidrólise, uma vez que os compostos mais simples, que já foram hidrolisados, servem como substratos na fase acidogênica, enquanto as cadeias orgânicas mais complexas ainda estão passando pela etapa de hidrólise (MONLAU *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2014).

Durante a fase de acetogênese, os ácidos orgânicos resultantes da acidogênese passam por uma transformação, sendo convertidos em ácido acético, CO_2 e H_2 , graças à atividade das bactérias acetogênicas. É importante destacar que essa conversão está diretamente influenciada pela pressão parcial de H_2 no ambiente (APPELS *et al.*, 2008).

Na etapa final da digestão anaeróbia, ocorre a metanogênese, que é o estágio responsável pela produção de CH_4 . Essa produção envolve a participação de dois grupos distintos de arqueas metanogênicas. O primeiro grupo converte o acetato em dióxido de carbono e metano, conhecidas como arqueas metanogênicas acetoclásticas. O segundo grupo utiliza hidrogênio como doador de elétrons e dióxido de carbono como receptor para a geração de CH_4 , sendo chamadas de arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (APPELS *et al.*, 2008).

Figura 6: Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia aplicado a biomassa lignocelulósicas.



Fonte: Silva e Trevisan (2019)

É relevante destacar que a digestão anaeróbia (DA) pode ser classificada com base no teor de sólidos totais (ST) presentes no processo, sendo categorizada como DA em estado sólido (DA-S, $ST \geq 15\%$), DA em estado semi-sólido (DA-SS, $10 > ST < 15\%$) e DA em estado líquido (DA-L, $ST \leq 10\%$) (GE et al., 2016).

A escolha entre essas categorias depende das características do resíduo em questão. Por exemplo, para resíduos com alto teor de umidade, como efluentes de tratamento de esgoto, a DA-L é mais indicada. Por outro lado, resíduos como podas de jardins, resíduos sólidos urbanos e biomassa lignocelulósica, que possuem elevado teor de sólidos totais, são mais adequados para a DA-S ou DA-SS (GE et al., 2016).

As variantes DA-S e DA-SS, quando comparadas à DA-L, podem requerer um período de digestão mais longo e têm maior probabilidade de acumular inibidores, como ácidos graxos voláteis (AGVs). No entanto, permitem a aplicação de maiores cargas volumétricas nos reatores (XU LI, 2012). As tecnologias que utilizam estados sólidos e semi-sólidos têm ganhado interesse devido à menor quantidade de água adicionada ao processo, o que resulta em redução significativa no tamanho necessário dos digestores quando comparados aos processos com baixas concentrações de sólidos totais ($ST < 10\%$) (ABBASSI-GUENDOUZ et al., 2012).

Pin *et al.*, (2020) abordaram a produção de biogás a partir de Águas Residuais de Café (AAC). Foram analisados quatro biodigestores (B1, B2, B3, B4) conectados a um gasômetro, alimentados com diferentes quantidades de Água de Lavagem de Café (CWW) e inóculo. Os biodigestores B3 e B4 foram alimentados com 1,35L de CWW e 0,15L de inóculo, totalizando um substrato de 1,5L para cada um. Os biodigestores B1 e B2 foram alimentados com 1,5L de CWW. Todos os biodigestores tiveram o pH ajustado para 6–8 no início do processo de biodigestão. O maior teor de metano observado foi de 11,4% em B4, que teve a maior produção relativa de metano para sólidos voláteis removidos ($17.31 \text{ LkgSV}^{-1}_{\text{rem}}$).

Em um estudo conduzido por Santo *et al.*, (2018), analisou-se o pré-tratamento com ozônio na casca de café (CH) com o objetivo de gerar hidrolisados para a produção de biogás e preservar a celulose para a produção de etanol 2G. Foram considerados parâmetros como relação líquido-sólido (LSR), pH e carga específica de ozônio aplicada (SAOL). No processo de digestão anaeróbia (AD) em estágio único, o experimento com LSR 10 mL/g, pH 11 e SAOL 18,5 mg $\text{O}_3/\text{g CH}$ resultou na maior produção de metano (36 NmL $\text{CH}_4/\text{g CH}$). A introdução de carvão ativado aprimorou a produção de biogás, alcançando 86 NmL $\text{CH}_4/\text{g CH}$. Já a aplicação de AD em dois estágios proporcionou uma produção de 49 NmL CH_4/gCH .

Nava-Valente e colaboradores (2023) avaliaram o impacto de pré-tratamentos térmicos e ácidos na biodegradabilidade da polpa de café, seguido pela digestão anaeróbia e coleta de biogás. Pré-tratamentos a 50, 70 e 90 °C, com concentrações de 2,5%, 5% e 10% $\text{V}\cdot\text{V}^{-1}$ de ácido acético (ambos por 1 hora) foram aplicados. A análise incluiu solubilização da matéria orgânica, biodegradabilidade, e produção de biogás ao longo de 35 dias. O pré-tratamento térmico a 90 °C por 1 hora otimizou a solubilidade e hidrólise, reduzindo o tempo de retenção hidráulica para 15 dias, com aumento nos rendimentos de biogás (0,92 L g V, 79,8% CH_4).

Luz *et al.* (2017) exploraram o potencial de produção de biogás a partir da borra de café. Utilizando um reator anaeróbio em escala laboratorial, alimentado com a fração líquida do café residual, o estudo monitorou a codigestão dessa fração com esterco de vaca por 22 dias a 37 °C. A produção específica de biogás atingiu 254 ml de CH_4/gSV , resultando em um aumento de aproximadamente 10% na fração metano na produção total de biogás. Esses resultados ressaltam o potencial de recuperação de energia da fração líquida do SCG por meio da digestão anaeróbica.

Chala *et al.*, (2018) estudaram o potencial de casca, polpa, pergaminho e mucilagem para produção de metano a 37 °C. Os rendimentos médios de metano foram $159,4 \pm 1,8$, $244,7 \pm 6,4$, $31,1 \pm 2,0$ e $294,5 \pm 9,6$ L kg⁻¹ SV para casca, polpa, pergaminho e mucilagem, respectivamente. O pergaminho teve desempenho anaeróbico baixo. Estimou-se que a digestão anaeróbica de casca, polpa e mucilagem poderia gerar até 68×10^6 m³ de metano por ano, convertendo-se em 238.000 MWh de eletricidade e 273.000 MWh de energia térmica em unidades combinadas de calor e energia.

Já Batista e colaboradores (2016) observaram o impacto de tratamentos químicos na produção de biogás a partir de resíduos de café. Após realizar tratamentos básicos e ácidos em lote, o tratamento básico mostrou eficácia na hidrólise da lignina e celulose, resultando em 18 NL/L de biogás, com 80% de metano. Esse tratamento foi escalado, alcançando uma produção contínua de 1,14 NL/L por dia em um reator de 45 L, a 35 °C, com um Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de cerca de 40 dias. O biogás apresentou 65% de metano, proporcionando um rendimento do processo de aproximadamente 83%.

Por outro lado, Du *et al.*, (2020) investigaram a viabilidade de produção de biogás a partir das cascas de café, alcançando produções máximas de 3359,6 ml de biogás e 2127,30 ml de metano em condições mesofílicas (35±1°C), pH inicial de 7, razão inóculo/substrato (I/S) de 0,75 e razão carbono/nitrogênio (C/N) de 30.

Kampioti e Dimitrios (2022) avaliaram a codigestão anaeróbica de resíduos de café (CFW) com outros resíduos orgânicos. Observou-se que a codigestão de CFW com lodo anaeróbico (AS) teve um efeito positivo, gerando 12% mais biogás em comparação com a monodigestão de AS, resultando em uma produção de 201 mL g⁻¹ SV na mistura. No entanto, a codigestão de CFW com esterco de vaca (CM) e resíduos de alimentos (FW) teve efeitos negativos, inibindo a geração de biogás. A mistura com CM reduziu a geração de biogás em até 85,1%, dependendo da proporção de CFW. A codigestão de CFW com FW resultou em uma produção de biogás de 7,02 mL g⁻¹ SV, exclusivamente a partir de FW na mistura.

Em outra pesquisa conduzida por Vítěz e sua equipe (2016) foi examinado a potencial produção de biogás e metano através da utilização de uma combinação de duas amostras de borra de café (SCG) provenientes de uma cafeteria. Ao analisar a geração de biogás a partir da borra de café usada, foram identificadas variações nos

rendimentos de biogás, que variaram de 0,500 a 0,598 m³/kg de matéria orgânica seca, com a concentração de metano no biogás situando-se entre 55% e 61%. Os rendimentos de metano também apresentaram uma faixa de variação, indo de 0,271 a 0,325 m³/kg de matéria orgânica seca.

Budiyono *et al.*, (2023) examinaram o impacto do pré-tratamento físico-químico e da relação C/N na produção de biogás usando misturas de borra de café e cascas de arroz, empregando bactérias anaeróbicas do fluido ruminal. Os resultados destacaram que, com uma relação C/N de 30, a produção de biogás aumentou significativamente, variando de 13,3% a 66,5% em comparação com uma relação C/N de 25. A inclusão do pré-tratamento físico nessa relação impulsionou a produção de biogás em até 31,3%, enquanto o pré-tratamento químico elevou a produção em 30,3%. O modelo cinético indicou que uma relação C/N de 30, com pré-tratamento físico e alcalino, atingiu rendimentos máximos de biogás de 6.619 mL e 6.570 mL, respectivamente.

Ao explorar o uso de hidrocarvão de borra de café como substrato para digestão anaeróbica (AD), Luz e colaboradores (2018) analisaram três hidrocarvões produzidos em diferentes temperaturas em relação ao potencial de bio metano em um processo de AD com esterco de vaca. O hidrocarvão a 180 °C destacou-se, apresentando a mais alta taxa de produção de bio metano (46 mL CH₄/gSV.d), um potencial de 491 mL/gSV (em 25 dias) e uma composição diária de bio metano de cerca de 70%.

. Neves *et al.* (2005) conduziram um estudo de codigestão anaeróbica de cinco subprodutos de café instantâneo em condições mesofílicas. Em destaque, quatro resíduos apresentaram produção de metano (0,24-0,28 m³CH₄/kgSVinicial), com reduções significativas de 50-73% em sólidos totais e 75-80% em voláteis. Um resíduo composto exclusivamente de cevada demonstrou rendimento baixo (0,02 m³CH₄/kgSVinicial), sendo aprimorado por meio de hidrólise alcalina (0,22 m³CH₄/kgSVinicial, com 67% e 84% de redução em sólidos totais e voláteis) e codigestão com resíduos de cozinha (0,36 m³CH₄/kgSVinicial, com 61% e 67% de redução em sólidos totais e voláteis).

Esses estudos destacam a significativa importância da digestão anaeróbia e codigestão dos resíduos de café como uma abordagem promissora na produção de biogás. Ao direcionar esses resíduos para processos de digestão anaeróbia, os pesquisadores têm demonstrado uma eficaz transformação dos componentes

orgânicos do café em biogás valioso, composto principalmente por metano. Essa abordagem não apenas proporciona uma gestão sustentável dos resíduos de café, mas também se revela uma fonte renovável de energia.

A codigestão, envolvendo a combinação de diferentes substratos orgânicos, potencializa ainda mais a produção de biogás, criando sinergias que melhoram a eficiência do processo. Esses estudos não só ressaltam a relevância ambiental da valorização dos resíduos orgânicos, mas também evidenciam o potencial econômico e energético associado à adoção de práticas inovadoras na gestão de resíduos.

3.3.1. Fatores que interferem na produção de biogás

Diversos fatores podem influenciar a eficiência da produção de biogás em biodigestores anaeróbios, incluindo a composição química dos resíduos utilizados, a presença de oxigênio no processo, a temperatura, o pH, entre outros (KUNZ; HIGARASHI; OLIVEIRA, 2014).

Muitos pesquisadores se dedicaram a investigar a produção de biogás em diferentes proporções C/N, considerando seu impacto no volume, composição e estabilidade química do biogás durante o processo. A sugestão geral é utilizar uma proporção de 30/1 (XIE *et. al* 2022; MATA-ALVAREZ, 2003).

No entanto, é crucial notar que a influência desse fator varia entre os diversos tipos de resíduos, por isso a importância da codigestão. A codigestão, que envolve a combinação de diferentes tipos de resíduos para otimizar a produção de biogás, pode melhorar significativamente a eficiência do processo. Ao misturar resíduos com diferentes proporções de carbono e nitrogênio, é possível alcançar uma proporção C/N mais equilibrada e adequada para a digestão anaeróbia. Isso pode resultar em um aumento no volume de biogás produzido (LINS,2021; NEVES *et al.*,2005).

Dai e colaboradores (2016) ressaltam a necessidade de encontrar uma estratégia eficaz para simultaneamente aumentar a produção de metano no biogás derivado do lodo ativado de resíduos (WAS) e da codigestão de gramíneas. O estudo reportou uma estratégia eficiente, que envolveu o ajuste do pH inicial para 12 e a relação C/N de 17/1. Essas adaptações contribuíram significativamente para ampliar

tanto a produção quanto o teor de metano no biogás gerado a partir do WAS e da codigestão de azevém perene. Os resultados experimentais indicaram que a produção máxima de metano atingiu 310 mL/gSV add nas condições ideais após 30 dias de digestão anaeróbica. Esse valor representou um aumento de cerca de 1,5 e 3,8 vezes em comparação com a digestão anaeróbica exclusiva do WAS e do azevém perene, respectivamente.

Tanimu *et al.*, (2014) encontraram resultados positivos ao gerar biogás a partir de resíduos alimentares, especialmente frutas, vegetais e carne, usando uma relação C/N de 30. O estudo também utilizou a codigestão, combinando diferentes tipos de resíduos para melhorar a eficiência do processo e aumentar a produção de biogás.

Além disso, Achmad *et al.*, (2016) descobriram uma maior proporção de CH₄ no biogás gerado a partir da mistura de esterco bovino e plantas aquáticas (aguapé) com uma relação C/N ajustada para 30;

Guarino *et al.*, (2016) não observaram diferenças significativas na produção de biogás a partir de esterco de búfalo, mesmo quando a relação C/N variava entre 9 e 50.

Segundo Arnott (1985), uma relação C/N de 30 possibilita uma digestão e produção de gás altamente eficientes. No caso de um excesso de carbono (C/N de 60) na mistura, ocorre uma redução na produção de biogás. Um excesso de nitrogênio (C/N de 10) compromete a digestão, resultando não apenas em uma menor taxa de produção de biogás, mas também em perda de nitrogênio.

Por outro lado, conforme Simon (2020), a maioria dos estercos de animais apresenta uma baixa relação C/N, caracterizada pelo elevado teor de nitrogênio. Para alcançar a relação carbono/nitrogênio ideal para uma digestão ótima, situada na faixa de 20 a 30:1, torna-se necessário realizar correções, incorporando resíduos vegetais como palhas, sabugos, serragem, entre outros.

Para manter o equilíbrio entre o inóculo e o substrato a ser digerido, é essencial monitorar cuidadosamente o pH, a relação C/N e a temperatura, a fim de garantir a correta execução do processo de digestão anaeróbia. Esses fatores têm um impacto direto na qualidade e quantidade de biogás produzido, como mencionado a seguir.

Os processos de digestão podem ser categorizados em mesofílicos, que ocorrem a temperaturas entre 20°C e 40°C, e termofílicos, que ocorrem a temperaturas superiores a 50°C. Cada um desses processos envolve diferentes atividades biológicas dos microrganismos, influenciando o resultado final do processo (Ho *et al.*, 2013).

A digestão termofílica permite o uso de cargas mais elevadas devido à sua taxa de degradação mais rápida da matéria orgânica, resultando em uma maior produtividade de biogás devido à aceleração do processo. Por outro lado, o sistema mesofílico oferece a vantagem de maior estabilidade e menor propensão à acidificação, devido à sua velocidade de reação mais lenta. Além disso, o lodo resultante apresenta melhores características de descontaminação (APPELS *et al.*, 2008).

Algumas pesquisas têm investigado a combinação de sistemas para alcançar um equilíbrio entre essas vantagens. Por exemplo, Ge *et al.*, (2011) demonstraram melhorias notáveis no desempenho geral do sistema ao combinar o pré-tratamento termofílico com uma segunda fase mesofílica, especialmente quando mantidos entre 50°C e 60°C, resultando em uma maior produção de CH₄ e destruição de sólidos voláteis.

O pH é um parâmetro crucial para avaliar as atividades dentro do reator, pois afeta diretamente a atividade das enzimas. Qualquer desvio dos valores ideais pode inibir a atividade anaeróbia, com as bactérias metanogênicas sendo particularmente sensíveis a mudanças no pH (LETTINGA, 1995; HOBBS *et al.*, 2018).

Os microrganismos responsáveis pela produção de metano prosperam em uma faixa de pH estreita, geralmente entre 6,6 e 7,6 (PARKIN; OWEN, 1986; PARRA-OROBIOA *et al.*, 2018). LATIF *et al.*, (2017) observaram que a produção de metano é mais eficiente quando o pH está próximo a 7,0.

A análise do pH é importante, mas não é o único indicador do funcionamento da digestão anaeróbia. Parâmetros como alcalinidade e acidez também são críticos e mais consistentes (MARAGKAKIA *et al.*, 2018).

