BRENDA CLARA GOMES RODRIGUES

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMPLEXOS

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), no Instituto de Química de Araraquara.

Supervisora: Dra. Juliana Ferreira de Brito

PROGRAMA DE PÓS-DOUTORADO DA UNESP

Araraquara

2025

RESUMO

O presente estudo investigou a eletrooxidação (EO) como pré-tratamento para lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar, visando sua aplicação na digestão anaeróbia (DA) para recuperação energética. A lignina, um dos principais componentes estruturais da biomassa lignocelulósica, apresenta baixa biodegradabilidade, dificultando sua conversão biológica. A EO foi aplicada em diferentes densidades de corrente (20 a 60 mA cm^{-2}), com o objetivo de promover a quebra de ligações poliméricas da lignina e facilitar sua degradação por microrganismos anaeróbios. Os resultados mostraram que a EO favoreceu a solubilização da lignina e a liberação de compostos fenólicos e ácidos orgânicos de menor peso molecular, aumentando sua biodisponibilidade para a microbiota metanogênica. Ensaios de Potencial Bioquímico de Metano (BMP) revelaram que os tratamentos intermediários (30–50 mA cm^{-2}) apresentaram melhor equilíbrio entre solubilização e inibição microbiológica, com aumento significativo na produção de metano em relação à lignina não tratada. Em particular, o ensaio com 60 mA cm^{-2} (L60) alcançou a maior produção acumulada de metano (343 mL), superando até mesmo o controle sem lignina. A caracterização dos compostos intermediários indicou que, apesar da formação de compostos potencialmente inibitórios como vanilina e ácido gálico, suas concentrações permaneceram abaixo dos limites críticos. Conclui-se que a eletrooxidação é uma estratégia promissora para melhorar a biodegradabilidade da lignina e integrá-la de forma mais eficiente aos sistemas de biorrefinaria, contribuindo para a valorização de resíduos e para o fortalecimento da economia circular no setor sucroenergético.

Palavras chaves: Biometano, Composto fenólicos, Biomassa Recalcitrante, Aumento da biodegradabilidade, Energias renováveis.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, com sua matriz energética contendo 47% de fontes renováveis, se destaca em escala mundial, superando a média internacional de apenas 15%. A indústria da cana-de-açúcar, em particular, desempenha um papel vital nesse cenário, com uma produção estimada em cerca de 663 milhões de toneladas para a safra 2025/26. Em que o foco dessa produção está na obtenção de dois principais produtos: açúcar e etanol. Com o processamento dessa commodity, além dos produtos primários de interesse, são gerados subprodutos sem valor agregado [1].

Dentre os subprodutos, o bagaço da cana-de-açúcar destaca-se como um dos mais importantes para a indústria sucroalcooleira, devido ao montante gerado e sua composição. Para cada tonelada de cana processada, cerca de 280 kg são gerados de bagaço, ou seja, quase 30% de bagaço é gerado no processamento da cana-de-açúcar. Além disso, o bagaço é um resíduo fibroso, apresentando cerca de 46% de fibras (aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina) e cerca de 50% de umidade [1–3].

Um dos maiores desafios para a utilização integral do bagaço é a remoção e reaproveitamento da lignina, considerada como resíduo ou subproduto de baixo valor. Mas na tendência de sustentabilidade, a lignina ganha cada vez mais destaque para se tornar uma alternativa de biomassa a combustíveis de produtos fósseis [4]. A lignina apresenta uma oportunidade e um desafio, já que sua estrutura complexa e composição química representam obstáculos desde a deslignificação da biomassa até sua utilização efetiva. Em termos de produção, para cada tonelada seca de biomassa (bagaço de cana), são produzidos cerca de 250 kg de lignina (cerca de 25% da composição da matéria vegetal), ou cerca de 70 kg de lignina por tonelada de cana processada (cerca de 7% da safra). Nesse aspecto, devido à base de carbono ter sua propriedade inativa, a lignina, na maioria dos atuais processos de Biorrefinarias, é queimada para produzir calor e energia [5].

Uma alternativa viável para um novo caminho de gestão da lignina, obtida do bagaço da cana de açúcar, seria a digestão anaeróbia (DA) para o reaproveitamento energético. Essa tecnologia já é difundido no setor sucroenergético do Brasil, com produção de 135 milhões de Nm^3 de biogás por ano (considerando vinhaça, torta de filtro, bagaço e palha) [6], e pode oferecer

uma estratégia promissora para o reaproveitamento energético da lignina. Este processo biotecnológico permite a transformação de subprodutos agrícolas em biogás, um recurso energético renovável composto principalmente por metano (cerca de 70%) e dióxido de carbono (cerca de 30%) a partir da interação sintrófica entre uma variedade de microrganismos, assegurando uma conversão eficiente da matéria orgânica [7].

Com a capacidade de converter matérias orgânicas complexas em metano na ausência de oxigênio, a DA surge como uma solução para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE), o gerenciamento eficiente de resíduos e a produção de biofertilizantes que favorecem o retorno de nutrientes ao solo. A utilização da DA não só apoia a diversificação do portfólio energético brasileiro, como também fortalece a circularidade na indústria da cana-de-açúcar, alinhando-se às políticas nacionais de sustentabilidade e aos compromissos internacionais de conservação ambiental [8].

Dentro do contexto do aproveitamento da lignina, é apresentado desafios para sua conversão em biogás, devido a sua baixa biodegradabilidade decorrente da sua complexa estrutura polimérica [5]. A despolimerização da lignina é apontada como o método mais promissor para transformar a lignina em produtos de alto valor. O conceito fundamental por trás dessa técnica envolve a quebra da macromolécula de lignina em fragmentos menores, o que possibilita a criação de aplicações adicionais, como a produção de combustíveis e produtos químicos [9].

A despolimerização eficaz da lignina, para aplicações subsequentes que gere valor na cadeia produtiva, requer principalmente a quebra das ligações β-O-4 (ligações mais abundantes da macromolécula). Para isso, diversos métodos têm se mostrado viáveis, como rotas termoquímicas (pirólise, gaseificação, liquefação hidrotérmica e micro-ondas), processos químicos (catalisado por ácido, base, líquido iônico, fluido sub ou supercrítico, oxidação, dentre outros) e biotecnológicos (bacteriano, fúngicos ou enzimáticos) [10–15].

É importante observar que, apesar das mudanças nas estruturas químicas da lignina devido às técnicas de extração e às matérias-primas utilizadas, a busca por solventes adequados para a dissolução da lignina permanece desafiadora. A insolubilidade da lignina dificulta a utilização de

catalisadores heterogêneos para a despolimerização, e altas temperaturas e pressões frequentemente resultam em baixas taxas de rendimento [16,17].

Devido a isso, processos eletroquímicos (PE) têm emergido como alternativas mais sustentáveis e promissoras para a valorização da lignina. A utilização de um pré-tratamento baseado em PE podem ser aplicados para modificar a estrutura recalcitrante da lignina, aumentando assim a eficiência da DA. Dentre os PE, a eletrooxidação (EO) é um método que pode ser conduzido em temperaturas e pressões ambientes, sem adição de agentes oxidantes ou floculantes. Ressalta-se que a eletricidade pode ser fornecida por fontes de energia renováveis, até mesmo pelo biometano gerado na digestão, sendo que a unidade PE precisa dispor de fonte de alimentação (continua), recipiente simples para a reação e eletrodos (ânodo e cátodo) [18–21].

O pré-tratamento por EO pode proporcionar a quebrar das ligações químicas complexas da lignina, o que pode resultar na redução de seu peso molecular e na exposição de grupos funcionais reativos. Isso pode facilitar a ação dos microrganismos anaeróbios, que podem degradar mais eficientemente a lignina e seus componentes, otimizando a geração de biogás e aumentando a produção de metano. Com isso, a aplicação deste tipo de pré-tratamento tem o propósito de melhorar a biodegradabilidade da lignina e aumentar o potencial da conversão desta biomassa em compostos químicos valorizados pela indústria química, bioenergia e materiais avançados. A inclusão do pré-tratamento eletrocatalítico nas biorrefinarias do Brasil poderia melhorar a sustentabilidade global das operações, maximizando a utilização de todos os componentes da biomassa da cana-de-açúcar e contribuindo para uma economia circular mais robusta.

