Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Renan Netto da Silva

Produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise da biomassa lignocelulósica da borra de café

Araraquara
2023

Renan Netto da Silva

Produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise da biomassa lignocelulósica da borra de café

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia química.

Orientadora: Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina

Araraquara
2023

S586p

Silva, Renan Netto da
Produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise da biomassa lignocelulósica da borra de café / Renan Netto da Silva. – Araraquara, 2023
61 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Kelly Johana Dussán Medina

1. Hidrólise. 2. Fluxogramas. 3. Biomassa. 4. Oligossacarídeos. 5. Café. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Renan Netto da Silva

Produção de oligossacarídeos a partir da hidrolise da biomassa lignocelulósica da borra de café

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia química.

Araraquara, 13 de dezembro de 2023

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
ARNALDO SARTI
Data: 05/01/2024 15:29:24-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Kelly Johana Dussan Medina:23408181845

Assinado de forma digital por Kelly Johana Dussan Medina:23408181845
DN: cn=Kelly Johana Dussan Medina:23408181845, ou=UNESP - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, o=ICPEdu, c=BR
Dados: 2024.01.05 11:16:47 -03'00'

Prof. Dr. Kelly Johana Dussán Medina

Maria

Assinado digitalmente por Maria
DN: C=BR, O=Unesp, OU=Unesp, CN=Maria, E=maria.am.costa@unesp.br
Razão: Eu sou o autor deste documento
Local: Coloque aqui a minha assinatura aqui
Data: 2024-01-08 20:59:15
Foxit Reader Versão: 10.0.1

Prof. Dr. Maria Angélica Martins Costa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter podido alcançar oportunidades que não acreditava serem possíveis.

A minha família, por terem me incentivado em momentos difíceis e me apoiado durante todos os momentos de minha vida.

À professora Profa. Dra. Kelly Johana Dussán Medina por toda a ajuda, tempo e atenção para a elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas pela convivência, ajuda mútua e compartilhamento de bons momentos.

A toda a comunidade de docentes, técnicos, administrativos e demais funcionários da UNESP que estiveram envolvidos na realização de minha graduação.

“Fala-me, Musa, do homem astuto que tanto vagueou,
Depois que de Troia destruiu a cidadela sagrada.
Muitos foram os povos cujas cidades observou,
Cujos espíritos conheceu;
E foram muitos no mar os sofrimentos por que passou para salvar a vida,
Para conseguir o retorno dos companheiros a suas casas.

(HOMERO, 2011, p. 119)[1]

[1] HOMERO. **Odisseia**. São Paulo: Companhia Das Letras, 2011.

RESUMO

A borra de café é um resíduo decorrente do processo industrial de produção de café solúvel ou instantâneo com geração estimada em cerca de seis milhões de toneladas por ano. Dada a sua constituição, a biomassa da borra de café é fonte de substâncias bioativas como proteínas, lipídeos e principalmente oligossacarídeos que são hidratos de carbono compostos por duas a dez unidades monoméricas e representam cerca de 50% do peso seco da borra de café, tendo usos em várias áreas da tecnologia como, por exemplo, no enriquecimento alimentar de ração animal e no uso como prebiótico favorecendo a cultura de bactérias especificas e benéficas ao organismo visado. Tendo-se em vista esse cenário, o presente trabalho teve por objetivo avaliar do ponto de vista técnico e econômico uma rota de produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise ácida da borra de café utilizando o *software* Aspen Plus® versão 12.1. Para cumprir este objetivo foi considerada a caracterização da biomassa de borra de café, parâmetros do processo e subprodutos referenciados em dados de bibliografia experimental e teórica. Como resultado, a partir de 890,41 kg/h de borra de café, foram obtidos 158,59 kg/h de oligossacarídeos de glicose e manose com graus de polimerização variando de 1 a 9 unidades monoméricas, junto ao subproduto 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) obtido a uma vazão mássica de 11,93 kg/h e recuperado com 97,764% de pureza podendo ser usado como fonte de receita secundária. Uma rede com 12 trocadores de calor com uma área total de troca térmica de 6710 m^2 foi obtida a partir da integração energética do processo por meio do software *Aspen Energy Analyzer*® propiciando uma economia de até 56,01% das utilidades ao usar o calor das diferentes correntes do processo. A análise econômica do projeto utilizando o software *Aspen Process Economics Analyzer*® apresentou TIR e ROI positivos para uma TMA de 20% evidenciando a viabilidade da planta. Porém, é clara a necessidade de a planta de produção de oligossacarídeos ser anexa à planta de produção de café solúvel ou instantâneo para que os custos de obtenção e transporte da borra de café sejam minimizados e haja uma maior viabilidade, dado o grande custo de operação anual do processo em relação a sua receita.

Palavras-chave: oligossacarídeos; borra de café; Aspen Plus; hidrólise ácida.

ABSTRACT

Spent Coffee grounds are waste resulting from the industrial process of producing soluble or instant coffee, with an estimated generation of around six million tons per year. Given its constitution, coffee grounds biomass is a source of bioactive substances such as proteins, lipids and mainly oligosaccharides, which are carbohydrates composed of two to ten monomeric units and represent around 50% of the dry weight of spent coffee grounds, having uses in various areas of technology such as, for example, food enrichment of animal feed and use as a prebiotic, favoring the culture of specific bacteria beneficial to the target organism. Considering this scenario, the present work aimed to evaluate, from a technical and economic point of view, a route for producing oligosaccharides from the acid hydrolysis of spent coffee grounds using the Aspen Plus® software version 12.1. To achieve this objective, the characterization of coffee grounds biomass, process parameters and by-products referenced in experimental and theoretical bibliography data was considered. As a result, from 890.41 kg/h of coffee grounds, 158.59 kg/h of glucose and mannose oligosaccharides were obtained with degrees of polymerization ranging from 1 to 9 monomeric units, together with the by-product 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) obtained at a mass flow rate of 11.93 kg/h and recovered with 97.764% purity that can be used as a secondary source of revenue. A network with 12 heat exchangers with a total thermal exchange area of 6710 m2 was obtained from the energy integration of the process using the Aspen Energy Analyzer® software, providing savings of up to 56.01% of utilities when using heat from different streams of the process. The economic analysis of the project using the Aspen Process Economics Analyzer® software presented positive IRR and ROI for a TMA of 20%, demonstrating the viability of the plant. However, there is a clear need for the oligosaccharide production plant to be attached to the soluble or instant coffee production plant so that the costs of obtaining and transporting spent coffee grounds are minimized and there is greater viability, given the high annual operating cost of the process in relation to your revenue.

Keywords: oligosaccharides; spent coffee grounds; Aspen Plus; acid hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos mananoligossacarídeos. 18
Figura 2 - Ligações de hidrogênio na celulose. 20
Figura 3 - Desenho esquemático de reator CSTR. 24
Figura 4 - Desenho esquemático de reator PFR. 25
Figura 5 - Desenho esquemático de reator de percolação. 25
Figura 6 – O processo Madeira-Açúcar de Madison. 28
Figura 7 - Hidrólise da serragem em ácido diluído. 30
Figura 8 – Processo de hidrólise ácida da celulose oriunda da cana-de-açúcar. 32
Figura 9 – Fluxograma 1ª parte. 40
Figura 10 - Fluxograma 2ª parte. 40
Figura 11 - Seção de alimentação do fluxograma. 41
Figura 12 - Seção do fluxograma relativa ao processo de hidrólise. 42
Figura 13 - Resfriamento, neutralização e filtração da corrente de produto. 44
Figura 14 - Extração líquido-líquido ideal. 45
Figura 15 - Downstream do processo, primeira parte. 47
Figura 16 - Downstream do processo, segunda parte. 48
Figura 17 - Reciclo de diclorometano. 48
Figura 18 - Correntes oriundas do processo de ultra filtração. 49
Figura 19 - Requerimento de energia. 52
Figura 20 - Potencial de economia energética. 52
Figura 21 - Diagrama de curvas compostas. 53
Figura 22 - Rede de trocadores de calor. 53
Figura 23 - Valor Presente Líquido versus capacidade anual. 55
Figura 24 - TIR e ROI em função da produção anual de MOS. 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização físico-química da borra do café. 16
Tabela 2 - Quantificação de açúcares presentes na borra de café. 17
Tabela 3 - Análise elementar da borra de café. 17
Tabela 4 - Equações de velocidade para decomposição da celulose, formação de produtos. 31
Tabela 5 - Constantes de velocidade para a hidrólise da celulose e para a degradação da glicose. 33
Tabela 6 - Constantes de velocidade para a hidrólise da celulose e hemicelulose. 34
Tabela 7 - Constantes de velocidade para produção de subprodutos. 34
Tabela 8 - Distribuição em porcentagem mássica de mananoligossacarídeos..... 35
Tabela 9 - Coeficientes cinéticos e energia de ativação para desidratação de hexoses. 36
Tabela 10 - Especificações para a separação do 5-HMF. 37
Tabela 11 - Vazões mássicas de alimentação. 39
Tabela 12 - Rendimentos de oligossacarídeos na hidrólise da biomassa. 39
Tabela 13 - Rendimentos de subprodutos na hidrólise da biomassa. 39
Tabela 14 - Balanço de massa, alimentação do processo. 41
Tabela 15 - Balanço de massa, hidrólise. 42
Tabela 16 - Balanço de massa neutralização e filtração. 44
Tabela 17 - Balanço de massa extração líquido-líquido. 46
Tabela 18 - Balanço de massa, downstream primeira parte. 47
Tabela 19 - Balanço de massa, downstream segunda parte. 48
Tabela 20 - Corrente de purga e reciclo. 49
Tabela 21 - Balanço de massa da corrente do produto principal. 50
Tabela 22 - Valor Presente Líquido versus a capacidade anual. 54
Tabela 23 – Dados obtidos de TIR e ROI em função da produção anual de MOS…55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEA	*Aspen Energy Analyzer*
AFEX	*Ammonia Fibre/Freeze Explosion*
CSTR	*Continuous Stirred-Tank Reactor*
DCM	Diclorometano
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
MOS	Mananoligossacarídeos
NIST	*Natonal Institute of Standards and Technology*
NREL	*National Renewable Energy Laboratory*
NRTL	*Non Random Two Liquid*
PFR	*Plug Flow Reactor*
ROI	*Return On Investment*
VPL	Valor Presente Líquido
TIR	Taxa Interna de Retorno
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
5-HMF	5-Hidroximetilfurfural

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Porcentagem da espécie passível de hidrólise (%)
C_0	Concentração inicial (mol/L)
C	Concentração (mol/L)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
k	Coeficiente de velocidade da reação (min^{-1})
Q	Vazão mássica (kg/h)
P	Pressão (atm)
®	Marca registrada
t	Tempo de residência (s)
T	Temperatura (ºC)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
2.1 A BIOMASSA DA BORRA DE CAFÉ 16
2.2 MANANOLIGOSSACARÍDEOS (MOS): USOS E MERCADO 17
2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 19
2.3.1 Físicos 20
2.3.2 Físico-químicos 21
2.3.3 Químicos 21
2.3.4 Biológicos 22
2.4 HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE E DA CELULOSE 22
2.4.1 Hidrólise catalisada por ácidos concentrados 23
2.4.2 Hidrólise catalisada por ácidos diluídos 23
2.4.3 Principais reatores utilizados no processo da hidrólise de material lignocelulósico 24
2.4.4 Rendimentos da hidrólise da borra de café 26
2.4.5 Operações unitárias e cinética química envolvidas na hidrólise de material lignocelulósico 27
2.4.6 Operações unitárias envolvidas na hidrólise da borra de café 35
2.4.7 Operações unitárias e cinética química envolvidas na produção e purificação do 5-HMF 36
3 OBJETIVOS 37
3.1 OBJETIVO GERAL 37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 37
4 MATERIAL E METÓDOS 37
4.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO 38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E RENDIMENTOS DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE 38
5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO 40
5.3 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO PROPOSTO 51
5.4 ANÁLISE ECONÔMICA E VIABILIDADE DO PROCESSO 54
6 CONCLUSÕES 56
REFERÊNCIAS 58

1 INTRODUÇÃO

Em um mundo globalizado onde se alinham os objetivos de produção ao desenvolvimento sustentável, grande atenção é voltada ao aproveitamento de resíduos oriundos de processos industriais de grande escala como é o caso da borra de café produzida durante o processo de extração, na produção de café solúvel ou instantâneo, com uma geração anual estimada em 6 milhões de toneladas (SARGHINI, et al., 2021).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e teve um aumento de 17% na sua produção entre 2002 e 2014, o que acarreta também o aumento da borra de café gerada, sendo que, a presença de substâncias bioativas na sua constituição impede que possa ser simplesmente despejada em aterros sanitários, elevando o custo para o despejo correto (SARGHINI, et al., 2021). A presença de substâncias, como os taninos e a lignina, impede o seu uso como ração animal (BHATURIWALA; MODI, 2020). Dessa forma, a busca de novas formas de aproveitar essa matéria-prima é bastante procurada.

A borra de café possui em sua constituição, cerca de 50% do seu peso seco composto por polissacarídeos de celulose e hemicelulose, sendo que 20 a 30% desses açúcares são mananoligossacarídeos. Dessa forma a borra de café pode ser utilizada como uma fonte de compostos bioativos como polissacarídeos, proteínas, lipídeos e oligossacarídeos não digestíveis com potencial prebiótico (CHANTORN, et al.,2021).

Nesse cenário, um dos principais produtos estudados e obtidos a partir da borra de café são os oligossacarídeos. Se tratam de carboidratos de cadeia curta obtidos em um processo de hidrólise por via ácida, básica ou enzimática atrelado a operações de pré-tratamento visando um maior rendimento do produto final (PÉREZ-BURILLO, et al. 2020). Essa solução de açúcares pode ser usada de diversas maneiras, como no enriquecimento alimentar para melhorar as propriedades nutricionais do alimento (SARGHINI, et al., 2021), ou utilizada como composto prebiótico para estimular o crescimento de microrganismos benéficos já presentes no corpo do hospedeiro (CHANTORN, et al.,2021).

Este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação técnica e econômica de uma rota industrial para a produção de oligossacarídeos a partir da borra de café,

oferecendo soluções úteis para a grande quantidade dessa “matéria-prima” gerada anualmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na safra de 2023-2024 é prevista uma produção mundial de 174,3 milhões de sacas de 60kg de café verde (EMBRAPA, 2023). Em meio a isso, pesquisas são feitas visando encontrar o melhor uso possível para os subprodutos decorrentes da produção industrial de café solúvel e instantâneo (HE; MCNUTT, 2019).

Um dos principais rejeitos é a borra de café resultante da extração dos compostos desejáveis durante a fabricação do produto, que tem como disposição final principal aterros sanitários, onde o seu potencial econômico não é explorado (HE; MCNUTT, 2019), além de comprometer a qualidade do solo, dada as substâncias bioativas das quais o subproduto é composto (SARGHINI, et al., 2021).

A borra de café possui carboidratos, lipídeos e antioxidantes dentre outras substâncias de interesse para a exploração econômica. Sendo evidenciados alguns usos, como por exemplo, obtenção de energia, produtos farmacêuticos e na produção de novos materiais (HE; MCNUTT, 2019).

