



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**



PAULO CÉSAR TORRES MAYANGA

**OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS A PARTIR DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DO CAFÉ POR PROCESSO DE HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA**

CAMPINAS – SP

2016

PAULO CÉSAR TORRES MAYANGA

**OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS A PARTIR DE RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DO CAFÉ POR PROCESSO DE HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA**

*Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos exigidos para
a obtenção do título de Mestre em
ENGENHARIA DE ALIMENTOS.*

Orientador: Tânia Forster Carneiro

Coorientadora: Juliana Martin do Prado

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
PELA ALUNO PAULO CÉSAR TORRES
MAYANGA, E ORIENTADA PELA
PROF(A). DRA TÂNIA FORSTER
CARNEIRO.

CAMPINAS – SP

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

T636o Torres Mayanga, Paulo César, 1987-
Obtenção de açúcares fermentáveis a partir de resíduos da indústria do café por processo de hidrólise em água subcrítica / Paulo César Torres Mayanga. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Tania Forster Carneiro.
Coorientador: Juliana Martin do Prado.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Resíduos de café. 2. Hidrólise. 3. Água subcrítica. 4. Açúcares fermentáveis. 5. Microscopia eletrônica de varredura. I. Carneiro, Tania Forster. II. Prado, Juliana Martin do. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Subcritical water hydrolysis from coffee residues industry to obtain fermentable sugars

Palavras-chave em inglês:

Coffee residues

Hydrolysis

Subcritical water

Fermentable sugars

Scanning electron microscopy

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Tania Forster Carneiro [Orientador]

Moysés Naves de Moraes

Julian Martinez

Data de defesa: 07-03-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Tânia Forster Carneiro

FEA / UNICAMP

Orientadora

Prof. Dr. Moysés Naves de Moraes

UFSCAR

Membro titular

Prof. Dr. Julian Martinez

FEA / UNICAMP

Membro titular

Prof. Dr. Mauro Donizeti Berni

NIPE / UNICAMP

Membro suplente

Profa. Dra. Camila Alves de Rezende

FQ / UNICAMP

Membro suplente

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família,
Meus pais, irmãos e noiva pelo incentivo,
apoio e compreensão em todas as minhas
escolhas e decisões.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cesar e Iris, sou e serei eternamente grato por tudo o que vocês fizeram por mim, sinto muito orgulho e admiração pelos pais que tenho.

Aos meus irmãos amados Gary, Cynthia e Milagros pelo carinho e paciência nesta jornada.

A Mirla pelo carinho, amor, paciência, atenção e força mesmo nos momentos mais difíceis.

A Professora Dra. Tania Forster Carneiro pela orientação deste trabalho, incentivo, oportunidade e confiança concedida.

A Professora Dra. Juliana Martin do Prado pela coorientação da dissertação, disponibilidade e esclarecimentos.

Ao Professor Dr. Julian Martinez pela disponibilidade de realização dos ensaios realizados no seu laboratório.

A Professora Dra. Camila Alves de Rezende pela ajuda na realização das análises de microscopia realizados no seu laboratório.

A Daniel e Grazielle pela amizade, apoio e força que tiveram influência na realização deste trabalho.

A Claudinha e Vitória pela amizade, pela disponibilidade, e apoio na parte das análises no laboratório.

A todos os colegas do LAPEA pela colaboração, disponibilidade e sobretudo a amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas da turma de mestrado 2014, obrigado pela amizade e apoio.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este trabalho fosse concluído, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, os resíduos da indústria do café (pó e torta desengordurada de grão verde de café) foram submetidos à hidrólise em água subcrítica com o objetivo de produzir açúcares fermentáveis. Os ensaios foram realizados em um equipamento de escala laboratório contendo um reator de hidrólise de 110 mL, aquecimento com resistências elétricas, trocadores de calor, sensores e controladores de temperatura. As variáveis do processo estudadas foram 150, 175, 200 e 250 °C de temperatura, 22,5 MPa e 30 MPa de pressão e vazão de água de 10 mL/min durante 32 minutos. Nos experimentos com pó de café, os resultados mostraram um maior rendimento de açúcares redutores de 6,31 g AR/100 g pó de café, e rendimentos de açúcares redutores totais de 8,62 g ART/100 g pó, para a condição a 150 °C mantendo a pressão de 22,5 MPa. Os resultados sugerem que a concentração de AR e ART diminuem com o aumento da temperatura, possivelmente isto esteja ocorrendo na formação produtos de degradação a partir dos açúcares formados. De forma semelhante, os ensaios realizados com pó de café a pressão de 30 MPa mostraram decréscimo de AR e ART à medida em que a temperatura aumentou de 150 a 200 °C. Neste caso excepcionalmente, para os resultados a 250 °C, observou-se leve aumento de açúcares produzidos, sugerindo que parte da celulose poderia estar sofrendo degradação nesta faixa de temperatura e pressão. Para os experimentos com torta desengordurada, a temperatura de 175 °C apresentou maiores concentrações de AR e ART e resultados semelhantes foram observados nos experimentos com torta de café sob pressão de 30 MPa, com rendimentos de AR e ART de 8,36 e 17,23 g ART/ 100 g torta, respectivamente. As análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) confirmaram a presença de arabinose, celobiose, glicose e xilose em ambos os resíduos de café, com maiores quantidades de glicose e celobiose. Foi detectada a presença de arabinose e xilose somente na torta de grão de café verde. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) mostraram para as amostras de torta *in natura*, uma superfície bastante lisa e brilhante, indicando resíduos bastante engordurados, no entanto, observou-se partículas depositadas sobre a superfície do material, a 175°C e 22,5 MPa, que correspondem as condições com maior rendimento de AR e ART.

Palavras-chave: *Resíduos de café, Hidrólise, Água subcrítica, Açúcares fermentáveis, Microscopia eletrônica de varredura.*

ABSTRACT

In this work, the coffee industry residues (powder and coffee cake) underwent hydrolysis with subcritical water to produce fermentable sugars. Assays were performed in laboratory scale, in an equipment containing a 110 mL hydrolysis reactor, heated with electric heaters, heat exchangers, sensors and temperature controllers. The variables studied in the process were 150, 175, 200 and 250 ° C temperatures, 22.5 MPa and 30 MPa pressures and water flow rate of 10 mL / min for 32 minutes. In the experiments with coffee powder, the results showed the highest yield of reducing sugars 6.31 AR / 100 g powder income and total reducing sugars of 8,62 g ART / 100g powder to 150 ° C, while maintaining a constant pressure of 22.5 MPa. The results suggest that the concentration of AR and ART decreases with increasing temperature, which is possibly due to the formation of sugar degradation products. Similarly, the assays carried out using coffee powder at a 30 MPa pressure, showed a decrease of AR and ART, as the temperature increased from 150 to 200 ° C. In this case, exceptionally a slight increase of sugar is observed at 250 ° C, suggesting that part of cellulose could be degrading at this temperature range and pressure. For the experiments with defatted coffee cake, the temperature of 175 ° C showed the highest concentrations of AR and ART and similar results were observed in experiments with coffee cake to the pressure of 30 MPa with AR income and ART 8.36 and 17 23, ART g / 100 g pie, respectively. The analysis by high-performance liquid chromatography (HPLC) confirmed the presence of arabinose, cellobiose, glucose and xylose in both coffee residues, with greater quantities of glucose and cellobiose. The presence of arabinose and xylose was detected only in the green coffee bean cake. The images obtained by field emission scanning electron microscopy (FESEM), showed that the cake *in natura* samples were very smooth and shiny, indicating that the waste is quite greasy waste, however, it was observed that particles deposited on the surface of material to 175 °C and 22.5 MPa, which corresponding conditions with higher yield of AR and ART.