Com isso, a utilização da lignina para conversão biológica em energia renovável na presença de pré-tratamento eletroquímico é uma proposta inovadora e ainda pouco explorada. Assim, a aplicação do pré-tratamento por EO em escala de bancada foi testada para posteriormente o produto final ser submetido ao processo de DA em reatores em batelada, a fim de avaliar a produção de biometano e compostos secundários, com o intuito de verificar a maior biodegradabilidade da lignina.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste projeto foi avaliar sistemas híbridos, PEOA e digestão anaeróbia, com o intuito de melhorar a biodegradabilidade de resíduo agroindustrial e aumentar a eficiência da produção de biogás de alta qualidade.

2.2. Objetivos Específicos

1) Avaliar a eletrooxidação como pré-tratamento da lignina recuperada do bagaço de cana-de-açúcar;

2) Avaliar diferentes densidades de corrente e o impacto do meio tratado no consórcio microbiano anaeróbio;

3) Avaliar a melhoria da biodegradabilidade e produção de metano em digestão anaeróbia da lignina pré-tratada por eletrooxidação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção do licor negro a partir do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar foi fornecido pela usina de etanol/açúcar Santa Cruz - São Martinho, Américo Brasiliense, SP, Brasil. A matéria-prima foi mantida ao sol até atingir umidade próxima de 10% e posteriormente armazenada em recipientes plásticos hermeticamente fechados.

Este bagaço de cana-de-açúcar foi submetido ao pré-tratamento alcalino realizado em um Erlenmeyer (1,0 L). As condições operacionais de extração foram em termos de relação sólido/líquido (1:20), temperatura de reação (110 °C), concentração de hidróxido de sódio (4,4 % - mv^{-1}) e tempo de reação (117 min). Após a etapa de pré-tratamento foram obtidas duas frações, uma sólida (celulose) e uma líquida (licor negro/lignina), sendo esta parte líquida recuperada por meio de filtração a vácuo [22].

3.2. Precipitação e Quantificação da Lignina

A lignina, presente no licor negro, foi precipitada e quantificada de acordo com as recomendações de Bes et al. [23] com modificações. Para a precipitação foi gotejada uma solução de ácido sulfúrico (50% vv^{-1}) até atingir pH ~ 2,2. Após o tratamento com ácido, o licor negro foi centrifugado (4500 rpm por 15 minutos).

O sobrenadante foi separado do precipitado (lignina) e deixado sob resfriamento (~4°C) por 24h para obtenção total da fração sólida, sendo este sobrenadante novamente centrifugado para separação do material sólido remanescente.

Todo a fração sólida obtida foi lavada por três vezes com água destilada e centrifugado novamente (4500 rpm e 15 minutos). Para a quantificação, uma amostra do desse material foi transferido para cadinhos previamente preparados (calcinação) e secos em estufa a 60°C até massa constante. Após completa secagem (~24h) a massa seca de lignina foi obtida a partir da diferença de pesagem (análise gravimétrica). Salienta-se que todas as análises foram feitas em triplicata. A lignina precipitada foi congelada em ultrafreezer (Liotop) à -78 °C e posteriormente secada em liofilizador (Solab SL-404) para sua utilização nos ensaios de EO.

3.3. Pré-tratamento da lignina por Eletrooxidação

Os experimentos de EO foram conduzidos em batelada em reator (3,0 L) com volume de trabalho de 1,0 L e foi equipado com eletrodos de aço inoxidável 316 (ânodo e cátodo). Os eletrodos possuíam área de secção de 66 cm^2 (16,8 x 4 cm) e foram instalados com 3,0 cm de espaçamento entre eles. O desenho esquemático do reator eletroquímico é apresentado na Figura 1, incluindo a fonte de alimentação de corrente contínua utilizada (Hikari HF-3205S 0-32 V; 0-5 A), eletrodos e agitador mecânico para garantir distribuição homogênea do meio líquido.

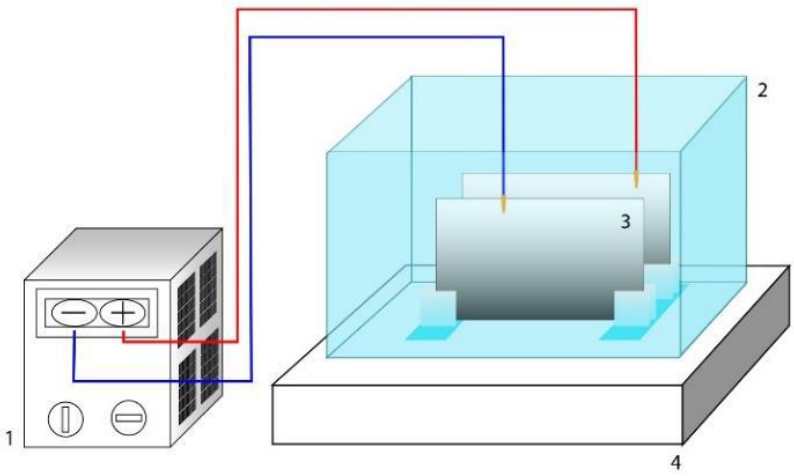


Figura 1 – Reator eletroquímico e seus componentes periféricos.

Legenda: 1) Fonte de alimentação de corrente contínua; 2) Reator eletroquímico; 3) Eletrodos de aço inoxidável 316; 4) Chapa agitadora magnética.

Para cada batelada foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 $molL^{-1}$, que teve o papel de eletrólito e agente de solubilização da lignina (pH ≥ 12), e adicionado 0,24 gL^{-1} de lignina. Desta forma, foram monitorados os parâmetros operacionais: densidade de corrente (DC) (20, 30, 40, 50 e 60 $mAcm^{-2}$) e o tempo (0-300 min). Tais experimentos foram realizados em temperatura ambiente (~25°C), exceto para as DC mais elevadas (50 e 60 $mAcm^{-2}$), em que foi necessário utilizar banho de gelo para que a temperatura não ultrapassasse 50°C. Esta estratégia foi utilizada pois o principal oxidante liberado na EO é o radical hidroxila (•OH) e para temperaturas superiores a 50°C pode provocar a decomposição desse composto, diminuindo a eficiência do processo [21,24,25].

As amostras foram coletas em triplicatas no tempo zero (0) e em intervalos de tempos pré-definidos de 30min. As condições operacionais detalhadas obtidas durante o pré-tratamento podem ser consultadas na Tabela A-1 (Apêndice A).

3.4. Ensaios de Biodegradabilidade da lignina assistida por EO

Os ensaios de biodegradabilidade foram baseados na metodologia de Potencial Bioquímico de Metano (PBM) [26] para comparar o desempenho na produção de metano a partir da lignina com e sem pré-tratamento. Os reatores para o ensaio de digestão anaeróbia foram inoculados com 250 mL de lodo granular anaeróbio (44,2 $gTS\ L^{-1}$ e 36,5 $gTVS\ L^{-1}$) proveniente de um reator UASB utilizado na Estação de Tratamento de Efluentes do Abatedouro Aves Ideal (Pereiras/SP - Brasil).

Todos os ensaios de biodegradabilidade foram realizados com reatores em batelada de 500 mL de volume útil (frascos Duran®), que foram preenchidos com uma mistura de 50:50% vv^{-1} de lodo granular anaeróbio (44,2 $gTS\ L^{-1}$ e 36,5 $gTVS\ L^{-1}$) e solução contendo lignina, respectivamente, e incubados em temperatura ambiente (25±2°C) por 20 dias. O planejamento experimental está resumido na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental para avaliação de PBM da lignina assistida por diferentes DC.