Determinar a quantidade exata de borra de café produzida no mundo é uma tarefa difícil de quantificar devido a vários fatores, como a quantidade de café consumida, a forma como é preparado e descartado, bem como a variedade de métodos de preparação utilizados em diferentes culturas. Além disso, a produção de borra de café pode variar amplamente de acordo com os hábitos de consumo de café em diferentes regiões (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014).

No entanto, podemos fazer algumas estimativas aproximadas com base em dados de consumo global de café. Em 2023, a Organização Internacional do Café estimou que o consumo mundial de café foi de cerca de 174,3 milhões de sacas de 60 kg de café verde. Se considerarmos que uma parte significativa desse café é preparada em métodos que geram borra (como a prensa francesa, cafeteiras tradicionais, entre outros), podemos concluir que aproximadamente 6,8 mega toneladas de borra de café sejam produzidas em todo o mundo a cada ano (BOMFIM, et al., 2023).

2.1 A BIOMASSA DA BORRA DE CAFÉ

A composição da borra de café varia, tanto com o método utilizado na extração dos compostos do pó de café durante o tratamento para obtenção do café instantâneo (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014), quanto com as condições de cultivo e espécie da planta (HE; MCNUTT, 2019).

A borra de café contém principalmente dois polissacarídeos, sendo eles a celulose constituída por glicose e a hemicelulose constituída, em sua maioria, pelos monossacarídeos arabinose, manose e galactose. A massa de ambos os polissacarídeos, quando somadas, representam cerca de 50% do peso seco da borra de café. Além dos açúcares citados, a borra do café também possui lignina e proteínas, que são responsáveis por 20% do peso seco da borra de café cada uma, conforme informações presentes na Tabela 1 (HE; MCNUTT, 2019).

Tabela 1 – Caracterização físico-química da borra do café.

Componente	Composição (g/100g de matéria seca)
Celulose	12,40 ± 0,79
Hemicelulose	39,10 ± 1,94
Arabinose	3,60 ± 0,52
Manose	19,07 ± 0,85
Galactose	16,43 ± 1,66
Lignina	23,90 ± 1,70
Insolúvel	17,59 ± 1,56
Solúvel	6,31 ± 0,37
Cinzas	1,30 ± 0,10
Proteínas	17,44 ± 0,10
Nitrogênio	2,79 ± 0,10

Fonte: HE e MCNUTT (2019).

Em um estudo sobre a hidrólise enzimática da borra de café com autoria de Jooste et al (2018), os autores reportaram a composição de açúcares da borra de café de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Quantificação de açúcares presentes na borra de café.

Componente (%)	Café Torrado	Borra do café
Celulose	19,2	47,5
Manoses	38,3	39,3
Xiloses	0,5	0,3
Arabinoses	6,2	0,4
Galactoses	25,8	2,5
Açúcares minoritários	1,0	1,0

Fonte: JOOSTE (2013).

Em um estudo sobre a combustão da borra de café com autoria de Kang et al (2017), os autores realizaram a análise elementar da borra de café em base seca, e as porcentagens mássicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise elementar da borra de café.

Análise elementar (porcentagem mássica)				
C	H	N	O	S
53,05	7,19	1,45	36,20	0,05

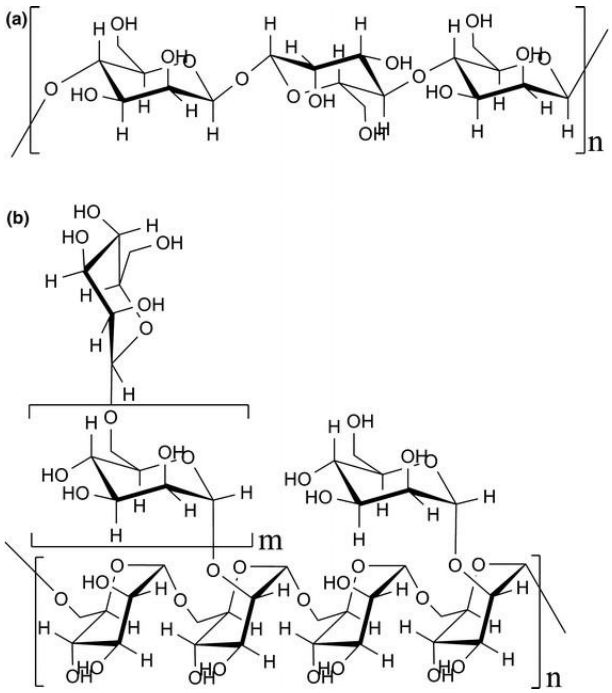
Fonte: Adaptado de KANG et al. (2017).

Neste contexto, a borra de café apresenta em maior quantidade a fração hemicelulósica, o que permite que tenha um potencial para a extração desta fração, representando uma oportunidade interessante para a valorização desse subproduto do café.

2.2 MANANOLIGOSSACARÍDEOS (MOS): USOS E MERCADO

Os mananoligossacarídeos (MOS) são carboidratos complexos compostos principalmente de unidades de manose, que é um tipo de açúcar simples. Eles são encontrados naturalmente em várias fontes de alimentos, como leveduras, paredes celulares de leveduras e alguns tipos de vegetais, sendo a sua estrutura química demonstrada na Figura 1. Nas biomassas vegetais, como é o caso da borra de café, esses oligossacarídeos são componentes importantes da hemicelulose na forma de mananas, glicomananas, galactomananas e galactoglicomananas, já nos fungos e bactérias se notabiliza como parte da parede e membranas celulares (FAUSTINO, et al., 2021).

Figura 1 - Estrutura química dos mananoligossacarídeos.



Fonte: Gillis, et al., (2017).

A extração desses oligossacarídeos se dá por variados processos como, por exemplo, a hidrólise de biomassa vegetal catalisada por ácido, base ou enzimas ou por meio do processo de lise celular em microrganismos como fungos e bactérias, pois os mananoligossacarídeos estão associados às proteínas constituintes das membranas celulares (FAUSTINO, et al., 2021).

As principais qualidades que tornam os mananoligossacarídeos atrativos são as suas propriedades prebióticas para promover o crescimento de bactérias selecionadas e a possibilidade do uso para o enriquecimento alimentar de produtos para consumo humano e animal, encontrando grande valorização na indústria farmacêutica e agropecuária (SARGHINI, et al., 2021).

Os MOS não são digeridos diretamente pelo nosso organismo, mas, em vez disso, passam pelo trato gastrointestinal até alcançar o cólon, onde as bactérias intestinais podem fermentá-los. Esse processo de fermentação pode ajudar a estimular o crescimento de bactérias benéficas, como bifidobactérias e lactobacilos, enquanto inibe o crescimento de bactérias patogênicas, contribuindo assim para a saúde intestinal (MMR, 2023). Além de seu potencial benefício para a saúde intestinal, os MOS também são frequentemente utilizados na alimentação animal, especialmente

em rações para animais de fazenda, devido aos seus efeitos positivos na digestão e no desempenho dos animais (MMR, 2023).

No ano de 2022, o mercado de mananoligossacarídeos foi estimado em 1,95 bilhões de dólares com previsão de crescimento para 2,71 bilhões de dólares até 2029, sendo esse crescimento motivado pelo aumento da demanda mundial por suprimentos alimentares e medicinais, tanto para humanos, quanto para animais (MMR, 2023).

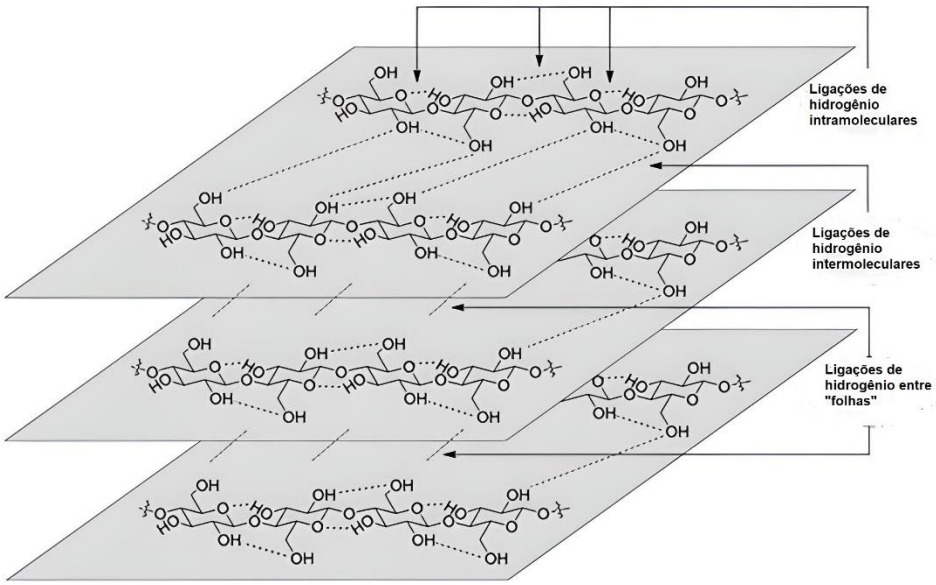
O mercado norte-americano é o principal ponto de crescimento da produção e consumo desses oligossacarídeos, motivado principalmente pelo aumento da demanda de produtos com propriedades prebióticas para animais aliada a uma grande manufatura de produtos alimentícios de origem animal, sendo os dez principais produtores as empresas (MMR, 2023): *Titan Biotech; Hexon Laboratories Pvt. Ltd; Exotic Biosolutions Pvt. Ltd; BIB Petfood; Fubon; ORFFA; Mltushi Pharma; Nutriteck; Lallemand; Biofeed Technology.*

O crescimento desse mercado também está atrelado a outras regiões como a Europa, a Ásia e a América do Sul, também por conta da grande produção de produtos alimentícios de origem animal nesses locais (MMR, 2023).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é utilizada como matéria-prima para a obtenção de açúcares por meio do processo de hidrólise, entretanto, a estrutura cristalina da lignocelulose conta com ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, assim como entre as “folhas” da celulose conforme mostrado na Figura 2, que, junto à presença de lignina, dificultam a transformação direta desse recurso vegetal em açúcares ao proteger os sítios ativos. Outro ponto importante é que a degradação da lignina ocorre em altas temperaturas, geralmente superiores a 250 ºC, onde as reações de degradação dos açúcares se tornam predominantes, diminuindo a eficiência do processo de obtenção dos licores ricos em açúcares (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

Figura 2 - Ligações de hidrogênio na celulose.



Fonte: Adaptado de BHAUMIK e DHEPE (2015).

Dessa forma, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica se faz necessário para aumentar a liberação de açúcares, ao quebrar a estrutura cristalina da biomassa e remover sua porção de lignina, o que permite aproveitar mais efetivamente as frações de hemicelulose e celulose (OGEDA; PETRI, 2010).

Os pré-tratamentos são catalogados em: físicos, físico-químicos, químicos e biológicos.

2.3.1 Físicos

No pré-tratamento físico o tamanho das partículas do material lignocelulósico são diminuídos, o que acarreta uma economia no custo do processo, ao aumentar a taxa de hidrólise por conta do aumento da superfície de contato entre o substrato e os catalisadores. Para atingir esse fim são utilizados equipamentos como os moinhos de bolas e de compressão (QUINTERO-RAMIREZ, 2014).

Uma nova técnica para diminuição da cristalinidade da celulose emprega o uso de ultrassom em água a 80 ºC, pois a energia da onda é superior à energia da ligação de hidrogênio, quebrando-a e diminuindo a cristalinidade da celulose sem alteração de sua estrutura (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

2.3.2 Físico-químicos

O principal pré-tratamento físico-químico utilizado é o de explosão a vapor, onde a matéria orgânica é submetida ao vapor saturado, a altas pressões e temperaturas entre 160 ºC a 290 ºC por um determinado período de tempo, sendo, em seguida, descomprimida rapidamente à pressão atmosférica. O processo tem a capacidade de remover a fração hemicelulósica da biomassa e promove a redistribuição da lignina, podendo também ser catalisado por ácidos minerais, como o sulfúrico, que tornam o processo mais eficaz quanto ao rendimento de açúcares (OGEDA; PETRI, 2010).

Um possível substituto ao vapor saturado é a água líquida quente, sendo que nesse caso o processo ocorreria em reatores ditos concorrentes, contracorrente ou "*flow-through*" mantidos a temperaturas entre 200 e 300 ºC por cerca de um quarto de hora (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

Outro processo possível para materiais lignocelulósicos é denominado AFEX "*Ammonia Fibre/Freeze Explosion*" onde amônia anidra é aplicada sobre a biomassa com efeitos como o aumento da superfície de contato, diminuição da cristalinidade da porção celulósica e parcial remoção de lignina (QUINTERO-RAMIREZ, 2014).

O uso de dióxido de carbono em estado supercrítico (P_c = 23,8 bar e T_c = 31,1 ºC) é uma opção de processo mais amena, com boa capacidade de separar as porções de hemicelulose e lignina da celulose (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

2.3.3 Químicos

A escolha do pré-tratamento químico deve levar em conta a finalidade de separar da celulose a lignina, a hemicelulose ou, até mesmo, ambas. Além do custo com matérias-primas, equipamentos, periculosidade da operação e subprodutos gerados (QUINTERO-RAMIREZ, 2014).

Um tratamento eficiente, com boa capacidade de preservar as porções de hemicelulose e celulose, é realizado com ozônio, a baixas temperaturas sob pressão atmosférica. O processo não gera subprodutos tóxicos durante a remoção da lignina, mas possui alto custo por utilizar ozônio (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

Outra alternativa é o uso de bases como o hidróxido de sódio, potássio ou amônio. A remoção da lignina ocorre sob pressão determinada e à baixas

temperaturas ao promover a hidrólise das ligações éster entre a lignina e os polissacarídeos presentes (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

Ácido diluído também pode ser utilizado como pré-tratamento para a remoção da hemicelulose na forma de açúcares solúveis. Nesse processo, ácidos diluídos e concentrados (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico dentre outras espécies) são borrifados na matéria lignocelulósica por duas vias principais: em um processo de fluxo contínuo, com baixa alimentação de biomassa em temperaturas superiores a 160º C; processo em batelada, com grandes quantidades de biomassa (10 – 40% m/m) em temperaturas inferiores a 160 ºC. Alguns empecilhos são o ambiente corrosivo que demanda equipamentos especiais e a decomposição dos açúcares em compostos furanos como o furfural (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

Por fim, solventes orgânicos como etanol e acetona podem ser utilizados na separação da lignina da biomassa em um processo denominado “organosolv”, ácidos podem ser adicionados nesse procedimento junto à água. Lignina com alta pureza é produzida no processo, porém o solvente utilizado deve ser recuperável para garantir a viabilidade econômica desse pré-tratamento (BHAUMIK; DHEPE, 2015).

2.3.4 Biológicos

Nos pré-tratamentos biológicos são empregados bactérias (*Actinomicetes*) e fungos (*white rot basidiomycetes*), pois esses microrganismos secretam enzimas como as ligninas peroxidades e lacases, que têm boa capacidade de remoção de lignina em condições mais brandas de processo (OGEDA; PETRI, 2010).