Keywords: *coffee residues, hydrolysis, Subcritical water, fermentable sugars, FESEM.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura típica da parede celular vegetal _____	17
Figura 2. Principal via de reação de hidrólise da celulose _____	20
Figura 3. Estrutura química da hemicelulose: (A) Arabinose, (B) Xilose e (C) ácido hexurônico _____	21
Figura 4. Fluxograma de pó produzido na indústria do café. _____	24
Figura 5. Esquema da obtenção da torta de café após o processo de extração do óleo. _____	24
Figura 6. Diagrama de fases da água pura. Região subcrítica; T_b : 100 °C (Temperatura de ebulição) até T_c : 374 °C (temperatura crítica) _____	27
Figura 7. Esquema de tratamento hidrotérmico do complexo lignocelulósico _____	28
Figura 8. Imagem dos resíduos de café in natura: (a) pó de café verde; (b) torta desengordurada de café verde. _____	32
Figura 9. Equipamento para hidrólise de biomassa com água sub/supercrítica. _____	41
Figura 10. Diagrama do processo de hidrólise sub/supercrítica em regime semi-contínuo. _____	42
Figura 11. Desenho do reator de hidrólise com volume total de 110 mL _____	43
Figura 12. Fluxograma do processo experimental de hidrólise _____	44
Figura 13. Imagens do pó de café retido após peneiramento: (A) Peneira Tyler 10; (B) Peneira Tyler 18; (C) Peneira Tyler 25; (D) Peneira Tyler 50; (E) Peneira Tyler 80; (F) Material coletado no fundo do jogo de peneiras. _____	49
Figura 14. Imagens da torta de grão de café verde retido após peneiramento: (A) Peneira Tyler 18; (B) Peneira Tyler 25; (C) Peneira Tyler 50; (D) Peneira Tyler 80; (E) Material coletado no fundo do jogo de peneiras. _____	50
Figura 15. Perfil de temperatura no interior e na saída do reator no processo de hidrólise da torta desengordurada de grão de café verde em água subcrítica. _____	55
Figura 16. Perfil de temperatura no interior e na saída do reator no processo de hidrólise de pó de grão de café verde em água subcrítica. _____	56
Figura 17. Hidrolisados obtidos após ensaios (superior), quantificação dos açúcares redutores (inferior). _____	57
Figura 18. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo. _____	58
Figura 19. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	59
Figura 20. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo. _____	61
Figura 21. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	61
Figura 22. Variação do pH dos produtos da hidrólise do pó de café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo. _____	63
Figura 23. Variação do pH dos produtos da hidrólise do pó de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	63

Figura 24. Rendimento de açúcares fermentáveis obtidos por hidrólise do pó de grão de café verde em água subcrítica a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	65
Figura 25. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 22,5MPa em função do tempo. _____	66
Figura 26. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	67
Figura 27. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo. _____	68
Figura 28. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	69
Figura 29. Variação do pH dos produtos da hidrólise da torta de grão café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo. _____	70
Figura 30. Variação do pH dos produtos da hidrólise da torta de grão café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo. _____	71
Figura 31. Rendimento de açúcares fermentáveis obtidos por hidrólise da torta desengordurada de grão de café verde com água subcrítica a diferentes temperaturas. _____	72
Figura 32. Imagens de FESEM na superfície da torta desengordurada do grão de café verde analisadas in natura e após a hidrólise em água subcrítica a 150, 175 e 200 °C. Sendo a linhas 1, 2 e 3 as barras de escala: 100 µm; 20 µm; 3 µm. _____	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água.	30
Tabela 2. Parâmetros operacionais da hidrólise do pó e torta desengordurada de grão de café verde.	45
Tabela 3. Diâmetro geométrico dos resíduos de café (pó e torta).	51
Tabela 4. Resultados da caracterização inicial dos resíduos de café (pó e torta).	51
Tabela 5. Análise elementar de resíduos de café	52
Tabela 6. Composição de lignina solúvel e insolúvel dos resíduos de café.	53

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Biomassa	17
3.2	Componentes majoritários da biomassa	19
3.2.1	Celulose	19
3.2.2	Hemicelulose	20
3.2.3	Lignina	21
3.3	Resíduos de café	22
3.3.1	Pó e torta desengordurada de grão de café verde	22
3.4	Processos de conversão da biomassa	25
3.5	Tratamento hidrotérmico – processo de hidrólise em água subcrítica	26
3.6	Propriedades físico-químicas da água	29
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Seleção da biomassa	32
4.2	Técnicas analíticas de caracterização físico-química da biomassa	33
4.2.1	Diâmetro médio das partículas	33
4.2.2	Determinação de sólidos totais e umidade	33
4.2.3	Proteínas	34
4.2.4	Determinação de Extrativos	36
4.2.5	Determinação de cinzas	37
4.2.6	Análise elementar CHN	38
4.2.7	Determinação de celulose, hemicelulose, lignina solúvel e insolúvel	38
4.3	Processo de hidrólise com água subcrítica	40
4.4	Descrição da partida do reator no processo de hidrólise	43
4.4.1	Cinética de hidrólise	44
4.4.2	Análises químicas dos hidrolisados	45
4.4.2.1	Conteúdo de açúcares redutores	45
4.4.2.2	Conteúdo de açúcares redutores totais	46
4.4.2.3	Determinação do rendimento de açúcares redutores e redutores totais	47
4.4.2.4	Determinação de pH	47
4.4.2.5	Determinação de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência	47
4.4.2.6	Análise por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização físico-química inicial dos resíduos de café	49
5.1.1	Análise elementar	52

5.1.2	Determinação de lignina, celulose e hemicelulose -----	53
5.2	Processo de hidrólise em água subcrítica -----	54
5.2.1	Perfis de temperatura do processo-----	54
5.2.1.1	Hidrólise do pó de café verde em água subcrítica-----	57
5.2.1.2	Hidrólise da torta de grão de café verde em água subcrítica. -----	65
a)	Rendimento de açúcares redutores-----	65
b)	Rendimento de açúcares redutores totais-----	68
c)	Determinação do pH-----	69
d)	Composição dos hidrolisados -----	71
e)	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) 73	
6	CONCLUSÕES-----	76
7	Bibliografia -----	78
8	APÊNDICE -----	84

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é a fonte de energia renovável considerada como o maior recurso orgânico da terra. A biomassa é obtida de diferentes fontes, tais como resíduos florestais, resíduos industriais, etc. (BRUNNER, 2009). É composta prioritariamente por 40% de celulose, 35% de hemicelulose e 25 % de lignina, o qual é denominado complexo lignocelulósico (DING et al., 2014). A importância da biomassa é a geração de energia para a humanidade, diminuindo as emissões de gases de efeito estufa, ocasionadas pela utilização dos combustíveis fósseis, e assim, contribuindo para prevenir alterações climáticas (GUO et al., 2007 DING et al., 2014). Os resíduos industriais muitas vezes são desvalorizados e descartados inadequadamente no meio ambiente. Em alguns casos, os resíduos procedentes da indústria agroalimentar podem ser usados para formulação de alimentos para animais, embora sejam potenciais fontes de energia, com alto valor agregado.

Os resíduos de café contêm muitas substâncias de alto valor agregado, as quais não são utilizadas diretamente para a produção de biocombustíveis devido a suas diferentes estruturas cristalinas e composições químicas. As tecnologias termoquímicas, biológicas ou químicas podem converter estes resíduos em outros subprodutos comerciais ou matéria-prima para outros processos (LYND et al., 2005). A hemicelulose e a celulose são consideradas matérias primas para diferentes processos termoquímicos e biológicos de processamento de produtos em diversas indústrias, e são caracterizadas por apresentar em sua estrutura monômeros como xilose, arabinose, manose, glicose, frutose e galactose, os quais são considerados açúcares simples ou redutores. Em geral, os compostos lignocelulósicos podem sofrer degradação em altas temperaturas, ou, no caso de processos biológicos, podem não estar facilmente disponíveis em altas concentrações devido à dependência de microrganismos. Além disso, podem não estar facilmente disponíveis para a conversão de forma economicamente viável.

A extração em água subcrítica é um processo verde e sustentável, que pode ser empregado como pré-tratamento da biomassa, já que utiliza água com alta temperatura e pressão para a conversão de biomassa úmida. Em condições subcríticas, que vão de 100 °C até 374 °C com pressões superiores à atmosférica, a água tem capacidade de extração ou de reação seletiva (REDDY et al., 2014). A solubilidade da matéria orgânica começa a aumentar rapidamente por volta de 200

°C, sendo que, neste caso, o meio de reação se caracteriza por uma fase única e homogênea para a conversão de compostos orgânicos. Neste processo hidrotérmico, os compostos da biomassa sofrem reações como hidrólise e despolimerização para formar compostos solúveis em água (REDDY et al., 2014), o que pode desorganizar o complexo lignocelulósico em compostos mais simples como açúcares fermentáveis (PRADO et al., 2014).