Conforme a digestão anaeróbia ocorre, os parâmetros de alcalinidade e acidez podem se desequilibrar. Se houver um desequilíbrio entre o inóculo e o substrato,

pode ocorrer uma queda no pH devido ao consumo de alcalinidade pelos ácidos graxos voláteis (AGV) presentes no sistema, o que pode interromper a decomposição. Um ajuste adequado entre esses fatores resulta na conversão dos ácidos pelos microrganismos metanogênicos, elevando a alcalinidade e, conseqüentemente, o pH (APPELS *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2013).

Os ácidos graxos voláteis são indicativos do equilíbrio cinético dentro do sistema, e altas taxas desses ácidos podem indicar um desequilíbrio nas atividades das bactérias participantes do consórcio metanogênico (GUAN *et al.*, 2017).

O funcionamento ideal do sistema ocorre quando a taxa de consumo de matéria orgânica é maior do que a quantidade introduzida no reator, o que leva à diminuição dos AGV ao longo do tempo, indicando um funcionamento adequado, especialmente em digestores de batelada (ANGELIDAKI *et al.*, 2009; HOBBS *et al.*, 2018).

Além disso, a produção de biogás e a remoção de sólidos voláteis no reator também são indicadores importantes do desempenho da digestão anaeróbia (MARAGKAKIA *et al.*, 2018; ZAHANA *et al.*, 2018).

Para manter um funcionamento eficiente do processo, é essencial garantir que os nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos, como nitrogênio e fósforo, estejam presentes em quantidades adequadas. Se necessário, é possível ajustar a carga no sistema para compensar deficiências (PUYUELO *et al.*, 2011; PARRA-OROBIOA *et al.*, 2018).

O fósforo e o enxofre também devem ser monitorados, pois são componentes essenciais das células microbianas e afetam o equilíbrio alcalino/acidez e o pH. Portanto, é importante manter uma proporção adequada de fósforo e enxofre em relação ao carbono/nitrogênio (PARRA-OROBIOA *et al.*, 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARO DOS SUBSTRATOS

A casca de café utilizada neste trabalho foi cedida pela fábrica UNICAFÉ S/A de Viana-ES, enquanto a borra de café foi coletada do café preparado em casa. Tanto a borra de café como a casca de café passaram por pré-tratamento alcalino. Na figura 7 é apresentado as etapas do substrato casca de café e na figura 8 da borra do café



Figura 7 – Diagrama apresentando as etapas de preparação da casca de café in natura e tratada com hidróxido de sódio.



Figura 8 – Diagrama apresentando as etapas de preparação da borra de café in natura e tratada com hidróxido de sódio.

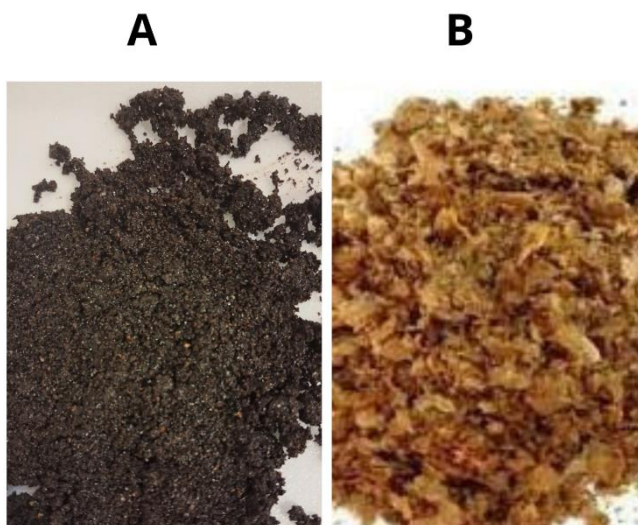
A secagem dos resíduos foi efetuada em estufa a uma temperatura constante de 55°C até que o peso não sofresse mais alterações. Em seguida, a casca de café foi submetida à moagem em um moinho de facas e passou por um processo de peneiramento para a seleção das partículas com tamanho inferior a 12 mesh (1,40 mm). A borra de café não passou por moagem.

Tanto a borra de café quanto a casca de café foram submetidas a um processo de tratamento com uma solução básica. Esse tratamento consistiu na adição de 200 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 7% (m/v) ao resíduo sólido (10 gramas). Posteriormente, o material foi levado a uma autoclave e mantido sob uma temperatura de 121°C por um período de 30 minutos. Após essa etapa, o material passou por um processo de filtração para recuperar a fração sólida, que foi subsequente lavada com abundante água destilada até PH neutro (SALOMÃO, 2018). A figura 9 mostra o aspecto da casca de café antes e após o pré-tratamento.

Figura 9: (A) Casca de café in natura antes do tratamento ; (B) Casca de café após tratamento físico; (C) Material obtido após tratamento alcalino.



Figura 10: (A) borra de café in natura antes do tratamento; (B) Material obtido após tratamento alcalino.



4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SUBSTRATOS

4.2.1. *Análise Elementar*

A composição elementar refere-se à porcentagem em massa dos elementos carbono (%C), hidrogênio (%H), enxofre (%S), nitrogênio (%N). Para determinar essa composição elementar, foi utilizado o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, que está instalado no Laboratório LACAR, localizado no Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento (Cpid). Já o teor de oxigênio (%O) foi determinado por diferença.

O procedimento inicia com a secagem e moagem da amostra, que é então pesada com precisão, utilizando 3 mg do material peneirado. Em seguida, essa amostra é introduzida em um reator de combustão projetado para realizar a queima dinâmica do material. Durante o processo de combustão controlada, os compostos orgânicos presentes na amostra liberam gases contendo carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O).

Esses gases são encaminhados para detectores específicos, que quantificam as concentrações de cada elemento. Uma característica importante desse método é a realização das análises em duplicata, ou seja, o procedimento é repetido duas vezes. Essa prática é adotada para assegurar resultados consistentes e confiáveis,

reduzindo possíveis erros experimentais e aumentando a precisão das medições. Ao final do processo, os dados obtidos fornecem informações detalhadas sobre a composição química da amostra, destacando a quantidade de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio presentes. Para calcular o teor de oxigênio por diferença foi utilizada equação 1:

$$\%O=100-(\%C+\%H+\%N+\%S) \quad (1)$$

4.2.2. Determinação do Teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, baseada em Albuquerque e Araújo (2017), foram utilizados 2,0 g do material (casca e borra de café, tanto in natura quanto tratado), previamente desprovido de umidade. A condução do experimento ocorreu em uma mufla, na qual a temperatura foi mantida a 600°C e um período de permanência de 3 horas. Durante o procedimento, foram utilizados cadinhos que passaram por prévia calcinação a 600°C por 30 minutos, posteriormente resfriados e pesados.

Após a fase de calcinação, o conjunto composto pelo cadinho e a amostra foi retirado da mufla e transferido para um dessecador, onde permaneceu até que a temperatura ambiente fosse atingida. O teor de cinzas (TC), expresso em percentagem, foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$TC = \frac{MRAC - MR}{MA} \times 100\% \quad (2)$$

Onde MR é a massa do cadinho, MA a massa inicial da amostra analisada e MRAC a massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC).

4.2.3. Determinação do teor de Umidade

Com base em Albuquerque e Araújo (2017), a determinação do teor de umidade seguiu o método gravimétrico. Inicialmente, uma amostra que continha 5,0000 g de resíduo, previamente pesada, foi submetida à estufa a uma temperatura de 105°C até que atingisse um peso constante. O teor de umidade foi então calculado usando a Equação 3:

$$TU\% = \frac{((MAU+MR)-MRAS)}{MAU} \times 100\% \quad (3)$$

Onde MAU é a massa da amostra úmida, MR = Massa do recipiente [g], e MRAS a massa do conjunto recipiente/amostra seca.

4.2.4. Determinação do teor de lignina

Para a determinação da lignina Klason, com base no método descrito por Salomão *et al.*, (2018), cerca de 1 grama do material (casca e borra, tanto in natura quanto tratados), previamente secos e livre de extrativos, foram colocados em um béquer contendo 15,0 mL de ácido sulfúrico a 72% (v/v) e mantido em agitação por 2 horas a temperatura ambiente. O ácido sulfúrico diluído teve o efeito de solubilizar todos os carboidratos, deixando apenas a lignina insolúvel, que posteriormente foi filtrada e sua massa quantificada.

Em seguida, o material foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL com o auxílio de 560 mL de água destilada. O balão foi colocado em uma chapa de aquecimento e conectado a um sistema de refluxo. Após 4 horas de aquecimento, a partir do momento em que a solução começou a ferver, a mistura foi submetida a uma filtração a vácuo, utilizando um funil de vidro sinterizado número 4, e lavada com água quente até que o filtrado atingisse pH neutro.

O funil contendo a amostra foi então seco em uma estufa a uma temperatura de 105°C até que seu peso permanecesse constante. O teor de lignina (TL) foi calculado de acordo com a Equação 4.

$$TL = \left[\left(\frac{MFA - MF}{MA} \right) \times 100\% - TC \right] \times \left[\frac{100 - (TE + TU)}{100} \right] \quad (4)$$

Onde MF é a massa inicial do funil, MA massa inicial da amostra analisada, MFA massa funil/amostra secos e os teores de umidade (TU) e extrativos (TE) são utilizados no cálculo para que o resultado seja expresso em função da massa de substrato (casca e borra in natura ou tratados).

4.2.5. Determinação do teor de hemicelulose e celulose

A quantificação do teor de celulose foi realizada a partir da amostra de holocelulose, e por diferença, o teor de hemicelulose foi calculado, seguindo a metodologia proposta por Salomão (2018). Para iniciar o processo, três gramas de biomassa seca e isenta de extrativos (casca de café e borra in natura e tratados), juntamente com 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio, foram combinados em um erlenmeyer de 500 mL, o qual foi tampado e colocado em banho Maria a uma temperatura de 70°C. Esse erlenmeyer foi mantido sob agitação em uma capela de exaustão. Após uma hora, adicionou-se novamente 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Esse processo de adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi repetido mais três vezes, com intervalos de uma hora entre cada adição.

Após completar as 5 horas da primeira etapa do procedimento, o erlenmeyer foi transferido para um banho de gelo por 30 minutos, e a mistura foi filtrada a vácuo utilizando um funil de vidro sinterizado de número 1 e água destilada gelada, até que a amostra apresentasse uma coloração esbranquiçada e o filtrado atingisse pH neutro. Em seguida, a amostra foi lavada com 50 mL de acetona, seguida de uma nova lavagem com água destilada gelada. O funil contendo a amostra de holocelulose foi então seco em estufa até atingir peso constante, e o teor de holocelulose (TH) do bagaço foi determinado de acordo com a Equação 5.

$$TH = \left[\left(\frac{MFA - MF}{MA} \right) \times 100\% \right] \times \left[\frac{100 - (TE + TU)}{100} \right] \quad (5)$$

Onde MF é a massa do funil limpo e seco, MA a massa inicial da amostra analisada, MFA a massa funil/amostra secos e os teores de umidade (TU) e extrativos (TE) são utilizados para que resultado seja expresso em função da massa de substrato analisado (casca e borra in natura ou tratado).

Para determinar o teor de celulose nos substratos, procedeu-se pesando cerca de 1g de holocelulose seca e colocando-a em um almofariz. Em seguida, adicionou-se 15 mL de uma solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v) e aguardou-se um período de 2 minutos após o contato da solução para iniciar o processo de trituração, que se estendeu por 8 minutos.

Posteriormente, adicionou-se 40 mL de água destilada ao almofariz e transferiu-se o conteúdo para um funil de vidro sinterizado número 1. A amostra foi lavada no funil até que o pH alcançasse a neutralidade. Em seguida, o funil com a amostra foi colocado em uma estufa a 105°C até atingir peso constante. A partir desses dados, calculou-se o teor de celulose (TCE) conforme a Equação 6.

$$TCE = \left(\frac{MFA - MF}{MAH} \right) \times TH \quad (6)$$

Onde MF é a massa do funil limpo e seco, MAH a massa da amostra de holocelulose (MAH), MFA a massa funil/amostra secos e o teor de holocelulose (TH) é utilizado no cálculo para que o resultado seja expresso em função do substrato analisado (bagaço in natura ou tratado) e não em função da amostra de holocelulose.

Com base na composição da holocelulose, que abrange os carboidratos totais, incluindo predominantemente celulose e hemicelulose, o teor de hemicelulose (THE) foi calculado como a diferença entre os teores de holocelulose (TH) e celulose (TC), conforme expresso na Equação 7.

$$THE = TH - TC \quad (7)$$

4.2.6. Determinação do teor de extrativos

A determinação do teor de extrativos foi realizada com base em uma adaptação do método descrito por Salomão (2018). Inicialmente, foi pesada uma quantidade de aproximadamente cinco gramas de cascas e borras de café (tanto in natura quanto tratadas), garantindo que estivessem completamente isentas de umidade. Essa amostra foi então acondicionada em um sachê feito de papel filtro, projetado para caber dentro de um extrator Soxhlet. Em seguida, uma mistura de solventes composta por etanol e tolueno, na proporção 1:1, foi adicionada ao balão de vidro.

O conjunto, composto pelo balão e o extrator, foi colocado sobre uma chapa aquecedora e conectado a um condensador, marcando o início da extração. O funcionamento do extrator Soxhlet envolve a ebulição da solução solvente no balão de vidro, com o vapor ascendendo até o trocador de calor, onde condensa e retorna ao sachê. Quando o líquido atinge um determinado limite no sifão, retorna ao balão, onde é novamente vaporizado.

Essa fase de extração, utilizando tolueno e etanol como solventes, teve uma duração de 5 horas. Após a conclusão dessa etapa, o material foi retirado do sachê e colocado em um béquer contendo 150 mL de água destilada. Essa mistura foi mantida em banho Maria a uma temperatura de 98°C por 1 hora. Posteriormente, a amostra foi submetida a uma filtração a vácuo, utilizando um funil de vidro sinterizado de número 1, com o auxílio de 500 mL de água quente.

É relevante destacar que antes do processo de filtração, o funil foi previamente seco em estufa a 105°C por um período de 2 horas e em seguida pesado. O funil contendo a amostra foi novamente colocado em estufa a 105°C por 24 horas, sendo posteriormente pesado. O resultado obtido foi utilizado no cálculo do teor de extrativos (TE), conforme indicado na Equação 8.

$$TE = 100 - \frac{MFA - MF}{MA} \times 100\% \quad (8)$$

Onde MF é a massa do funil, MA a massa inicial da amostra analisada e MFA a massa funil/amostra secos.

4.2.7. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Com o propósito de identificar os grupos funcionais presentes na borra e casca de café, uma das análises conduzidas foi a espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Os espectros foram gerados pela análise direta dos resíduos, utilizando a técnica de transformada de Fourier (FTIR) com o equipamento Platinun-atm, modelo Alpha, da marca Bruker, localizado no Laboratório de Química da UFES, Campus Goibeiras. Após a realização da calibração do equipamento, uma pequena porção das amostras foi posicionada no instrumento e os dados de transmitância e absorbância foram obtidos para gerar a curva relacionada à absorção de luz infravermelha dessa amostra (PEREIRA et al., 2016)

O resultado da medição é um espectro de infravermelho, que pode ser plotado como absorbância em função do comprimento de onda.

4.2.8. Difração de Raio-X

Esta metodologia possibilitou identificação da presença de lignina, bem como de outros compostos inorgânicos cristalinos e/ou sólidos amorfos na amostra. As amostras foram submetidas a análise por difração de raios-X, no difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex 600. Este equipamento utiliza radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,5418 Å e efetua a varredura dos ângulos 2θ na faixa de 5 a 80 graus.

Diversos autores apresentam métodos e abordagens para determinar o percentual de cristalinidade de uma amostra com base no difratograma. Um método simples, amplamente utilizado (Bailey, Honold, & Skau, 1958; Browning, 1967; Buschle-Diller & Zeronian, 1992, 1994; Roberts, 1991; Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959), envolve a extração dos valores de intensidade máxima e mínima a partir do difratograma para calcular o índice de cristalinidade (IC).

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se a equação 9 descrita por Azevedo (2011) e Segal *et al.*, 1959.

$$Ic (\%) = \left[\frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad (9)$$

Sendo I_{002} = a intensidade máxima de difração, em $2\theta \approx 22-23^\circ$, atribuída às regiões cristalinas da amostra e; I_{AM} = a intensidade mínima, em $2\theta \approx 18-19^\circ$, atribuída às regiões não cristalinas (amorfas), quando se usa um difratômetro com tubo de cobre.

4.2.9. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de borra e casca de café foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de observar a morfologia das amostras. O exame foi realizado com um aumento de até 1000 vezes e uma variação na resolução entre 20 μm e 100 μm . O equipamento utilizado foi o Microscópio Carl Zeiss modelo DSM 960A, operando com uma voltagem de aceleração de elétrons de 10 kV, conforme descrito por Xavier (2016).

4.3. ENSAIOS DE BIODIGESTÃO E QUANTIFICAÇÃO DO METANO

Os ensaios foram conduzidos no Centro de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento (CPID), situado em Jardim América, Cariacica – ES.

O experimento visou realizar a digestão anaeróbia de borras de café domésticas e cascas de café tratado e não tratados, empregando resíduos alimentares como co-substrato e utilizando lodo de tratamento de esgoto como inóculo.

O delineamento do experimento adotado é inteiramente casualizado (DIC), envolvendo a combinação de diferentes proporções dos resíduos em estudo, ou seja, borra de café e casca de café tratados e não tratados com resíduos alimentares. O inóculo foi introduzido em quantidade fixa para todos os tratamentos.