Entretanto, o uso de microrganismos necessita de maiores tempos de residência para que resultados satisfatórios sejam obtidos, além de que os fungos e bactérias consomem parte dos açúcares formados, diminuindo a quantidade de produto final obtido (OGEDA; PETRI, 2010).

2.4 HIDRÓLISE DA HEMICELULOSE E DA CELULOSE

O interesse nos produtos da hidrólise da borra de café advém do seu conteúdo de polissacarídeos, ácidos fenólicos, lipídeos e proteínas. Os compostos fenólicos possuem propriedades antioxidantes, os lipídeos podem ser utilizados na produção de biodiesel e, também, na composição de fórmulas alimentares ou crescimento de

culturas microbianas, assim como os açúcares obtidos na hidrólise (PEDRAS et al., 2019).

A etapa inicial da hidrólise da biomassa lignocelulósica consiste em um pré-tratamento físico, onde as fibras são mecanicamente quebradas a fim de aumentar a sua superfície de contato com agentes químicos ou biológicos, que possuem a capacidade de catalisar a hidrólise, que já ocorreria espontaneamente em água (OGEDA; PETRI, 2010).

2.4.1 Hidrólise catalisada por ácidos concentrados

Uma opção é a hidrólise catalisada por ácidos concentrados, ainda que cara, leva a um elevado rendimento teórico de cerca de 85 a 90% para a produção de hexoses e pentoses em baixas temperaturas (aproximadamente 30 ºC) o que diminui a degradação dos açúcares obtidos. O encarecimento do processo vem da necessidade de ligas especiais na construção do maquinário, dado o ambiente altamente corrosivo e, também, a recuperação das grandes quantidades de ácido utilizadas, para manter o processo viável (OGEDA; PETRI, 2010).

2.4.2 Hidrólise catalisada por ácidos diluídos

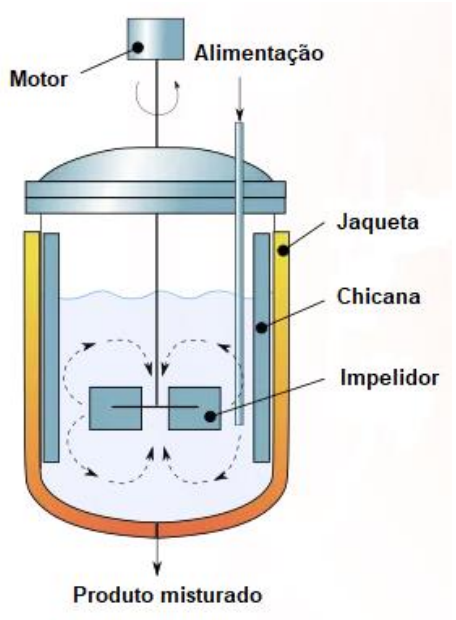
O uso de ácidos diluídos na hidrólise foi amplamente difundido em escala comercial durante o século XX, sendo o principal expoente o processo Scholler ou Madison de percolação, onde ácido sulfúrico em concentrações mássicas inferiores a 1% é utilizado sob temperaturas variando de 180 a 230 ºC com o objetivo de catalisar e tornar a hidrólise viável. Dada a presença, tanto de celulose, quanto de hemicelulose o processo ocorre em duas etapas para diminuir a degradação das pentoses obtidas. Primeiramente é visada a hidrólise da hemicelulose, que por ter estrutura amorfa necessita de condições menos severas para a hidrólise, que ocorre em concentrações mássicas de ácido de 0,5 a 1,2%, a temperaturas entre 170 e 190 ºC. Em seguida ocorre a hidrólise do material celulósico em condições severas, com concentrações mássicas de ácidos atingindo 2,5% e temperaturas entre 200 e 230 ºC, pois apesar da relação entre o rendimento e a temperatura ser diretamente proporcional, temperaturas próximas de 260 ºC levam a subprodutos indesejáveis (OGEDA; PETRI, 2010).

Levando-se em conta rendimentos teóricos, cerca de 90% dos açúcares de hemicelulose podem ser recuperados na hidrólise ácida a 160 ºC e concentração mássica de 0,7% de ácido sulfúrico. Assim como cerca de 90% dos açúcares da celulose podem ser recuperados em uma segunda etapa do processo (OGEDA; PETRI, 2010).

2.4.3 Principais reatores utilizados no processo da hidrólise de material lignocelulósico

Reatores do tipo CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*) com desenho esquemático na Figura 3, não são de grande interesse para o processo de hidrólise de biomassa lignocelulósica, por conta da grande quantidade de energia necessária para impelir a mistura heterogênea, dada a grande quantidade de sólidos presentes. Já reatores do tipo PFR (*Plug Flow Reactor*) são mais comuns na literatura de estudos referentes à hidrolise. Em alguns desses estudos, a hidrólise de material celulósico ocorreu em um reator PFR isotérmico, a temperatura de 240 ºC, com uma concentração de ácido sulfúrico de 1,0% e de 5,0 a 13,5% m/m, tempo de residência entre 0,1 e 0,22 minutos e foram obtidas conversões de 50% a 60% (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

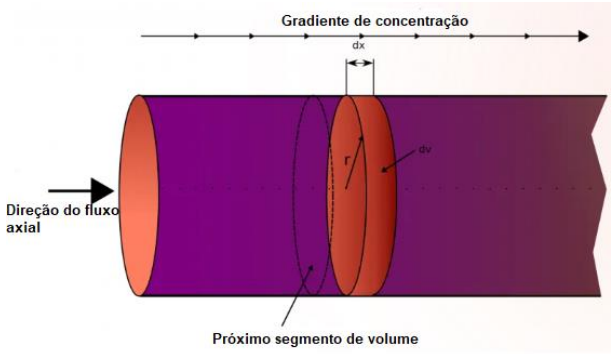
Figura 3 - Desenho esquemático de reator CSTR.



Fonte: Adaptado de (THE CHEMENG STUDENT, 2023).

A Figura 4 contém um desenho esquemático de reator do tipo PFR.

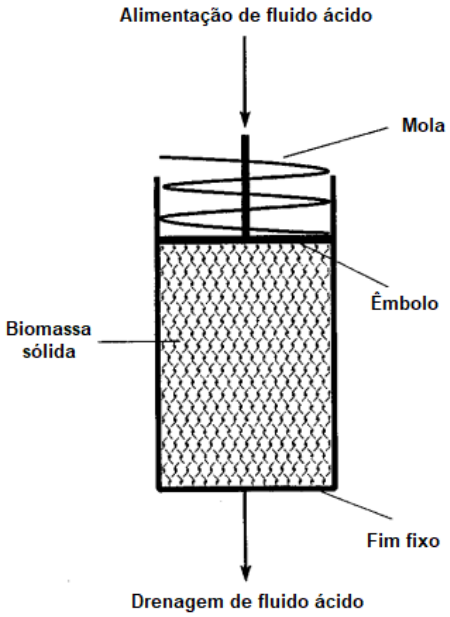
Figura 4 - Desenho esquemático de reator PFR.



Fonte: Adaptado de (THE CHEMENG STUDENT, 2023).

Reatores de leito empacotado foram comumente utilizados nos processos industriais de hidrólise de biomassa lignocelulósica, sendo o reator de percolação, exemplificado na Figura 5, o principal deles. Nesse tipo de reator é possível manter uma alta razão na proporção de sólidos em relação a líquidos, o que proporciona uma grande quantidade de açúcares solúveis, além de possibilitar a retirada constante dos açúcares formados pelo fundo do vaso, garantindo uma baixa decomposição em subprodutos como o furfural (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

Figura 5 - Desenho esquemático de reator de percolação.



Fonte: Adaptado de (CHEN; WU; LEE, 1998).

Nos Estados Unidos, um estudo promovido pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), obteve cerca de 92% do rendimento teórico de xilose a partir de

serragem, com aproximadamente 2% da xilana degradada em furfural, o processo ocorreu em um reator de percolação de fluxo contínuo, em dois estágios, com temperaturas de 140 ºC e 170 ºC. Ao somar ao processo o pré-tratamento de explosão a vapor, tendo a biomassa sido embebida em ácido, até 95% da hemicelulose pôde ser degradada sob temperaturas variando de 200 a 230 ºC e uma concentração mássica de 0,4% de ácido sulfúrico, durante cinco minutos (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

Diferentes configurações de reatores de leito empacotado podem ser utilizadas na busca de melhores rendimentos, uma delas é a operação em contracorrente, onde o aumento do rendimento de açúcares obtidos decorre da menor taxa de degradação, pois os açúcares são rapidamente retirados do meio reacional, já que são formados próximos à saída de líquido. Um efeito acessório é o "*shrinking-bed*", onde uma mola regula a profundidade da saída do reator conforme o andamento da reação, isso leva a uma maior concentração de açúcares ao diminuir a necessidade da entrada de líquido no reator. Na configuração de "leito encolhido", rendimentos de 95% para a hemicelulose e de 85% para a celulose foram obtidos em um conjunto de reatores de percolação operado no regime de contracorrente (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

2.4.4 Rendimentos da hidrólise da borra de café

Uma conversão máxima de 33,7% foi obtida em um estudo que promoveu a hidrólise da borra de café com água subcrítica à temperatura de 200 ºC e uma pressão de 70 bar, em um reator de leito empacotado de 300 mL de volume, alimentado em batelada com 70 g de borra de café com um fluxo continuo de 10 mL/min de água subcrítica (PEDRAS, et al., 2019), sendo que, no produto, os monômeros representavam menos do que 5% do hidrolisado, sendo constituído principalmente por oligômeros de arabinose, com baixíssima produção de glicose a partir da celulose.

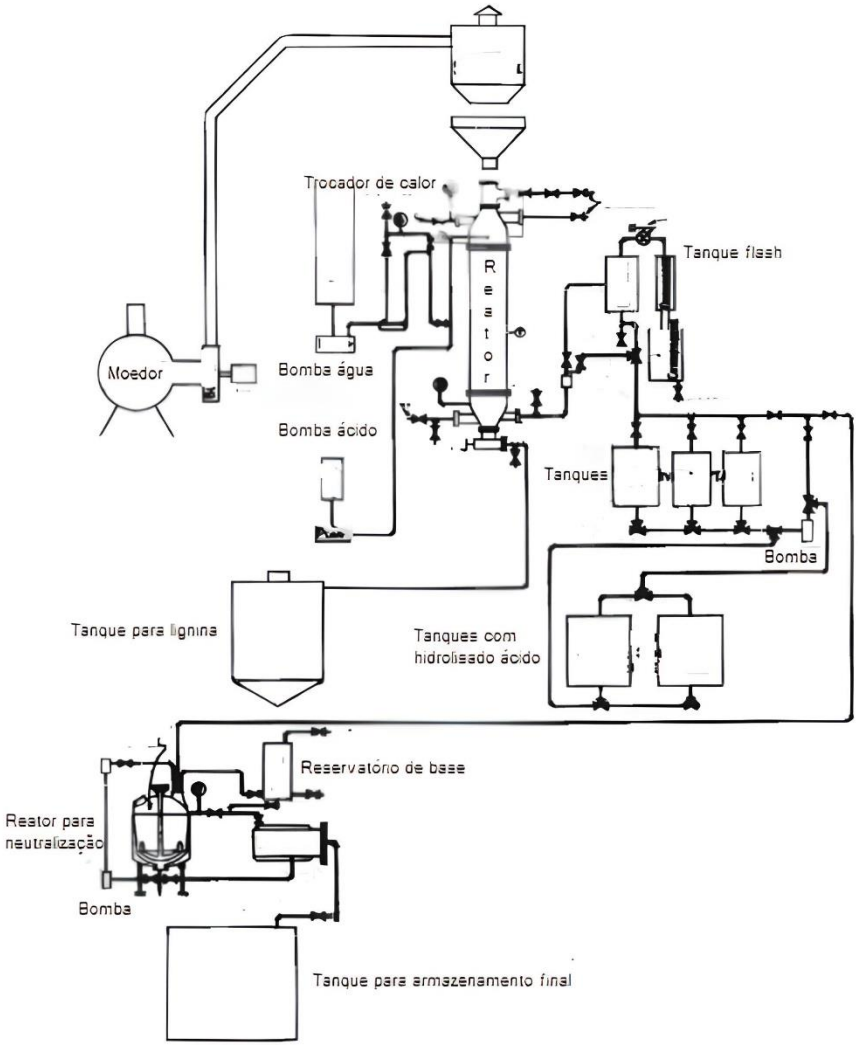
Uma conversão de 23% para manose e de 35% para açúcares redutores foi obtida em um estudo que promoveu a hidrólise da borra de café com catalisadores heterogêneos ácidos de sílica sulfonada, a operação ocorreu a 150 ºC durante 15 horas, sendo a biomassa pré-processada em um moinho de esferas. O processo obteve galactose e manose como produtos principais, além da glicose proveniente da celulose (LEE, et al., 2022).

Em um estudo realizado por Juarez et. al (2018), a borra de café foi submetida diretamente a hidrólise ácida com ácido sulfúrico, sendo o maior rendimento obtido de 28,7% de açúcares redutores totais e 29% de açúcares totais resultando na recuperação de cerca de 64,4% dos açúcares disponíveis. Esse rendimento foi obtido em três horas de hidrólise a 95 ºC, em uma razão de 8 mL de solvente para cada grama de substrato, sendo o hidrolisado obtido contendo 33,4 g/L de açúcar, 0,056 g/L de 5-HMF e 0,012 g/L de furfural (JUAREZ, et al., 2018).

2.4.5 Operações unitárias e cinética química envolvidas na hidrólise de material lignocelulósico

Em uma rota intitulada "*The Madison Wood-Sugar Process*", uma planta piloto foi projetada com o intuito de obter açúcares a partir de restos de madeira submetidos à hidrólise catalisada por ácido sulfúrico. O equipamento utilizado consistia em um moedor de madeira, a fim de melhorar a transferência de massa; bombas de água e de ácido, sendo a primeira com maior capacidade; um trocador de calor para elevar a temperatura da mistura aquosa decorrente do ácido e da água; um reator para a hidrólise; um tanque *flash* para alivio de pressão; um tanque para armazenamento de lignina; tanques para armazenar a solução de açúcares e um segundo reator para realizar a neutralização da solução, sendo o esquema evidenciado na Figura 6 (HARRIS; BEGLIUGER, 1946).

Figura 6 – O processo Madeira-Açúcar de Madison.



Fonte: Adaptado de HARRIS e BEGLIUGER (1946).

Inicialmente o reator foi alimentado com partículas de madeira moídas com diâmetros variando entre 0,25 e 1 polegada, considerados tamanhos ótimos para garantir a difusão e o fluxo uniforme do ácido pelo material, enquanto isso, ácido sulfúrico a uma concentração de 0,6% foi bombeado ao reator a uma taxa de 20 libras por minuto sob uma pressão de 50 libras por polegada quadrada e 185 ºC, sendo o período de residência equivalente a 20 minutos e uma razão de 3 partes e ácido para cada 1 parte de madeira seca (HARRIS; BEGLIUGER, 1946).