Diante do exposto, a finalidade desta pesquisa foi estudar o aproveitamento dos resíduos procedentes da indústria de processamento de café através da tecnologia de hidrólise em água subcrítica para obter produtos de maior valor agregado, como açúcares fermentáveis, a partir dos quais é possível obter etanol de segunda geração.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o processo de hidrólise em água subcrítica aplicado a resíduos da indústria de café: pó e torta desengordurada de grãos de café verde, para produção de açúcares fermentáveis.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Otimizar os principais parâmetros de operação, temperatura e pressão, do processo de hidrólise com água subcrítica a partir de resíduos de café;
- ✓ Analisar os produtos da hidrólise quanto ao rendimento de açúcares redutores, açúcares redutores totais e pH;
- ✓ Quantificar os açúcares presentes nos hidrolisados mediante cromatografia líquida de alta eficiência;
- ✓ Analisar a morfologia dos resíduos sólidos do reator de hidrólise por microscopia eletrônica de varredura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa vegetal é a maior fonte de material orgânico no planeta, sendo o único recurso orgânico renovável disponível na terra, e, portanto, considerado valioso (BRUNNER, 2009). Devido ao aumento da atividade industrial, conjuntamente com a agricultura e a silvicultura, resíduos industriais, culturas energéticas e fontes municipais fornecem alta geração de resíduos (MORESCHI; PETENATE; MEIRELES, 2004; ROY; DUTTA; DEEN, 2015). A biomassa é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, formando uma estrutura chamada complexo lignocelulósico. A biomassa consiste tipicamente de 50 a 75% em massa de carboidratos (ou seja, celulose e hemicelulose, que são os principais compostos biodegradáveis) e 5 a 25% em massa de lignina (este composto apresenta uma estrutura mais complexa e dificilmente degradável) (Figura 1) (MOHAN; BANERJEE; GOUD, 2015). A celulose e a hemicelulose são compostos constituídos por vários carboidratos polimerizados (SILVA et al., 2009). Adicionalmente, a biomassa contém outras substâncias, como compostos orgânicos (ésteres, álcoois, ácidos graxos, proteínas e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos (DING et al., 2014; NI et al., 2006; YANG et al., 2015, DEMIRBAS, 2009), vitaminas, antioxidantes, entre outros (CARDENAS-TORO et al., 2014a), que podem ser transformados em produtos de maior valor agregado.

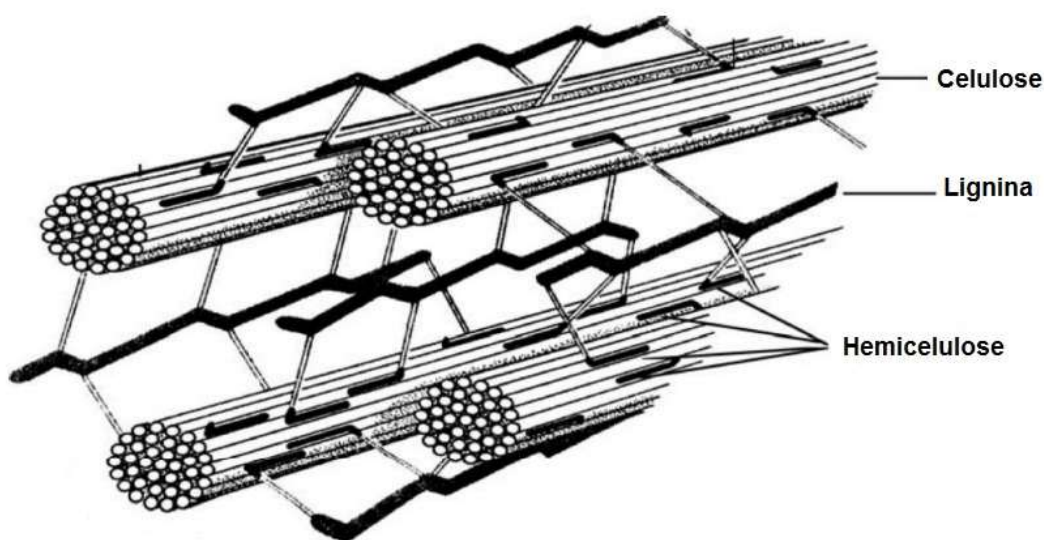


Figura 1. Estrutura típica da parede celular vegetal. (Adaptado de YU; LOU; WU, 2008).

A biomassa sempre foi uma importante fonte de energia para a humanidade e contribui com 10 a 14% do fornecimento da energia mundial (GUO et al., 2007), a qual pode proceder de diferentes fontes, as quais podem ser utilizadas para conversão em energia (MERCURI, 2013). Fontes de biomassa como madeira e resíduos de madeira, culturas energéticas, plantas aquáticas (algas), culturas agrícolas e seus subprodutos foram estudados por TOOR et al. (2013) e considerados potenciais fontes de combustíveis e subprodutos químicos. A questão da energia é muito importante em termos sociais e econômicos e deve haver alternativas mais sustentáveis ao uso de combustíveis de origem fóssil, levando a uma contribuição para a proteção ambiental e, para a prevenção de alterações climáticas por redução das emissões de gases de efeito estufa (NREL, 2015; MAÑAS, CASTRO, DE LAS HERAS, 2014).

A biomassa apresenta alta complexidade estrutural, o que torna difícil sua utilização direta para a produção de bioenergia, e sendo necessária pré-tratamentos adicionais (ZHU et al., 2015). Atualmente, os processos de hidrólise ácida e enzimática são utilizados para a produção de bioetanol de segunda geração. No entanto, a hidrólise ácida exige neutralização do meio após a, enquanto a hidrólise enzimática é restrita devido ao alto custo da enzima e tempo do processo (LI et al., 2015).

Para a produção de etanol de segunda geração é utilizada a biomassa lignocelulósica, na qual são realizados pré-tratamento como a hidrólise para a quebra da hemicelulose, celulose e lignina em açúcares simples, os quais são usados como substrato no processo de fermentação (PRADO et al., 2014a). Os açúcares simples são considerados açúcares redutores, tais como glicose, frutose, galactose e xilose. Quando dois açúcares simples sofrem desidratação e ligação uns aos outros por ligação covalente, são formados os dissacarídeos tais como a sacarose, a qual é formada por uma molécula de glicose e uma de frutose (BAŞKAN et al., 2016). Outra vantagem da biomassa lignocelulósica é a sua disponibilidade excedente e seu custo relativamente baixo, bem como o fato de ser renovável, além de não competir com a produção de alimentos ou rações para animais.

3.2 Componentes majoritários da biomassa

A biomassa é constituída principalmente por holocelulose (que, por sua vez, é composta por celulose e hemicelulose), e por lignina.

3.2.1 Celulose

A celulose é provavelmente o polissacarídeo mais abundante na natureza e amplamente utilizado no mundo, sendo o responsável da base estrutural de vegetais, já que compreende entre 30 e 40% da parede celular, dependendo da origem da biomassa. Este polissacarídeo apresenta em sua cadeia unidades anidroglicose (β - D- glucose), unidas por ligações glicosídicas de tipo β -(1-4), resultando em um biopolímero de alta massa molecular. A unidade repetitiva na estrutura da celulose é a celobiose, que é composta por duas moléculas de glicose. O número de unidades de glicose pode variar entre 300 e 15000, dependendo do tipo de biomassa (BOBLETER, 1994). Na Figura 2, pode-se observar a degradação da molécula de celulose, seus constituintes, compostos resultantes da hidrólise e compostos resultantes da formação de produtos de degradação.

A celulose apresenta alto grau de polimerização e é insolúvel em água por apresentar alto grau de cristalinidade (ABDULLAH; UEDA; SAKA, 2014). No entanto, sob condições altas de pressão e temperatura, mesmo abaixo da temperatura crítica da água, a celulose é rapidamente solubilizada e degradada em moléculas de glicose e frutose (MATSUMURA et al., 2005). Os oligômeros, monossacarídeos e produtos de degradação podem ser obtidos por hidrólise da celulose sob condições severas de temperatura (aproximadamente 240°C). Estes compostos são solúveis em água, o que também pode ser obtido por meios ácidos ou enzimáticos (SASAKI et al., 1998).