Um tratamento específico consistiu unicamente de lodo, servindo como controle negativo. Essa abordagem permite determinar o potencial de produção de biogás do inóculo, assegurando que não haja interferência na análise dos substratos.

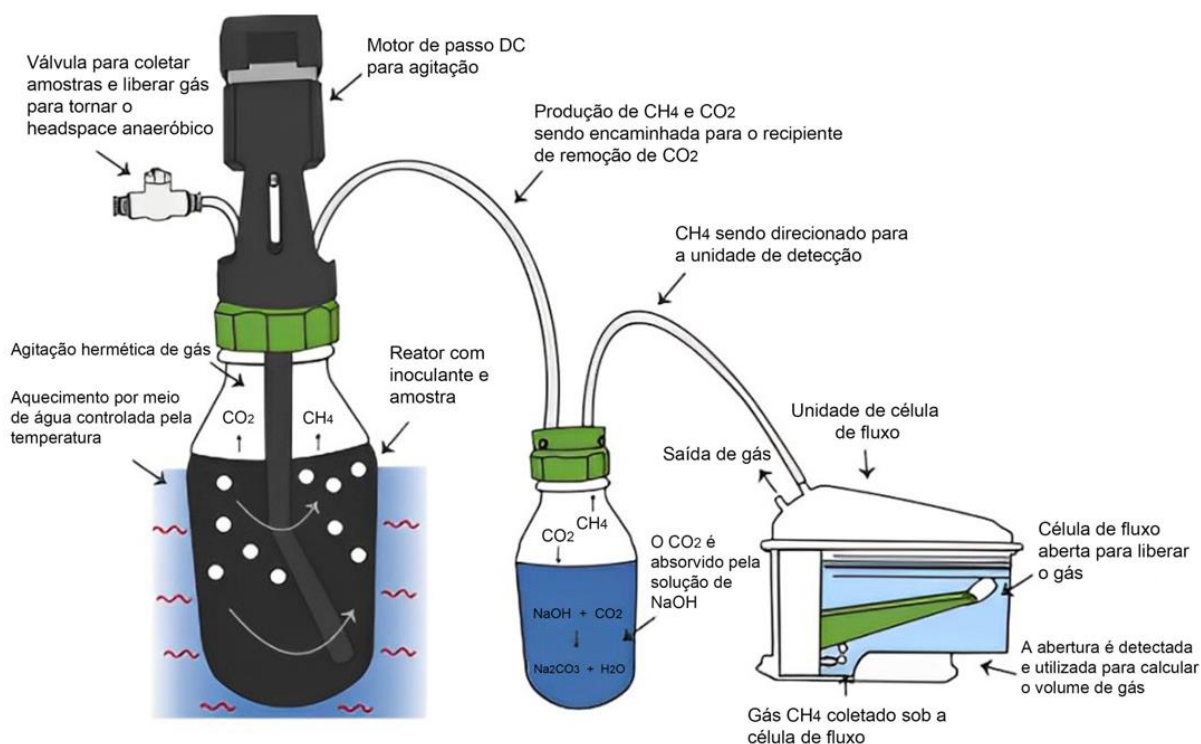
Além disso, foi realizada uma avaliação do potencial de produção de metano com os resíduos alimentares e lodo, configurando o controle positivo. Essa análise se

baseia na literatura reconhecendo os resíduos alimentares como um substrato de elevado potencial para a produção de biogás.

Ademais, os testes de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) foram conduzidos em duplicata, seguindo o método adaptado de Teixeira *et al.* (2021). Durante o experimento, os reatores anaeróbios em batelada de 250 mL foram mantidos em uma incubadora a uma temperatura constante de 35 °C por um período de 20 dias. Para garantir a homogeneidade na distribuição dos substratos e do inóculo, o conteúdo de cada reator foi continuamente agitado por um agitador magnético.

A medição diária do metano foi conduzida por meio do ensaio BMP, utilizando a ferramenta AMPTS® III, uma técnica bem estabelecida e amplamente referenciada em estudos anteriores (Hansen *et al.*, 2004; Alves, 2008; Firmo, 2013), que quantifica o gás gerado através de um manômetro sensível à variação de pressão interna do reator. A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado no experimento.

Figura 11 - AMPTS III - BPC Instruments



Fonte: Adaptado de bpc instruments

Para a preparação dos reatores, foi considerado um espaço livre de 60%, e 100 mL do volume útil foram preenchidos com casca ou borra de café, resíduo alimentar lodo de esgoto e água, em uma relação resíduo/inóculo de 1 gSTV_{resíduo}/gSTV_{inóculo}.

A quantidade de inóculo foi padronizada em 50 g de massa seca por frasco, exceto para o controle negativo, que continha apenas 100 g de inóculo. Quanto aos substratos, foram utilizadas misturas nas proporções de 0%, 50%, 75% e 100% (em peso seco) de cada substrato, completando a diferença para 100% com resíduo alimentar. Assim, procedeu-se o cálculo da quantidade máxima de gSTV por frasco, considerando uma quantidade de lodo de 100g (máxima quantidade de material nos frascos com apenas lodo), que ocuparia 100 mL do frasco. As proporções dos substratos, inóculo e água contidos em cada frasco são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Quantidades adicionadas (em massa) dos substratos e inóculo nos frascos

Tratamentos	Lodo de esgoto	Borra de café	Borra Tratada	Casca de café	Casca tratada	Resíduo Alimentar	Água
1º ensaio	50g	0,96g	0	0	0	0	49,04
2º ensaio	50g	0,72g	0	0	0	2,19g	47,09
3º ensaio	50g	0,48g	0	0	0	4,38g	45,14
4º ensaio	50g	0	0,94g	0	0	0	49,06
5º ensaio	50g	0	0,71g	0	0	2,19	47,1
6º ensaio	50g	0	0,47g	0	0	4,38g	45,15
7º ensaio	50g	0	0	0,90g	0	0	49,1
8º ensaio	50g	0	0	0,67g	0	2,19g	47,14
9º ensaio	50g	0	0	0,45g	0	4,38g	45,17
10º ensaio	50g	0	0	0	0,88g	0	49,12
11º ensaio	50g	0	0	0	0,65g	2,19g	47,16
12º ensaio	50g	0	0	0	0,44g	4,38g	45,18
13º ensaio	100g	0	0	0	0	0	0
14º ensaio	50g	0	0	0	0	8,77g	41,23

Fonte: Elaborado pelo autor

A produção de metano foi medida a cada 24 horas. O volume total de metano acumulado ao longo do período de 20 dias foi obtido calculando a produção diária de biogás durante todo o experimento e ajustando-o às condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

4.4. Análise estatística

A equação de Gompertz modificada (equação 10), amplamente citada na literatura, foi empregada para modelar a produção cumulativa de metano durante a digestão anaeróbia (MATHERI et al., 2016).

$$Bt = B \exp\{-\exp[Rb - e/B(\lambda-t)+1]\} \quad (10)$$

Nessa equação, Bt representa o metano acumulado em um tempo t ; B é o potencial de produção de metano (L); Rb é a taxa máxima de produção de metano ($L \cdot d^{-1}$); λ é o tempo de fase lag (d), que é o período necessário para que os microrganismos se adaptem ao ambiente ou comecem a produzir biogás; e é a constante de Euler; e t é o tempo do experimento.

A equação assume que a taxa de produção de biogás pelas arqueias metanogênicas está ligada à sua taxa de crescimento específica em um reator batelada (ABUREESH, 2014). A modelagem da cinética de produção de biogás foi realizada utilizando o software IBM SPSS Statistics e os modelos foram conduzidos com intervalo de confiança de 95% e a significância dos resultados foi interpretada com base no valor de p ($< 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAFÉ

A casca de café in natura e a tratada, foram preparadas em quantidade suficiente para todos os ensaios de produção de biogás e armazenados em geladeira para evitar a proliferação de microrganismos.

No caso da casca de café tratada, após a etapa de pré-tratamento com solução alcalina, observa-se uma perda de massa de 38,3%. Essa perda é principalmente atribuída à remoção de hemicelulose e à eliminação da lignina durante o pré-tratamento alcalino.

Ao examinar a Tabela 4, destaca-se que o teor de umidade dos dois substratos apresenta valores bastante próximos. Por outro lado, o teor de cinzas na casca tratada é significativamente inferior ao observado na casca in natura. Levando em consideração que as cinzas nas amostras vegetais representam principalmente os minerais presentes, como sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco, etc. (VALE *et al.*, 2007), pode-se concluir que a técnica de pré-tratamento utilizada resultou na considerável eliminação dos minerais naturalmente presentes na casca de café.

Tabela 4 – Resultado da análise elementar e caracterização físico-química da casca de café in natura e tratada

	(continua)	
	Casca in <i>natura</i>	Casca tratada
pH	6,00	6,80
Umidade (%)	11,97	12,64
Teor de Cinzas (%)	7,87	4,35
%C	38,38	40,75
%H	6,10	5,63
%N	0,98	0,00
%S	0,00	0,00
%O	39,16	42,75
Relação H/C	0,15	0,13

Tabela 4 – Resultado da análise elementar e caracterização físico-química da casca de café in natura e tratada

	(conclusão)	
	Casca in natura	Casca tratada
Relação O/C	1,02	1,04
ST (%)	88,03	87,36
ST (g/kg)	880,30	873,60
STV (g/kg)	801,60	830,01
STV/ST	0,91	0,95

Fonte: Elaborado pelo autor

As quantidades dos elementos analisados são em sua maioria semelhantes para ambos os substratos (Tabela 4), somente pode-se verificar uma perda mais acentuada de nitrogênio na casca tratada. Essa diferença está associada, provavelmente, a perda de proteínas durante o pré-tratamento. A maior relação O/C da casca tratada demonstra uma maior presença relativa de grupos oxigenados, principalmente polissacarídeos (GOMES *et al.*, 2013).

Conforme verificado, a casca de café in natura demonstrou um teor de umidade aferido em 11,97%. Essa porcentagem está em consonância com os resultados obtidos por Saegner *et al.*, (2010) e também se alinha às informações disponibilizadas pela Embrapa (2010), os quais indicaram níveis de umidade situados na faixa de 11% a 12%. Na Tabela 5, são apresentados os teores de umidade encontrados por diferentes pesquisadores

Tabela 5 - Teor de umidade (TU%) de diferentes amostras de casca do café in natura

Amostras	TU (%)	Referência
Casca do café in natura	11,4	Saegner <i>et al.</i> , (2010)
Casca do café in natura	11-12	EMBRAPA, (2010)
Casca do café in natura	10	Silva, J. P <i>et al.</i> ,(2012)

Fonte: Elaborado pelo autor

É relevante destacar que o teor de umidade desempenha um papel crucial em características essenciais, como o Poder Calorífico Inferior (PCI), que varia

inversamente com o nível de umidade. Adicionalmente, a umidade exerce influência sobre a condutividade térmica, conforme mencionado por Vieira (2012).

Ao analisar os teores de cinzas, observados na Tabela 4, nota-se que o teor de cinzas na amostra in natura utilizada neste estudo foi medido em 7,87%. Esse resultado alinha-se com as descobertas de Baggio J. (2006) e Albuquerque e Araújo (2016), que identificaram teores de cinzas na faixa de 6,5% a 7,8% e 7,30%, respectivamente.

Os teores de cinzas de diversas amostras de casca de café, encontrados por diferentes autores, estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Teor de Cinzas (TC%) de diferentes amostras de casca do café in natura.

Amostras	TC (%)	Referência
Casca do café in natura	6,5-7,8	Baggio J., (2006)
Casca do café in natura	7,30	Albuquerque e Araújo (2016)
Casca do café in natura	4,0	Saegneret <i>et al.</i> , (2010)

Fonte: Elaborado pelo autor

A casca de café tratada apresentou menor teor de lignina e hemicelulose e um maior teor de celulose se comparado a casca in natura (Tabela 7). Sabendo que o objetivo do pré-tratamento foi retirar a lignina e hemicelulose, pode-se concluir que a metodologia adotada foi eficiente, na qual removeu 44,6% de lignina e 86,14% de hemicelulose.

Tabela 7 – Caracterização química, quanto aos teores de lignina, hemicelulose e celulose da casca de café

Composição	Casca <i>in natura</i>	Casca tratada
Extrativos (%)	9,19	8,01
Lignina (%)	24,79	13,73
Hemicelulose (%)	20,07	2,78
Celulose (%)	25,89	57,40

Fonte: Elaborado pelo autor

O teor de extrativos da casca in natura, calculado conforme expresso na Equação 7, totalizou 9,19%. Esta quantidade está próxima com os dados fornecidos por Oliveira *et al.*, (2018) e Abdallah *et al.*, (2022), que reportaram um valor de 6,7%.

É importante destacar que os extrativos são considerados um grupo de substâncias com menor destaque, sendo compostos principalmente por substâncias aromáticas, alifáticas nitrogenadas, glicosídeos, terpenos, carboidratos e esteróides. Esse grupo desempenha um papel fundamental na determinação do odor, cor e na resistência natural ao processo de deterioração do material.

O teor de lignina encontrado na casca de café in natura foi de 24,79%, valor que está em conformidade com as com as informações disponíveis na literatura, sendo que após o pré-tratamento esse percentual foi reduzido para 13,73%. Houve uma diminuição de 44,6%.

Ao analisar a composição química da casca in natura e compará-la com diversos estudos (conforme Tabela 8), percebe-se que os resultados obtidos neste trabalho estão em conformidade com a faixa de valores esperada para essa biomassa.

Tabela 8 – Comparação de caracterizações de casca de café realizadas por diversos autores

Referência	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)
Casca in natura			
Este trabalho	24,79	20,07	25,89
Vieira (2012)	25,00	-	-
Ferras e Silva(2008)	28,00	-	-
Oliveira <i>et al.</i> ,(2018)	33,50	25,50	26,50
CS Silva (2011)	31,10	20,04	36,00

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

Os substratos utilizados, compreendendo tanto a borra de café em seu estado natural quanto a borra submetida a tratamento, foram cuidadosamente preparadas em quantidade suficiente para abranger todos os experimentos relacionados à produção de biogás. Para garantir a integridade dos materiais, estes foram armazenados em ambiente refrigerado, mitigando assim a propagação indesejada de microrganismos.

No contexto da borra de café submetida a tratamento, após a etapa inicial de pré-tratamento com solução alcalina, observou-se uma notável perda de massa, atingindo 36,6%. Tal redução é predominantemente atribuída à eliminação de hemicelulose e à remoção da lignina durante o processo alcalino de pré-tratamento.

5.2.1. Caracterização físico-química da borra de café in natura e borra de café tratada

Na Tabela 9 estão apresentados os teores de umidade (%), cinzas (%), análise elementar e sólidos totais da amostra de borra de café selecionada para este estudo.

Tabela 9 – Resultado da caracterização físico-química da borra in natura e borra tratada

	Borra in <i>natura</i>	Borra tratada
pH	6,00	6,60
Umidade (%)	20,71	21,13
Teor de Cinzas (%)	4,28	2,67
%C	45,90	46,58
%H	6,20	7,04
%N	2,10	1,14
%S	0,00	0,00
%O	44,89	48,77
Relação H/C	0,13	0,15
Relação N/C	0,04	0,02
Relação S/C	0,00	0,00

(Continua)

Tabela 9 – Resultado da caracterização físico-química da borra in natura e borra tratada

	(conclusão)	
	Borra in natura	Borra tratada
ST (%)	79,29	78,87
ST (g/kg)	790,29	788,87
STV (g/kg)	750,01	762,01
STV/ST	0,94	0,96

Fonte: Elaborado pelo autor

A maioria das quantidades dos elementos analisados é semelhante para ambos os substratos (conforme indicado na Tabela 9). No entanto, observa-se uma perda mais acentuada de nitrogênio na borra tratada. Essa disparidade está possivelmente relacionada à perda de proteínas durante o pré-tratamento. A borra tratada exibe uma maior relação O/C, indicando uma presença maior de grupos oxigenados, especialmente polissacarídeos (GOMES *et al.*, 2013).

A borra de café in natura analisada revelou um teor de umidade de 20,71%, uma medida que se alinha aos resultados obtidos por Caldeira (2015). Este autor indicou teores de umidade variando entre 15% e 30%.

Na tabela 10 observa-se uma ampla variação nos valores de umidade, fenômeno que pode ser atribuído aos diferentes tipos de borra (se industrial ou doméstico) e, caso seja industrial, ao método de obtenção do café solúvel, que inclui processos como extração, concentração e secagem dos componentes solúveis do café torrado e moído.

Tabela 10- Teor de umidade (TU%) de diferentes amostras de borra do café in natura.

Amostras	TU (%)	Referência
borra do café in natura	15-30	Caldeira (2015)
borra do café in natura	65,7	Caetano <i>et al.</i> , (2014)
borra do café in natura	8,1	Li <i>et al.</i> ,(2014)
Borra do café	20,71	Neste estudo

Fonte: Elaborado pelo autor

Transitando da análise de umidade para a composição de cinzas, a Tabela 11 sintetiza os teores dessa última em várias amostras de borra de café. Nota-se que o teor de cinzas na amostra utilizada neste estudo foi medido em 4,38%. Essa constatação está em consonância com as descobertas de *Silvia et al.*, (2015), os quais identificaram teores de cinzas situados na faixa de 4,5% a 6,3%, e se aproxima do valor encontrado por *Głowacki et al.*, (2020).