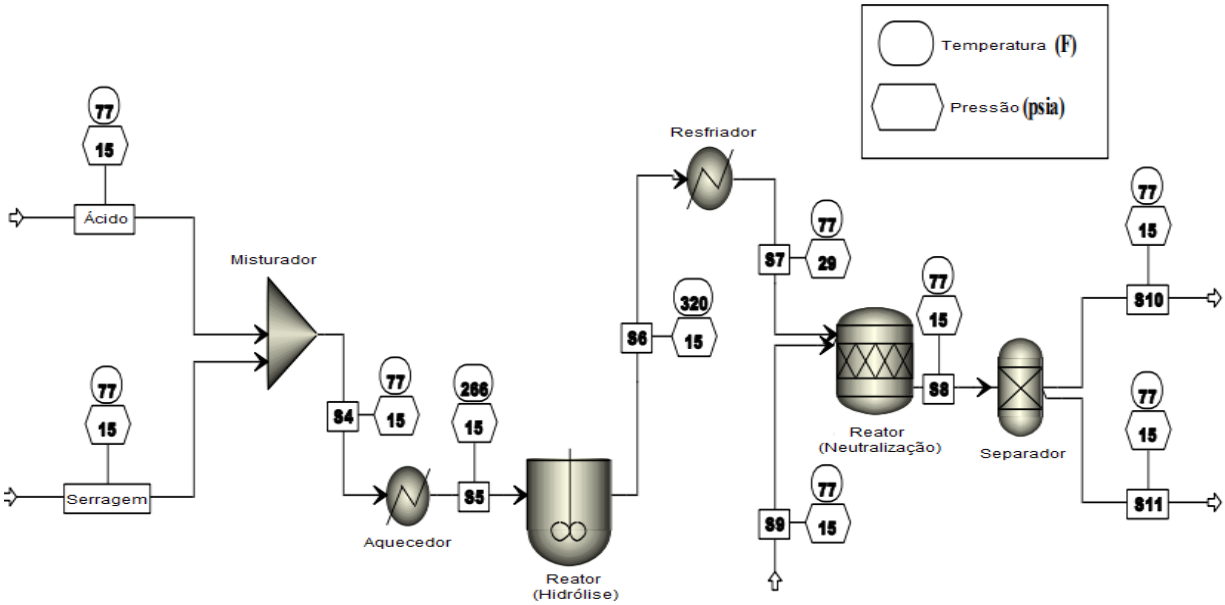
Cerca de 25 libras de solução ácida de açúcares foi removida do reator a cada minuto, sendo que inicialmente a concentração de açúcares redutores encontrados foi de 10% e variou até 1% após duas horas do início do processo. Neste ponto, a alimentação foi cessada, a solução de açúcar foi retirada do reator assim como a solução de lignina retirada pelo fundo do vaso. A solução de açúcares foi direcionada

a um tanque flash onde a pressão foi reduzida a 30 libras por centímetro quadrado, nesse ínterim, os demais vapores de metanol e furfural foram condensados, fornecendo calor para aquecimento da água para o ácido diluído (HARRIS; BEGLIUGER, 1946).

A solução foi direcionada a um tanque de neutralização, a uma vazão de 20 libras por minuto, onde cal foi utilizado para neutralizar o ácido sulfúrico resultante do processo de hidrólise. Após, o sulfato de cálcio produzido foi separado dos açúcares em um filtro até uma concentração de 650 partes por milhão ser atingida e a solução resfriada até 30 ºC com uma concentração final de 5% de açúcares redutores (HARRIS; BEGLIUGER, 1946).

Em um estudo promovido por Ibrahim et al (2018), o fluxograma representado na Figura 7 foi utilizado para simular o processo de hidrólise de serragem, catalisada por ácido diluído, para a obtenção de xilose. O processo foi simulado no *software* Aspen Plus e atingiu resultados bem próximos da literatura experimental, com um erro médio geral de 2,4% para a produção de xilose e de 4,5% para a glicose obtida. Nesse trabalho as correntes de alimentação de serragem sólida e ácido diluído foram misturadas e submetidas às operações de aquecimento até 130 ºC, hidrólise em reator com tempo de residência de 60 minutos, resfriamento da corrente de produtos para 25 ºC, neutralização do hidrolisado com óxido de cálcio a 25 ºC sob pressão atmosférica e separação se sólidos por meio de filtragem (IBRAHIM, 2018).

Figura 7 - Hidrólise da serragem em ácido diluído.



Fonte: Adaptado de IBRAHIM (2018).

O modelo termodinâmico considerado apropriado para estimar as propriedades dos componentes foi o NRTL (*Non Random Two Liquid*), dadas as baixas pressões e que as substâncias são compostos não eletrólitos polares. Além disso, a corrente de alimentação foi considerada como uma combinação de sólidos elementares e, excetuando-se os ácidos, as substâncias foram consideradas como “sólidos convencionais inertes”, ou seja, inertes quanto as mudanças de fases ou solubilização e reativos quanto as demais substâncias presentes (IBRAHIM, 2018).

As reações foram consideradas de primeira ordem para a decomposição da xilana em xilose, da celulose em glicose, da xilana em furfural e para a decomposição da xilana em ácido acético evidenciadas respectivamente pelas Equação 1, 2, 3 e 4 (IBRAHIM, 2018):

$$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5 \quad (1)$$

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 \quad (2)$$

$$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O \quad (3)$$

$$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow 2.5C_2H_4O_2 \quad (4)$$

Sendo as constantes de velocidade e energia de ativação evidenciadas na Tabela 4.

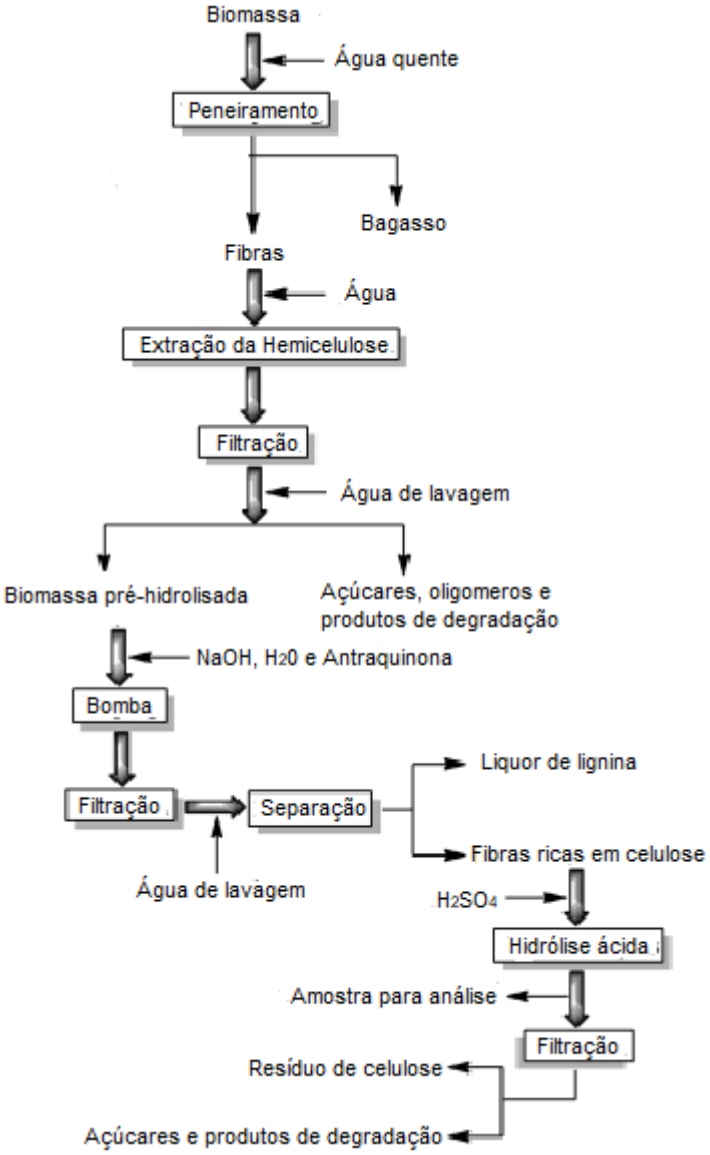
Tabela 4 - Equações de velocidade para decomposição da celulose, formação de produtos.

Reação	K_1 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
Xilana → Xilose	0,16258	116,430
Celulose → Glicose	0,03006	30,862
Xilana → Furfural	0,00842	11,351
Xilana → Ácido acético	0,08012	13,049

Fonte: IBRAHIM (2018).

Em um experimento realizado por Gurgel et al (2012) com o objetivo de estudar a hidrólise ácida da celulose de forma isolada, a biomassa de cana-de-açúcar foi submetida a uma série de operações representadas na Figura 8. Onde primeiramente o substrato foi tratado com água a 70 ºC sob agitação mecânica para remoção de açúcares resultantes da moagem e, então, submetido às peneiras de 16 e 60 mesh para separação das frações de fibra e de bagaço. Em seguida, as fibras foram submetidas ao processo de hidrólise para extração dos açúcares provenientes da hemicelulose, esta etapa ocorreu a 160 ºC sob uma pressão de 80 psi sendo o reator alimentado com a razão de 12 partes de água para uma parte de biomassa. A lavagem é feita para retirada dos açúcares de hemicelulose e uma mistura de água, NaOH e antraquinona são adicionadas junto às fibras a uma razão de 13 partes de líquido para uma parte sólida, o reator foi aquecido até 160 ºC sob uma pressão de 80 psi e o licor de lignina foi removido através de filtragem. Por fim, foi realizada a hidrólise ácida da celulose em uma razão de 20 partes de líquido para uma parte de sólido, concentração de ácido sulfúrico variando entre 0,07 e 0,28% e temperaturas entre 180 e 230 ºC, sendo o rendimento experimental de 69,8% obtido para a glicose à temperatura de 210 ºC e concentração ácida de 0,14% (GURGEL, et al., 2018).

Figura 8 – Processo de hidrólise ácida da celulose oriunda da cana-de-açúcar.



Fonte: Adaptado de Gurgel, 2012.

As reações de produção e decomposição da glicose foram consideradas de primeira ordem, pois apesar da celulose também se converter em oligômeros, a decomposição desses oligômeros a glicose é muito rápida, com uma energia de ativação observada de 184,9 kJ/mol. Sendo a equação 5 capaz de demonstrar a conversão da celulose em glicose (GURGEL, et al., 2018).

$$G = C_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) . (e^{-k_1 t} - e^{-k2_t}) \quad (5)$$

Onde $G\ (g/L)$ é a concentração de glicose, $C_0\ (g/L)$ a concentração de celulose, k_1 e $k_2\ (min^{-1})$ são as constantes de velocidade para a hidrólise da celulose e para a degradação da glicose. A Tabela 5 evidencia as concentrações de ácido e temperaturas onde as maiores conversões foram obtidas (GURGEL, et al., 2018).

Tabela 5 - Constantes de velocidade para a hidrólise da celulose e para a degradação da glicose.

H_2SO_4 (%)	T (ºC)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	Rendimento (%)
0,07	200	0,0098	0,0266	67,6
0,14	210	0,0660	0,0864	69,8
0,28	210	0,1469	0,1551	68,0

Fonte: Adaptado de Gurgel, 2018.

Em um estudo realizado por Hanchi e Liu (2015) biomassa de dreche, um subproduto da indústria cervejeira composto por cereais como a cevada, foi submetida inicialmente a extração em água a 180 ºC, sob pressão de 6,8 bar durante 20 minutos. Após, a matéria sólida foi filtrada, neutralizada e enviada a um tanque para hidrólise ácida catalisada por ácido sulfúrico a uma concentração mássica de 3,264% e 130 ºC. O foco do estudo foi a obtenção de um modelo cinético que correspondesse a produção de açúcares da hemicelulose, evidenciado na Equação 6 (CHEN e LIU, 2015):

$$r_1 = 2k_H\left(C_{\sum 0} - C_1\right) - k_D C_1 - k_p C_1 C_{\sum 0} \tag{6}$$

Onde $C_{\sum 0} - C_1$ é a concentração de polissacarídeos, $C_{\sum 0}$ é a concentração de monômeros e oligômeros em solução e C_1 a concentração de unidades monoméricas, k_D é a taxa de degradação dos monômeros formados, k_p é a taxa de condensação dos monômeros e k_H é a taxa de hidrólise. No estudo, foram observados os valores de $k_H = 0{,}204\frac{mol}{L.min}$, $k_D = 0{,}00475\frac{mol}{L.min}$ e $k_p = 0\ \frac{mol}{L.min}$, se adequando aos valores experimentais estudados na obtenção de pentoses da hemicelulose (CHEN e LIU, 2015).

Em um estudo realizado por Aguilar et al (2002), a hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar foi submetida a hidrólise ácida catalisada por ácido sulfúrico, sendo o melhor resultado obtido para a concentração de 2% de ácido, a 122 ºC com tempo de

residência de 24 minutos onde cerca de 90% da fração hemicelulósica foi hidrolisada. Nesse estudo a equação de velocidade para formação dos monômeros é a mesma da Equação 7, adicionando o fator α que denota a porcentagem de hemicelulose ou celulose passível de hidrólise (AGUILAR, et al., 2002).

$$M = \alpha C_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) . (e^{-k_1 t} - e^{-k2_t}) \quad (7)$$

A Tabela 6 apresenta as concentrações de ácidos e temperaturas onde as maiores conversões foram obtidas (AGUILAR, et al., 2002):

Tabela 6 - Constantes de velocidade para a hidrólise da celulose e hemicelulose.

Substrato	H_2SO_4 (%)	T (ºC)	α (g/g)	k_1 (min^{-1})	$k_2 \times 10^3$ (min^{-1})
Hemicelulose	2	122	0,973	0,1885	2,1
Celulose	2	122	0,121	0,0357	0,29

Adaptado de Aguilar, et al., (2022).

Modelos cinéticos também foram definidos por Aguillar et al (2002) quanto a taxa dos produtos de decomposição, no caso o ácido acético e o furfural demonstradas nas Equações 8 e 9 (AGUILAR, et al., 2002).

$$AcH = Ac_0(1 - e^{-k_{1Ac}t}) \quad (8)$$

$$F = F_0(1 - e^{-k_{1F}t}) \quad (9)$$

Onde AcH é a concentração de ácido acético, Ac_0 é a concentração potencial de grupos acéticos e k_{1Ac} a constante de velocidade para a geração de ácido acético; F é a concentração de furfural, F_0 é a concentração potencial de furfural e k_{1F} a constante de velocidade para a geração de furfural. Sendo os principais valores encontrados apresentados na Tabela 7 (AGUILAR, et al., 2002).

Tabela 7 - Constantes de velocidade para produção de subprodutos.

Substrato	H_2SO_4 (%)	T (ºC)	X_0 (g/L)	k_1 (min^{-1})
Ác. Acético	2	122	3,650	1,550
Furfural	2	122	2,960	0,008

Fonte: Adaptado de (AGUILAR, et al., 2002).

2.4.6 Operações unitárias envolvidas na hidrólise da borra de café

Em uma patente de Fulger et al (1988) foi proposto um método para a hidrólise da borra de café utilizando ácido sulfúrico como catalisador para a produção de mananoligossacarídeos.