Parâmetros	Lote 1 - Controles		Lote 2 - Reatores assistidos por EO				
	C1	C2	L20	L30	L40	L50	L60
DC aplicada ($mAcm^{-2}$)	-	-	20	30	40	50	60
Inóculo (mL)	250	250	250	250	250	250	250
Água destilada (mL)	250	0	0	0	0	0	0
Volume Lignina (mL)	0	250	250	250	250	250	250
Volume útil (mL)	500	500	500	500	500	500	500

As soluções contendo lignina pré-tratada a ser utilizadas nos testes PBM foram neutralizadas até pH ~7,0 com solução de ácido sulfúrico 50% vv^{-1}. Após a adição do inóculo e solução de lignina, os reatores foram purgados com gás nitrogênio por 5 minutos e selados para garantir as condições anaeróbicas. A agitação ao longo do experimento foi efetuada de forma manual (diariamente) e a produção diária de biometano foi acompanhada pela abordagem volumétrica e método de deslocamento de líquido (frascos de “Mariotte” com água), em que o biogás foi lavado em solução de NaOH (15%) por borbulhamento na saída de cada reator [26].

3.5. Métodos analíticos – Pré-tratamento por EO

Para a verificação da degradação de lignina pela EO, as amostras coletadas foram analisadas conforme descrito na etapa de “precipitação e quantificação da lignina residual”, acrescentado de uma etapa de calcinação de 550°C por 30min (com rampas de 105°C por 12min e 250°C por 30mim) para análises do aumento da concentração de sólidos voláteis precipitados e redução de cinzas pós-tratamento com EO e o sobrenadante foi analisado em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e fenóis totais (FT) [23, 27].

A identificação e quantificação de compostos fenólicos (CF) ao longo do pré-tratamento por EO contou com 13 padrões internos e foram feitas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), modelo Shimadzu, acoplado a um detector de ultravioleta UV-VIS (280nm). A coluna utilizada era uma Agilent Zorbax Eclipse Plus C18, (4,6mm x 100mm, 3,5 micras), mantida sob temperatura de 30°C, com volume de injeção de 10µL, fase móvel acetonitrila/água (1:8) e vazão de 0,8 $mLmin^{-1}$ [22].

3.6. Métodos analíticos – PBM

Nos ensaios de PBM, foram monitorados os parâmetros referentes a concentração após filtração de DQO e FT, Ácidos Voláteis Totais (AVT), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF) [27]. Já a identificação e quantificação dos compostos orgânicos (ácidos orgânicos e açúcares) foram feitas por HPLC, em que as amostras foram injetadas em um sistema de cromatografia líquida, modelo Shimadzu, acoplado a um detector de índice de refração RID, utilizando o BIO-Coluna analítica Rad Aminex HPX-87H (300 × 7,8 mm). A fase móvel utilizada foi 0,01 NH_2SO_4, sob vazão de 0,6 mL/min e temperatura de trabalho de 60 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Características do licor negro obtido do bagaço de cana-de-açúcar

A partir do licor negro foram obtidos no material precipitado os valores de 15,0 gL^{-1} de sólidos precipitados (considerada a lignina em peso seco), 5,0 gL^{-1} de cinzas, concentração de matéria orgânica em termos de DQO total de 27,0 gO_2L^{-1} e fenóis totais de 0,4 gL^{-1}.

4.2. Pré-tratamento da lignina por eletrooxidação.

A degradação da lignina em diferentes DC foi acompanhada pelas concentrações de DQO solúvel (DQOs) e ST ao longo dos ensaios. Essas análises contribuíram para avaliação dos níveis de degradação proporcionados pela EO, que é um processo não seletivo, onde quanto mais compostos ficam solubilizados na fase aquosa, menor quantidade material é precipitado (lignina e moléculas de alto peso molecular ->1000kDa) após a acidificação do meio. Tal fato indica a severidade da degradação durante o tratamento eletrooxidativo, ou seja, compostos de baixo peso molecular (<1000 kDa) serão liberadas no meio reacional [23]. Os resultados obtidos a respeito da DQOs e ST ao longo dos ensaios da EO estão apresentados na Figura 2A e 2B.

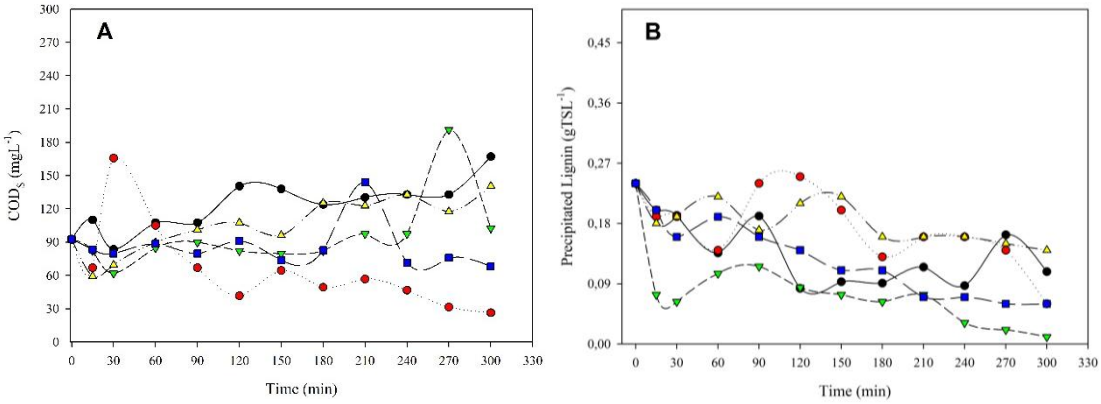


Figura 2 – Variação temporal da (A) DQOs e (B) lignina precipitada após EO em diferentes DC. **Legenda:** ● - L20; ● - L30; ▼ - L40; ▲ - L50; ■ – L60.

Observa-se na Figura 2, que o comportamento da conversão eletroquímica da lignina apresentou períodos distintos de aumento e redução em termos de DQOs e ST para diferentes DC. Nos ensaios L30, L40 e L60 houve aumento expressivo de DQOs de 179%, 205% e 155% nos tempos de 30 min, 270 min e 210 min, respectivamente, em relação a DQOs inicial de 93 mgO_2L^{-1}. Já para os ensaios L20 e L50 foram observadas reduções da DQOs no início da batelada, 83 e 67 mgO_2L^{-1} respectivamente, e após 30 min uma tendência crescente da concentração de compostos orgânicos presente no sobrenadante, com acréscimo de 180% (L20) e 151% (L50) de DQOs ao final de 300 min.

O comportamento observado ao longo das bateladas sugere que compostos orgânicos não fenólicos, já presentes no início do processo ou liberados durante o pré-tratamento por EO, foram parcialmente convertidos em moléculas de menor peso molecular e/ou mineralizados, o que resultou na estabilidade dos valores de DQOs. Além disso, o incremento da DQOs pode indicar que o pré-tratamento promoveu a degradação de CF de alto peso molecular (que precipitam em pH ácido <4), favorecendo sua solubilização e concentração na fração líquida (sobrenadante) do meio tratado. Consequentemente, ocorreu a liberação de componentes da cadeia da lignina de menor recalcitrância.

Com isso, para valores de lignina precipitada (considerada em termos de ST), neste caso, além de conter lignina que pode não ter sido totalmente degradada por EO, podem compor em sua maioria grupos fenólicos e carbônicos liberados pelo pré-tratamento, presentes em abundância na estrutura da lignina [23]. Ao longo das bateladas foi possível notar uma correlação entre a aumento

e/ou redução da DQOs com a quantidade de ST ao longo do tempo, em que em vários períodos é possível identificar que altas concentrações de ST remetem a baixas concentrações de DQOs e vice-versa. Tal comportamento pode indicar a dinâmica da atuação do pré-tratamento por EO na degradação da lignina em diferentes DC ao longo do tempo, evidenciando que a estratégia de pré-tratamento por EO apresenta respostas distintas de acordo com o potencial aplicado.