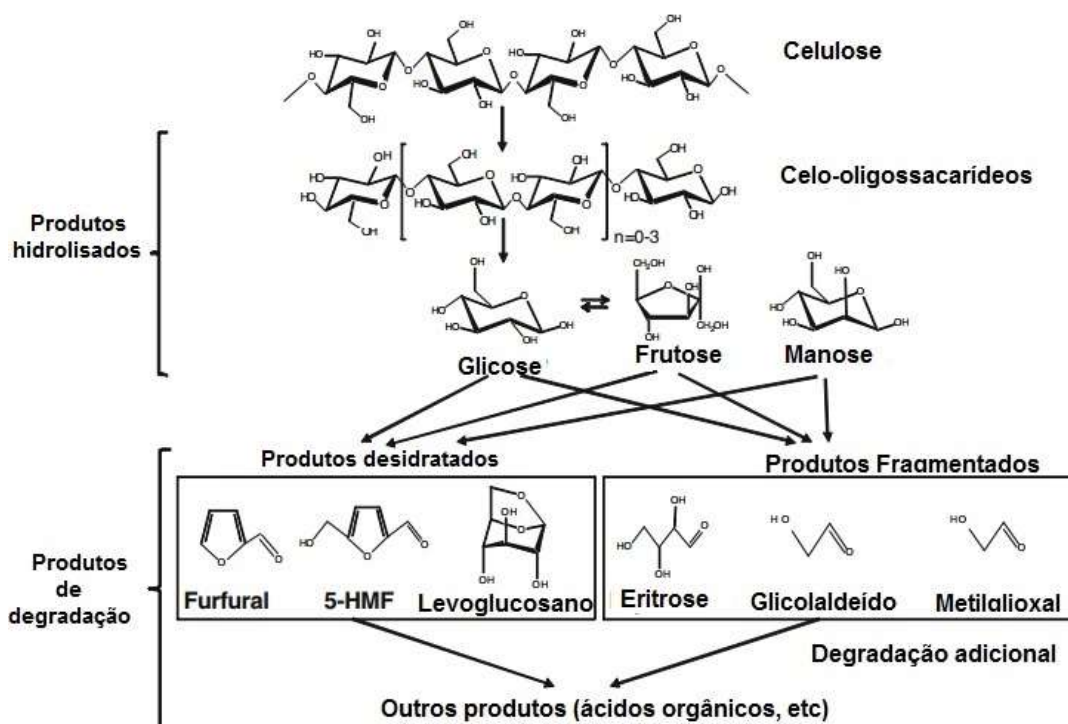


Figura 2. Principal via de reação de hidrólise da celulose. (Adaptado de: ABDULLAH; UEDA; SAKA, 2014).

3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um biopolímero que constitui 30-35% das paredes celulares da planta. A composição da hemicelulose varia entre os tipos de vegetais, em termos de xilanas, xiloglucanos, mananas, glucomanas, arabinoxilanos, glucoroarabinoxilanas, 4-O-metil-glucuronoxilanas e β -(1 $\rightarrow$ 3,1 $\rightarrow$ 4) gluconanos (CARDENAS-TORO et al., 2014b). As ligações β -(1 $\rightarrow$ 4), nos casos onde correspondem ao ácido urônico, criam cadeias ramificadas (CARDENAS-TORO et al., 2014b). O grau de cristalinidade da hemicelulose é um pouco menor do que o da celulose, devido à abundância de cadeias laterais unidas à cadeia principal, os quais são basicamente constituídas por ácido acético, pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos (ácido 4-O-metilglucurônico), que são responsáveis pela solubilidade da hemicelulose em água e bases (BOBLETER, 1994; KOTARSKA; ŚWIERCZYŃSKA; DZIEMIANOWICZ, 2015).

A estrutura química da hemicelulose é apresentada na Figura 3 com seus principais constituintes destacando alguns monômeros.

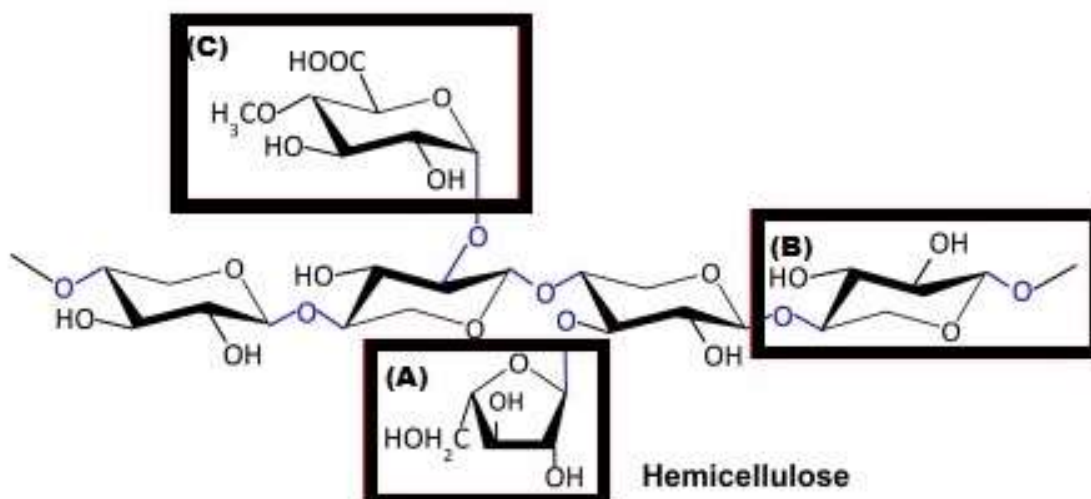


Figura 3. Estrutura química da hemicelulose: (A) Arabinose, (B) Xilose e (C) ácido hexurônico.
Fonte: (Adaptado de ZHONG et al., 2015)

No tratamento hidrotérmico, sob condições de temperatura próximas a 190 °C, parte da hemicelulose é degradada e solubilizada facilmente em água (MATSUMURA et al., 2005). A hemicelulose pode ser convertida em açúcares de maneira eficiente devido à sua composição e estrutura, e estes açúcares podem ser empregados em outras indústrias para diferentes aplicações (ZHONG et al., 2015).

3.2.3 Lignina

A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, amorfa e altamente ramificada, constituída por três unidades diferentes de fenilpropanos (álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico) unidos por ligações do tipo éter. As ligações de tipo éter (β -arila) são predominantes entre as unidades de lignina (DOS SANTOS, 2001; SANTOS et al., 2012), que apresenta grande número de interligações, ao contrário das funções acetal da celulose e hemicelulose. A lignina compreende 11-25% das paredes celulares da planta e está associada à celulose e a hemicelulose, formando o complexo lignocelulósico, o qual deve ser quebrado para que possa hidrolisar-se a celulose e a hemicelulose (YU; LOU; WU, 2008). A lignina garante às plantas impermeabilidade e imunidade contra o ataque de microrganismos e proteção contra a degradação química por processos de hidrólise enzimática e ácida (SANTOS et al., 2012).

Devido à estrutura fenólica complexa da lignina, esta é fonte para a obtenção de produtos químicos com maior valor agregado mediante a fragmentação

das ligações por meio da despolimerização obtida por processos termoquímicos (LICURSI et al., 2015). Entretanto, devido à estabilidade térmica da lignina, a mesma requer altas temperaturas para ser despolimerizada. Um fator determinante no processo de transformação da biomassa em açúcares fermentáveis é a remoção da lignina, pois ela absorve irreversivelmente enzimas hidrolíticas, desfavorecendo sua ação sobre a celulose. Ou seja, quando a lignina é removida, a hidrólise da celulose e da hemicelulose aumenta, assim, aumenta o rendimento dos açúcares durante o processo de conversão (HORST et al., 2014).

3.3 Resíduos de café

Atualmente o Brasil é o maior produtor de café do mundo, com cerca de 32,16% do mercado internacional (ABIC, 2015). O Brasil deve colher entre 208,6 e 212,9 milhões de toneladas de grãos na safra 2015/2106, com um aumento de 2,1% em relação à safra 2014/2015 (CONAB,2015).

A Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) divulgou dados relativos ao consumo interno brasileiro, no período compreendido entre novembro/2013 e Outubro/2014, registrando consumo cerca de 20 milhões de sacas, o que representa uma retração de 1,23% em relação ao período anterior correspondente. O consumo per capita foi de 4,89 kg de café torrado e moído/habitante.ano, o que representa 6,12 kg de café verde em grão/habitante.ano. Por outro lado, a penetração do café no consumo doméstico permaneceu elevada (98,2%) (ABIC, 2015).

A grande produção de café leva à geração de alta quantidade de resíduos pela indústria, e esta grande quantidade deve receber descartada de forma adequada, ou pode ser reaproveitada como subproduto ou como matéria-prima para outros processos.