Inicialmente a biomassa passaria por um moinho para atingir um diâmetro máximo de 0,8 mm e alimentaria um reator de fluxo pistonado a uma fração mássica de 4,68% de sólidos dispersos em água, sendo que o reator de hidrólise operaria a uma temperatura entre 190 ºC e 220 ºC com pressões entre 6 e 35 bar e tempo de residência entre 6 e 60 segundos, a fim de minimizar a degradação das hexoses formadas em 5-hidroximetilfurfural e outros subprodutos. Ao passar pelo orifício de saída do reator (0,8 mm), a pressão da corrente de produto seria reduzida à pressão atmosférica e a sua temperatura a 100 ºC, em seguida, a corrente de produto seria resfriada até 25 ºC e neutralizada com aplicação de carbonato de cálcio sendo os sólidos separados do hidrolisado por meio de um filtro (FULGER, et al., 1988).
A distribuição mássica dos mananoligossacarídeos obtidos pode ser vista na Tabela 8.

Tabela 8 - Distribuição em porcentagem mássica de mananoligossacarídeos.

Ácido % (m/m)	T (ºC)	t (s)	DP1	DP2	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	DP8	DP9
0,25	200	8	51,9	20,9	13,5	8,3	2,6	1,4	0,7	0,7	-
0,10	220	8	36,3	23,0	15,4	10,2	6,7	4,3	2,7	1,3	-
0,05	220	8	14,5	15,8	15,7	14,3	13,1	11,5	8,2	4,8	2,1
0,025	240	8	12,6	14,0	14,9	14,7	14,3	12,7	8,9	4,7	-

Fonte: Adaptado de (FULGER, et al., 1988).

Onde “DP” representa o grau de polimerização e “t” o tempo de residência no reator. Por meio de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) foi identificada a pureza de 80% para oligômeros de mananoligossacarídeos sendo o porcentual restante considerado como resultante da hidrólise da celulose, tendo o processo um rendimento de 30% em relação ao total de açúcares presentes na biomassa (FULGER, et al., 1988).

2.4.7 Operações unitárias e cinética química envolvidas na produção e purificação do 5-HMF

Em um artigo sobre a cinética química da produção de 5-Hidroximetilfurfural a partir da desidratação de monossacarídeos de glicose e manose, com autoria de Penín, et al. (2017), foram definidos coeficientes cinéticos para a reação, além de suas energias de ativação, conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes cinéticos e energia de ativação para desidratação de hexoses.

Substrato	$k.10^2$ (min^{-1})	E_a (kJ/mol)
Glicose	1,42	104,7
Manose	0,68	115,3

Fonte: Adaptado de (PENÍN, et al., 2017).

Onde k representa o coeficiente da reação de desidratação da hexose, conforme Equação 10 e E_a a sua respectiva energia de ativação (PENÍN, et al., 2017).

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3H_2O \tag{10}$$

Em um estudo sobre a obtenção de 5-hidroximetilfurfural a partir da hidrólise ácida de biomassa celulósica de cascas de amêndoas com autoria de Kougioumtzis, et al. (2018), foi proposto um esquema para separação do 5-HMF dos demais produtos. O 5-HMF seria separado da solução aquosa de oligossacarídeos em uma extração líquido-líquido com o uso de diclorometano (DCM) com uma proporção de 10 partes de DCM para cada parte de solução, onde a recuperação do 5-HMF tem um rendimento de 98% (KOUGIOUMTZIS, et al., 2018).

Para separação posterior do 5-HMF da corrente de DCM, foi proposto um esquema de separação em três estágios de tanques *FLASH*, conforme demonstrado na Tabela 10, sendo a pureza obtida de cerca de 96,5% em um processo abaixo de 80 ºC para evitar a degradação do 5-HMF (KOUGIOUMTZIS, et al., 2018).

Tabela 10 - Especificações para a separação do 5-HMF.

	Flash 1	Flash 2	Flash 3
Temperatura (ºC)	40	45	75
Pressão (bar)	1,0	0,8	0,1

Fonte: Adaptado de (KOUGIOUMTZIS, et al., 2018).

3 OBJETIVOS

Apresentação e descrição dos objetivos gerais e específicos do trabalho.

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar técnica e economicamente a produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise da biomassa lignocelulósica de borra de café.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Executar os balanços de massa envolvidos na rota proposta para a produção de oligossacarídeos a partir da biomassa da borra de café.
- Realizar a integração energética da planta proposta para a produção de oligossacarídeos.
- Avaliar a viabilidade econômica do projeto.

4 MATERIAL E METÓDOS

Com base em pesquisa bibliográfica para obtenção do estado da arte referente à produção de oligossacarídeos a partir da borra do café foram obtidos resultados para a análise por meio dos *softwares Aspen Plus*® versão 12.1, *Aspen Energy Analyzer*® versão 12.1 e *Aspen Process Economics Analyzer*® versão 12.1 (Aspen Technology, Inc., EUA).

4.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Inicialmente foi feita extensa pesquisa bibliográfica para levantamento das informações necessárias para a simulação como as proporções de catalisador, solvente e biomassa representantes da alimentação do processo, o modelo termodinâmico geral e etapas sequenciais necessárias para o processo da planta desenhada.

O *software* de simulação foi utilizado para gerar a planta industrial de produção de oligossacarídeos a partir da hidrólise da biomassa de borra de café e, com isso, obter os dados referentes aos cálculos dos balanços de massa e de energia requerida para o funcionamento das operações unitárias envolvidas no processo. Além disso, o *software* Microsoft® Excel® 2016 MSO versão 16.0.4312.1000 (Microsoft Corporation, Inc., EUA) foi utilizado para cálculos de rendimentos, alimentação e fatores relativos às equações de velocidade dos subprodutos envolvidos.

Informações pontuais necessárias para a simulação como entalpias de formação, não presentes na base de dados do software, foram obtidas a partir do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2023) além dos estudos acerca da celulose de Ralph S. Jessup e Edward J. Prosen (JESSUP; PROSEN, 1950) e da formação do sulfato de cálcio de Takanori Fukami (FUKAMI, et al., 2015).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização e discussão dos resultados obtidos para o processo proposto.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E RENDIMENTOS DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE

O processo foi feito com base na produção industrial de café solúvel da usina Cacique localizada na cidade de Linhares, Espírito Santo com capacidade de produção estimada em 12000 toneladas de café solúvel por ano (CACIQUE, 2021), levando-se em conta que 1 tonelada de grãos de café verde gera cerca de 650 kg de borra de café no processo industrial (BOMFIM, et al., 2023).

Além disso, foram consideradas as condições descritas por Fulger et al (1988) para o processo usando o ácido sulfúrico como catalisador (0,05 %m/m), junto à

caracterização dos açúcares presentes na borra do café feita por Jooste et al (2018), conteúdo de carboidratos de 65,9 g/100 de borra de café (SARGHINI, et al., 2021), conteúdo de cinzas descrito por He e Mcnutt (2019) e análise elementar da borra de café descrita por Kang et al (2017).

A Tabela 11 contém as vazões mássicas de alimentação calculadas para o processo para o período de 365 dias.

Tabela 11 - Vazões mássicas de alimentação.

Componente	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica (%)
Café solúvel	1369,836	-
Borra de café	890,411	4,680
H_2SO_4	9,513	0,050
H_2O	18125,951	95,270

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As Tabelas 12 e 13 contém as conversões mássicas da biomassa em seus produtos e subprodutos.

Tabela 12 - Rendimentos de oligossacarídeos na hidrólise da biomassa.

Conversão (% m/m)	DP1	DP2	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	DP8	DP9
Manose	2,293	2,499	2,483	2,262	2,072	1,819	1,297	0,759	0,332
Glicose	0,573	0,625	0,621	0,565	0,518	0,455	0,324	0,190	0,083

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tabela 13 - Rendimentos de subprodutos na hidrólise da biomassa.

Conversão (% m/m)	Subprodutos da hidrólise
Celulose	21,912
Hemicelulose	24,218
Cinzas	1,364
Lignina	32,736

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

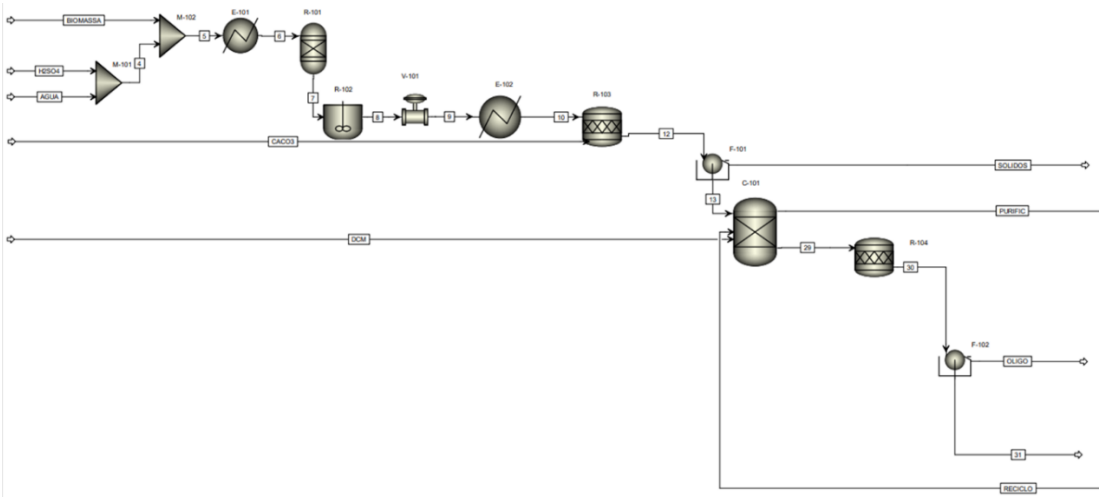
Como a celulose e a hemicelulose são os principais constituintes da borra do café, açúcares presentes em menor quantidade como xiloses, arabinoses e

galactoses foram desconsiderados da análise para facilitar o processo de simulação, pois levariam a produção de outros subprodutos como o furfural. Além disso, também foram desconsiderados da análise os subprodutos da degradação do 5-HMF, pois um estudo bem mais abrangente seria necessário para que a simulação fosse feita.

5.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO

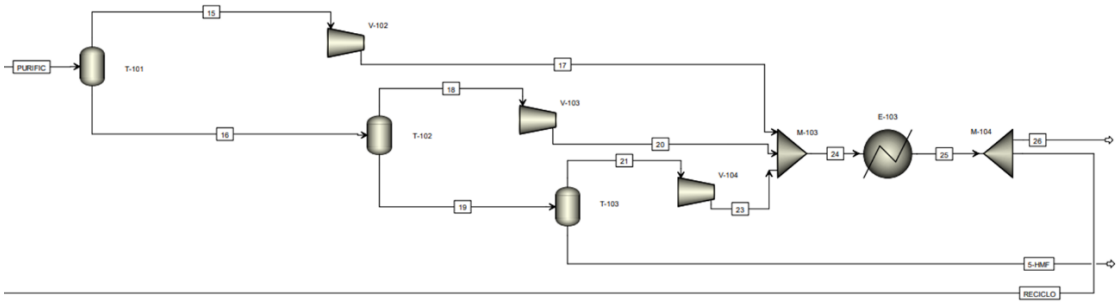
O modelo termodinâmico utilizado para o processo foi o NRTL (*Non Random Two Liquid*), utilizado em simulações de hidrólise ácida de biomassa, semelhantes a produção de oligossacarídeos a partir da borra de café (IBRAHIM, 2018; KOUGIOUMTZIS, et al., 2018). Por conta da grande quantidade de operações unitárias no processo o fluxograma foi divido e exemplificado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Fluxograma 1ª parte.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

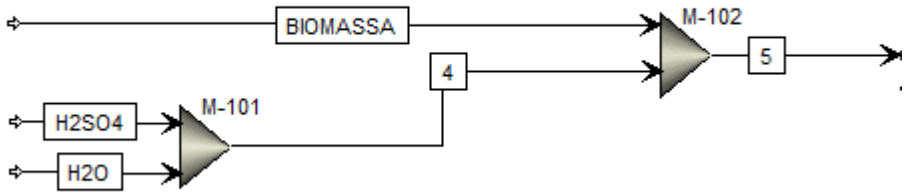
Figura 10 - Fluxograma 2ª parte.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 11 contém o processo inicial onde as correntes de água (solvente), biomassa (substrato) e ácido sulfúrico (catalisador) são misturadas, a fim de providenciar um meio propício para a reação de hidrólise da borra de café. Conforme as condições descritas por Fulger, et al. (1988) contidas na Tabela 11.

Figura 11 - Seção de alimentação do fluxograma.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 14 apresenta o balanço de massa das correntes ilustradas na Figura 5, demonstrando as vazões mássicas totais e parciais das correntes (Q), as temperaturas (T) e pressões as quais as correntes foram submetidas durante o processo.

Tabela 14 - Balanço de massa, alimentação do processo.

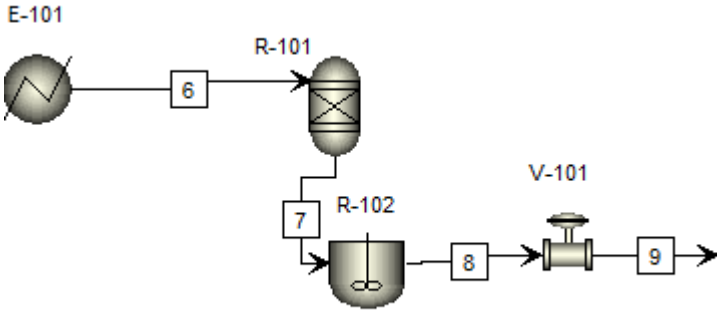
Parâmetro	Biomassa	H_2SO_4	H_2O	4	5
Q (kg/h)	890,41	9,51	18126,00	18135,50	19025,90
T (ºC)	25	25	25	25	25
P (atm)	1	1	1	1	1
Vazão mássica por componente Q' (kg/h)					
H_2O			18126,00	18126,00	18126,00
Biomassa	890,41				890,41
H_2SO_4		9,51		9,51	9,51
Potência necessária aos misturadores (kW)					0

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 12 contém a seção de hidrólise do fluxograma, onde a corrente de alimentação "5" é aquecida no aquecedor "E-101" e submetida à hidrólise no reator R-101 à temperatura de 220 ºC e pressão 35 bar obtendo os rendimentos conforme os

valores descritos na Tabela 12. O reator “R-102” foi um artificio utilizado de modo a aplicar as reações de conversão dos monômeros de manose e glicose em hidroximetilfurfural (5-HMF) conforme cinética química descrita na Tabela 9, para um tempo de residência equivalente a 6s. Conforme processo descrito por Fulger, et al. (1988), a corrente de produtos passaria pelo orifício de saída do reator (0,8 mm) acarretando a queda da pressão para 1 atm, processo representado pela válvula “V-101”.

Figura 12 - Seção do fluxograma relativa ao processo de hidrólise.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 15 apresenta o balanço de massa das correntes ilustradas na Figura 5, demonstrando as vazões mássicas obtidas nas correntes envolvidas no processo de hidrólise da borra de café.

Tabela 15 - Balanço de massa, hidrólise.