Nesse contexto, uma das hipóteses que pode ser levantada sobre esse comportamento é a atuação da EO no rearranjo químico das moléculas fenólicas, sugerindo que o tempo da aplicação de uma DC pode influenciar na formação de moléculas de baixo e alto peso molecular, alternando essa formação invariavelmente sem perdas de massa significativas. A partir dos ensaios, observa-se que para as DC superiores a 40 $mAcm^{-2}$ (L40, L50 e L60) após 180 min as concentrações de ST apresentaram comportamento estável (Figura 2B), com indicação de redução irreversível das moléculas presente no meio e/ou mineralização total. Já nas DC de 20 e 30 $mAcm^{-2}$ (L20 e L30), as variações de ST ainda foram mais perceptíveis, sugerindo que para DC mais baixas são necessários longos períodos para uma degradação efetiva da lignina a moléculas menores.

Para a verificação da redução da lignina recalcitrante e a melhora da biodegradabilidade do material foram feitas análises das concentrações de SV e SF no início e final de cada ensaio. O desempenho da EO para esses parâmetros está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Desempenho da EO no tratamento da lignina com diferentes DC após 5h.

Ensaios	**Parâmetros (mgL^{-1})**		
	ST	**SV**	**SF**
Solução de lignina inicial	248,0	28,0	220,0
L20	163,0	18,0	145,0
L30	140,0	90,0	50,0
L40	10,5	10,3	0,2
L50	140,0	130,0	10,0
L60	60,0	50,0	10,0

A partir da Tabela 2 é possível verificar que ocorreu a redução significativa da lignina ao final de 5 horas de pré-tratamento em termos de ST, variando em reduções de 11% a 96%, colaborando com os dados apresentados na Figura

2B. Inicialmente, foi verificado teores de 88,7% de SF e 11,3% de SV da composição da lignina utilizada e ao final das bateladas, para SF foi de 2% a 89% e de SV de 11% a 98%, com L20 e L40 com as maiores e menores concentrações, respectivamente. Já no ensaio L50, entre 3 e 4,5 horas de pré-tratamento, 100% de SF foram removidos e todo material obtido era SV. No entanto, no final da EO, foi verificado a presença de cinzas, indicando o início da mineralização da matéria orgânica (degradação total), da mesma forma, no ensaio L60 verificou-se também este possível processo de mineralização.

Tais dados indicaram que a lignina recalcitrante (SF) pode ser convertida em sua maioria em material biodegradável (SV) com DC acima de 20 $mAcm^{-2}$. Entretanto, para DC superior a 50 $mAcm^{-2}$ e em longos períodos de pré-tratamento pode-se iniciar a mineralização completa do material orgânico.

Wang et al. [28] utilizaram 40 gL^{-1} de lignina Aspen (comercial) para produzir 4-metilanisol. Os autores testaram DC entre 20 e 90 $mAcm^{-2}$ e os melhores resultados de recuperação do 4-metilanisol foi com DC de 50 $mAcm^{-2}$ ao final de 8h (tempo máximo de ensaio). No entanto, os autores relatam que com 5h de tratamento cerca de 88% da lignina havia sido decomposta em uma diversidade de CF e outros elementos não identificados. Conde et al. [29] utilizaram 10 gL^{-1} de lignina Organosolv comercial e aplicaram DC de 5 a 60 $mAcm^{-2}$ para tempos fixados em 180 min e identificaram que o aumento na DC possibilita uma gradual mineralização da lignina, confirmando que DC acima de 40 $mAcm^{-2}$ podem mineralizar quase 10% do carbono orgânico da lignina. Estes autores ainda identificaram que DC acima de 20 $mAcm^{-2}$ propícia perdas de massa consideráveis para valorização da lignina.

Os dois trabalhos citados ajudaram a elucidar os resultados preliminares obtidos nessa pesquisa, a qual se baseia na aplicação de DC suficientes para despolimerizar a lignina e liberar compostos da sua cadeia química para degradação por via biológica anaeróbia, sem provocar apenas modificações estruturais, repolimerização e grandes perdas de massa.

4.2.1. Quantificação e identificação dos CF após EO.

A identificação dos CF ocorreu na fração líquida, devido às limitações da metodologia utilizada. A identificação dos principais compostos liberados da

cadeia da lignina facilitou a compreensão dos impactos ou efeitos inibitórios destes compostos presentes no meio reacional sobre a microbiota (inóculo) presente no ensaio PBM. Os CF identificados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Compostos fenólicos identificados durante a EO em diferentes DC.

Compostos identificados (mgL^{-1})	Peso molecular ($gmol^{-1}$)*	Ensaios					
		Sem EO	L20	L30	L40	L50	L60
Ác. Gálico	170,12	0,61	1,87	1,00	0,14	0,82	-
Ác. 3,5- dihidroxibenzoico	154,12	5,59	-	-	2,11	-	-
5-HMF	126,11	0,40	0,16	0,13	0,42	-	0,03
Furfural	96,08	0,03	0,20	0,20	-	0,14	-
Ác. 2,4-dihidroxibenzoico	154,12	0,97	0,28	0,20	0,22	0,16	2,20
Ác. Cafeíco	180,16	1,09	-	-	-	-	0,76
Vanilina	152,15	0,80	1,64	0,59	-	0,45	-
Siringaldeído	182,17	-	8,43	2,11	-	2,14	-
p-Cumárico	164,05	-	-	0,40	-	0,27	-
Ác. Benzoico	122,12	1,30	-	-	-	-	-

* Para moléculas > 1000 $kgmol^{-1}$ – alto peso molecular; para <1000 $kgmol^{-1}$ – baixo peso molecular [23].

A partir da Tabela 3 observa-se que a maior diversidade de CF foi observada nos ensaios L30 e L50. Em tais ensaios nota-se a liberação de novos compostos ao longo da EO, como o *p*-Cumárico e Siringaldeído que não estavam presentes na amostra controle (Sem EO). Além do mais, nos dois ensaios ocorreram a liberação de compostos da cadeia da lignina de forma semelhante, com exceção do 5-HMF que foi removido totalmente em condições mais severas (DC de 50 $mAcm^{-2}$).

O siringaldeído é um dos CF mais estudados na literatura a respeito dos seus efeitos negativos para microrganismos, pois comprometem a integridade da membrana celular e tem efeitos imediatos após o contato em baixas concentrações [30]. Para o siringaldeído foram atribuídos como principais limitantes na DA o tempo de latência, superior a 90 dias, e redução na produção de biogás [31,32]. Já o *p*-Cumárico foi relatado como um forte agente inibitório a partir de 50 ppm e a 1000 ppm ocorre inibição total [33,34].

Para os ensaios L40 e L60 foi possível verificar que ocorreu a degradação total da maioria dos CF, onde houve redução de 4 e 5 compostos identificados inicialmente. Esses dados colaboram com a baixa concentração de FT após os ensaios de EO, 4,02 mgL^{-1} (L40) e 4,94 mgL^{-1} (L60) (Tabela 3). Vale ressaltar ainda que para o ensaio L20 foi observado o aumento das concentrações de ácido gálico (206%), Furfural (566%), Vanilina (105%) e a ocorrência do Siringaldeído em concentração superior à dos outros ensaios.

Durante a DA, os CF são convertidos, em sua maioria, em hidroxibenzoato, compostos esses que são beta oxidados e liberam propionato e butirato, sendo estes compostos orgânicos percussores da via metanogênica e, consequentemente, na produção de CH_4 quando em concentrações abaixo de 1,0 gL^{-1} [35].

A presença de furanos, como o furfural e hidroximetilfurfural (HMF), também são interessantes para a DA, pois esses compostos podem ser degradados a ácidos fracos (ácido fórmico e ácido levulínico) que podem ser metabolizados pela via metilotrófica em sistemas anaeróbios [36–38]. Ortega-Martinez et. al. [39] relataram que a presença desses furanos podem exercer severa inibição na DA, por serem mais difíceis de serem degradados por microrganismos anaeróbios, aumentando a fase de latência e adiando a estabilização do sistema.