3.3.1 Pó e torta desengordurada de grão de café verde

Desde a colheita do café, a geração de resíduos está presente, iniciando com o despulpamento, que consiste na retirada da casca do fruto maduro (ALMEIDA; SILVA, 2006) e finalizando no beneficiamento dos grãos de café verde. Depois os mesmos são transportados para a planta de processamento, e as seguintes etapas são realizadas:

- 1) **Recepção:** os grãos são depositados nas moegas empregadas para recepção de produto a granel;
- 2) **Pré-acondicionamento:** inclui pré-limpeza, armazenamento temporário em silos-pulmão do produto úmido e finalmente secagem dos grãos até o teor de umidade entre 14 e 16 %;
- 3) **Armazenagem:** os grãos são armazenados em silos metálicos;
- 4) **Preparo:** esta etapa consiste basicamente em retirar impurezas leves e pedras, classificar por tamanho, massa e cor, para posteriormente ser ensacado.

Os grãos de café passam por todas estas etapas e durante o transporte mecânico e o atrito entre os grãos de café são liberadas partículas muito pequenas do mesmo material, originando o resíduo de café que denominamos pó de café verde neste trabalho. A Figura 4 mostra a linha de processamento da indústria de café, assim como as etapas nas quais os resíduos são gerados.

A cooperativa Regional de Cafeicultores em Guaxupé ou Cooxupé, é uma cooperativa de café localizada na cidade de Guaxupé, sul do estado de Minas Gerais. Além de produzir café torrado, é uma empresa que está em constante procura de tecnologias que agreguem valor ao grão de café. Visando à produção de novos produtos, a cooperativa decidiu aproveitar os resíduos do beneficiamento de café verde, inaugurando uma nova linha de produção: a extração de óleo de café verde para produção de cremes. Nesta etapa, parte dos grãos verdes e torrados são destinados para a extração de óleo, e este processo gera um resíduo denominado torta desengordurada de café verde, objeto deste trabalho (Figura 5).

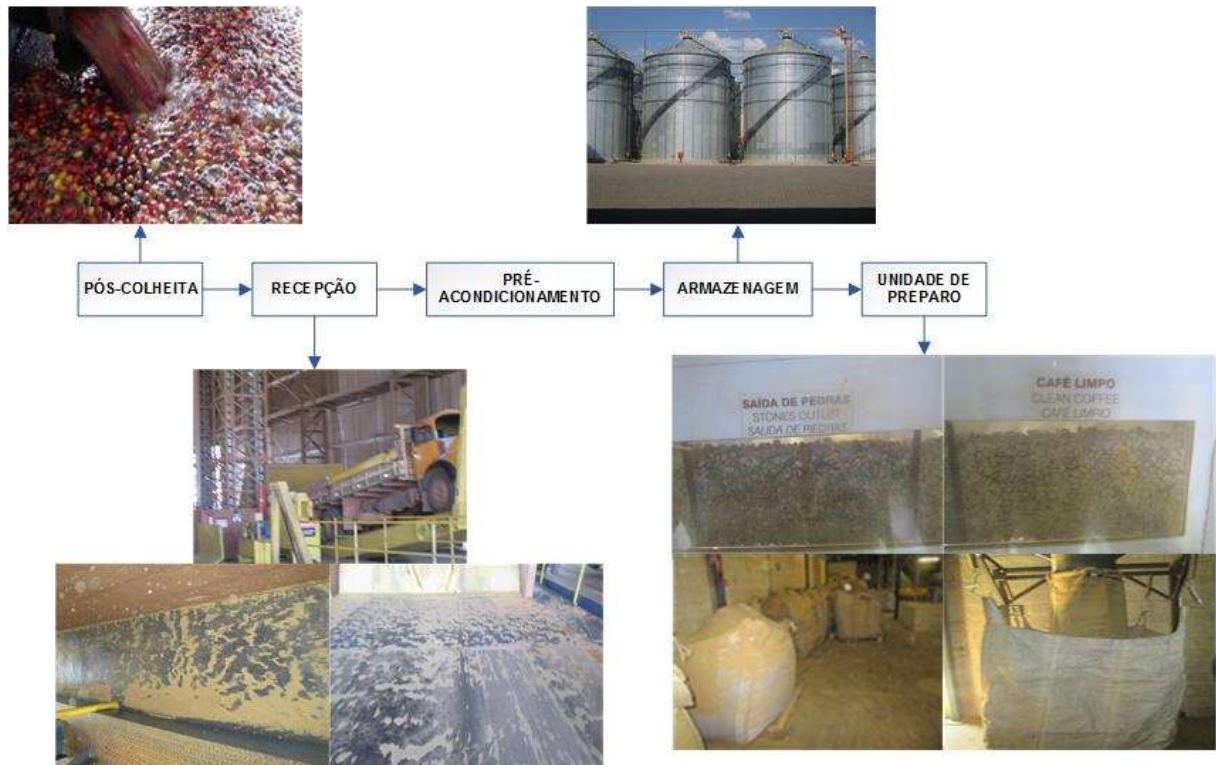


Figura 4. Fluxograma de pó produzido na indústria do café.

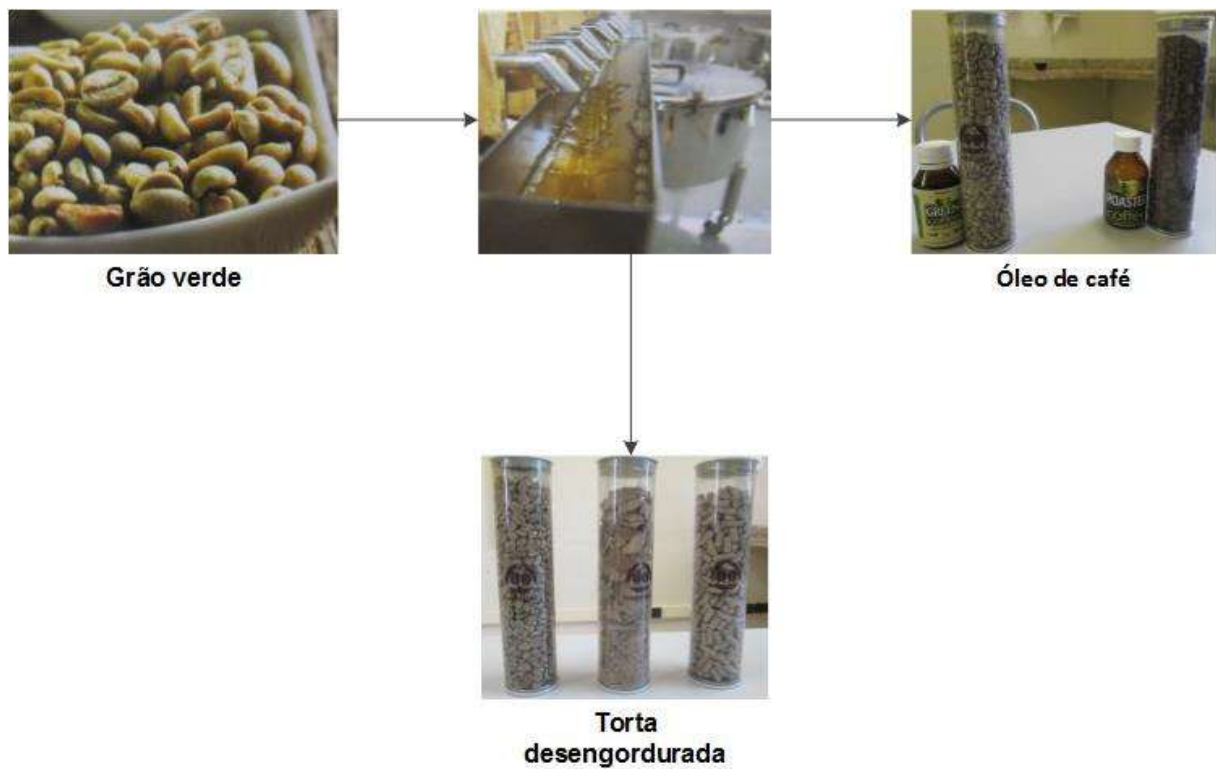


Figura 5. Esquema da obtenção da torta de café após o processo de extração do óleo.

Os resíduos orgânicos da cafeicultura, além de apresentarem grande variedade de minerais, aminoácidos, lipídeos, açúcares simples e oligômeros (sacarose, glicose, frutose, arabinose, galactose, maltose), podem ser convertidos em novos produtos como açúcares para a produção de álcool, compostos intermediários para a produção de biogás, gerando produtos de maior valor agregado a partir de um subproduto agroindustrial abundante.