Parâmetro	**6**	**7**	**8**	**9**
Q (kg/h)	19025,90	19025,90	19025,90	19025,90
T (ºC)	220	220	220	100,06
P (atm)	34,54	34,54	34,54	1
Vazão mássica por componente Q’ (kg/h)				
H_2O	18126,00	18126,00	18131,20	18131,20
Biomassa	890,41			
H_2SO_4	9,51	9,51	9,51	9,51
Celulose		195,11	195,11	195,11
Hemicelulose		215,64	215,64	215,64

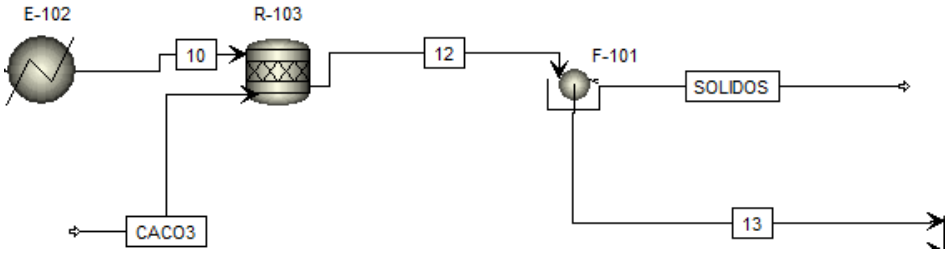
Lignina	291,49	291,49	291,49
Cinzas	12,15	12,15	12,15
Manose	20,42	6,80	6,80
Manobiose	22,25	22,25	22,25
Manotriose	22,11	22,11	22,11
Manotetraose	20,14	20,14	20,14
Manopentaose	18,45	18,45	18,45
Manohexaose	16,20	16,20	16,20
Manoheptaose	11,55	11,55	11,55
Manooctaose	6,75	6,75	6,75
Manononaose	2,96	2,96	2,96
Glicose	5,10	1,28	1,28
Celobiose	5,56	5,56	5,56
Celotriose	5,53	5,53	5,53
Celotetraose	5,03	5,03	5,03
Celopentaose	4,61	4,61	4,61
Celohexaose	4,05	4,05	4,05
Celoheptaose	2,89	2,89	2,89
Celooctaose	1,69	1,69	1,69
Celononaose	0,74	0,74	0,74
5-HMF		12,21	12,21
	Calor necessário E-101 (kW)		4896,47
	Calor necessário R-101 (kW)		-1167,41
	Calor necessário R-102 (kW)		-0,65
	Calor necessário V-101 (kW)		0

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 13 contém o resfriador “E-102” que representa o resfriamento das correntes para 100 ºC em decorrência da queda de pressão observada após a passagem da corrente de produto pelo orifício do reator. Também representa o processo de neutralização no reator “R-103”, onde a corrente de produtos foi neutralizada com carbonato de cálcio ($CaCO_3$) de modo a esgotar o ácido sulfúrico presente por meio da Equação 11.

$$H_2SO_{4(aq)} + C_aCO_{3(aq)} \rightarrow C_aSO_{4(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2_{(g)}} \quad (11)$$

Figura 13 - Resfriamento, neutralização e filtração da corrente de produto.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O filtro ideal “F-101” foi utilizado para separar os sólidos da corrente aquosa com oligossacarídeos, conforme balanço de massa evidenciado na Tabela 16.

Tabela 16 - Balanço de massa neutralização e filtração.

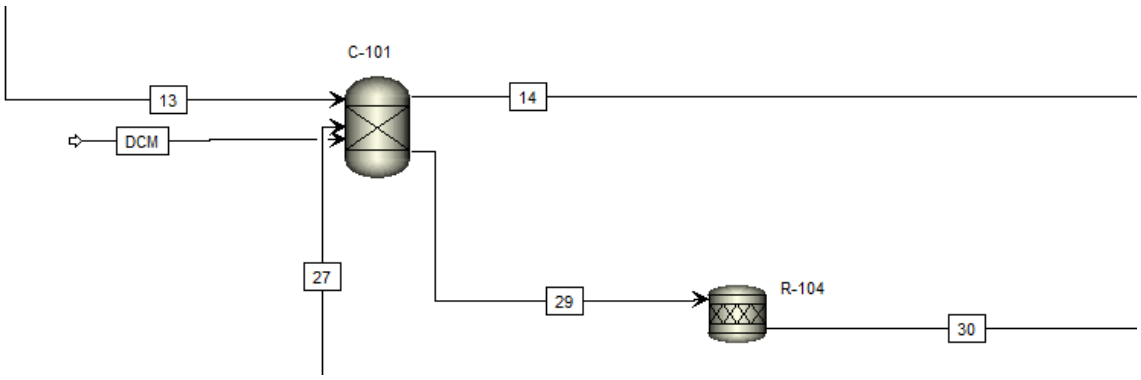
Parâmetro	10	$CaCO_3$	12	Sólidos	13
Q (kg/h)	19025,90	9,72	19035,6	727,59	18308,00
T (ºC)	25	25	25	25	25
P (atm)	1	1	1	1	1
Vazão mássica por componente Q’ (kg/h)					
H_2O	18126,00		18132,90		18132,90
$CaSO_4$			13,20	13,20	
Celulose	195,11		195,11	195,11	
Hemicelulose	215,64		215,64	215,64	
Lignina	291,49		291,49	291,49	
Cinzas	12,15		12,15	12,15	
Manose	6,80		6,80		6,80
Manobiose	22,25		22,25		22,25
Manotriose	22,11		22,11		22,11
Manotetraose	20,14		20,14		20,14
Manopentaose	18,45		18,45		18,45
Manohexaose	16,20		16,20		16,20
Manoheptaose	11,55		11,55		11,55

Manooctaose	6,75		6,75	6,75
Manononaose	2,96		2,96	2,96
Glicose	1,28		1,28	1,28
Celobiose	5,56		5,56	5,56
Celotriose	5,53		5,53	5,53
Celotetraose	5,03		5,03	5,03
Celopentaose	4,61		4,61	4,61
Celohexaose	4,05		4,05	4,05
Celoheptaose	2,89		2,89	2,89
Celooctaose	1,69		1,69	1,69
Celononaose	0,74		0,74	0,74
5-HMF	12,21		12,21	12,21
$CaCO_3$		9,72	0,0079	0,0079
CO_2			4,27	4,27
	Calor necessário E-102 (kW)			-4886,51
	Calor necessário R-103 (kW)			-3,19
	Calor necessário F-101 (kW)			Desprezível

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 14 contém as correntes envolvidas na extração líquido-líquido do 5-HMF originado da degradação das hexoses, para isso, foi utilizado o solvente diclorometano (DCM), imiscível em água, na proporção de 10 partes de solvente para cada parte de solução de oligossacarídeos, conforme descrito por Kougioumtzis, et al. (2018).

Figura 14 - Extração líquido-líquido ideal.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 17 sumariza os balanços de massa envolvidos na separa líquido-líquido ideal na coluna “C-101”, onde a separação foi considerada de 100% para o processo de extração do 5-HMF em DCM Kougioumtzis, et al. (2018).

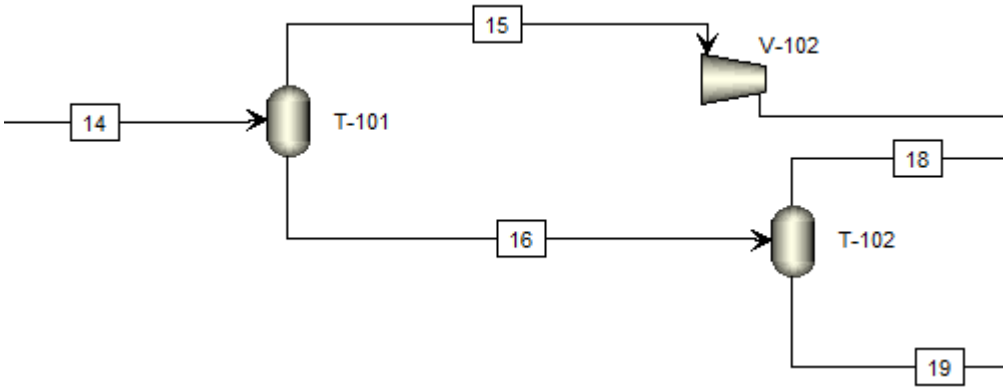
Tabela 17 - Balanço de massa extração líquido-líquido.

Parâmetro	**DCM**	**14**	**29**
Q (kg/h)	14184,3	236387	18296
T (ºC)	25	21,91	21,91
P (atm)	1	1	1
Vazão mássica por componente Q’ (kg/h)			
H_2O			18132,90
DCM	14184,3	236375	
Manose			6,80
Manobiose			22,25
Manotriose			22,11
Manotetraose			20,14
Manopentaose			18,45
Manohexaose			16,20
Manoheptaose			11,55
Manooctaose			6,75
Manononaose			2,96
Glicose			1,28
Celobiose			5,56
Celotriose			5,53
Celotetraose			5,03
Celopentaose			4,61
Celohexaose			4,05
Celoheptaose			2,89
Celooctaose			1,69
Celononaose			0,74
5-HMF		12,37	0,25
CO_2			4,27
Calor necessário C-101 (kW)			-322,84

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As Figuras 15 e 16 contêm as correntes envolvidas na seção de *downstream* do processo, feita conforme especificado na Tabela 10, onde foi utilizado tanques *FLASH* em um processo de três estágios que visou a separação do 5-HMF em relação ao solvente DCM.

Figura 15 - *Downstream* do processo, primeira parte.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As Tabelas 18 e 19 apresentam os balanços de massa envolvidos no processo de *downstream* utilizado na separação do co-produto 5-HMF.

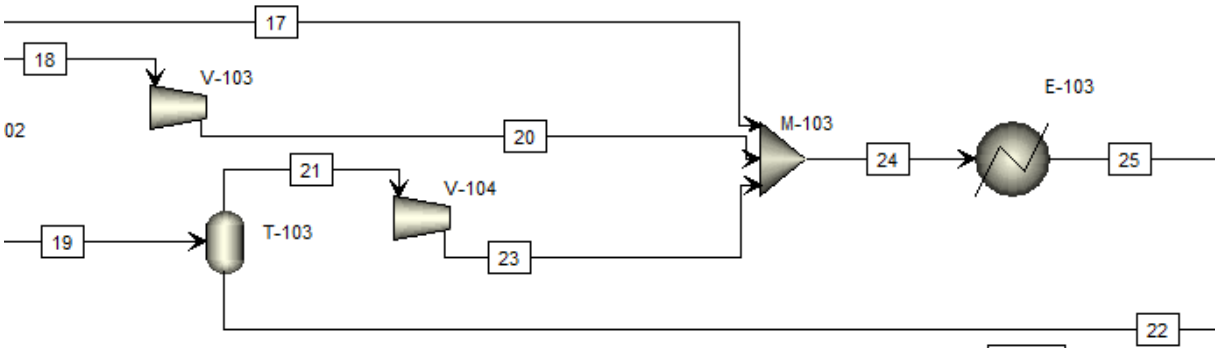
Tabela 18 - Balanço de massa, downstream primeira parte.

Parâmetro	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**
Q (kg/h)	236338,00	48,66	190223	26,35	22,31
T (ºC)	45	45	52,53	50	50
P (atm)	0,99	0,99	1,1	0,8	0,8
Vazão mássica por componente Q' (kg/h)					
5-HMF	0,42	11,95	0,42	0,00023	11,95
DCM	236338,00	36,71	236338,00	26,35	10,36
Calor necessário T-101 (kW)					23496,50
Calor necessário T-102 (kW)					2,47
Calor necessário V-102 (kW)					300,665

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Figura 10 com a representação da seção final do processo referente à recuperação do DCM e normalização das pressões para 1 atm nos compressores "V-102", "V-103" e "V-104" e condensação do DCM no resfriador "E-103" que levou a temperatura da corrente a 25 ºC.

Figura 16 - *Downstream* do processo, segunda parte.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 19 apresenta os balanços de massa da seção final do downstream.

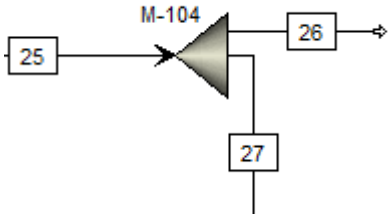
Tabela 19 - Balanço de massa, downstream segunda parte.

Parâmetro	21	20	22	23	24	25
Q (kg/h)	10,10	26,35	12,21	10,10	236373,43	236373,43
T (ºC)	75	65,64	75	252,19	52,54	25
P (atm)	0,099	1	0,099	1	1	1
Vazão mássica por componente Q' (kg/h)						
5-HMF	0,013	0,00023	11,93	0,013	0,43	0,43
DCM	10,09	26,35	0,27	10,09	236373,00	236373,00
Calor necessário T-103 (kW)						1,105
Calor necessário V-103 (kW)						0,073
Calor necessário V-104 (kW)						0,364

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 17 representa a divisão da corrente 25 nas correntes 26 (purga) e 27 (reciclo), que permitiu uma diminuição substancial do diclorometano alimentado para possibilitara extração líquido-líquido.

Figura 17 - Reciclo de diclorometano.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 20 contém os dados referentes ao balanço de massa das correntes de “purga” e de reciclo para o processo, sendo que a corrente “27” retorna para a coluna C-101.

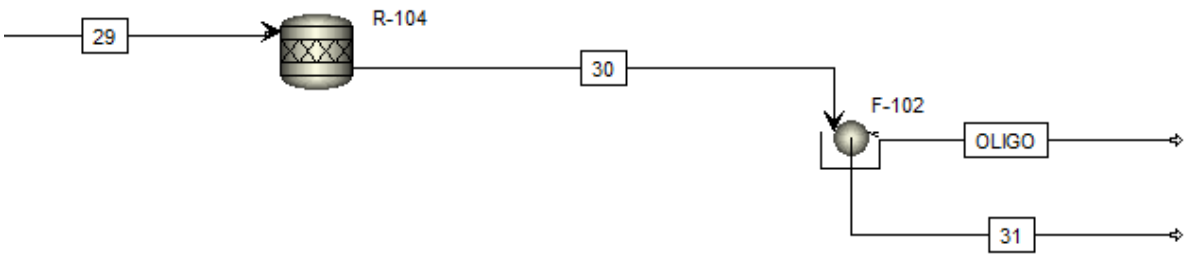
Tabela 20 - Corrente de purga e reciclo.

Parâmetro	26	27
Q (kg/h)	14182,43	222191,41
T (ºC)	25	25
P (atm)	1	1
Vazão mássica por componente Q’ (kg/h)		
DCM	14182,40	222190,00
5-HMF	0,026	0,41
Potência necessária ao misturador (kW)		0

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O reator R-104 foi utilizado para tornar os oligossacarídeos obtidos para o estado sólido de forma hipotética, pois não existiria realmente e, dessa forma, possibilitar a separação dos açúcares pelo processo de ultra filtração, representado pelo filtro F-102 na Figura 18.

Figura 18 - Correntes oriundas do processo de ultra filtração.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Tabela 21 contém os dados do balanço de massa das correntes oriundas do processo de ultra filtração, uma das técnicas sugeridas para obtenção dos açúcares, conforme opções apresentadas no estudo de Faustino, et al. (2021).

Tabela 21 - Balanço de massa da corrente do produto principal.