Ghasimi et al. [40] reportaram que 2,0 gL^{-1}, tanto de furfural como de HMF, inibiram completamente o consórcio microbiano, mas para o HMF os efeitos inibitórios iniciaram com 0,8 gL^{-1}. Para sistemas anaeróbios, o furfural é considerado com maior potencial de inibição em comparação com o HMF, pois esse afeta a atividade enzimática dos microrganismos. Já o HMF é responsável pela inibição do crescimento celular, o que prolonga a fase de latência. Porém, o HMF é mais persistente que o furfural, em que a taxa de conversão do furfural pela via biológica é cerca de 4 vezes mais rápida que o HMF [31,32].

Por outro lado, a vanilina, presente nos ensaios L20, L30 e L50, apresenta dosagens mais tolerantes para sistemas de DA. Deng et al. [30] relataram que a partir de 2,0 gL^{-1} pode afetar a geração de biogás, mas sem danos para o sistema em si. Ye et al. [41] relataram que concentrações acima de 2,0 gL^{-1} de vanilina reduziram em 34,52% a produção de CH_4, além de aumentar o período de latência em 16 dias. O ácido gálico também é relatado na literatura pela sua influência na DA como inibidor microbiano, tendo sido verificado tolerância de até 4,0 gL^{-1}, considerando uma boa adaptação da manta de lodo, manutenção nutricional microbiana adequada e condições operacionais, o que favorece esse composto como fonte de carbono para geração de biogás [42,43].

Apesar dos valores obtidos nesse estudo estarem abaixo dos relatados como inibidores para DA, é importante levar em consideração parâmetros operacionais do sistema, como aclimatação prévia da biomassa, avaliação da

fase de latência, tempo de batelada e persistência dos CF para que não ocorra o acúmulo desses compostos e, consequentemente, prejudique irreversivelmente a microbiota anaeróbia. Dessa forma, o ensaio PBM foi proposto para a verificação do comportamento desta microbiota em termos de qualidade e geração de biometano, em relação as diferentes concentrações de CF após o pré-tratamento por EO.

4.3. Avaliação dos ensaios de biodegradabilidade da lignina assistida por EO

Os ensaios PBM foram realizados após a realização de EO (pré-tratamento), sendo monitorados por 20 dias. Salienta-se que os primeiros cinco dias foram considerados de aclimatação e as coletas de amostras foram efetivadas no 10º, 15º e 20º dia. As amostras coletadas de cada reator foram analisadas para DQO filtrada (DQOf), FT e AVT. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Avaliação físico-química ao longo dos ensaios de PBM.

Ensaios	0 dias (mg L^{-1})			10 dias (mg L^{-1})			15 dias (mg L^{-1})			20 dias (mg L^{-1})		
	DQOf	FT	AVT	DQOf	FT	AVT	DQOf	FT	AVT	DQOf	FT	AVT
C1	120,22	0,00	40,14	217,10	0,00	42,07	165,81	0,00	84,60	106,92	0,00	66,84
C2	467,87	25,4	163,75	332,99	13,48	140,22	332,99	37,69	97,01	350,72	17,28	154,02
L20	510,30	15,09	178,60	351,98	11,40	92,05	243,70	12,56	73,11	257,00	15,09	135,78
L30	436,84	11,40	152,89	315,89	12,56	94,20	310,19	31,24	20,89	264,60	16,36	100,27
L40	320,32	4,02	112,11	207,60	7,02	50,55	182,91	17,74	50,36	247,50	2,52	98,70
L50	543,23	13,48	190,13	310,19	11,29	104,07	344,39	22,01	96,69	443,17	14,98	149,68
L60	274,73	4,95	96,15	226,60	2,52	50,18	336,79	0,00	54,39	95,52	0,00	50,36

As eficiências de remoção de DQOf no final dos ensaios foram de 49,6% (L20), 39,4% (L30), 22,7% (L40), 18,4% (L50) e 65,2% (L60). No entanto, essas eficiências variaram ao longo do tempo, como nos ensaios L40 e L50, onde as eficiência foram de 42% no 10º dia e 43% no 15º dia, respectivamente. A concentração da DQOf dependia exclusivamente da degradação de CF a moléculas menores e AVTs e pela análise do comportamento observado na Tabela 4, provavelmente ocorreu um processo de adsorção dos CF pela microbiota (lodo anaeróbio/inóculo), que posteriormente foram biodegradados/convertidos a compostos de cadeia menores e liberados no meio reacional via processo contrário, ou seja, a dessorção para o meio reacional.

Para as concentrações de FT, nota-se que no 15º dia do ensaio PBM, o aumento da concentração de CF foi expressivo para os ensaios C2, L30, L40 e L50 (Tabela 4). A maior concentração de CF após 15 dias de ensaio pode indicar que a EO facilitou a atuação dos microrganismos na DA, pois com 20 dias foi verificado que ocorreu a degradação de FT e incrementou a concentração de AVT, com exceção do L60 que propiciou a degradação completa de FT após 10 dias. Vale destacar que o ensaio L40 elevou os CF de 4,02 mgL^{-1} (inicial) para 17,74 mgL^{-1} (15 dias) com redução de AVT para 50,36 mgL^{-1} (15 dias) e ao final do ensaio apresentou valor de 2,52 mgL^{-1} para FT e 98,70 mgL^{-1} de AVT (20 dias).

Já o ensaio L30 teve aumento expressivo da concentração da FT inicial, de 11,40 mgL^{-1} para 31,23 mgL^{-1}, enquanto a concentração de AVT reduziu de 152,89 mgL^{-1} para 20,89 mgL^{-1} no 15º dia. No final do ensaio verificou-se concentração de 16,36 mgL^{-1} de FT e 100,27 mgL^{-1} de AVT. A partir dessa constatação, é possível verificar que a redução de FT contribuiu para o aumento de AVT ao final dos ensaios, indicativo que o consorcio microbiano anaeróbio havia assimilado o substrato baseado em lignina.

O ensaio L60, que apresentou baixa concentração de FT após a EO (4,94 mgL^{-1}), durante a PBM converteu totalmente os CF no 15º dia. Com isso, a concentração de AVT se manteve estável (~50 mgL^{-1}), apontando que a EO proporcionou degradação severa da lignina e seus compostos intermediários para essa condição. Em relação ao ensaio L20, foi observado que a redução de FT foi menos robusta, finalizando o ensaio com a mesma concentração inicial, de 15,09 mgL^{-1}. Este fato pode indicar que devido à baixa degradação da lignina por EO, correspondendo a 88% dos sólidos presentes no meio (Tabela 2), a mesma pode ter sido degradada lentamente ao longo do tempo após adaptação da microbiota.

No mais, a verificação da geração de AVT e redução de FT em todos os ensaios, contribui com a avaliação da degradação efetiva da lignina por EO a moléculas mais suscetíveis a degradação microbiana. A presença da geração de AVT e a manutenção do pH entre 7,02 e 8,80, indica a atuação do consórcio anaeróbio de forma equilibrada para geração de biometano [26].

4.3.1. Comportamento do impacto da EO como pré-tratamento para geração de biogás

A eficiência da EO como pré-tratamento da lignina foi avaliada por meio de ensaios de PBM, com foco na produção diária e acumulada de metano ao longo de 20 dias (Figura 3). Os reatores apresentaram variações significativas na cinética e no volume de CH_4 gerado, evidenciando o impacto da DC aplicada durante o pré-tratamento ao longo do tempo.