3.4 Processos de conversão da biomassa

A utilização da biomassa, é uma forma mais eficiente do que os combustíveis fosseis para a geração da eletricidade, biocombustíveis líquidos e gasosos, especialmente hidrogênio, etanol, óleo e biogás. Além disso, a biomassa pode ser transformada em produtos de valor para as indústrias de alimentos, farmacêutica e química. Os processos de conversão da biomassa em energia estão classificados em duas categorias: processos termoquímicos e biológicos (LYND et al., 2005).

Os processos termoquímicos são divididos em combustão, pirólise, liquefação, gaseificação (NI et al., 2006) e hidrólise química. A pirólise é um processo para a produção de carvão vegetal, produtos líquidos e gasosos, mediante reações de combustão de combustíveis fosseis e de biomassa. A reação ocorre sob taxa de aquecimento lento, sendo que a reação é desenvolvida quando o calor é aplicado à biomassa em ausência de oxigênio (DEMIRBAS, 2009). A pirólise é precursora da gaseificação. A gaseificação é um processo de oxidação parcial que ocorre a temperaturas elevadas (500 a 1400 °C), sob diferentes pressões desde a atmosférica até 3,3 MPa, em que a biomassa, por exemplo, o carvão e o plástico são convertidos principalmente para a produção de gás de síntese (CO_2 , H_2O , CO , H_2 e CH_4) e pequenas partículas de carvão, cinzas, alcatrão e óleos na presença de um agente de gaseificação (ar, vapor, oxigênio, CO_2) (RUIZ et al., 2013). A liquefação ocorre em temperaturas entre 250 e 350 °C e pressões de 5 a 20 MPa para produzir produtos aquosos, oleosos e gasosos. A hidrólise química consiste na divisão das ligações poliméricas do complexo lignocelulósico utilizando ácidos, bases ou água (a altas temperaturas) para obter oligossacarídeos, monossacarídeos e compostos ácidos (CARDENAS-TORO et al., 2014b). Todos estes processos apresentam uma desvantagem importante na utilização de biomassa, pois requerem matéria prima

seca para desempenho mais eficiente (CASTELLO; KRUSE; FIORI, 2013), agregando uma etapa adicional, que é o processo de secagem, o que aumenta os custos e consumo de energia.

Os processos biológicos consistem basicamente em digestão anaeróbica e fermentação. A digestão anaeróbica envolve uma série de reações metabólicas, tais como hidrólise, acidogênese e metanogênese, onde a biomassa líquida ou sólida é degradada por micro-organismos ao mesmo tempo que produz biogás (mistura de metano, hidrogênio e dióxido de carbono, basicamente) (KHALID et al., 2011). O processo de fermentação se inicia com a etapa de hidrólise da biomassa lignocelulósica em açúcares fermentáveis pela ação de enzimas, que posteriormente são convertidos em etanol mediante o processo de fermentação (LIN; TANAKA, 2006).

Adicionalmente, a biomassa para conversão em açúcares fermentáveis para produção de biocombustível (etanol) deve ser submetida a um pré-tratamento capaz de quebrar a estrutura lignocelulósica.

A tecnologia de hidrólise em água sub/supercrítica é um processo correto e sustentável, pois a água a alta temperatura e pressão é um excelente meio de reação que dispensa a necessidade de etapas de pré-tratamento e secagem da matéria prima (CHAN et al., 2015; REDDY et al., 2014). No processo de hidrólise em água subcrítica, também conhecido como processo hidrotérmico, os reatores operam geralmente a temperaturas abaixo de 400 °C e pressão acima de 1 atm com água como meio de reação.

3.5 Tratamento hidrotérmico – processo de hidrólise em água subcrítica

As tecnologias hidrotérmicas são consideradas ambientalmente corretas porque utilizam água para conversão de biomassa úmida em biocombustíveis, reduzindo a utilização de solventes orgânicos, e é capaz de alcançar alta eficiência na conversão (XU et al., 2015). A hidrólise subcrítica é um tratamento com uma ampla gama de aplicações, tais como extração, hidrólise e oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (POURALI; ASGHARI; YOSHIDA, 2009). O processo de hidrólise ocorre de forma rápida, alcança temperaturas elevadas em pouco tempo (150 – 350 °C), apresenta menor risco de corrosão e mínima geração de resíduos, não utiliza

solventes tóxicos e não requer desintoxicação e neutralização após o tratamento (ZHU et al., 2015). Adicionalmente, a formação de compostos de degradação pode ser controlada mediante a manipulação dos parâmetros operacionais, apresentando vantagens frente aos processos convencionais de hidrólise ácida e enzimática (PRADO et al., 2014a). No processo com água subcrítica os compostos da biomassa passam por reações como hidrólise e despolimerização para formar compostos solúveis em água e produtos gasosos. Durante este processo o oxigênio presente na biomassa é removido por desidratação sob a forma de água e pela descarboxilação sob a forma de dióxido de carbono (REDDY et al., 2014). Este processo apresenta grandes vantagens pois favorece a hidrólise da celulose e da hemicelulose, e o mesmo não ocorre em outros tipos de processos nos quais primeiramente a lignina deve ser removida para posteriormente romper as ligações glicosídicas da celulose e formar produtos de maior valor agregado (ROCHA et al., 2012) .

Na Figura 6 pode-se observar a definição das condições subcríticas da água, de temperaturas que oscilam entre 100 a 374 °C em função da pressão acima da pressão atmosférica (água em estado líquido). Acima de seu ponto crítico, 22,1 MPa e 374,15 °C, a água é definida como água supercrítica (MATSUMURA et al., 2005). A água possui capacidade de extração ou de reação seletiva e atua como um solvente ambientalmente correto, não tóxico e acessível (CARDENAS-TORO et al., 2014b; LACHOS-PEREZ et al., 2015; REDDY et al., 2014).

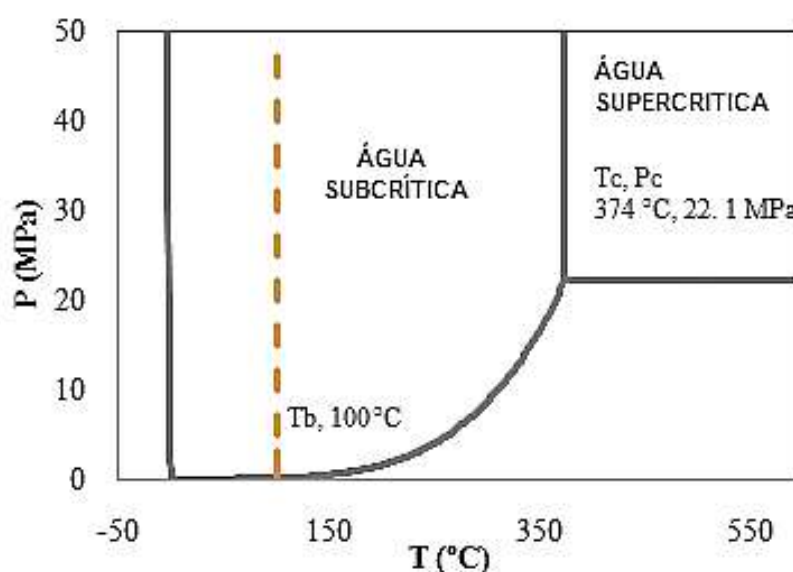


Figura 6. Diagrama de fases da água pura. Região subcrítica; Tb: 100 °C (Temperatura de ebulição) até Tc: 374 °C (temperatura crítica). Fonte: CARDENAS-TORO et al., 2014b.

Na Figura 7, é esquematizado o efeito da reação de conversão de biomassa lignocelulósica mediante a hidrólise em água subcrítica pode romper a estrutura rígida do complexo lignocelulósico (CHAN et al., 2015), formando moléculas menores de 6 e 5 carbonos, tais como glicose, frutose, galactose, manose, xilose e arabinose (PRADO et al., 2014b). A solubilidade da matéria orgânica começa a aumentar rapidamente em condições de temperatura próximas a 200 °C e o meio de reação se caracteriza por uma fase única e homogênea para a conversão orgânica em condições subcríticas. Para que a solubilidade seja constante ou aumente, a pressão tem que ser relativamente moderada ou elevada, para que os sais sejam totalmente solubilizados e não precipitem (BRUNNER, 2009).