Tabela 11- Teor de Cinzas (TC%) de diferentes amostras de borra do café in natura.

Amostras	TC (%)	Referência
Borra do café in natura	3,21	<i>Głowacki et al.</i> , (2020)
borra do café in natura	2,77	Hatem S. <i>et al.</i> , (2018)
borra do café in natura	4,5 - 6,3	<i>Silvia et al.</i> , (2015)
borra do café	4,38	Neste estudo

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.2. Composição lignocelulósica

Tabela 12 – Caracterização química, quanto aos teores de extrativos, lignina, hemicelulose e celulose da borra in natura e borra tratada.

Composição	Borra <i>in natura</i>	borra tratada
Extrativos (%)	4,41	3,74
Lignina (%)	18,60	11,36
Hemicelulose (%)	25,36	4,01
Celulose (%)	25,52	56,83

Fonte: Elaborado pelo autor

O objetivo do pré-tratamento foi efetuar a remoção da lignina e hemicelulose da amostra, e os resultados obtidos indicam uma eficácia notável. A lignina foi removida em uma proporção de 38,92%, enquanto a hemicelulose alcançou uma remoção de 84,18%. Esses valores demonstram que o pré-tratamento atingiu com sucesso os objetivos estabelecidos, removendo de maneira significativa os componentes desejados da biomassa. A eficiência observada no processo corrobora

a eficácia da estratégia adotada, contribuindo para a otimização da composição da amostra e fortalecendo os fundamentos da pesquisa.

No contexto dos extrativos, como determinado pela Equação 7, alcançaram um total de 4,41% para a borra de café in natura, reduzindo para 3,74% após a aplicação do pré-tratamento. Esses resultados estão alinhados com as descobertas de Abdallah *et al.*, (2023), que reportaram uma taxa de 3,0%. Além disso, Couto *et al.*, (2009) demonstraram um percentual de extrativos ligeiramente superior, atingindo 5,8%.

É crucial ressaltar que os extrativos compõem um conjunto de substâncias frequentemente subestimadas, sendo predominantemente formados por compostos como substâncias aromáticas, alifáticas nitrogenadas, glicosídeos, terpenos, carboidratos e esteroides. Esse conjunto desempenha um papel essencial na definição do odor, cor e na resistência intrínseca ao processo de deterioração do material.

Além disso, é importante observar que o percentual de extrativos pode variar consideravelmente. Essa variação de uma borra de café para outra pode ser atribuída a diversos fatores, como o tipo de grão utilizado, as condições de cultivo, incluindo solo e clima, e os métodos de processamento e torrefação. Esses elementos influenciam a composição química da borra de café, resultando em diferentes concentrações de extrativos. Além disso, as práticas de preparo do café, como o tempo e a temperatura de extração, também podem afetar a quantidade e a natureza dos extrativos presentes.

Tabela 13- Teor de extrativos (TE%) de diferentes amostras de borra do café in natura.

Amostras	TE (%)	Referência
borra de café in natura	0,95	Cruz-Lopes <i>et al.</i> , (2017)
borra de café in natura	10,5	Yan L <i>et al.</i> , (2017)
borra do café in natura	3,0	Abdallah <i>et al.</i> , (2023)
borra do café in natura	5,8	Couto <i>et al.</i> (2009)
borra do café in natura	2,44	M. R. <i>et al.</i> ,(2021)

Borra do café**4,41****Neste estudo**

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao utilizar a Equação 3 e aplicar os procedimentos correspondentes, foi possível calcular o teor de lignina na borra de café in natura, resultando em 18,60%. Este valor está em consonância com as informações encontradas na literatura. Após o pré-tratamento, os resultados indicaram uma redução desse teor para 11,36%.

Ao analisar a composição química da borra in natura e compará-la com diversos estudos (como indicado na Tabela 14), fica evidente que os resultados deste trabalho estão alinhados com a faixa de valores esperada para essa biomassa.

Tabela 14 – Comparação de caracterizações da borra in natura realizada por diversos autores

Referência	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)
Borra in natura			
Este trabalho	18,60	25,36	25,52
Giroto (2017)	13,50	24,80	24,30
BATISTA JÚNIOR (2017)	17,05	24,20	36,49
KELKAR <i>et al.</i> , (2015)	19,80	19,00	38,30
Franca e Oliveira (2009)	13,0-16,0	-	22-28
ANTAL JR. <i>et al.</i> , (2000)	15,90	29,10	32,40

Fonte: Elaborado pelo autor

Ao analisar os resultados desta pesquisa em relação a estudos anteriores, observamos que o teor de lignina, 18,60%, está próximo dos valores encontrados por BATISTA JÚNIOR (2017) com 17,05%, KELKAR *et al.*, (2015) com 19,80%, e dentro da faixa apresentada por Franca e Oliveira (2009) com 13,0-16,0%. Essa similaridade sugere consistência nos resultados, considerando as diferentes fontes e metodologias empregadas nos estudos.

No que diz respeito à hemicelulose, a porcentagem de 25,36% nesta pesquisa é semelhante aos valores relatados por Girotto (2017) com 24,80% e BATISTA JÚNIOR (2017) com 24,20%, indicando concordância entre esses estudos.

Em relação à celulose, o teor de 25,52% encontrado nesta pesquisa é comparável aos valores apresentados por Girotto (2017) com 24,30%, evidenciando uma proximidade notável entre esses estudos. Além disso, a porcentagem está dentro da faixa indicada por Franca e Oliveira (2009) com 22-28%, reforçando a coerência dos resultados com a literatura existente.

Essas comparações destacam a robustez dos resultados desta pesquisa ao encontrar consistência com estudos anteriores, contribuindo para uma compreensão mais abrangente da composição da borra de café.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS ALIMENTARES (CO-SUBSTRATO) E DO LODO

Nesse tópico, são apresentados os resultados da caracterização dos resíduos alimentares (co-substrato) e do lodo. Para fins de comparação, os valores dos resíduos de casca e borra de café foram explicitados novamente na Tabela 15. Os valores médios obtidos em triplicata são acompanhados do desvio-padrão.

Tabela 15 – Resultados da caracterização físico-química dos resíduos e inóculo utilizados

Parâmetros avaliados	Borra de café	Borra de café tratada	casca de café	Casca Tratada	Resíduos Alimentares	Lodo de ETE
pH	6,0	6,6	6,0	6,8	5,2	7,3
Umidade (%)	20,71±0,21	21,13±0,21	11,97±0,06	12,64±0,05	86,800±0,05	96,560±0,06
ST (%)	79,29±0,18	78,87±0,18	88,03±0,06	87,36±0,05	13,200±0,05	3,440±0,06
ST (g/kg)	790,29±1,05	788,87±1,05	880,30±0,06	873,6±0,63	132,00±0,63	34,440±0,06
STV (g/kg)	750,01±1,00	762,01±1,00	801,60±0,03	830,01±0,54	82,130±0,54	14,400±0,03
STV/ST	0,94	0,96	0,91	0,95	0,78	0,41
C (% M.S.¹)	45,90	46,58	38,38	40,76	48,93	4 3,15
N (% M.S.¹)	1,30	1,15	0,98	0,85	1,55	2,50
C:N	35:1	40:1	39:1	48:1	31:1	17:1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Nota¹: % Massa Seca.

A análise dos resultados da caracterização da borra e casca de café revela que elas possuem um pH ácido (6,0), dentro do intervalo descrito na literatura (4,5 a 6,3) (DAI et al., 2019; GIROTTO; LAVAGNOLO; PIVATO, 2018), mas fora da faixa ideal para o desenvolvimento das arqueas metanogênicas (6,3 a 7,8). Isso destaca a importância da codigestão e do uso de um inóculo adequado, conforme apresentado nos estudos de Wu et al. (2010), Sawatdeenarunat *et al.*, (2015) e Kim et al. (2017). Já a casca e a borra de café tratadas apresentaram pH dentro da faixa recomendada, que é de 7,0.

Os teores de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e a relação STV/ST também foram semelhantes aos encontrados na literatura, com valores de ST variando entre 70% e 90% e de STV entre 75% e 90% (GIROTTO *et al.*; 2018; LI; STREZOV; KAN, 2014; VITEZ *et al.*, 2016). A relação STV/ST da borra e casca de café foi superior a 0,7, indicando uma tendência de fácil biodegradação e, conseqüentemente, um alto potencial biometanogênico destes substratos (RAPOSO *et al.*, 2011).

A borra e a casca de café, tanto em sua forma tratada quanto não tratada, apresentam uma relação entre carbono e nitrogênio (C:N) que supera o recomendado para a digestão anaeróbia, que idealmente deve estar entre 20 e 30:1. Isso indica uma falta de nitrogênio no ambiente (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Para melhorar a nutrição dos microrganismos que participam desse processo, é essencial combinar esses resíduos com fontes que contenham mais nitrogênio, como lodo de estações de tratamento de esgoto e restos de alimentos. Essa estratégia pode tornar o processo mais eficiente e sustentável.

Em relação aos resíduos alimentares, as características observadas são semelhantes às encontradas em estudos anteriores. O pH dos resíduos alimentares foi de 5,2, o que se situa dentro da faixa reportada na literatura, que varia de 4,7 a 6,5 (GRANZOTTO, 2016; GUERI, 2016; LOS, 2016; ZHANG; LEEB; JAHNGA, 2011; CHEN; ZHANG; WANG, 2015). No entanto, esse valor está fora da faixa ideal para a digestão anaeróbia, que é de 6,3 a 7,8 (CHERNICHARO, 2010).

Quanto ao teor de sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV) dos resíduos alimentares analisados, estes foram ligeiramente inferiores à maioria dos

valores apresentados na literatura. Além disso, a relação STV/ST foi superior a 0,7, indicando uma tendência à biodegradabilidade dos resíduos.

A caracterização do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) revelou resultados semelhantes aos encontrados na literatura. O pH foi medido em 7,2, alinhando-se aos valores reportados por CABBAI et al. (2013), GADELHA (2005), HALLAM (2016), IZUMI et al. (2010) e VILELA (2015), que variam entre 6,3 e 7,7. O pH do lodo foi considerado neutro, dentro da faixa ideal para a digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2010). Os valores de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e a relação STV/ST estavam em conformidade com a literatura, indicando que o lodo estava estabilizado ($STV/ST < 0,7$). Isso significa que ele possui uma baixa quantidade de matéria orgânica putrescível, mas uma alta quantidade de biomassa, favorecendo a degradação dos substratos utilizados (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

5.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para analisar as cascas e borras de café, tanto tratadas quanto não tratadas. A Figura 12 apresenta os espectros infravermelhos dessas amostras.

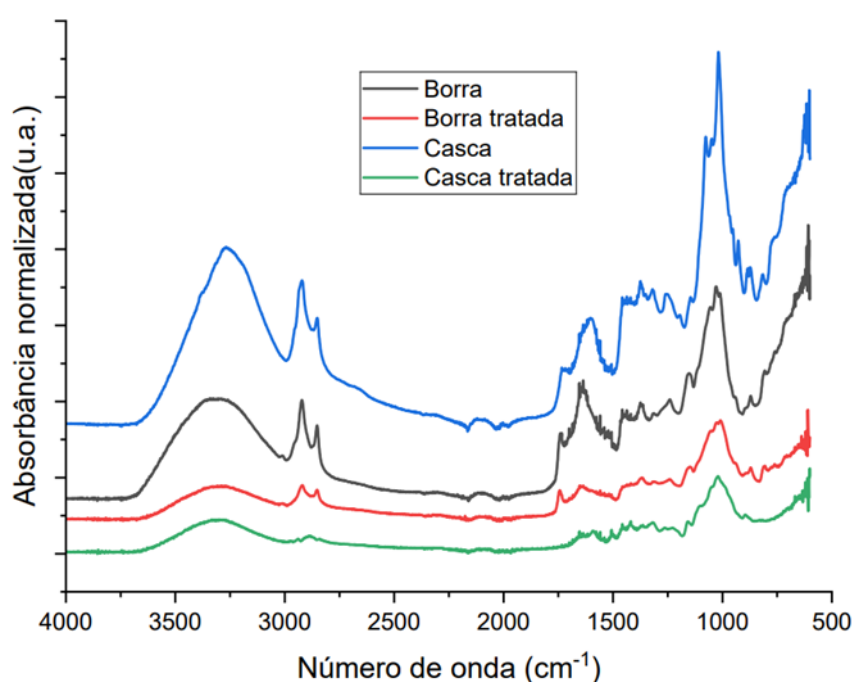


Figura 12- Espectro na região do infravermelho das cascas e borras de café.

Os espectros exibem bandas características da lignina com intensidades próximas a 1168 cm^{-1} (figura 12), que indicam a presença de grupos funcionais específicos dessa substância (FAIX, 1991). As semelhanças entre os espectros são notáveis em algumas bandas, embora haja variações significativas na intensidade e na estrutura molecular. Essas variações são atribuídas a diferentes tipos vibrações moleculares das unidades formadoras da lignina.

Ao analisar as quatro amostras e compará-las com as frequências atribuídas na Tabela 16, observa-se que todas apresentam intensidades próximas a 1168 cm^{-1} ,

correspondentes ao estiramento de C-O, C-C, e ao estiramento de C-O sensível à substituição no anel aromático, além da deformação assimétrica de C-H alifáticas. Entre os picos de 1513 a 1604 cm^{-1} , encontram-se as atribuições de C=C do anel aromático para todas as amostras, região também característica da banda de carbonila.

É evidente que a borra e a casca tratadas apresentam menor concentração de lignina. Quando a lignina é irradiada com luz infravermelha, diferentes grupos funcionais (como C-H, C-O e O-H) na molécula de lignina absorvem energia em comprimentos de onda específicos, resultando em bandas de absorção características no espectro IR. A intensidade dessas bandas está diretamente relacionada à concentração de lignina na amostra, e esses picos são observados com maior intensidade nas amostras não tratadas de borra e casca de café.

Tabela 16 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuições das absorções
3427	Estiramento O-H em ligações de hidrogênio
2938	Estiramento assimétrico C-H alifático
2845	Estiramento simétrico C-H alifático
1702	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos
1604	C=C anel aromático
1513	C=C anel aromático
1461	Deformação assimétrica C-H alifáticas
1425	C=C anel aromático
1365	Deformação simétrica CH_3
1326	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila
1265	Deformação anel guaiacila
1214	Estiramento de C-O, C-C, com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático
1168	Típico de lignina HGS (p-hidroxifenila, guaiacila, siringila)
1117	Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)
1088	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático
1035	Deformação C-H aromática no plano e deformação C-O de álcool primário
834	Deformação C-H aromática fora do plano

Fonte: SILVA, 2014.

5.3.2. Difração de Raios-X

Os difratogramas das cascas e borras de café, tanto tratadas quanto não tratadas (Figuras 13 A e 14 B), apresenta picos a $2\theta = 22^\circ/23^\circ$, indicando a cristalinidade da celulose, uma vez que a hemicelulose e a lignina são amorfas. O aumento do índice de cristalinidade está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de celulose. Esse índice reflete a quantidade de celulose em estado cristalino e é fundamental para determinar as propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos (MARTIN et al., 2009).

Com base nesse valor, é possível estimar a densidade do material, pois maior cristalinidade implica em menos espaço vazio (BACELLAR, 2010).

Observamos picos mais intensos nas amostras de borra e casca de café in natura (figuras 13 A e 14 A), o que sugere uma alta concentração de regiões cristalinas no material. Esse efeito se deve ao alinhamento regular dos planos cristalinos, resultando em uma difração construtiva e intensa dos raios-X.

Além disso, o índice de cristalinidade (IC) é um parâmetro que quantifica a proporção de regiões cristalinas em relação às amorfas. Os Resultados do IC das amostras estão apresentados na tabela 17, evidenciando a cristalinidade das amostras analisadas e suas implicações nas propriedades físicas e químicas dos materiais.

Tabela 17- Índice de cristalinidade da borra de café e casca de café (Tratados e não tratados).

Amostras Analisadas	<i>I</i> ₀₀₂ Intensidade normalizada (u.a)	<i>I</i> _{Am} Intensidade normalizada (u.a)	IC (%)
Borra de café	10.800	4.600	57,40
Borra de café tratada	10.150	4.500	55,60
Casca de café	12.800	4.400	65,60
Casca de café Tratada	11.900	5.100	57,15

Materiais com alta cristalinidade, como aqueles com celulose organizada em estruturas cristalinas, exibem picos mais altos e intensos. A maior regularidade e ordem nas regiões cristalinas levam a uma difração mais forte (CASTOLD, 2016).

O grau de cristalinidade afeta significativamente as propriedades mecânicas, pois está relacionado às ligações secundárias moleculares e ao nível de compactação nas regiões cristalinas. Assim, o índice de cristalinidade pode indicar o módulo elástico do material (SILVA, 2008).

Além disso, PHITSUWAN, SAKKA e RATANAKHANOKCHAI (2016) observaram um aumento no índice de cristalinidade ao aplicar hidróxido de sódio no pré-tratamento alcalino do capim-elefante (*Pennisetum purpureum*), com a cristalinidade subindo de 46,0% no material in natura para 49,8% após o tratamento com NaOH 2%.