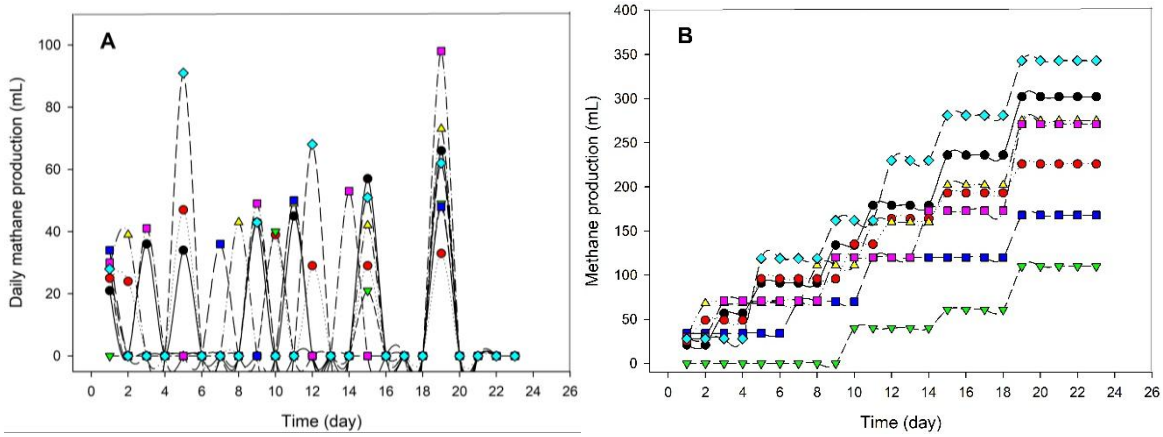


Figura 3 – Produção de metano (a) acumulada e (b) diária em diferentes DC.
Legenda: ● – C1-branco; ● – C2-controle; ▼ – L20; ▲ – L30; ■ – L40; ■ – L50; ♦ – L60

A partir da Figura 3 pode-se notar que a fase de latência ou o tempo mínimo para produção de CH_4 (diária e cumulativa) foi de 24h na maioria dos ensaios, exceto para o ensaio L20 que apresentou produção a partir do 10º dia, o que pode estar associado as maiores concentrações de lignina não degradada (88%) e concentração iniciais de CF mais elevadas que os outros ensaios, como o siringaldeído (8,3 gL^{-1}), ácido gálico (1,87 gL^{-1}) e vanilina (1,64 gL^{-1}).

Analisando a produção diária de metano (Figura 3-A), o maior rendimento foi verificado no ensaio L60 já no 5º dia, com produção de 91 mL, que pode ser atribuído à ação mais severa da EO, que promoveu não apenas a despolimerização da lignina, mas também a degradação significativa de compostos inibitórios além de favorecer a formação de intermediários mais simples e prontamente assimiláveis (como ácidos voláteis e açúcares), resultando em maior biodisponibilidade do substrato e menor interferência tóxica no processo de DA, com consumo total dos CF após 15 dias (Tabela 4). Por outro lado, os ensaios L30 e L50 atingiram seus picos de produção no 19º dia, com volumes de 73 e 98 mL, respectivamente, o que indica um equilíbrio mais

gradual entre liberação e consumo de intermediários orgânicos ao longo do tempo.

Em relação ao CH_4 acumulado (Figura 3-B), a maior produção foi observada no ensaio L60, com o volume acumulado final de 343 mL, seguido por L30 (275 mL) e L50 (271 mL). Esse desempenho pode estar correlacionado com a liberação de compostos mais biodegradáveis durante a EO, como ácidos orgânicos e monossacarídeos (glicose, ácido acético e arabinose, Tabela A-2), que favoreceram as etapas da DA. Em contrapartida, os ensaios L20 e L40 apresentaram volumes acumulados inferiores a 200 mL, atribuídos à baixa disponibilidade de substratos acessíveis e/ou à presença de compostos fenólicos inibitórios. No caso do L40, a EO pode ter propiciado a degradação do material facilmente biodegradável, como os compostos orgânicos que foram verificados em baixas concentrações em relação aos demais ensaios (Tabela A-2) e, com isso, a predominância de CF tanto na fração sólida como líquida (aumento de FT, Tabela 4) pode ter influenciado a geração de CH_4.

Vale ressaltar que a produção total de metano ocorreu com 19 dias para todos os ensaios e após esses período não foi mais verificado produção após 4 dias. Ao comparar a produção de metano nos diferentes reatores, pode-se verificar que a EO facilitou a hidrólise do substrato baseado em lignina nos ensaios L30, L50 e L60 e, consequentemente, melhorou a produção de metano em comparação com o controle contendo lignina sem pré-tratamento (C2) em 21%, 20% e 52%, respectivamente.

Adicionalmente, ao comparar os volumes acumulados de metano, observa-se que todos os ensaios contendo lignina — seja na forma bruta (C2) ou após diferentes condições de EO (L20 a L50) — apresentaram produção inferior ao controle sem adição de lignina (C1), que foi de 302 mL. Este comportamento evidencia que a presença da lignina, mesmo após o pré-tratamento, pode limitar a eficiência metanogênica, seja pela baixa conversão do polímero em substratos assimiláveis ou pela geração de compostos intermediários inibitórios durante a EO. O ensaio L60 foi a única exceção, com produção de 343 mL, superando o C1.

É importante destacar que a presença e/ou aumento da concentração de compostos intermediários não fenólicos após a EO (Tabela A-2) colaboram para a expressiva produção de CH_4 durante a PBM, em que, é possível notar que

mesmo em condições mais brandas, como o ensaio L30, houve a liberação de compostos prontamente disponíveis para as metanogênicas, como glicose, arabinose, xilose, ácido butírico e ácido acético, e nesse caso podem ter colaborado com o equilíbrio do sistema, mantendo a conversão da matéria orgânica e adaptando a manta de lodo aos CF simultaneamente, o que explicaria o aumento da concentração de FT com 15 dias de ensaio sem apresentar impactos na produção de CH_4 ao longo dos 20 dias de ensaio.

4.3.2. Avaliação da microbiota anaeróbia alimentada com lignina pré-tratada por EO

Para avaliar a influência que os substratos obtidos nos pré-tratamentos por EO exerceram na manta de lodo, foram feitas análises em termos de ST, SV e SF de amostras coletadas no início (lodo inicial) e final dos ensaios de PBM. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Análises de ST, SV e SF da manta de lodo em ensaios PBM.

Ensaios	**ST (gL^{-1})**	**SV (gL^{-1})**	**SF (gL^{-1})**	**SV/ST (%)**
Lodo inicial	44,2	36,5	7,7	82,6
C1	46,4	39,1	7,3	84,3
C2	68,3	39,6	28,7	57,9
L20	67,4	41,2	26,2	61,1
L30	64,2	40,2	24,0	62,7
L40	49,1	40,6	8,5	82,7
L50	58,8	39,2	19,5	66,8
L60	52,9	44,5	8,4	84,1

A partir das análises da concentração de sólidos da biomassa, é possível identificar que a qualidade da manta de lodo foi afetada, em termos de SV, pelos ensaios que continham maiores frações de lignina não degradada por EO e/ou CF de maior peso molecular.

Tal fato corrobora com a redução de SF no ensaio L40, o qual teve quase 100% de redução de lignina residual após a EO (Tabela 2), apresentando concentração de SV final similar ao lodo inicial e o ensaio de controle sem lignina. O ensaio L60, também apresentou boa qualidade da manta de lodo em termos de SV, esse dado colabora com a verificação de que DC de 60 $mAcm^{-2}$ favoreceu a degradação completa da lignina e seus componentes fenólicos em longos períodos.

Em contrapartida os ensaios L20, L30 e L50 apresentaram impacto na manta de lodo durante o ensaio PBM. Esta observação pode estar relacionada com os tipos e concentração de CF liberados pela EO, que podem ser tóxicos para o consórcio microbiano anaeróbio, em que para essas condições foi verificado concentrações acima de 10 $mgFTL^{-1}$ (Tabela 4). No entanto, para os ensaios L20 e L30, a presença de altas concentrações de SF, possivelmente por causa da lignina não hidrolisada na EO, podem ter contribuído também para a redução de SV nos reatores.