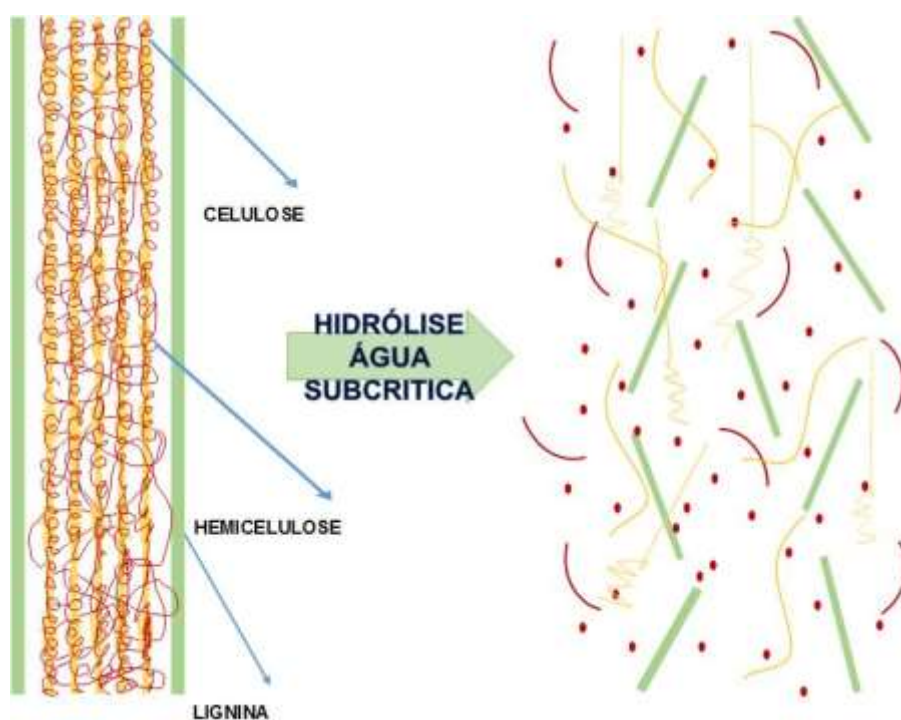


Figura 7. Esquema de tratamento hidrotérmico do complexo lignocelulósico (Adaptado de BALAT, 2011).

PRADO et al. (2014) estudaram a conversão de diversos resíduos agroindustriais em um reator semi-contínuo (50 mL) através da hidrólise com água subcrítica (208 e 257 °C) durante 30 min, com vazão de 33 mL/min e pressão de 20 MPa. Os resultados indicaram que nos ensaios com resíduos de fibra de palma o aumento da temperatura reduziu o rendimento de rafinose (0,1 %) e aumentar o rendimento de glicose (0,7%) e 5-HMF (0,8%). O rendimento de açúcares a partir de casca de coco não variou com a temperatura, e no caso de semente de uva o

rendimento de açúcares foi aproximadamente 1,0%. Todos estes estudos indicam que processos de hidrólise em água sub/supercrítica devem ser avaliados individualmente para cada matéria-prima. Mais recentemente MOHAN et al. (2015) estudaram a conversão de bambu em açúcares redutores totais (ART) por hidrólise em água subcrítica utilizando um reator em batelada a temperaturas de 170 °C a 200 °C, durante 40 min, obtendo máximo rendimento de 42.21% a 180 °C durante 25 min de reação.

ZHU et al. (2015) estudaram a conversão da espiga de milho em açúcares redutores mediante o tratamento hidrotérmico a 190–320 °C. Os resultados mostraram degradação completa da hemicelulose e celulose, com rendimentos de açúcares variando entre 5,15 % e 13,31 %. Estes resultados indicam que o hidrolisado se originou da hemicelulose, e uma vez que esta foi esgotada, iniciou-se a hidrólise da celulose, porém a degradação dos açúcares redutores (AR) formados foi mais rápida do que a degradação da celulose, o que resultou na estabilização do rendimento.

LIN et al. (2015) estudaram as reações competitivas de produção e degradação de açúcares a partir da palha de arroz a concentrações de 2,5 e 10 % m/m num reator em batelada com água subcrítica, a temperaturas de 250 a 300 °C, com pressões variando de 12 a 20 MPa e velocidades de agitação entre 100 rpm e 300 rpm. A maior produção e menor degradação de açúcares foi obtida a 280 °C, 5% m/m, 20 MPa e 200 rpm, o que resultou em rendimento de 0,346 g/g de palha de arroz. Aumentando a temperatura a 300 °C o rendimento diminui pela degradação dos açúcares em ácido acético e 2- metiltetra-hidrofurano.

3.6 Propriedades físico-químicas da água

As propriedades físico-químicas da água, tais como densidade, constante dielétrica, produto iônico, capacidade calorífica e viscosidade dinâmica mudam drasticamente com o aumento da temperatura, tornando a água subcrítica excelente meio para reações rápidas, homogêneas e eficientes (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; ZHU et al., 2015).

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades da água em função da pressão e temperatura.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da água.

	Água	Água Subcrítica		Água Supercrítica	
Temperatura (°C)	25	250	350	400	400
Pressão (MPa)	0,1	5	25	25	50
Densidade, ρ (g/cm³)	1	0,8	0,6	0,17	0,58
Constante dielétrica, ϵ (F/m)	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Produto iônico, pK_w	14	11,2	12	19,4	11,9
Capacidade calorífica, C_p (kJ/kg.K)	4,22	4,86	10,1	13	6,8
Viscosidade dinâmica, η (mPas)	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Fonte: (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

As propriedades da água subcrítica são diferentes das da água no estado líquido sob condições normais de pressão e temperatura. A alta fluidez da água representa grande vantagem nos processos químicos, porque a transferência de massa e difusão poderiam apresentar melhor eficiência no estado sub e supercrítico do que no estado líquido. A diferença entre os valores de densidade no estado supercrítico e no estado subcrítico, é que se inibem as reações iônicas que acontecem no estado subcrítico, favorecendo as reações de radicais livres do estado supercrítico, que são necessárias para formar gases como hidrogênio e metano (BASU; METTANANT, 2009). Com a variação da pressão e temperatura no ponto crítico a densidade da fase líquida e da fase gasosa podem ser alteradas continuamente (LOPPINET-SERANI; AYMONTIER; CANCELL, 2010).

O valor da constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura acima de 100 °C, e o número de ligações de hidrogênio diminuem. Como resultado, a água é adequada para degradar e decompor a biomassa em produtos líquidos, sólidos e gasosos (CHAN et al., 2015), porque apresenta comportamento como muitos solventes orgânicos devido à redução da polaridade (CARR; MAMMUCARI; FOSTER, 2010), fazendo com que os compostos orgânicos tenham miscibilidade completa (GUO et al., 2007; PETERSON et al., 2008).

A dependência do produto iônico da temperatura é notável, e este aumenta com o aumento da temperatura. Esta situação ocorre principalmente em temperaturas entre 250 e 350 °C. Por outro lado, quando a água está na fase supercrítica o produto iônico diminui, o que interfere na capacidade de solubilizar sais orgânicos. Assim,

substâncias inorgânicas são solubilizadas em hidrólise em água subcrítica, mas são praticamente insolúveis no processo de gaseificação com água supercrítica (BASU; METTANANT, 2009; CASTELLO; KRUSE; FIORI, 2013; LACHOS-PEREZ et al., 2015). A água em temperatura elevada funciona como um catalisador ácido, por causa de seu elevado produto iônico. Isto se deve às altas concentrações de íons H^+ e OH^- , podendo os compostos orgânicos apolares serem hidrolisados e solubilizados facilmente em água supercrítica (BASU; METTANANT, 2009; CARDENAS-TORO et al., 2014a). Portanto, a hidrólise com água subcrítica trata-se de uma tecnologia muito promissora, que pode ser utilizada para uma vasta gama de aplicações (WITHAG et al., 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção, estão descritos os passos realizados na seleção da matéria prima, os métodos de caracterização inicial da biomassa, hidrólise, cinéticas experimentais, e análises dos hidrolisados. Adicionalmente, são descritos os ensaios de otimização dos principais parâmetros de operação como temperatura e pressão do processo de hidrólise com água subcrítica a partir de resíduos de café. Também são descritas as análises dos hidrolisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e as análises dos resíduos sólidos por microscopia eletrônica de varredura.

4.1 Seleção da biomassa

As biomassas selecionadas foram os resíduos de pó e torta desengordurada do grão de café verde da espécie *Coffea arabica* (Figura 8). Os resíduos foram cedidos pela empresa Cooxupé, da cidade Guaxupé – MG, Brasil. O pó de café é procedente das etapas de beneficiamento e seleção do café verde (atrimento dos grãos), desde a chegada à empresa até sua classificação final e comercialização. A torta é um resíduo procedente das etapas de extração para produção de óleo de café verde.