Parâmetro	30	31	OLIGO
Q (kg/h)	18296	18137,5	18296
T (ºC)	21,92	21,92	21,92
P (atm)	1	1	1
Vazão mássica por componente Q' (kg/h)			
H_2O	18132,9	18132,9	158,59
Manose	6,80		6,80
Manobiose	22,25		22,25
Manotriose	22,11		22,11
Manotetraose	20,14		20,14
Manopentaose	18,45		18,45
Manohexaose	16,20		16,20
Manoheptaose	11,55		11,55
Manooctaose	6,75		6,75
Manononaose	2,96		2,96
Glicose	1,28		1,28
Celobiose	5,56		5,56
Celotriose	5,53		5,53
Celotetraose	5,03		5,03
Celopentaose	4,61		4,61
Celohexaose	4,05		4,05
Celoheptaose	2,89		2,89
Celooctaose	1,69		1,69
Celononaose	0,74		0,74
5-HMF	0,25	0,25	
CO_2	4,27	4,27	
Calor necessário F-102 (kW)			0,025
Calor necessário R-104 (kW)			-17,49

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A corrente "OLIGO" (Figura 18) apresentou a vazão mássica de oligossacarídeos no valor de 158,59 kg/h relativos à conversão de 30%, citada por

Fulger, et al. (1988), do conteúdo de carboidratos da borra de café, representando a fração mássica de 100% da vazão mássica da corrente filtrada. A conversão de aproximadamente 30% também foi observada nos estudos de PEDRAS, et al. (2019), LEE, et al. (2022) e Juarez, et al. (2018) para os açúcares da borra do café.

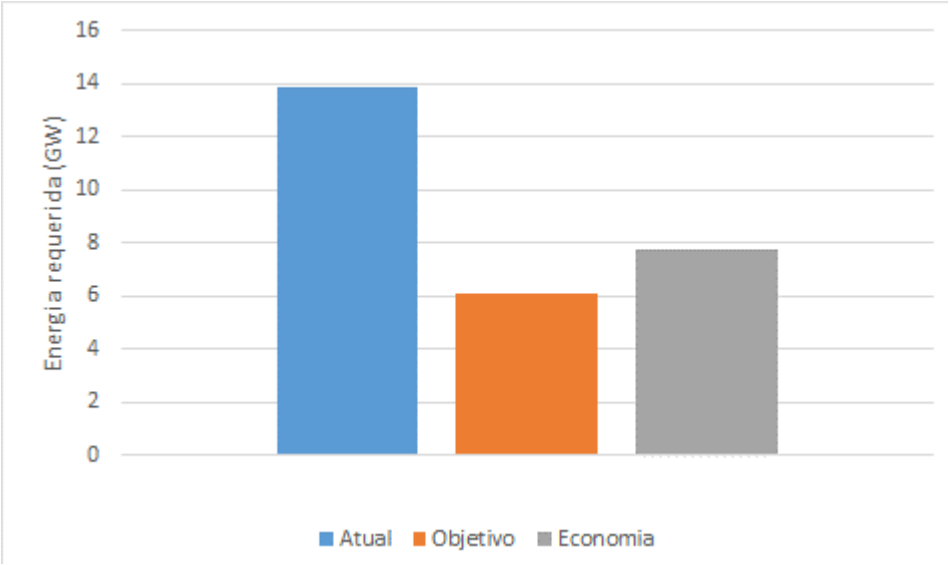
A corrente de reciclo “27” da seção de *downstream* apresentou uma fração mássica de 99,99% de DCM com uma vazão mássica de 222191 kg/h, ou seja, praticamente todo o solvente foi recuperado para ser reutilizado no processo de extração líquido-líquido. Além disso, na corrente 22 o 5-HMF foi recuperado com 97,76% de pureza, acima do valor da referência (96,5%) Kougioumtzis, et al. (2018), com uma vazão mássica de 11,93 kg/h, podendo ser utilizado para receita extra da planta.

Analisando-se a produção de produto e subproduto a partir da alimentação, é possível concluir que no processo foram obtidos 0,178 kg de oligossacarídeos e 0,013 kg de 5-HMF para cada quilograma alimentado de borra de café.

5.3 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DO PROCESSO PROPOSTO

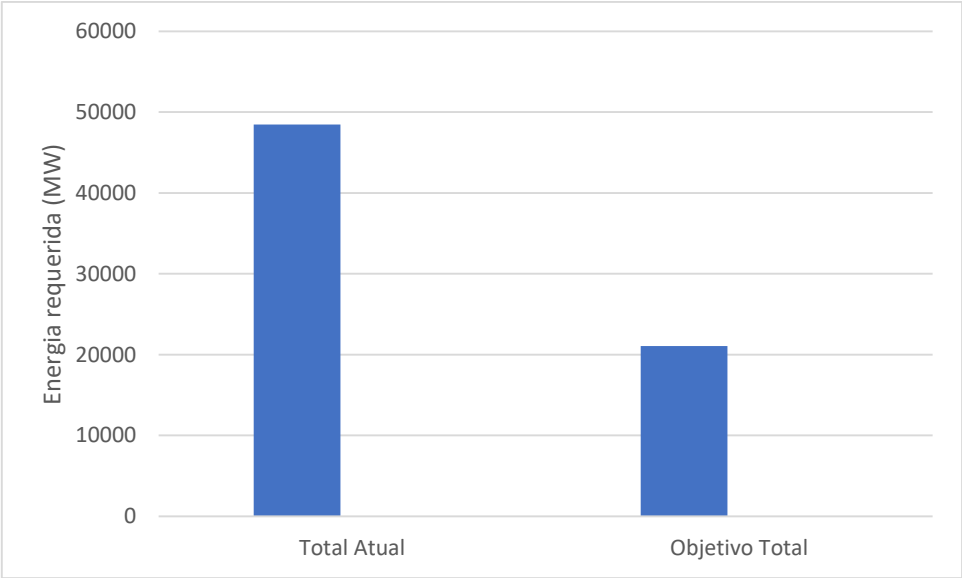
O projeto proposto para a produção de oligossacarídeos a partir da biomassa da borra de café possui um requerimento energético de utilidades frias estimado em 29,6 MW e um requerimento de utilidades quentes estimado em 28,3 MW e um requerimento total de utilidades de 3,31 GW. A ferramenta de análise de energia do software *Aspen Energy Analyzer*® versão 12.1 estimou a possibilidade de economia de energia de 1,85 GW ou uma economia de 56,01% o que poderia levar ao barateamento do custo de obtenção dos oligossacarídeos, conforme as Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Requerimento de energia.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Figura 20 - Potencial de economia energética.



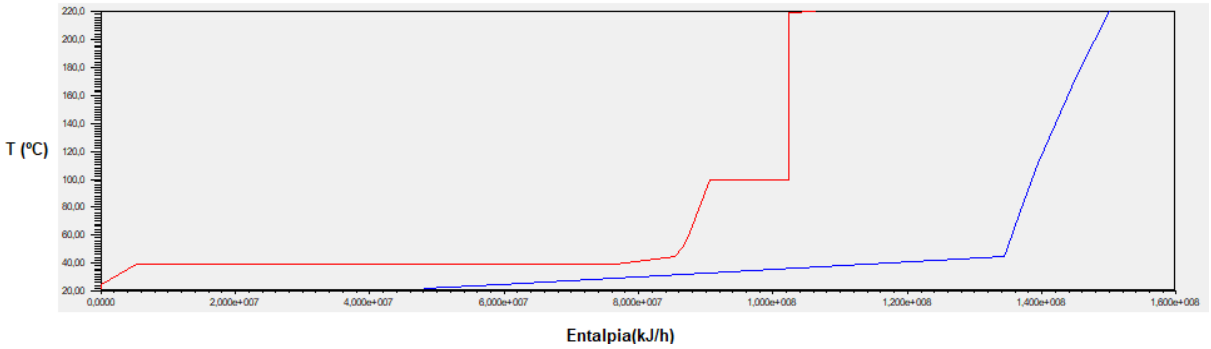
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A integração energética por meio da análise "*pinch*" se trata da técnica de utilizar as correntes presentes no processo para diminuir o consumo de utilidades frias e quentes, no caso água de resfriamento e vapores de baixa e média pressão. O processo visa encontrar o ponto ótimo entre a área dos trocadores de calor e o custo das utilidades compradas, de modo a minimizar o custo final de operação da planta.

A Figura 21 representa o diagrama de curvas compostas obtido por meio da ferramenta *Aspen Energy Analyzer* (AEA), sendo a distância mínima entre as curvas

utilizada igual a 5 ºC (ΔT_{min}), a fim de viabilizar um diagrama que atendesse ao requerimento de calor de todas as correntes.

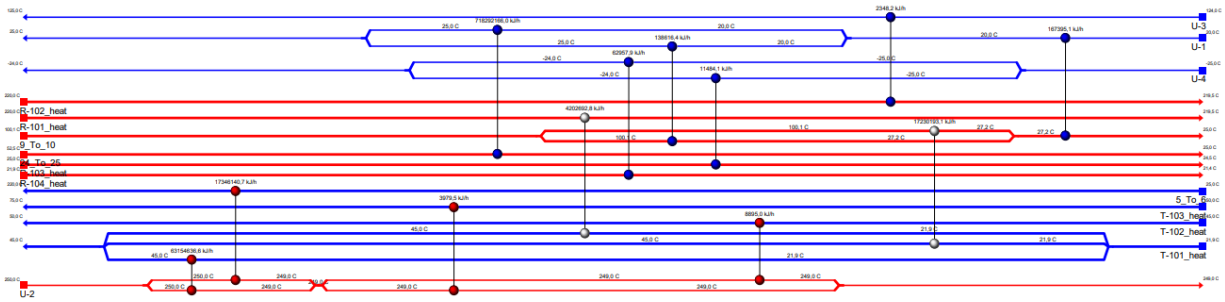
Figura 21 - Diagrama de curvas compostas.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 22 representa a malha de trocadores de calor otimizada obtida a partir do *software* AEA.

Figura 22 - Rede de trocadores de calor.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A malha apresentou o menor custo por segundo (0,1041 $/s) dentre os dez modelos de integração energética recomendados pelo aplicativo ao adicionar 12 trocadores de calor, do tipo casco e tubo, com uma área total de troca térmica estimada em 6710 m^2. Essa configuração viabilizou que a energia térmica proveniente das fontes quentes E-102, E-103, R-101, R-102, R-103 e R-104 presentes no processo fossem utilizadas como compensação em relação ao requerimento energético das fontes frias E-101, T-101, T-102 e T-103 diminuindo a necessidade de utilidades e propiciando a economia energética do processo, conforme evidenciado na Figura 22.

5.4 ANÁLISE ECONÔMICA E VIABILIDADE DO PROCESSO

Foi considerado que a biomassa de borra de café utilizada como a principal matéria-prima do processo não teria custo de obtenção, pois a planta de produção de oligossacarídeos seria adicionada a uma planta de produção de café solúvel ou instantâneo, que doaria o rejeito, conforme sugerido no estudo de Yeoh e NG (2022), que avaliou a instalação de uma biorrefinaria utilizando borra de café como matéria-prima.

O ácido sulfúrico usado como catalisador do processo foi obtido a U$ 79,10 dólares/tonelada (INTRATEC, 2023), a água utilizada como solvente no processo, adquirida por U$ 5,50 dólares/tonelada (SABESP, 2023). Já o carbonato de cálcio foi adquirido por U$ 370,00 dólares/tonelada (BUSINESSANALYTIQ, 2023), enquanto o DCM foi adquirido por U$ 440,00 dólares/tonelada (ALIBABA, 2023).

Quanto à venda dos produtos gerados, foi considerado o valor de U$ 70,00 dólares/kg para os mananoligossacarídeos e de U$ 15,00 dólares/kg para o 5-HMF (ALIBABA, 2023).

Para a análise econômica do projeto foram utilizados três parâmetros, o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o chamado *return on investment* (ROI) capazes de demonstrar a viabilidade de um projeto ou investimento (Dicionário Econômico, 2023). Dessa forma, primeiramente diferentes VPLs foram calculados para cinco capacidades de produção do projeto, conforme evidenciado na Tabela 22.

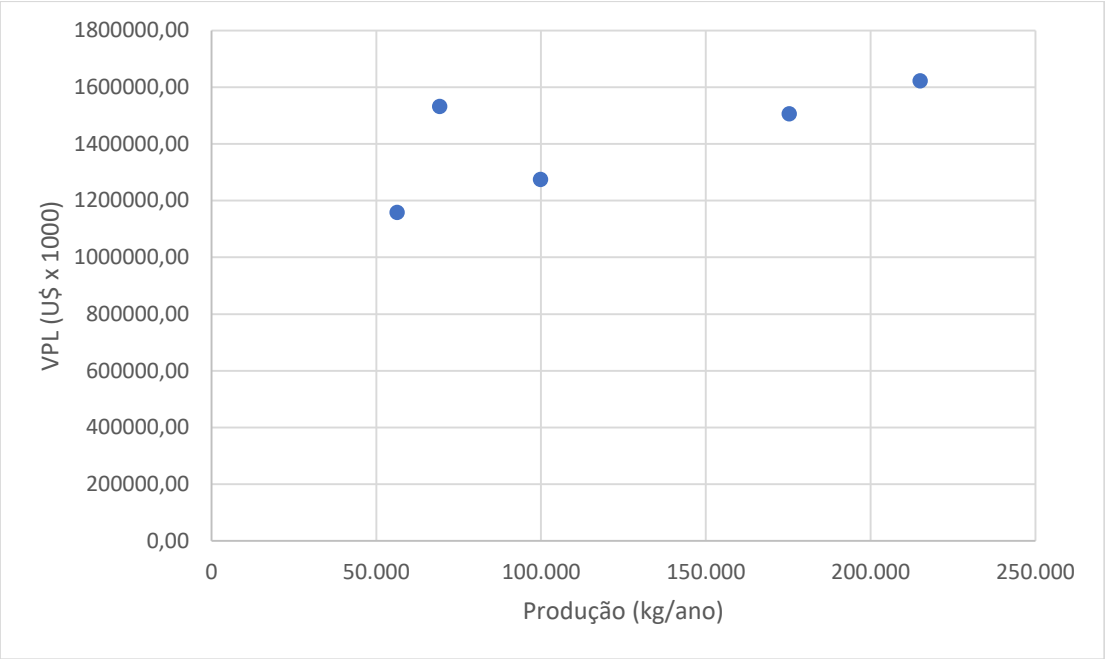
Tabela 22 - Valor Presente Líquido versus a capacidade anual.

VPL (x1000)		Produção (kg/ano)
US$	56.312,40	1158478,58
US$	99.895,30	1274326,59
US$	175.361,90	1506022,80
US$	69.298,92	1532405,12
US$	215.105,30	1621870,65

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A Figura 23 apresenta o valor presente líquido em dólares versus a capacidade anual de produção em quilogramas de produto por ano.

Figura 23 - Valor Presente Líquido versus capacidade anual.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Como pode ser visto na Figura 16, o valor presente líquido se manteve positivo e diferente de zero para todas as capacidades simuladas, evidenciando a viabilidade do processo para uma taxa mínima de atratividade (TMA) de 20%.