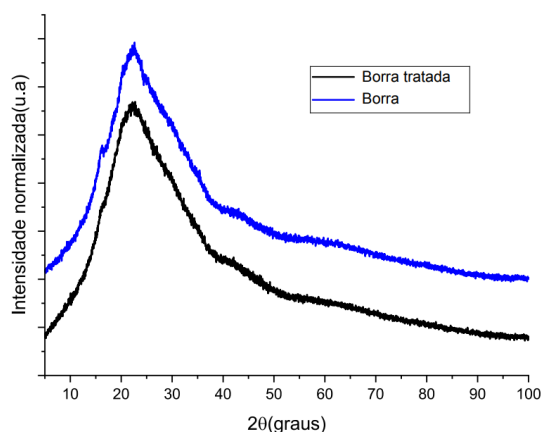


Figura 13 A. Difratogramas de raios-X da borra de café antes e após o tratamento

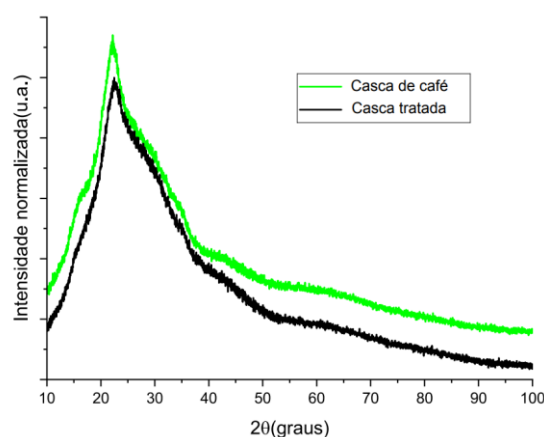


Figura 14 A. Difratogramas de raios-X da casca de café antes e após o tratamento.

Sendo assim, o pré-tratamento aplicado nas amostras de borra e casca de café foi positivo, indicando uma redução no índice de cristalinidade e, conseqüentemente, melhorias nas propriedades mecânicas do material. Visto que, além de ser eficiente na eliminação de lignina, o NaOH aumenta a superfície interna da celulose, diminui o grau de polimerização e cristalinidade, aumentando assim a superfície da biomassa exposta (PANDIYAN *et al.*, 2019). Além disso, a menor cristalinidade da celulose pode influenciar positivamente sua digestão anaeróbica.

5.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é extremamente útil para identificar mudanças na morfologia da casca e da borra de café após o pré-tratamento mencionado. Nas Figuras 15 A e 16 A, podemos ver micrografias da borra e da casca de café in natura, onde é possível observar uma estrutura vegetal bem organizada, com fibras lisas, compactas e sem rupturas. Essas características são devidas à presença de uma barreira vegetal, composta por lignina e hemicelulose, que envolve toda a cadeia celulósica.

Figura 15 A - Micrografias da borra in natura

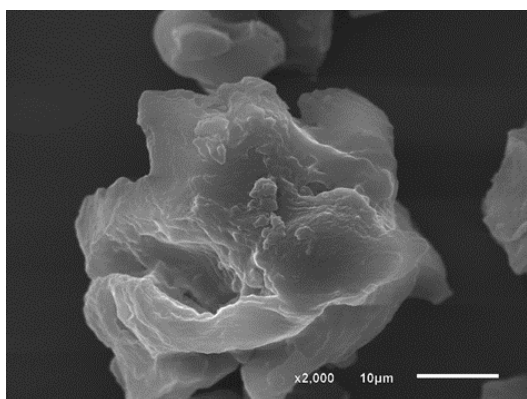


Figura 15 B - Micrografias da borra tratada

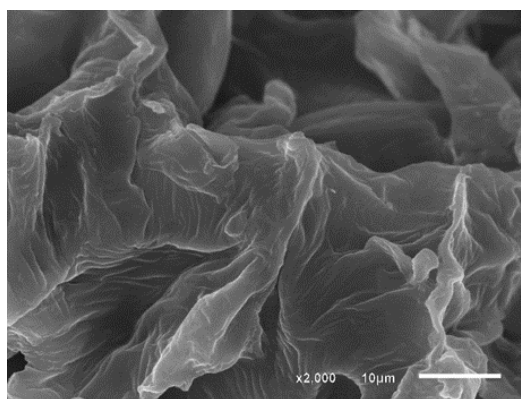


Figura 16 A - Micrografias da casca in natura

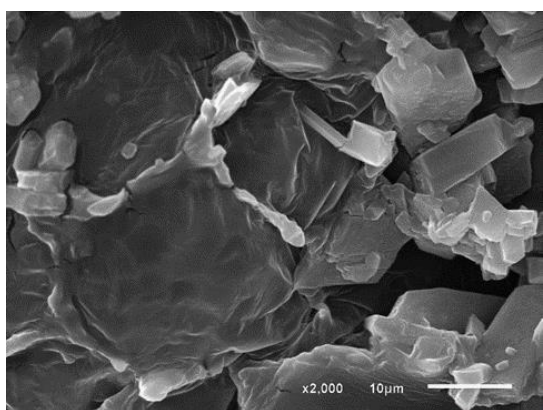
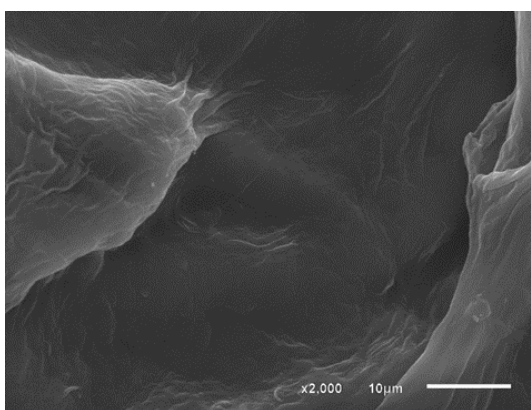


Figura 16 B - Micrografias da casca tratada



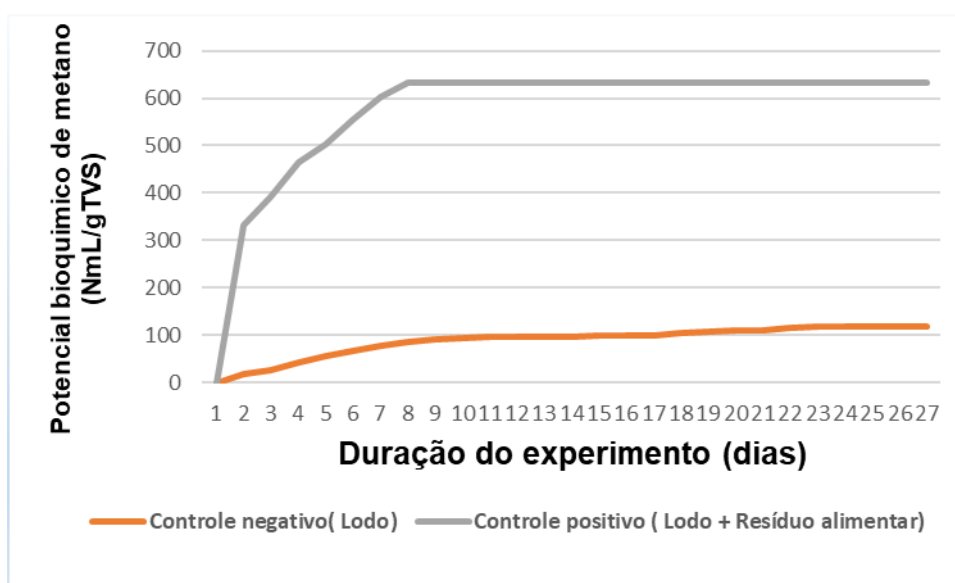
Nas Figuras 15 B e 16 B, são mostradas as alterações sofridas pela borra e casca de café após o pré-tratamento alcalino. O hidróxido de sódio remove grande parte da fração hemicelulósica e reduz as ligações entre lignina e carboidratos. As micrografias revelam uma estrutura menos compacta, com fissuras nas fibras e aumento da área superficial.

5.3.4. POTENCIAIS BIOQUÍMICOS DO METANO (BMP)

Os potenciais bioquímicos do metano (BMP) utilizando os substratos borra e casca de café tratados e não tratados, na presença ou ausência do co-substrato resíduo alimentar, são mostrados nas Figuras 17 a, 18a, b e 19 a,b.

Os resultados de biodegradabilidade do lodo anaeróbio (figura 17a), que é o controle negativo do experimento, apresentaram um BMP equivalente a 118,5 NmL/gTSV. Esses resultados estão dentro da faixa de 29–183,11 NmLCH₄/gTSV relatados na literatura para o potencial bioquímico de metano do lodo UASB (GROSSER, 2018).

Figura 17a- Potencial bioquímico de metano dos reatores
(controle positivo e negativo)



Com a introdução do resíduo alimentar ao lodo, houve um aumento considerável na produção de metano (de 118,5 para 632,8 NmL/gTSV). Esses resultados corroboram com os estudos de Elbeshbishy *et al.*,(2012) e Hobbs *et al.* (2018), que apresentaram uma faixa de BMP de 221 a 873 NmLCH₄/gTSV.

Quando foram realizados os experimentos adicionando diferentes proporções (50%, 75% e 100%) de resíduos de borra de café e casca de café, tanto in natura quanto tratados, foi constatado que os melhores desempenhos na produção de

metano ocorreram com os resíduos pré-tratados. Sendo que os melhores resultados foram obtidos nos experimentos que continha 50% dos resíduos tratados.

A inclusão do resíduo na mistura resultou em melhores desempenhos para os reatores 50% borra tratada (figura 18b) e 50% casca tratada (figura 19b), atingindo uma produção de metano de 397,9 e 316,3 NmLCH₄/gTSV, respectivamente. No entanto, não foi observado aumento na produção de metano para o reator com 100% borra de café tratada (figura 18b) quando comparado com o reator 100% borra de café in natura (figura 18a), no qual a produção de metano foi menor (de 87,5 para 72,8 NmLCH₄/gTSV). Os resultados obtidos sugerem que o potencial hidrogeniônico (pH) influenciou positivamente os reatores 50% casca de café tratada e 50% borra de café tratada, que apresentaram pH de 6,6 e 6,8, respectivamente. Já os reatores com 100% de borra de café in natura e 100% borra tratada exibiram pH de 6,4 e 6,0, respectivamente. Além disso, os reatores com 50% de casca tratada e 50% borra tratada iniciou o processo de digestão com uma relação C:N de 19:1, próxima da faixa recomendada de 20–30:1. Em contraste, os reatores com 100% de borra de café in natura e borra tratada apresentaram uma relação C:N de 17:1, abaixo da faixa recomendada.

O pH é o fator mais importante no processo de biodigestão e a faixa ideal é entre 6,5 e 7,5 para maximizar a produção de gás (Liu *et al.*, 2008; Deublein & Steinhauser, 2008; FNR, 2010). Já o reator com 100% de borra de café tratada apresentou uma queda na produção de biogás com pH 6, fora da faixa ideal. O pH ótimo para o metabolismo das bactérias celulolíticas e metanogênicas é ao redor de 7,0.

Figura 18a. Potencial bioquímico de metano do reator borra de café in natura.

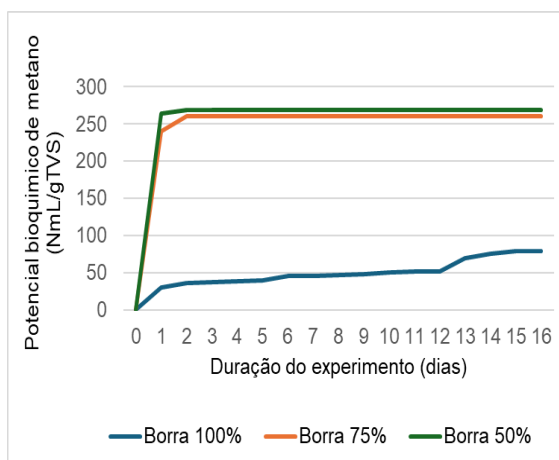


Figura 18b. Potencial bioquímico de metano do reator borra de café tratada

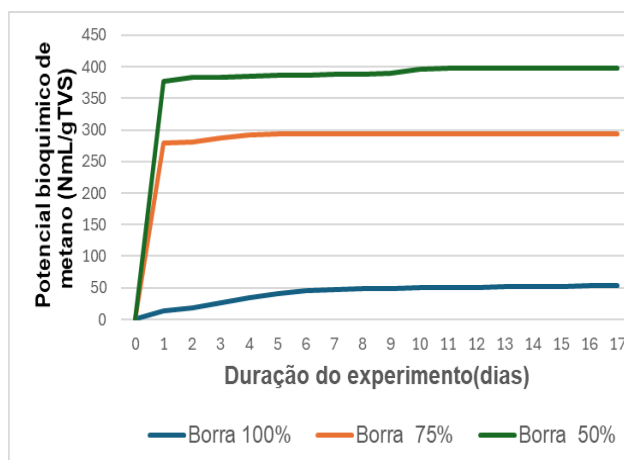


Figura 19a. Potencial bioquímico de metano do reator casca de café in natura.

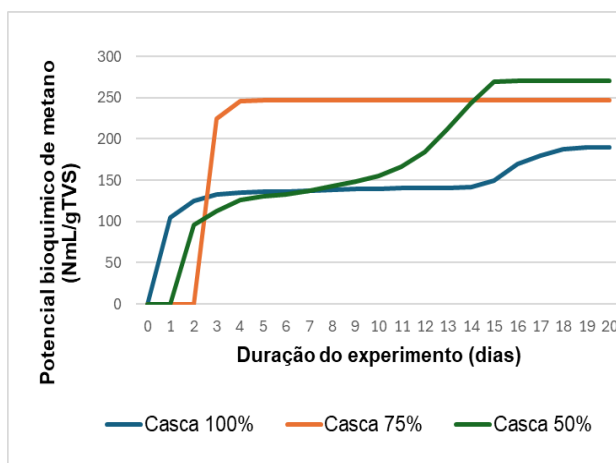
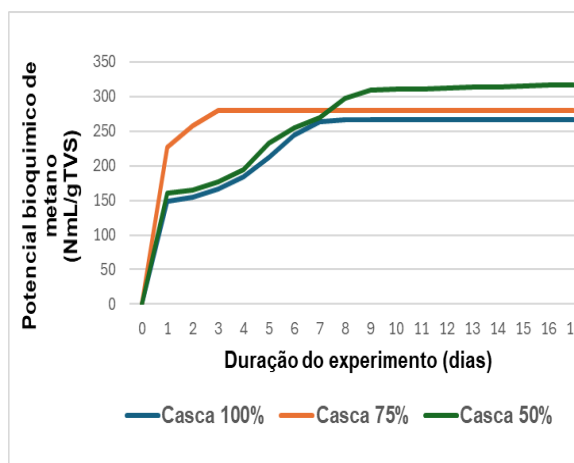


Figura 19b. Potencial bioquímico de metano do reator casca de café tratada.



De modo geral, a adição dos resíduos do café à mistura resultou em menor produção de metano nos reatores quando comparada ao reator que continha apenas resíduo alimentar e lodo. No entanto, os reatores que utilizaram o substrato composto por borra de café e casca de café, especialmente aqueles com o substrato pré-tratado, ainda apresentaram uma alta produção de metano. Isso demonstra que esses resíduos são uma alternativa viável e sustentável para a geração de biogás, contribuindo de maneira significativa para o aproveitamento de subprodutos do café, ao mesmo tempo em que promovem a geração de energia renovável.

A análise do pH mostrou que o reator com 100% de resíduo alimentar e lodo apresentou pH 7,0, dentro da faixa ideal, e iniciou o processo de digestão com uma

relação C:N de 20:1, que está dentro da faixa recomendada (20–30:1). Os demais reatores (75% e 100%), entretanto, apresentaram resultados fora da faixa, sugerindo que o déficit relativo de nitrogênio no meio pode ter impactado negativamente os testes.

A estabilidade na produção de metano após alguns dias em alguns reatores sugere a presença de fatores de inibição. Outra hipótese é o esgotamento da matéria orgânica biodegradável disponível e a dificuldade na digestão de compostos mais complexos presentes nos substratos. A inibição do processo de digestão anaeróbica foi observada durante o desenvolvimento do processo de digestão anaeróbica termofílica por Kostenberg e Marchaim (2018) e Shofe *et al.* (2015) aos 25 e 35 dias, respectivamente. A inibição foi atribuída ao excesso de ácidos graxos voláteis (AGV) formados pela transformação dos lipídios presentes no GCS. Mesmo com a inibição, Kostenberg e Marchaim (2018) e Shofe *et al.* (2015) obtiveram BMP de 260 mLCH₄/gTSV e 138 mLCH₄/gTSV, respectivamente.

O desempenho inferior dos reatores com 75% e 100% de casca e borra comparados aos reatores com 50% pode ser devido ao pH, já que o pH dos reatores com 50% estava dentro da faixa ideal para o metabolismo das bactérias metanogênicas, em torno de 7, enquanto os demais reatores apresentaram pH abaixo dessa faixa.

Comparando a produção de metano entre os substratos de borra e casca de café tratados e não tratados, verifica-se que os substratos tratados com hidróxido de sódio apresentaram maior produção de metano. De acordo com Li *et al.*, (2018) a maior digestibilidade pode estar associada à redução de resíduos de difícil biodegradação e alto teor de lignina. No estudo, os autores identificaram que uma maior concentração de proteínas e lipídios e uma menor quantidade de carboidratos favorecem a capacidade tampão e a digestão.

Como demonstrado pelas análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os substratos de casca de café tratada e borra de café tratada apresentaram um menor teor de lignina. Essa característica pode ter contribuído para a maior biodegradabilidade dos materiais, resultando em um aumento na produção de biogás quanto comparados aos substratos *in natura*.