Com isso, é possível aferir que a composição do meio reacional após a EO pode impactar a qualidade da manta de lodo, como pode ser observado na Tabela 5, em que os ensaios com uma diversidade maior de CF (L20, L30 e L50) foram os que tiveram as maiores perdas em termos de SV. É importante ressaltar que na literatura já é relatado os efeitos inibitórios de CF sobre os microrganismos em geral, inclusive no consórcio de microrganismos atuantes em processos de DA, afetando principalmente as *arqueas* metanogênicas [38,44–46].

No entanto, estudos específicos sobre a utilização de CF em DA sugerem que os efeitos inibitórios estão relacionados com a concentração e a adaptação adequada do inóculo com baixas concentrações desses compostos, até 2,0 gL^{-1}, podem tornar o consórcio da DA aptos para degradação desse tipo de substrato em períodos mais curtos, com isso a aclimatação dos microrganismos anaeróbios aumenta sua tolerância à compostos tóxicos incrementado a sua biodegradabilidade [47,48].

5. Conclusão

Este estudo demonstrou que a eletrooxidação (EO) é uma estratégia de pré-tratamento promissora e eficaz para aumentar a biodegradabilidade anaeróbia da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar. A aplicação da EO sob diferentes densidades de corrente permitiu promover a despolimerização da lignina, reduzir sua recalcitrância e aumentar a disponibilidade de compostos solúveis de baixo peso molecular, mais acessíveis à conversão microbiana. Os resultados indicaram que densidades de corrente intermediárias (30–50 mA cm^{-2}) proporcionaram o melhor equilíbrio entre a solubilização da lignina e a

mitigação de subprodutos inibitórios, resultando em aumento significativo na produção de metano em comparação à lignina não tratada.

Destaca-se que a maior densidade de corrente testada (60 mA cm^{-2}) resultou na conversão mais eficiente da lignina e na maior produção acumulada de metano, superando inclusive o controle sem lignina. No entanto, cuidados devem ser tomados para evitar a mineralização excessiva, que pode reduzir a disponibilidade de substrato e comprometer a geração de biogás ao longo do tempo. A identificação de compostos fenólicos e derivados furânicos reforça a necessidade de monitoramento dos intermediários potencialmente inibitórios nos sistemas anaeróbios.

De forma geral, o pré-tratamento com EO melhora a digestibilidade de resíduos ricos em lignina e está alinhado com práticas sustentáveis de gestão de resíduos, possibilitando a recuperação energética mais eficiente de biomassas agroindustriais. Estes achados apoiam a integração de tecnologias baseadas em EO em biorrefinarias brasileiras, promovendo uma bioeconomia circular e ampliando o leque de substratos viáveis para a produção de energia renovável. Pesquisas futuras devem abordar a escalabilidade dos sistemas de EO, a otimização do design reacional e a estabilidade operacional em regime contínuo, a fim de validar a viabilidade industrial desta abordagem.

6. ORIENTAÇÕES

Nada consta.

7. DISCIPLINAS MINISTRADAS COM A RESPECTIVA CARGA HORÁRIA E/OU A REALIZAÇÃO DE ATIVIDADES DE EXTENSÃO.

Nada consta.

8. COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR

O período de desenvolvimento do pós-doc da Dra. Brenda Clara Gomes Rodrigues foi muito enriquecedor não apenas para a pós-doutoranda, mas para todo o grupo de pesquisa. A Dra. Brenda agregou grandemente ao grupo com o seu conhecimento sobre caracterização e manipulação de resíduos reais, planejamento experimental e tratamento de dados. Ela colaborou de forma intensa com a dissertação de mestrado do discente Leanderson Araújo da Silva

e desenvolveu um trabalho brilhante ainda que muito fora da sua trajetória e conhecimento científico. Além dos trabalhos desenvolvidos no período, enviamos também novos projetos em parceria.

9. REFERENCIAS

[1] CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, Acompanhamento da Safra Brasileira - Cana-de-açúcar, 13 (2025) 1–54. https://www.gov.br/conab/pt-br/atuacao/informacoes-agropecuarias/safras/safra-de-cana-de-acucar/arquivos-boletins/1o-levantamento-safra-2025-26/boletim-cana-de-acucar-4o-levantamento-2025-26 (accessed May 27, 2025).

[2] S. Ezhumalai, V. Thangavelu, Kinetic and optimization studies on the bioconversion of lignocellulosic material into ethanol, 2010.

[3] M.C. Palacios-Bereche, R. Palacios-Bereche, A. V. Ensinas, A.G. Gallego, M. Modesto, S.A. Nebra, Brazilian sugar cane industry – A survey on future improvements in the process energy management, Energy 259 (2022). https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124903.

[4] T. Wang, H. Li, X. Diao, X. Lu, D. Ma, N. Ji, Lignin to dispersants, adsorbents, flocculants and adhesives: A critical review on industrial applications of lignin, Ind Crops Prod 199 (2023). https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116715.

[5] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber, T. Zhang, Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels, Chem Rev 115 (2015) 11559–11624. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155.

[6] CIBiogas, O biogás no setor sucroenergético – Benefícios e Desafios, (2024). https://cibiogas.org/blog/o-biogas-no-setor-sucroenergetico-beneficios-e-desafios/ (accessed May 22, 2024).

[7] B.C.G. Rodrigues, B.S. de Mello, L.C. Grangeiro, A. Sarti, K.J. Dussán, Microbial Degradation in the Biogas Production of Value-Added Compounds, in: Environmental and Microbial Biotechnology, Springer, Singapore, 2021: pp. 47–90. https://doi.org/10.1007/978-981-16-0518-5_3.

[8] ONU, COP28: Climate action can't wait, COP28 (2023). https://www.un.org/climatechange/cop28?gclid=CjwKCAiA04arBhAkEiwAuNOsItZNaWNYecwqsK4YftdoUa_I-b9BoTmbn_qNj9fAUsPts_uNWQC62xoCc3QQAvD_BwE (accessed November 24, 2023).

[9] X. Wu, M. De bruyn, K. Barta, A Diamine-Oriented Biorefinery Concept Using Ammonia and Raney Ni as a Multifaceted Catalyst, Chemie Ingenieur Technik 94 (2022) 1808–1817. https://doi.org/10.1002/cite.202200091.

[10] G.E. Klinger, Y. Zhou, J.A. Foote, A.M. Wester, Y. Cui, M. Alherech, S.S. Stahl, J.E. Jackson, E.L. Hegg, Nucleophilic Thiols Reductively Cleave Ether Linkages in Lignin Model Polymers and Lignin, ChemSusChem 13 (2020) 4394–4399. https://doi.org/10.1002/cssc.202001238.

[11] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, Chem Eng Technol 34 (2011) 29–41. https://doi.org/10.1002/ceat.201000270.

[12] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, Science (1979) 344 (2014). https://doi.org/10.1126/science.1246843.

[13] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M.T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P.C.A. Bruijnincx, B.M. Weckhuysen, Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis, Angewandte Chemie International Edition 55 (2016) 8164–8215. https://doi.org/10.1002/anie.201510351.

[14] R. Sun, Lignin Source and Structural Characterization, ChemSusChem 13 (2020) 4385–4393. https://doi.org/10.1002/cssc.202001324.

[15] Z. Xiang, W. Han, J. Deng, W. Zhu, Y. Zhang, H. Wang, Photocatalytic Conversion of Lignin into Chemicals and Fuels, ChemSusChem 13 (2020) 4199–4213. https://doi.org/10.1002/cssc.202000601.

[16] R. Patel, P. Dhar, A. Babaei-Ghazvini, M. Nikkhah Dafchahi, B. Acharya, Transforming lignin into renewable fuels, chemicals, and materials: A review, Bioresour Technol Rep 22 (2023). https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101463.

[17] H. Ramzan, M. Usman, F. Nadeem, M. Shahzaib, M. Ur Rahman, R.R. Singhania, F. Jabeen, A.K. Patel, C. Qing, S. Liu, G. Piechota, N. Tahir, Depolymerization of lignin: Recent progress towards value-added chemicals and biohydrogen production, Bioresour Technol 386 (2023). https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129492.