O mesmo processo foi feito para tornar viável o cálculo do TIR e do ROI, notabilizados na Tabela 23.

Tabela 23 – Dados obtidos de TIR e ROI em função da produção anual de MOS.

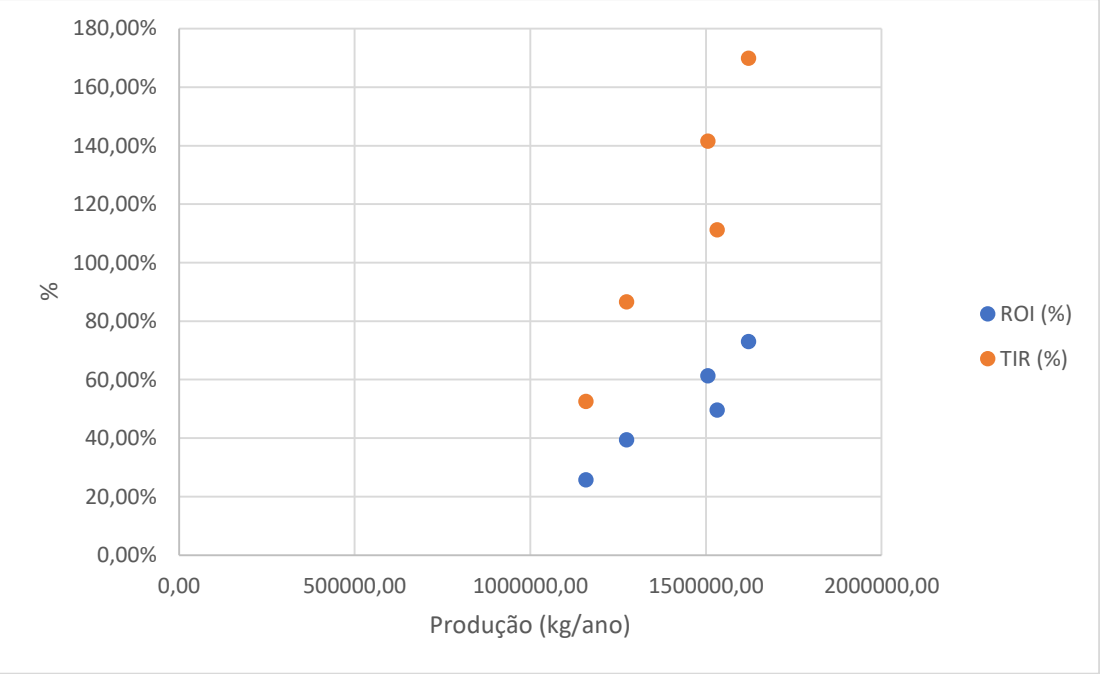
ROI (%)	TIR(%)	Produção (kg/ano)
25,82%	52,66%	1158478,58
39,43%	86,60%	1274326,59
61,41%	141,57%	1506022,80
49,61%	111,24%	1532405,12
73,07%	169,96%	1621870,65

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Como pode ser visto na Figura 24, ambos os parâmetros econômicos TIR e ROI se mantiveram positivos e crescentes conforme a expansão da capacidade

produtiva dos mananoligossacarídeos, o que evidencia a viabilidade e retorno do projeto para as variáveis estudadas.

Figura 24 - TIR e ROI em função da produção anual de MOS.



Fonte: elaborada pelo autor (2023).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho foi proposto com o objetivo de avaliar a produção de oligossacarídeos a partir da biomassa lignocelulósica da borra de café, dado que é um rejeito produzido abundantemente nos processos industriais de produção de café instantâneo e solúvel fonte de compostos bioativos com inúmeras aplicações e interesse econômico.

A partir da análise de referências bibliográficas foi possível obter os parâmetros necessários para a realização da simulação e propor uma planta de produção utilizando o *software* Aspen Plus® versão 12.1. Os resultados obtidos apontaram uma capacidade de produção de 158,59 kg/h de oligossacarídeos de celulose e manose com graus de polimerização variando de 1 a 9, a partir de 890,41 kg/h de borra de café alimentados, ou seja, para cada kg de borra são produzidos 0,18 kg de oligossacarídeos.

Além da a capacidade de produção de oligossacarídeos, alvo principal desta análise, também foi atestada a produção de subprodutos como o 5-hidroximetilfurfural obtido a uma vazão mássica de 11,93 kg/h e recuperado ao fim do processo com

97,76397% de pureza, evidenciando a performance da separação em três etapas com tanques *FLASH* e a possibilidade da venda de 5-HMF para receita secundária, dada a alta capacidade de recuperação do solvente utilizado na extração líquido-líquido evidenciando a sustentabilidade do fluxo proposto.

Outro ponto favorável à produção de oligossacarídeos foi a possibilidade de integração energética dos trocadores de calor e correntes da planta industrial proposta, onde por meio do *software Aspen Energy Analyzer* (AEA) foi possível estimar a possibilidade de reduzir o uso de utilidades em até 56,01%.

Os parâmetros econômicos utilizados para estudar a viabilidade do projeto apresentaram resultados e tendências positivas quanto à esperança de retorno econômico para os investidores, levando-se em conta o alto valor do MOS no mercado e a obtenção da matéria-prima sem nenhum custo.

Por fim, apesar o alto custo para implementação, o projeto apresenta-se como uma possibilidade além da queima da borra de café para cogeração de energia ou seu descarte em aterros sanitários, tornando-a fonte de compostos úteis às atuais necessidades humanas e tecnológicas.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, R. et al. Kinectic Study of acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **ELSEVIER**. V. 55, p. 309-328, Mar. 2002.

ALIBABA. **China Factory High Quality Mannan Oligosaccharides**. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/Herben-Food-Additives-bulk-Sweetener-Mannan_1600284313949.html?spm=a2700.7724857.0.0.2135486dNiNN3s. Acesso em: 17 out. 2023.

ALIBABA. **China supplier CAS NO. 67-47-0 5-HMF/5-Hydroxymethylfurfural with top quality**. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/5-hmf-5-hydroxymethylfurfural-China-Supplier_1600699639959.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.538e2e95MlNu6j&s=p. Acesso em: 17 out. 2023.

ALIBABA. **Factory Price China Manufacture Dichloromethane 99.9%**. Disponível em: https://www.alibaba.com/product-detail/Dichloromethane-Factory-Price-China-Manufacture-Dichloromethane_1600914226644.html?spm=a2700.galleryofferlist.p_offer.d_title.6fdc690dykEmeL&s=p. Acesso em: 17 out. 2023.

BALLESTEROS, L, F.; TEIXEIRA, J, A.; MUSSATTO, S, L. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Springer**. V. 7, p. 3493-3503, May. 2014. DOI 10.1007/s11947-014-1349-z.

BHATURIWALA, R. A.; MODI, H. A. Extraction of oligosaccharides and phenolic compunds by roasting pretrearment and enzymatic hydrolysis from spent coffee ground. **J. Appl. Biol. Biotech**. V. 8, n. 4, p. 75-81, Jul. 2020. DOI 10.7324/JABB.2020.80412.

BHAUMIK, P; DHEPE, P, L. Coversion of Biomas sinto Sugars. **ResearchGate**. Chapter 1, Nov. 2015. DOI 10.1039/9781782622079-00001.

BUSINESSANALYTIQ. **Calcium carbonate price index**. Disponível em: https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/calcium-carbonate-price-index/. Acesso em: 17 out. 2023.

BOMFIM, A.S.C.d.; de Oliveira, D.M.; Walling, E.; Babin, A.; Hersant, G.; Vaneeckhaute, C.; Dumont, M.-J.; Rodrigue, D. Spent Coffee Grounds Characterization and Reuse in Composting and Soil Amendment. **Waste**, V. 1, p. 2-20, 2023. DOI 10.3390/waste1010002.

CACIQUE. **Cia Cacique de Café Solúvel**. Disponível em: https://cacique.com.br/en/cacique/. Acesso em: 7 jun. 2023.

CHANTORN, S. et al. Evaluation of prebiotic mannooligosaccharides obtained from spent coffee grounds for nutraceutical application. **Elsevier**. V. 148, n. 111717, May. 2021. DOI 10.1016/j.lwt.2021.111717.

CHEN, H; LIU, S. A Kinectic Study of DDGS Hemicellulose Acid Hydrolysis and NMR Characterization of DDGS Hydrolysate. **CrossMark**. V. 177, p. 162-174. Jul 1015. DOI 10.1007/s12010-015-1735-7.

CHEN, R; WU, Z; LEE, Y, Y. Shrinking-Bed Model for Percolation Process Applied to Dilute-Acid Pretreatment/Hydrolysis of Cellulosic Biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V. 70-72. 1998.

DICIONÁRIO ECONOMICO. **O que é a TIR e como calcular**. Disponível em: https://www.dicionariofinanceiro.com/tir-taxa-interna-retorno/. Acesso em: 18 out. 2023.

EMBRAPA. **Produção mundial de café foi estimada em 174,3 milhões de sacas para safra 2023-2024**. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/82021314/producao-mundial-de-cafe-foi-estimada-em-1743-milhoes-de-sacas-para-safra-2023-2024. Acesso em: 15 nov. 2023.

FAUSTINO, M. et al. Mannans and mannan oligosaccharides (MOS) from Saccharomyces cerevisiae – A sustainable source of functional ingredients. **ELSEVIER**. V. 272, Jul. 2021.

FULGER, C, V. et al. **Production of a mannan oligomer hydrolysate**. Depositante: General Foods Corporation. EU 0 178 357 B1. Depósito: 19 Oct. 1984. Concessão: 17 Feb. 1988.

FUKAMI, T. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of CaSO4·2H2O Single Crystals. V. 7, N. 2, Jul. 2015. DOI 10.5539/ijc.v7n2p12.

Gillis, R.B., Adams, G.G., Besong, D.T.M. et al. Application of novel analytical ultracentrifuge analysis to solutions of fungal mannans. **Eur Biophys**. V 46, p. 235 – 245. Apr. 2017. DOI 10.1007/s00249-016-1159-5.

GURGEL, L, V, A. et al. Dilute Acis Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse at High Temperatures: A Kinect Study of Cellulose Saccharification and Glucose Decomposition. Part 1: Sulfuric Acid as the Catalyst. **I&ECresearch**. V. 51, p. 1173-1185, Dec. 2011. DOI 10.1021/ie2025739.

HARRIS, E, E; BEGLIUGER, E. The Madison wood,sugar process. **Forest Service.** Jun. 1946.

HE, S, Q.; MCNUTT, J. Spent Coffee Grounds: A review on current utilization **Elsevier**. V. 71, p. 78-88, Dec 2019. DOI 10.1016/j.jiec.2018.11.054.

IBRAHIM, N, H. et al. Simulation of Dilute Acid hydrolysis of Wood Sawdust for Xylose Production using Aspen Plus**. PABEMS-18**. Sep. 2018. DOI 10.17758/EIRAI4.F0918232

INTRATEC. **Sulfuric Acid Price | Current and Historical**. Disponível em: https://www.intratec.us/chemical-markets/sulfuric-acid-price. Acesso em: 17 out. 2023.

JESSUP, R, S; PROSEN, E, J. Heats of Combustion and Formation of Cellulose and Nitrocellulose (Cellulose Nitrate). **U. S. Department of Commerce**. V. 44, Apr. 1950.

JOSSTE, T. et al. Enzymatic Hydrolysis of Spent Coffe Ground. **Appl Biochem Biotechnol**. V. 169, p. 1148-2262, Feb. 2013. DOI 10.1007/s12010-013-0134-1.

JUAREZ, G, F, Y. et al. Direct Dilute Acid Hydrolesis of Spent Coffee Grounds: AA New Approach in Sugar and Lipid Recovery. **CrossMark**. V. 9, p. 235-246. Jan. 2018. DOI 10.1007/s12649-016-9813-9.

KANG, S, B. et al. Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6,5 kW). **Renewable Energy**. V. 113, p. 1208-1214, Jul. 2017. DOI 10.106/j.renene.2017.06.092.

KOUGIOUMTZIS, M, A. et al. Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation. **CrossMark**. V. 9, p. 2433-2445, Mar. 2018. DOI 10.1007/s12649-018-0267-0.

LEE, S. et al. Reducing sugar production from spent coffe grounds using mocrobubble-assisted synthesis of sílica acid catalyst. **ELSEVIER.** V. 388-389, p. 3-11, Apr. 2022. DOI 10.1016/j,cattod.2021.11.014.

MMR. **Global Mannan Oligosaccharides Market: Industry Analysis and Forecast (2023-2029)**. Disponível em: https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-mannan-oligosaccharides-market/121627/. Acesso em: 17 out. 2023.

MUSSATO, S, I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food Bioprocess Technol**. V. 4, p. 661-672, Mar. 2011. DOI 10.1007/s11947-011-0565-z.

NIST. **Natonal Institute of Standards and Technology**. Disponível em: https://www.nist.gov/. Acesso em: 8 jun. 2023

OGEDA, T, L; PETRI, D, F, S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Quim. Nova.** V. 33, No. 7, p. 1549-1558, Jul. 2010.

PEDRAS, M, P. et al. Semi-continuous extraction/hydrolysis of spent coffee grounds with subcritical water. **ELSEVIER.** V. 72, p. 453-456, Jan. 2019. DOI 10.1016/j.jiec.2019.01.001.

PENÍN, L. et al. Kinectics of 5-Hydroxymethylfurfural Production from Monosaccharides in Media Containing na Ionic Liquid and Solid Acid Catalyst. **BioResources**. V. 12, N. 4, p. 8402-8418, Sep. 2017. DOI 10.15376/biores.12.4.8402-8418.

PÉREZ-BURILLO, S. et al. Spent Coffee Grounds Extract, Rich in Mannooligosaccharides, Promotes a Healthierr Gur Microbial Community in a Dose-Dependent Manner. **J. Agric. Food Chem**. V. 67, p. 2500-2509, Feb. 2019. DOI 10.1021/acs.jafc.8b06604.

QUINTERO-RAMIREZ, R. HYDROLYSIS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability.** p. 717 -732. 2014. DOI 10.5151/BlucherOA-Sugarcane-SUGARCANEBIOETHANOL_60.

SABESP. **Tarifas**. Disponível em: https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=183. Acesso em: 17 out. 2023.

SARGHINI, F. et al. Acid hydrolysis of spent coffee grounds: effects on possible prebiotic activity of oligosaccharides. **SpringerOpen**. V. 8, n. 67, p. 1 – 12, Dec. 2021. DOI 10.1186/s40538-021-00262-3.

TAHERZADEH, M, J; KARIMI, K. Acidbased hydrolysis processes for etanol from lignocellulosic materials: a review. **BioResources.** V. 2, N. 3, p. 472-499, 2007.

THE CHEMENG STUDENT. Complete Guide To Reactor Design. 2023. Disponível em: https://www.chemengstudent.com/complete-guide-to-reactor-design/?v=19d3326f3137. Acesso em 26 out. 2023.

YEOH, R. A.; MODI, H. A. Future Prospects of Spent Coffee Ground Valorisation Using a Biorefinery Approach. **ELSEVIER**. V. 179, Jul. 2022. DOI 10.1016/j.resconrec.2021.106123.