5.3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

O modelo cinético de Gompertz Modificado mostrou-se eficaz para descrever a produção acumulada de metano a partir da casca e borra de café, tanto tratadas quanto não tratadas, apresentando elevados valores de coeficiente de determinação (R^2 médio de 0,95) (Tabela 18).

Os parâmetros da equação de Gompertz modificada são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros utilizados para a equação de Gompertz modificada.

REATOR	B(mL)	Rb (mLCH ₄ /gTSV)	λ (d)	R^2	Soma dos quadrados	Quadrados médios
Borra trat. 100%	68,958	6,069	0,765	0,987	84663,86	28221,29
Borra trat. 75%	300,785	345,560	0,159	0,993	2321253,65	773751,21
Borra trat. 50%	401,605	437,684	0,132	0,957	4135094,25	1378364,75
Borra 100%	87,371	4,274	0,959	0,905	108821,953	36273,984
Borra 75%	260,400	245,536	0,087	1,00	1763012,16	587670,72
Borra 50%	280,350	44,353	0,999	0,945	1756039,23	585346,41
Casca trat. 100%	263,401	348,365	0,200	1,00	1784974,34	594991,44
Casca trat. 75%	280,350	44,353	0,137	0,947	1756039,23	585346,41
Casca trat. 50%	263,401	348,365	0,200	1,00	1756039,23	585346,41
Casca 100%	200,180	8,290	0,177	0,725	655576,413	218525,47
Casca 75%	247,271	398,352	1,226	1,00	1518176,20	506058,73
Casca . 50%	300,072	15,354	0,244	0,935	1195430,39	398476,79
Média	246,18	187,21	0,439	0,95	-	-

A taxa máxima média de produção de metano foi de 187,21 mLCH₄/gTSV, e a produção média dos reatores foi de 246,18 mL de metano ao longo do experimento. A fase lag foi, em média, de 0,439 dias, indicando a presença de compostos com alta biodegradabilidade e bioconversão em metano.

O modelo demonstrou bons ajustes aos resultados experimentais da digestão anaeróbia. Na prática, os microrganismos anaeróbios necessitam de 0,439 dias para se aclimatarem ao ambiente e iniciarem a produção de biogás. Após a adaptação do substrato, a taxa máxima de degradação (R_{max}) atingiu 437,684 mLCH₄/gTSV para a amostra de 50% borra de café tratada, sendo a segunda maior entre as estudadas em termos de confiabilidade.

No teste de BMP com as amostras de borra de café e casca de café tratadas e não tratadas, a fase lag foi mais curta na maioria dos reatores que continham amostras tratadas, quando comparados aos reatores com amostras in natura, indicando que o pré-tratamento acelerou o início da digestão.

Para os reatores com borra de café tratada a 100% e 75% (figura 20a), a equação de Gompertz modificada descreveu satisfatoriamente a produção de biogás para pré-tratamento alcalino. A curva acumulativa de produção de biogás para esses pré-tratamentos é assimétrica e levemente em forma de S, o que, segundo Wang et al., (2017) indica a diminuição não linear na concentração do substrato em relação ao aumento da massa microbiana.

As curvas dos gráficos dos reatores borra e casca de café tratados (figura 20a e 21a) indicam que a matéria orgânica dos substratos tornou-se mais biodisponível após os pré-tratamentos, resultando em maior produção de biogás (CÓRDOVA, 2018).

Figura 20 a. Produção acumulativa de metano a partir do resíduo borra de café tratada

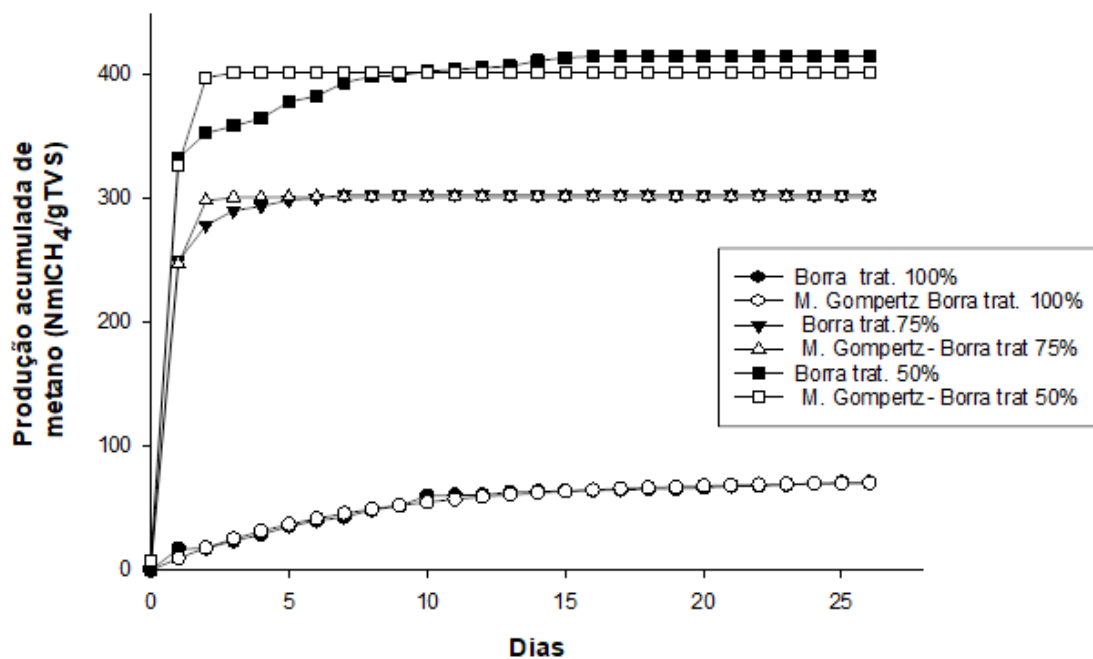


Figura 20 b. Produção acumulativa de metano a partir do resíduo borra de café in natura

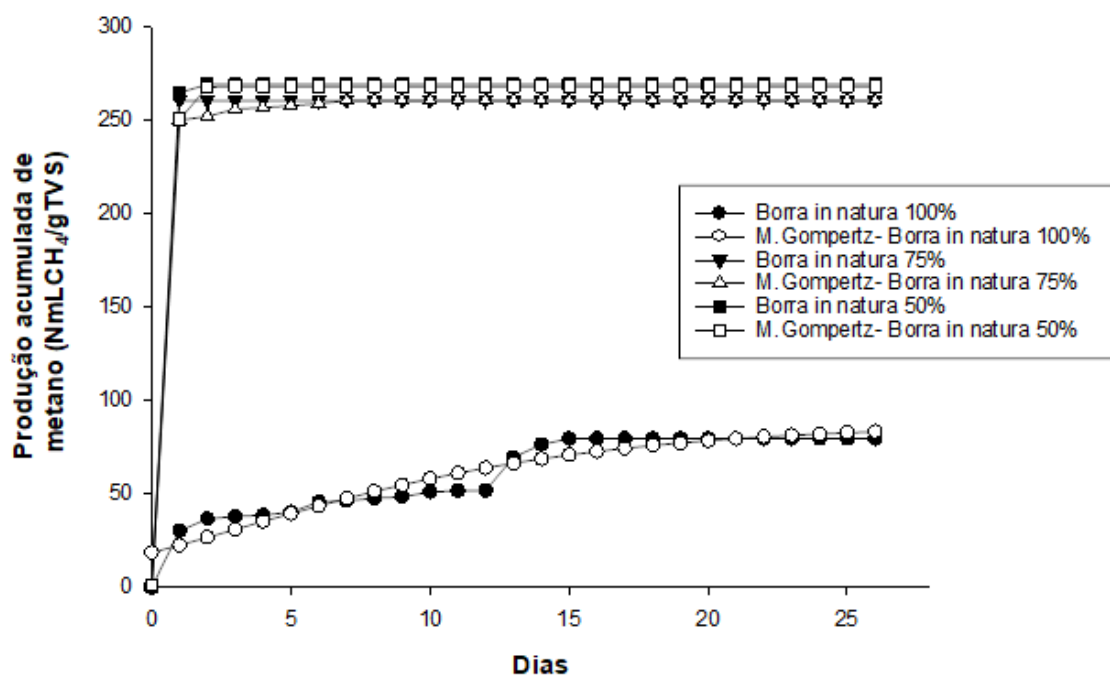


Figura 21 a. Produção acumulada de metano a partir do resíduo casca de café tratada

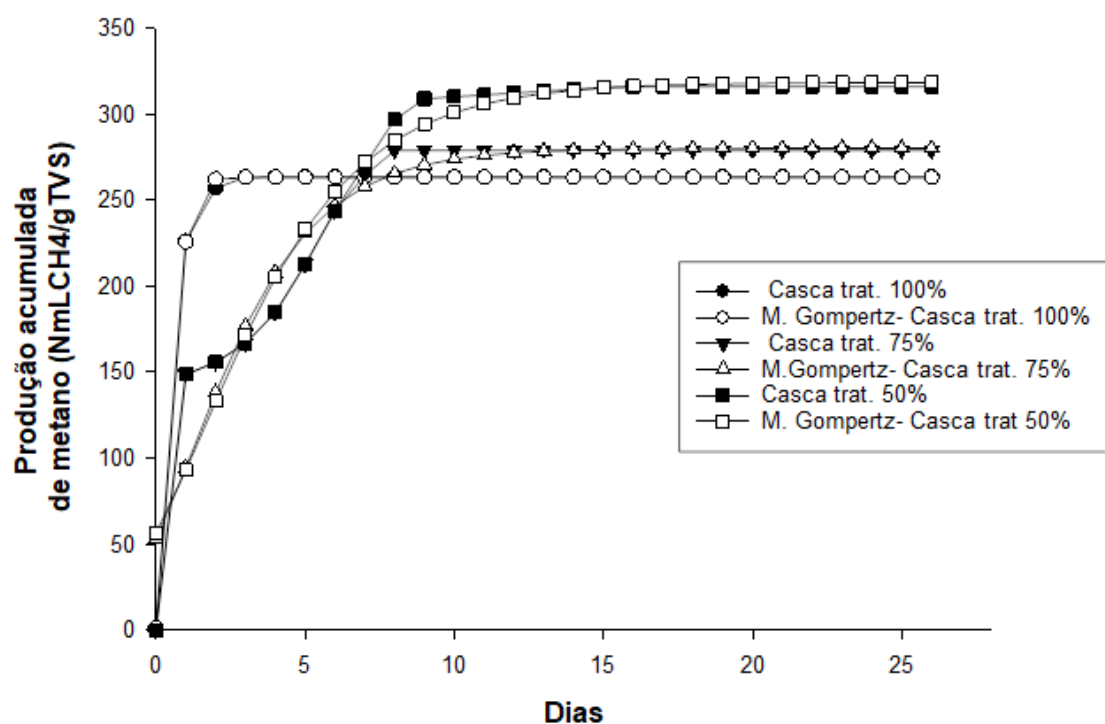
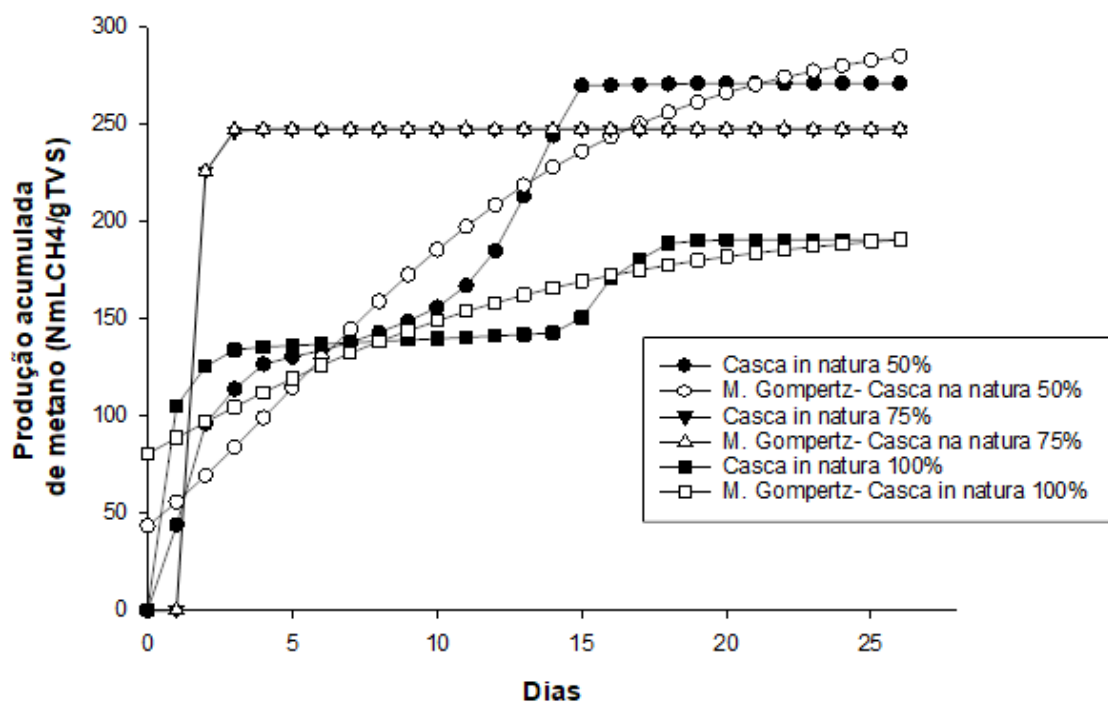


Figura 21 b. Produção acumulada de metano a partir do resíduo casca de café in natura



6. CONCLUSÕES

Os resultados do pré-tratamento revelaram uma eficácia notável na remoção de componentes-chave, com uma redução de 38,92% da lignina na borra de café e 44,6% para a casca de café. Essa redução contribuiu para o aumento da biodegradabilidade desses materiais.

Além disso, este estudo demonstrou a viabilidade da codigestão anaeróbia como alternativa para valorização dos resíduos de café (borra e casca de café), aplicando resíduo alimentar como co-substrato e lodo UASB como inóculo. Ambos os substratos (borra e casca de café) apresentaram comportamentos similares na digestão anaeróbia.

Os resultados demonstram que a adição de co-substratos, como resíduo alimentar, pode influenciar significativamente a produção de metano, especialmente quando combinados com borra e casca de café. A eficiência dos reatores depende de fatores como pH, proporção de substratos (RELAÇÃO C/N) e a presença de compostos inibidores, como ácidos graxos voláteis. Os substratos tratados quimicamente mostraram-se mais eficazes na produção de metano, indicando que tratamentos prévios aumentaram a biodegradabilidade e, conseqüentemente, a eficiência do processo de digestão anaeróbica. Esses achados contribuem para a otimização de sistemas de biodigestão, sugerindo que o equilíbrio na composição dos substratos e o controle do pH são fundamentais para maximizar a produção de metano a partir de resíduos orgânicos.

Dessa forma, o estudo realizado demonstrou que a casca de café e a borra de café são matérias-primas viáveis para a produção de metano, com a borra de café apresentando melhor desempenho e maior produção desse gás. Isso destaca esses resíduos como uma alternativa sustentável e eficiente para a geração de energia renovável. Além de promover a transformação desses subprodutos em biogás, o processo oferece uma solução ecologicamente responsável, integrando o ciclo produtivo do café à economia circular e contribuindo para a redução do impacto ambiental.

7. PROPOSTAS FUTURAS

- Avaliar o potencial de produção de biogás a partir da casca e borra de café com a mesma proporção (C:N) em todos os reatores;
- Analisar a influência da temperatura na produção de biogás;
- Controlar o pH e realizar testes com o mesmo pH em todos os reatores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASSI-GUENDOZ, Amel et al. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. **Bioresource technology**, v. 111, p. 55-61, 2012.

ABUDI, Zaidun Naji et al. Effects of alkali pre-treatment, total solid content, substrate to inoculum ratio, and pH on biogas production from anaerobic digestion of mango leaves. **Waste and biomass valorization**, v. 11, p. 887-897, 2020.

ACHMAD, K.T.B. et al. The effect of C/N ratios of a mixture of beef cattle feces and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) on the quality of biogas and sludge. **Lucrari stiintifice**, v. 55, p. 117-120, 2011.

ACHINAS, Spyridon; ACHINAS, Vasileios; EUVERINK, G. J. W. A technological overview of biogas production from biowaste. *Engineering*. 2017; 3 (3): 299–307. doi: 10.1016. **J. ENG**, v. 2, 2017.

AITA, G.A.; SALVI, D.A.; WALKER, M.S. Enzyme hydrolysis and ethanol fermentation of dilute ammonia pretreated energy cane. **Bioresource Technology**, v. 102 (6), p. 4444–4448, 2011).

AFFONSO, Regina Celis Lopes et al. **Caracterização do perfil químico e avaliação do potencial de extratos de café (*Coffea arabica* L.), após remoção da fração óleo, no reparo de lesões cutâneas**. 2017. Tese de Doutorado.

ANGELIDAKI, Irini et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water science and technology**, v. 59, n. 5, p. 927-934, 2009

ALBUQUERQUE, Lais Schmidt; DE ARAÚJO, Jesuina Cássia Santiago. Produção de biogás por codigestão utilizando uma mistura de dejetos bovinos e casca de café conilon. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 2, n. 3, p. 44-54, 2016.