[18] K. Beliaeva, N. Grimaldos-Osorio, E. Ruiz-López, L. Burel, P. Vernoux, A. Caravaca, New insights into lignin electrolysis on nickel-based electrocatalysts: Electrochemical performances before and after oxygen evolution, Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 35752–35764. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.224.

[19] D. Gao, D. Ouyang, X. Zhao, Electro-oxidative depolymerization of lignin for production of value-added chemicals, Green Chemistry 24 (2022) 8585–8605. https://doi.org/10.1039/D2GC02660K.

[20] G. Nair, B. Soni, M. Shah, A comprehensive review on electro-oxidation and its types for wastewater treatment, Groundw Sustain Dev 23 (2023). https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100980.

[21] H. Pasalari, A. Esrafili, A. Rezaee, M. Gholami, M. Farzadkia, Electrochemical oxidation pretreatment for enhanced methane potential from landfill leachate in anaerobic co-digestion process: Performance, Gompertz model, and energy assessment, Chemical Engineering Journal 422 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130046.

[22] M.G. dos Santos, H.M. Fogarin, D.D. Virginio da Silva, K.J. Dussán, Bioprocess development for levulinic acid production using sugarcane biomass, Sustain Chem Pharm 33 (2023) 101085. https://doi.org/10.1016/J.SCP.2023.101085.

[23] K. Bes, J.S. Lemões, C.F.L. e Silva, S.D.D.A. e Silva, Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2 nd generation ethanol production, Engenharia Sanitaria e Ambiental 24 (2019) 55–60. https://doi.org/10.1590/s1413-41522019156352.

[24] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical generation of H2O2 in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, Electrochim Acta 54 (2008) 876–878. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.063.

[25] F.L. Souza, J.M. Aquino, D.W. Miwa, M.A. Rodrigo, A.J. Motheo, Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA® electrode, J Environ Chem Eng 2 (2014) 811–818. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.003.

[26] C.A.L. Chernicharo, Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Belo Horizonte: Politécnica (2007).

[27] APHA, Standard methods for the examination of water and waste water, Illustrated, APHA-AWWA-WEF, Washington, 2005.

[28] Y. Wang, F. Yang, Z. Liu, L. Yuan, G. Li, Electrocatalytic degradation of aspen lignin over Pb/PbO2 electrode in alkali solution, Catal Commun 67 (2015) 49–53. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.03.033.

[29] J.J. Conde, S. González-Rodríguez, X. Chen, T.A. Lu-Chau, G. Eibes, A. Pizzi, M.T. Moreira, Electrochemical oxidation of lignin for the simultaneous production of bioadhesive precursors and value-added chemicals, Biomass Bioenergy 169 (2023) 106693. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106693.

[30] C. Deng, X. Kang, R. Lin, B. Wu, X. Ning, D. Wall, J.D. Murphy, Boosting biogas production from recalcitrant lignin-based feedstock by adding lignin-derived carbonaceous materials within the anaerobic digestion process, Energy 278 (2023) 127819. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127819.

[31] G. Balasundaram, R. Banu, S. Varjani, A.A. Kazmi, V.K. Tyagi, Recalcitrant compounds formation, their toxicity, and mitigation: Key issues in biomass pretreatment and anaerobic digestion, Chemosphere 291 (2022) 132930. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132930.

[32] C. Phuttaro, C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, P. Boonsawang, S. Chaiprapat, S.K. Khanal, Anaerobic digestion of hydrothermally-pretreated lignocellulosic biomass: Influence of pretreatment temperatures, inhibitors and soluble organics on methane yield, Bioresour Technol 284 (2019) 128–138. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.114.

[33] M. Akassou, A. Kaanane, A. Crolla, C. Kinsley, Statistical modelling of the impact of some polyphenols on the efficiency of anaerobic digestion and the co-digestion of the wine distillery wastewater with dairy cattle manure and cheese whey, Water Science and Technology 62 (2010) 475–483. https://doi.org/10.2166/wst.2010.235.

[34] R. Borja, J. Alba, C.J. Banks, Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewater (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis, Process Biochemistry 32 (1997) 121–133. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(96)00055-6.

[35] S.N. Parshina, R. Kleerebezem, E. van Kempen, A.N. Nozhevnikova, G. Lettinga, A.J.M. Stams, Benzaldehyde conversion by two anaerobic bacteria isolated from an upflow anaerobic sludge bed reactor, Process Biochemistry 36 (2000) 423–429. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00230-2.

[36] H.H.P. Fang, D.W. Liang, T. Zhang, Y. Liu, Anaerobic treatment of phenol in wastewater under thermophilic condition, Water Res 40 (2006) 427–434. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.11.025.

[37] L. Levén, K. Nyberg, A. Schnürer, Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste – A review of important microorganisms and impact of temperature, J Environ Manage 95 (2012) S99–S103. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.021.

[38] F. Monlau, C. Sambusiti, A. Barakat, M. Quéméneur, E. Trably, J.-P. Steyer, H. Carrère, Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review, Biotechnol Adv 32 (2014) 934–951. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.007.

[39] E. Ortega-Martínez, R. Chamy, D. Jeison, Thermal pre-treatment: Getting some insights on the formation of recalcitrant compounds and their effects on anaerobic digestion, J Environ Manage 282 (2021) 111940. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111940.

[40] D.S.M. Ghasimi, K. Aboudi, M. de Kreuk, M.H. Zandvoort, J.B. van Lier, Impact of lignocellulosic-waste intermediates on hydrolysis and methanogenesis under thermophilic and mesophilic conditions, Chemical Engineering Journal 295 (2016) 181–191. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.045.

[41] W. Ye, L. Li, M. Zou, L. Han, P. Xu, Y. Gu, R. Yuan, X. Peng, Vanillin as a quorum sensing inhibitor: effect on extracellular polymeric substance production and defoaming potential in anaerobic digestion system, Chemical Engineering Journal 512 (2025) 162762. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162762.

[42] J.A. Field, S. Kortekaas, G. Lettinga, The tannin theory of methanogenic toxicity, Biological Wastes 29 (1989) 241–262. https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90016-5.

[43] J. López-Fiuza, F. Omil, R. Méndez, Anaerobic treatment of natural tannin extracts in UASB reactors, Water Science and Technology 48 (2003) 157–163. https://doi.org/10.2166/wst.2003.0384.

[44] M. Badshah, Evaluation of process parameters and treatments of different raw materials for biogas production, Thesis, Linköping University, 2012. http://lup.lub.lu.se/record/3130472 (accessed December 27, 2023).

[45] J.P. Delgenes, R. Moletta, J.M. Navarro, Effects of lignocellulose degradation products on ethanol fermentations of glucose and xylose by Saccharomyces cerevisiae, Zymomonas mobilis, Pichia stipitis, and Candida shehatae, Enzyme Microb Technol 19 (1996) 220–225. https://doi.org/10.1016/0141-0229(95)00237-5.

[46] O. Ibraheem, B.K. Ndimba, Molecular Adaptation Mechanisms Employed by Ethanologenic Bacteria in Response to Lignocellulose-derived Inhibitory Compounds, Int J Biol Sci 9 (2013) 598–612. https://doi.org/10.7150/ijbs.6091.

[47] J.-H. Park, H.-C. Cheon, J.-J. Yoon, H.-D. Park, S.-H. Kim, Optimization of batch dilute-acid hydrolysis for biohydrogen production from red algal biomass, Int J Hydrogen Energy 38 (2013) 6130–6136. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.050.

[48] F. Rosenkranz, L. Cabrol, M. Carballa, A. Donoso-Bravo, L. Cruz, G. Ruiz-Filippi, R. Chamy, J.M. Lema, Relationship between phenol degradation efficiency and microbial community structure in an anaerobic SBR, Water Res 47 (2013) 6739–6749. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.004.