ALEMAYEHU, Yitayal Addis; ASFAW, Seyoum Leta; TIRFIE, Tadesse Alemu. Management options for coffee processing wastewater. A review. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, p. 454-469, 2020.

ALI, Hatem S. et al. Formulation of nutraceutical biscuits based on dried spent coffee grounds. **Int. J. Pharmacol**, v. 14, n. 4, p. 584-594, 2018.

ALVES, Aldivan Rodrigues et al. Fibra para ruminantes: Aspecto nutricional, metodológico e funcional. **Pubvet**, v. 10, p. 513-579, 2016.

ALVIRA, Petal et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.

ANDREOLI, C.V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. **Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final**. Belo Horizonte: UFMG, p. 465-482, 2001.

ANSELL, M. P.; MWAIKAMBO, L. Y. The structure of cotton and other plant fibres. In: EICHHORN, S.; HEARLE, J. W. S.; JAFFE, M.; KIKUTANI, T. **Handbook of Textile Fibre Structure**. 1. ed. Woodhead Publishing, 2009.

ANTAL JR., M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

ARNOTT, Michael. **Biogas/biofertilizer business handbook**. Peace Corps, Washington, DC (USA). Information Collection and Exchange, 1985.

APPELS, Lise 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.

ATABANI, A. E. et al. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, v. 254, p. 115640, 2019.

ATELGE, M. R. et al. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. **Fuel**, v. 270, p. 117494, 2020.

AYE, Win Win et al. Effect of alkaline pre-treatment on cassava pulp for optimum biogas production. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 8, n. 2, p. 5919-5923, 2019.

AZEVEDO, Marco Antônio Bandeira. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 181 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte, 2011.

BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo. **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**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

BACELLAR, R. S. Caracterização microestrutural e mecânica de resíduos da indústria. Rio de Janeiro, 2010. 82p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

BAÊTA, Bruno Eduardo Lobo et al. Steam explosion pretreatment improved the biomethanization of coffee husks. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 66-72, 2017.

BAILEY, A. V.; HONOLDO, E., & SKAU, E. L. Topochemical mechanisms involved in preparation and deacetylation of partially acetylated cottons. **Textile Research Journal**, v. 28, N. 10, p. 861-873, 1958.

BALLESTEROS, Lina F.; TEIXEIRA, José A.; MUSSATTO, Solange I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. **Food and bioprocess technology**, v. 7, p. 3493-3503, 2014.

BATISTA JÚNIOR, Ronydes. **Pirólise da Borra de Café: Cinética Química e Operação em Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

BATTISTA, Federico; FINO, Debora; MANCINI, Giuseppe. Optimization of biogas production from coffee production waste. **Bioresource technology**, v. 200, p. 884-890, 2016.

BARBERO, Silvia et al. The flavours of coffee grounds: The coffee waste as accelerator of new local businesses. **ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara-International Journal of Engineering**, v. 13, n. 1, p. 57-63, 2015.

BEKALO, Samson Ayele; REINHARDT, Hans-Wolf. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and structures**, v. 43, n. 8, p. 1049-1060, 2010.

BEN ABDALLAH, Asma et al. Pyrolysis of tea and coffee wastes: effect of physicochemical properties on kinetic and thermodynamic characteristics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 6, p. 2501-2515, 2023.

BELAY, Jemal Beshir et al. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cladodes of cactus (*opuntia ficus-indica*) for biogas production. **Heliyon**, v. 7, n. 9, 2021.

BERTOLDI, M. de; VALLINI, G. et; PERA, A. **The biology of composting: a review**. *Waste Management & Research*, v. 1, n. 2, p. 157-176, 1983.

BLINOVÁ, L., Sirotiak, M., Bartošová, A., & Soldán, M. (2017). **Faculty of materials science and technology in trnava review: utilization of waste from coffee production**, 25(40), 91–101.

BORÉM, Flávio Meira et al. Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperaturas. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 1609-1615, 2008.

BRASIL. MCTI – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Emissões de Gases de Efeito Estufa no Tratamento e Disposição de Resíduos**. Brasília, DF: MCTI, 2010.

BRISSAC, Débora Cristina de Oliveira et al. Delignification of banana pseudostem by the enzymatic culture broth of *Pleurotus sajor-caju*. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, p. e12220, 2018.

BROWNING, B. L. **Crystallinity and accessibility**. *Methods of wood chemistry*, New York: Wiley, p. 499, 1967

BUDIYONO, Budiyono et al. Effect of pretreatment and C/N ratio in anaerobic digestion on biogas production from coffee grounds and rice husk mixtures. **International Journal of Renewable Energy Development**, v. 12, n. 1, p. 209, 2023.

BUSCHLE-DILLER, G., & ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45 p. 967-979, 1992.

BUSCHLE-DILLER, G., & ZERONIAN, S. H. Enzymatic and acid hydrolysis of cotton cellulose after slack and tension mercerization. **Textile Chemist and Colorist**, v.26, n. 4 p. 17-24, 1994.

CABBAI, V.; BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. **Waste Management**, v. 33, p. 1626-1632, 2013.

CAETANO, N. S., Silva, V. F. M., Melo, A. C., Martins, A. A., & Mata, T. M. (2014). Spent coffeegrunds for biodiesel production and other applications. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(7), 1423–1430.

CALDEIRA, Dianax Carminda Amorim. **Valorização da borra de café: Otimização da produção de biodiesel por catálise enzimática**. 2015. Tese de Doutorado. Instituto Politecnico do Porto (Portugal).

CAMPOS, C.M.M; PRADO, M. A. C; PEREIRA, E.L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. **Bioscience Journal**, v. 26, n. 4, p. 514-524, 2010.

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

CANAL, H. H. M. et al. Estudo Cinético da Co-pirólise do Lodo da Indústria de Celulose e Papel e Casca de Café. **Revista Brasileira de Energia**, vol. 29, nº 2, 2º Trimestre de 2023. DOI: 10.47168/rbe.v29i2.731.

CARMONA, Iara Nobre et al. Quantificação de tanino e caracterização química-energética de resíduos de biomassa de frutos de *Bertholletia* spp. e *Lecythis* spp. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, 2022.

CÁSSIA, R. et al. New sustainable perspectives for “ Coffee Wastewater ” and other byproducts : **A critical review**. v. 4, n. June, 2021.

CASTOLDI, Rafael. Pré-tratamentos de baixo impacto ambiental das fibras lignocelulósicas: contribuições para a obtenção do etanol celulósico. 2016

CECAFÉ – CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. **Relatório mensal: exportação entre 1º/01/2022 e 30/04/2022. 2022**. Disponível em: <https://www.cecafe.com.br/dados-estatisticos/exportacoes-brasileiras/>. Acesso em: 19 jul. 2023.

CHALA, Bilhate et al. Biogas potential of coffee processing waste in Ethiopia. **Sustainability**, v. 10, n. 8, p. 2678, 2018.

CHAIYAPONG, Pattawan; CHAVALPARIT, Orathai. Enhancement of biogas production potential from Acacia leaf waste using alkaline pre-treatment and co-digestion. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, p. 427-436, 2016.

CHEN, Ye; CHENG, Jay J.; CREAMER, Kurt S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHEN, Rong et al. Energy recovery potential of thermophilic high-solids co-digestion of coffee processing wastewater and waste activated sludge by anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource technology**, v. 274, p. 127-133, 2019.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Vol. 5 – Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA, 2010. 246 p.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Informações agropecuárias – Safras – Observatório agrícola – Acompanhamento da safra brasileira – café**. 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras>. Acesso em: 22 jun. 2023.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra brasileira de café**. [2020]. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. Acesso em: 19 jun. 2023.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. 2006.

CORDEIRO, Francycelly Giovany; ASTOLFI, Anqélica Christina Melo Nunes. Avaliação do potencial de fermentação metanogênica da *Eichhornia crassipes* (aguapé). **Revista DAE**, v. 61, n. 191, p. 22-28, 2013.

CÓRDOVA, Olivia; PASSOS, Fabiana; CHAMY, Rolando. Physical pretreatment methods for improving microalgae anaerobic biodegradability. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 185, p. 114-126, 2018.

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

CREMONEZ, P.A., et al. Biodigestão anaeróbia no tratamento de resíduos lignocelulósicos¹. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 2, p. 21–35, 2013.

CRUZ-LOPES, Luisa et al. A new way of using spent coffee ground. **J. Int. Sci. Publ**, v. 5, p. 85-93, 2017.

DAHMAN, Y.; KAMIL, A.; BAENA, D. Smart nanomaterials. In: DAHMAN, Y. **Nanotechnology and Functional Materials for Engineers**. 1. ed., Elsevier, 2017.

DA ROSA PIN, Bruno Vasconcelos et al. Energetic use of biogas from the anaerobic digestion of coffee wastewater in southern Minas Gerais, Brazil. **Renewable Energy**, v. 146, p. 2084-2094, 2020.

DAI, Yingjie et al. New use for spent coffee ground as an adsorbent for tetracycline removal in water. **Chemosphere**, v. 215, p. 163-172, 2019

DAI, Xiaohu et al. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio. **Bioresource technology**, v. 216, p. 323-330, 2016.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction**. WILEY-VCH: Weinheim, 2011. 450 p.

DORNELAS, Karoline Carvalho et al. A biodigestão como ferramenta para a sustentabilidade avícola—uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, p. e38101220042-e38101220042, 2021.

DOS SANTOS, Livia Caroline et al. Production of biogas (methane and hydrogen) from anaerobic digestion of hemicellulosic hydrolysate generated in the oxidative pretreatment of coffee husks. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 601-612, 2018.

DUARTE, Victória Huch et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 4, n. 2, 2022.

DU, Ning et al. Study on the biogas potential of anaerobic digestion of coffee husks wastes in Ethiopia. **Waste Management & Research**, v. 39, n. 2, p. 291-301, 2021.

DURÁN, Carlos A. A. et al. Coffee: general aspects and its use beyond drink. *Revista Virtual de Química*, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017. (**Sociedade Brasileira de Química – SBQ**). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170010>. Acesso em: 20 jul. 2023.

EFTHYMIPOULOS, I. et al. Effect of Solvent Extraction Parameters on the Recovery of Oil From Spent Coffee Grounds for Biofuel Production. **Waste Biomass Valor**, 2017. DOI: 10.1007/s12649-017-0061-4.

ELBESHISHY, E.; NAKHLA, G.; HAFEZ, H. Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. **Bioresource technology**, v. 110, p. 18–25, 2012.

EMBRAPA. Produção mundial de café foi estimada em 176,2 milhões de sacas de 60kg para a safra 2024–2025. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agropensa/busca-de-noticias/-/noticia/91004784/artigo---producao-mundial-de-cafe-foi-estimada-em-1762-milhoes-de-sacas-de-60kg-para-a-safra-20242025Artigo>. Acesso em: 21 set. 2024.

Embrapa. (2021). **Ciência e Tecnologia Tornaram o Brasil um dos Maiores Produtores Mundiais de Alimentos**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/75085849/ciencia-e-tecnologia-tornaram-o-brasil-um-dos-maiores-produtores-mundiais->

dealimentos#:~:text=Brasil%20na%20lideran%C3%A7a%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o,%2C%20com%2010%2C5%25. Acesso em: 14 de set. de 2023.

FAIX, O. (1991) Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung*, 45, 21-27. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.s1.21>.

FARHAT, W. et al. A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications. **Chemsuschem**, v. 10, n. 2, p.305-323, 2017.

FERNANDES, A. S. et al. Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 141, p. 30-36, 2017.

FIRMO, A. L. B. **Estudo Numérico e Experimental da Geração de Biogás a Partir da Biodegradação de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2013, 286f. Tese de doutorado. Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE, 2013.

FNR. Fachagentur Nachwachsende Rohstoff e. V. **Guia prático do biogás: Geração e utilização**. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor (BMELV), 2010

FRANCA, Adriana S.; OLIVEIRA, Leandro S. Coffee processing solid wastes: current uses and future perspectives. **Agricultural wastes**, v. 9, p. 155-189, 2009.

FRASSATTO, Priscila Aparecida Casciatori. **Formulação de coquetéis de enzimas produzidas por fungos em cultivo sólido e aplicação na hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar**. 2020. 181 f. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2020.

Freitas, W. L. da C. (2016). **Estudo da casca de café como matéria prima em processos fermentativos**. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

FRIGON J.; MEHTA P.; GUIOT S. R. ,Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. **Biomass and Bioenergy**,36,2012,1-11.

GE, Huoqing; JENSEN, Paul D.; BATSTONE, Damien J. Temperature phased anaerobic digestion increases apparent hydrolysis rate for waste activated sludge. **water research**, v. 45, n. 4, p. 1597-1606, 2011.

GE, Xumeng; XU, Fuqing; LI, Yebo. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 239-249, 2016.

GIROTTO, Francesca; LAVAGNOLO, Maria Cristina; PIVATO, Alberto. Spent coffee grounds alkaline pre-treatment as biorefinery option to enhance their anaerobic digestion yield. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, p. 2565-2570, 2018.

GOUVEA, B. M. et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology letters**, v. 31, n. 9, p. 1315-1319, 2009.

GRAÇA, Carlos Henrique da; CALDAS, Rafaela Maria Figueiredo. Estimativa da quantidade de resíduos (casca e polpa) produzidos durante o processo de beneficiamento do café no município de Varginha – MG. **Revista Geonorte**, [s.l.], v. 8, n. 30, p. 104-117, 22 dez. 2017.

GRANZOTTO, F. **Uso de biodigestor anaeróbio no tratamento de resíduo orgânico de restaurante**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2016.

GROSSER, Anna. Determination of methane potential of mixtures composed of sewage sludge, organic fraction of municipal waste and grease trap sludge using biochemical methane potential assays. A comparison of BMP tests and semi-continuous trial results. **Energy**, v. 143, p. 488-499, 2018.

GUAN, Renpeng et al. Functionality of surfactants in waste-activated sludge treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1433-1442, 2017.

GUARINO, Giovanna et al. Does the C/N ratio really affect the Bio-methane Yield? A three years investigation of Buffalo Manure Digestion. **Chemical Engineering Transactions**, v. 49, 2016.

GUERI, M. V. D. *et al.*. Digestão anaeróbia de resíduos alimentares utilizando ensaios BMP. **Biofix Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 08-16, 2018.

GUERI, Matheus Vitor Diniz et al. Pré-tratamentos de resíduos lignocelulósicos visando ao aumento da geração de metano nos processos de digestão anaeróbia: uma revisão. **Revista Geama**, v. 7, n. 3, p. 13-27, 2021.

GUJER, Willi; ZEHNDER, Alexander JB. Conversion processes in anaerobic digestion. **Water science and technology**, v. 15, n. 8-9, p. 127-167, 1983.

HALSTEAD, Tony. **Coffee: World Markets and Trade**. United State: United States Department Of Agriculture, 2023. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/data/coffee-world-markets-and-trade>. Acesso em: 10 dez. 2023.

HANSEN, T. L.; SCHMIDT, J. E.; ANGELIDAKI, I.; MARCA, E.; JANSEN, J. L. C.; MOSBÆK H.; CHRISTENSEN, T. H. **Method for determination of methane potentials of solid organic waste**. **Waste Management**, v.24, n.04, p.393-400, 2004.

HE, Yanfeng et al. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2775-2781, 2008.

HERSEN, Amarildo et al. Viabilidade econômica da geração distribuída e compartilhada de energia elétrica: um estudo de caso com biomassa florestal. **Editora Licuri**, p. 155-179, 2023.

Ho, S.; Kondo, A.; Hasunuma, T.; Chang, J. Engineering strategies for improving the CO₂ fixation and carbohydrate productivity of *Scenedesmus obliquus* CNW-N used for bioethanol fermentation. **Bioresour. Technol.** 2013, 143, 163-171.

HOBBS, Shakira R. et al. Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. **Waste management**, v. 71, p. 612-617, 2018.

IJANU, E. M.; KAMARUDDIN, M. A.; NORASHIDDIN, F. A. Coffee processing wastewater treatment: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Applied Water Science**, v. 10, p. 1-11, 2020.

IRIONDO-DEHOND, Amaia et al. Validation of coffee by-products as novel food ingredients. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 51, p. 194-204, 2019.

JANISSEN, B.; HUYNH, T. T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry byproducts: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v.128, p. 110-117, 2017.

JAYACHANDRA, T.; VENUGOPAL, C.; APPAIAH, KA Anu. Utilization of phytotoxic agro waste—Coffee cherry husk through pretreatment by the ascomycetes fungi *Mycotypha* for biomethanation. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, n. 1, p. 104-108, 2011.

JIANG, M.; MA, J.; WU, M.; LIU, R.; LIANG, L.; XIN, F.; ZHANG, W.; JIA, H.; DONG, W. Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies. **Bioresource Technology**, 2017, v. 245, p. 1710–1717.

KAMIL, Mohammed et al. Economic, technical, and environmental viability of biodiesel blends derived from coffee waste. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1880-1894, 2020.

KAMPIOTI, Anastasia; KOMILIS, Dimitrios. Anaerobic co-digestion of coffee waste with other organic substrates: A mixture experimental design. **Chemosphere**, v. 297, p. 134124, 2022.

KARMEE, S.K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste management**, v. 72, p. 240-254, 2018.

KELKAR, Shantanu; SAFFRON, Christopher M.; CHAI, Li; BOVEE, Jonathan; STUECKEN; Thomas R., GAREDEW, Mahlet; LI; Zhenglong; KRIEGEL, Robert M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, September 2015.

KIM, Jaai et al. Anaerobic co-digestion of spent coffee grounds with different waste feedstocks for biogas production. **Waste Management**, v. 60, p. 322-328, 2017.

KIM, Danbee; KIM, Jaai; LEE, Changsoo. Effect of mild-temperature thermo-alkaline pretreatment on the solubilization and anaerobic digestion of spent coffee grounds. **Energies**, v. 11, n. 4, p. 865, 2018.

KIIPPER, P. G. **Estudo da pré-hidrólise ácida do bagaço de cana-deaçúcar e fermentação alcoólica do mosto de xilose por *Pachysolen tannophilus***. 2009. 100p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós graduação em Ciência Biológicas, Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

Kostenberg D, Marchaim U (1993) **Resíduos sólidos da indústria de café instantâneo como substrato para digestão termofílica anaeróbica**. *Wat Sci Tech* 27:97–107

KWON, Eilhann E.; YI, Haakrho; JEON, Young Jae. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. **Bioresource technology**, v. 136, p. 475-480, 2013.

KUNZ, Airton; HIGARASHI, Martha Mayumi; DE OLIVEIRA, Paulo Armando. Tecnologias para tratamento de resíduos de animais. **Gestão Ambiental na Agropecuária**, v. 2, 2014.

KUMAR, A. K.; SHARMA, S. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, 2017, v. 4, n. 7, p. 1- 19.

LADEIRA, S. A. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais para a produção de celulases e xilanases por espécies de *Bacillus* sp.** 2013. 139 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

LATIF, Muhammad A.; MEHTA, Chirag M.; BATSTONE, Damien J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water Research**, v. 113, p. 42-49, 2017.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL, L. W.; ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment**. 1 ed. Wageningen: Lecture notes, Wageningen Agricultural University, p.17-28, 1996.

LI, Y. *et al.* **The Study of Enzyme Hydrolysis Saccharification Process of Stems and Leaves of Banana**. **Energ. Procedia**, v.16, p. 223-228, 2012.

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

LIMA, G. S. *et al.* **Utilização de casca de café como substrato para produção de celulase por *Trichoderma* spp.** 2013.

LINS, Marcos Araújo et al. Efeito da adição de glicerol residual na digestão anaeróbia de efluentes de fecularia e abatedouro. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 14, n. 2, p. 407-415, 2021.

LIU, Cun-fang et al. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource technology**, v. 99, n. 4, p. 882-888, 2008.

LIEW, Lo Niece; SHI, Jian; LI, Yebo. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. **Bioresource technology**, v. 102, n. 19, p. 8828-8834, 2011.

LORENCINI, Patricia. **Otimização do pré-tratamento ácido de bagaço de cana para a sua utilização como substrato na produção biológica de hidrogênio**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LOS, F. J. **Avaliação da geração de biogás a partir da biodigestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos municipais utilizando dejetos animal suíno e bovino**. 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual do Centro-oeste, Paraná, 2016.

LUZ, F. C et al. Anaerobic digestion of liquid fraction coffee grounds at laboratory scale: evaluation of the biogas yield. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1096-1101, 2017.

LUZ, Fábio Codignole et al. Spent coffee enhanced biomethane potential via an integrated hydrothermal carbonization-anaerobic digestion process. **Bioresource technology**, v. 256, p. 102-109, 2018.

MACEDO, L.P. R; RAMBO, M. K. Karine Diel. Biorrefinarias. Caracterização de biomassas residuais do tocantins por espectroscopia nir aliada a quimiometria visando a obtenção de insumos químicos e condicionadores de solo. **Desafios-revista interdisciplinar da universidade federal do tocantins**, v. 3, n. Especial, p. 49-54, 2016.

MAHMOUD, Eyas; ATABANI, A. E.; BADRUDDIN, Irfan Anjum. **Valorization of spent coffee grounds for biogas production: A circular bioeconomy approach for a biorefinery**. Fuel, v. 328, p. 125296, 2022.

MARAGKAKI, A. E. et al. Improving biogas production from anaerobic co-digestion of sewage sludge with a thermal dried mixture of food waste, cheese whey and olive mill wastewater. **Waste management**, v. 71, p. 644-651, 2018.

MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MARTINEZ, Clara Lisseth Mendoza et al. Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110585, 2021.

MATA-ALVAREZ, J. Fundamentals of the anaerobic digestion process. **Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes**, p. 1-20, 2003.

MATHERI, A. N., BELAID, M., SEODIGENG, T., et al. **Modelling the Kinetic of Biogas Production from Co-digestion of Pig Waste and Grass Clippings**. Proceedings of the World Congress on Engineering 2016, v.2, n.1, Jul. 2016.

MENEZES, C. R. **Estudo da atividade prebiótica de hidrolisados lignocelulósicos**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

MESQUITA, C. M. et al. **Manual do café: colheita e preparo (Coffea arabica L.)**. Belo Horizonte: Emater/mg, 2016. 52 p. Disponível em: http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/publicacoes_publicacoes_tecnicas/livro_colheita_preparo.pdf.. Acesso em: 23 agost. 2023.

MICHALSKA, Karina; LEDAKOWICZ, Stanislaw. Alkali pre-treatment of Sorghum Moench for biogas production. **Chemical Papers**, v. 67, n. 9, p. 1130-1137, 2013.

MONLAU, Florian et al. Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: impact of structural features and pretreatment. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 43, n. 3, p. 260-322, 2013.

MONTGOMERY, Lucy FR; BOCHMANN, Günther. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production**. Ireland: IEA Bioenergy, 2014.

MOSIER, Nathan et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.

MOURA, H. O. M. A.; CAMPOS, L. M. A.; SILVA, V. L.; ANDRADE, J. C. F; ASSUMPÇÃO, S. M. N.; PONTES, L. A. M.; CARVALHO, L. S. Investigating acid/peroxide-alkali pretreatment of sugarcane bagasse to isolate high accessibility cellulose applied in acetylation reactions. **Cellulose**, 2018, v. 25, n. 10, p. 5669–5685.

MOURA, J. C. M. S.; BONINE, C. A. V.; VIANA, J. O. F.; DORNELAS, M. C.; MAZZAFERA, P. Abiotic and Biotic Stresses and Changes in the Lignin Content and Composition in Plants. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2010, v. 52, n. 4, p. 360–376.

MULLER, R. **Pré-tratamento alcalino da cama de bovinocultura leiteira para produção de biogás**. 2019. 79 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Cascavel, 2019.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.

NASCIMENTO, T.L.D,S.D; FERREIRA, V.P. Quantificação teórica e experimental do biogás produzido durante a remoção anaeróbia de matéria orgânica de efluente doméstico. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 2, p. 6716-6734, 2020.

NASCIMENTO SILVA, Pedro Henrique et al. Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica: Revisão. In: **ANAIS DO II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE BIOQUEROSENE E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS DE AVIAÇÃO**. Editora Científica Digital, 2024. p. 45-47.

NAVA-VALENTE, Noemi et al. Effect of thermal and acid pre-treatment on increasing organic loading rate of anaerobic digestion of coffee pulp for biogas production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 6, p. 4817-4830, 2023.

NOVITA, Elida. Biodegradability simulation of coffee wastewater using instant coffee. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 9, p. 217-229, 2016.

OGEDA, Thais Lucy; PETRI, Denise F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OIC – ORGANIZAÇÃO INTERNACIONAL DO CAFÉ. **Produção do ano. London, 2021**. Disponível em: <https://www.ico.org/prices/po-production.pdf>. Acesso em: 19. jun. 2023.

OLIVEIRA, Waleska E. et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, 2008.

PANDIYAN, Pushpa et al. Microbiome dependent regulation of Tregs and Th17 cells in mucosa. **Frontiers in immunology**, v. 10, p. 426, 2019.

PARKIN, Gene F.; OWEN, William F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 5, p. 867- 920, 1986.

PARRA-OROBIO, Brayan Alexis et al. Effect of inoculum on the anaerobic digestion of food waste accounting for the concentration of trace elements. **Waste Management**, v. 71, p. 342-349, 2018.

PASSOS, Fabiana et al. Anaerobic co-digestion of coffee husks and microalgal biomass after thermal hydrolysis. **Bioresource technology**, v. 253, p. 49-54, 2018.

PEREIRA JR, N.; COUTO, M.A.P.G.; ANNA, L.M.M.S. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery**. Series on Biotechnology. In: (1 ed.), Copiadora Amiga dos Estudantes Ltda; Rio de Janeiro, v.1, p. 1-47,2008.

PEREIRA, H.; SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O. **Fibre Morphological Characteristics of Kraft Pulps of Acacia melanoxylon Estimated by NIR-PLS-R Models**. *Materials*, v. 9, n. 8, p. 1-9, 2016. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9010008>.

PHITSUWAN, P.; SAKKA, K.; RATANAKHANOKCHAI, K. Structural changes and enzymatic response of Napier grass (*Pennisetum purpureum*) stem induced by alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 218, p.247-256, 2016.

PUYUELO, Belén et al. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. **Chemosphere**, v. 85, n. 4, p. 653-659, 2011.

QIAO, Wei et al. Thermophilic anaerobic co-digestion of coffee grounds and excess sludge: long term process stability and energy production. **RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 26452-26460, 2015.

RAMALAKSHMI, Kulathooran et al. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 79-85, 2009.

RECOUVREUX, D.O.S. **Desenvolvimento de Novos Biomateriais Baseados em Celulose Bacteriana para Aplicações Biomédicas e de Engenharia de Tecidos**. 2008. 145f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis - SC, 2008.

RODRIGUES, Jéssica Souza et al. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 4, 2020.

ROSA, André Pereira; NEVES, Renato Cruz; DE LEMOS CHERNICHARO, Carlos Augusto. Aproveitamento energético dos subprodutos, lodo e biogás, a partir do tratamento anaeróbio de efluentes pelo uso de processos termoquímicos. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 26, n. 1, p. 26-34, 2018.

ROSSETTI, Renato Pierrotti. **Determinação de fenóis totais em frutos do café: avaliações em diferentes fases de maturação**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ROTTA, N. M. et al. A comprehensive analysis of operations and mass flows in postharvest processing of washed coffee. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 170, n. March, p. 105554, jul. 2021

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841-845, 2008.

SAENGER, M. et al. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, v. 23, n. 1, p. 103-121, 2001.

SALOMÃO, Gabriella Soares Borges et al. Production of cellulases by solid state fermentation using natural and pretreated sugarcane bagasse with different fungi. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 1-6, 2018.

SAMEERRAHATEKAR. **Celulose**. 2008. Disponível em: <<http://www.sameerrahatekar.org/>> . Acesso em: 11 abr. 2023.

SANTOS, E.M et al. Coffee by-products in topical formulations: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 111, p. 280-291, 2021.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, p. 1004-1010, 2012.

Santos, L. C. dos, Adarme, O. F. H., Baêta, B. E. L., Gurgel, L. V. A., & Aquino, S. F. de. (2018). **Production of biogas (methane and hydrogen) from anaerobic digestion of hemicellulosic hydrolysate generated in the oxidative pretreatment of coffee husks.** **Bioresource Technology**, 263(May), 601–612.

SANTIAGO, Bárbara Luiza Silva; RODRIGUES, Fábio de Ávila. **Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: Uma revisão.** 2017.

SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.;KHANAL, S. K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities," **Bioresource Technology**, v. 178, p. 178-186, 2015.

SEGAL, L., CREELY, J. J. MARTIN, A. E. & CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 764-786, 1959.

SHAH, Tawaf Ali et al. Effect of alkalis pretreatment on lignocellulosic waste biomass for biogas production. **International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)**, v. 8, n. 3, p. 1318-1326, 2018.

SHEMEKITE, Fekadu et al. Coffee husk composting: an investigation of the process using molecular and non-molecular tools. **Waste management**, v. 34, n. 3, p. 642-652, 2014.

SILVA, J. P. da. (2012). **Caracterização da Casca de Café (coffea arábica , L) in natura , e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado Caracterização da Casca de Café (coffea arábica , L) in natura , e de seus Produtos Obtidos pelo Proc.** Universidade Estadual de Campinas

SILVA, Amalhia Sousa da ; SCAPIN, Elisandra. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PARÂMETROS REACIONAIS NA SÍNTESE DE COMPOSTOS FURÂNICOS A PARTIR DA CASCA DE ARROZ UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO [BMIM][Cl]. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 7, n. Especial, p. 305-317, 2020.

SILVA FRANCHI, R.A.D; DA SILVA, B.M.R; BARBOSA, T. G. G. Mapeamento Patentário de Utilização de Resíduos do Café no Brasil, na América Latina e no Mundo. **Cadernos de Prospecção**, v. 15, n. 4, p. 1158-1176, 2022.

SILVA, Amanda de Oliveira et al. Design and economic analysis of a pre-treatment process of coffee husks biomass for an integrated bioenergy plant. **Environmental Technology & Innovation**, v. 30, p. 103131, 2023.

SILVA, Nayara CS et al. Pretreatment and enzymatic hydrolysis of coffee husk for the production of potentially fermentable sugars. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 97, n. 3, p. 676-688, 2022.

SIMON, Flora Würth; DE CASTILHOS JUNIOR, Armando Borges. Avaliação de digestato proveniente de resíduos alimentares por meio de ensaio de germinação. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, p. 329-344, 2020.

SYLVIO, Alexandre Vieira; FERREIRA, Ramon Souza. Avaliação da produção de biogás a partir de resíduos de uma indústria de celulose. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 15, p. e02720-e02720, 2021.

SUN, Ye; CHENG, Jiayang. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, Mohammad J.; KARIMI, Keikhosro. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International journal of molecular sciences**, v. 9, n. 9, p. 1621-1651, 2008.

TAHERDANAK, Mohsen; ZILOUEI, Hamid. Improving biogas production from wheat plant using alkaline pretreatment. **Fuel**, v. 115, p. 714-719, 2014

TANIMU, Musa I. et al. Effect of carbon to nitrogen ratio of food waste on biogas methane production in a batch mesophilic anaerobic digester. **International journal of innovation, management and technology**, v. 5, n. 2, p. 116, 2014.

TEHRANI, Nima Fotouhi; AZNAR, Javier S.; KIROS, Yohannes. Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 64-70, 2015.

TEIXEIRA, Roberta Arlêu et al. Biochemical methane potential of spent coffee grounds via co-digestion with food waste. **BioEnergy Research**, v. 17, n. 2, p. 1133-1144, 2021.

TODA, Tatiane Akemi. **Minimização de resíduos do processamento do café solúvel através do reaproveitamento da borra para extração de óleo utilizando solvente renovável**. 2016.

ULSIDO, Mihret Dananto et al. Biogas potential assessment from a coffee husk: An option for solid waste management in Gidabo watershed of Ethiopia. **Engineering for rural development**, p. 1348-1354, 2016.

VAL DEL RIO, Angeles et al. Anaerobic digestion of aerobic granular biomass: effects of thermal pre-treatment and addition of primary sludge. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 5, p. 690-697, 2014.

VÍTĚZ, Tomáš et al. On the spent coffee grounds biogas production. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 64, n. 4, p. 1279-1282, 2016.

XAVIER, Thiago Padovani. **Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério.** Uberlândia, 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia.

XIE, Sihuang et al. Effects of thermo-chemical pre-treatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. **Bioresource technology**, v. 102, n. 19, p. 8748-8755, 2011.

XIE, Yuqing et al. Effects of the C/N ratio on the microbial community and lignocellulose degradation, during branch waste composting. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 45, n. 7, p. 1163-1174, 2022.

XU, Fuqing; LI, Yebo. Solid-state co-digestion of expired dog food and corn stover for methane production. **Bioresource technology**, v. 118, p. 219-226, 2012.

WANG, M.; LEITCH, M.; (CHARLES) XU, C. Synthesis of phenol– formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 12, p. 3380-3388, 2009.

WANG, X.; LU, X.; LI, F.; YANG, G. Effects of Temperature and Carbon-Nitrogen (C/N) Ratio on the Performance of Anaerobic Co-Digestion of Dairy Manure, Chicken Manure and Rice Straw: Focusing on Ammonia Inhibition. **PLoS One**, v. 9, n. 5, 2015.

WANG, Ling; AZIZ, Tarek N.; FRANCIS, L. Determining the limits of anaerobic codigestion of thickened waste activated sludge with grease interceptor waste. **Water research**, v. 47, n. 11, p. 3835-3844, 2013.

WANG, Shuxia et al. Net energy analysis of small-scale biogas self-supply anaerobic digestion system operated at psychrophilic to thermophilic conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 226-236, 2018.

WANG, D., XIN, Y., SHI, H., AI, P., YU, L., LI, X., CHEN, S. **Closing ammonia loop in efficient biogas production: recycling ammonia pretreatment of wheat straw.** *Biosyst.* 2019.

WU, X., YAO, W., ZHU, J., MILLER, C. Biogas and methane productivity by codigesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4042–4047, 2010.

Yang L, He Q, Havard AP, Corscadden K, Xu C, Wang X. Co-liquefaction of spent coffee grounds and lignocellulosic feedstocks. **Bioresour Technol** 2017;237:108–21.

ZAHAN, Zubayeda; OTHMAN, Maazuza Z.; MUSTER, Tim H. Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. **Waste Management**, v. 71, p. 663-674, 2018.

Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Prog. Energy Combust. Sci.** 2014, 42:35–53

ZHOU S; Zhang Y; DONG Y. Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of mixed corn stover and cow dung. **Energ**,;46(1):644–8, 2012.