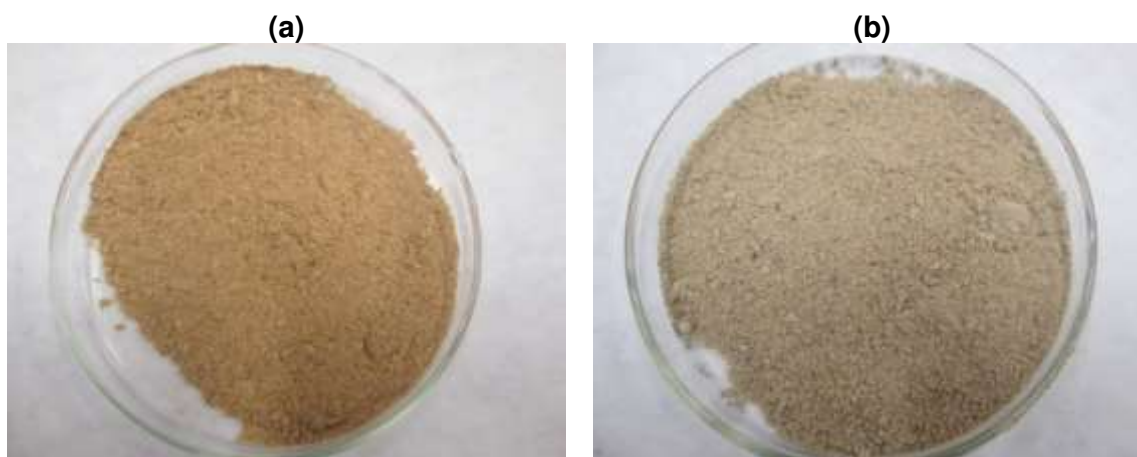


Figura 8. Imagem dos resíduos de café *in natura*: (a) pó de café verde; (b) torta desengordurada de café verde.

4.2 Técnicas analíticas de caracterização físico-química da biomassa

A caracterização físico-química da biomassa foi realizada no Laboratório de Processos Fermentativos e Tratamento de Águas Residuárias da Faculdade de Engenharia de Alimentos – LPFTAR - UNICAMP. As técnicas analíticas foram realizadas por métodos normatizados do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL- EUA) e metodologia AOAC (Associação de Químicos Analíticos Oficiais). A análise elementar (C, H e N) das duas matérias primas também foi realizada.

4.2.1 Diâmetro médio das partículas

A determinação do diâmetro de partículas utilizou o método de peneiramento. O jogo de peneiras possui aberturas de 9 mesh (2 mm), 16 mesh (1mm), 24 mesh (710 µm), 48 mesh (300 µm) e 80 mesh (180 µm) da série Tyler (W, S, Tyler, Wheeling, EUA). Com nível 10 de agitação vibratória tipo magnética (Bertel, Piracicaba, SP) durante 15 minutos. Cada peneira foi pesada antes e depois do processo de separação, usando uma balança semi-analítica (Marte, série AS2000, ±0,01g, Artlab, São Paulo, SP), para a determinação do diâmetro de partícula das matérias-primas. O diâmetro médio geométrico (d_{gw}) de partícula foi calculado segundo a norma da sociedade Americana de Engenharia Agrícola (ASAE ,2008), segundo a Equação 1. Os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata.

$$d_{gw} = \log^{-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i \cdot \log \bar{d}_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

d_{gw} = diâmetro geométrico de partícula [mm]

w_i = massa retida na i-ésima peneira [g]

$\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0.5}$, diâmetro médio de abertura nominal da i-ésima peneira [mm].

4.2.2 Determinação de sólidos totais e umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada a partir da metodologia TP-510-42621, “Determinação de sólidos totais em biomassa e sólidos totais dissolvidos em amostras de processos líquidos” do Laboratório Nacional de Energia

Renovável (SLUITER et al., 2008b). Este método foi desenvolvido para amostras de biomassa sólida e semi-sólida. Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram secos por 24 horas em estufa (FANEM, modelo 315 SE, SP), aquecida a 105 ± 5 °C. Após a secagem, os cadinhos foram colocados em dessecador até seu resfriamento a temperatura ambiente, durante 45 min. Após este procedimento, aproximadamente 2 g de amostra foram pesadas em balança semi-analítica (Mettler Toledo, AB204, Suíça). A massa do cadinho seco (W_c) e a massa do cadinho com amostra úmida (W_{cai}) foram registradas. A amostra foi colocada na estufa à temperatura de 105 °C por 24 horas. Após esse período o cadinho com amostra foi colocado no dessecador para esfriar até temperatura ambiente. A massa final foi registrada (W_{caf}) e o cadinho com amostra foi colocado novamente na estufa por um período adicional de 4 horas. Este procedimento foi repetido até mudança dentro de $\pm 0,1\%$ da massa final após o reaquecimento da amostra. A amostra foi armazenada em congelador a -5 °C para posterior determinação de proteínas, extrativos, cinzas e lignina. A umidade e o conteúdo de sólidos totais foram calculados conforme as Equações 2 e 3, respectivamente. Os experimentos foram realizados em triplicata.

$$\%ST_{105^{\circ}C} = \frac{W_{caf} - W_c}{W_{cai} - W_c} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$\%U_{105^{\circ}C} = 100 - \%ST_{105^{\circ}C} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

$U_{105^{\circ}C}$ = umidade a 105 °C

$ST_{105^{\circ}C}$ = sólidos totais a 105 °C

W_c = massa do cadinho seco [g]

W_{cai} = massa inicial do cadinho com amostra [g]

W_{caf} = massa final do cadinho com amostra [g].

4.2.3 Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada de acordo com a metodologia da Associação de Químicos Analíticos Oficiais (AOAC, 2001). Este método consiste na digestão inicial para a conversão dos compostos orgânicos e posterior separação da amônia por destilação, a qual é recolhida numa solução receptora, para depois ser titulada com ácido. Pesou-se 0,2 g de amostra e colocou-se a amostra no fundo do

tubo Kjeldahl com 1,0 g de mistura catalítica (7,0 g K₂SO₄ + 0,8 g CuSO₄) e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98%). Os tubos foram aquecidos até temperatura inicial de 100°C, a qual foi elevada gradativamente até 350 - 375 °C em digestor até obter solução transparente (amostra totalmente digerida). O tubo foi resfriado a temperatura ambiente. Após esfriamento o tubo foi conectado a destilador Kjeldahl (Marconi, Piracicaba, SP) e adicionou-se solução de NaOH (50%) até aparecimento de precipitado pardo escuro. Um Erlemeyer de 250 mL contendo 10 mL de ácido bórico com indicador misto (vermelho de metila + verde de bromo cresol) foi acoplado ao destilador Kjeldahl para recolher o destilado. O processo de destilação foi iniciado até recuperar volume de 100 mL no Erlenmeyer. O destilado coletado foi titulado com solução de HCl (0,02 N). Para o cálculo da porcentagem de nitrogênio na amostra foi utilizada a Equação 4. O valor para a proteína foi calculado a partir do teor de nitrogênio mediante a aplicação do fator de 5,3 para o café, empregado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2009). As equações a seguir foram utilizadas para o cálculo da proteína (%P):

$$\%N_2 = \frac{V_{HCl} \times M_{HCl} \times 14,01}{w_{AS,105^{\circ}C} \times 10} \quad \text{Equação 4}$$

$$\%P = \%N_2 \times F \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

V_{HCl} = volume gasto de solução de HCl [mL]

M_{HCl} = molaridade do HCl (0,02 N)

14,01 = massa atômica do nitrogênio

$w_{AS,105^{\circ}C}$ = massa da amostra seca a 105 °C [g], obtida a partir da determinação de sólidos totais a 105 °C

10 = fator de conversão

F = fator de conversão de N₂ a proteína (5,3)

N₂ = nitrogênio livre

P = proteína

4.2.4 Determinação de Extrativos

A determinação de extrativos foi realizado utilizando o método TP-510-42619 do Laboratório Nacional de Energia Renovável (SLUITER et al., 2008c), o qual está baseado na solubilidade de extrativos inorgânicos como sais de potássio e sódio em água, e extrativos orgânicos como gorduras, ceras e proteínas em etanol. A metodologia consistiu em uma primeira extração da matéria-prima com água, seguida de extração com etanol utilizando o sistema Soxhlet. Pesou-se aproximadamente 2,5 g de amostra obtida a partir da determinação de umidade a 105 °C num cartucho de papel filtro. Colocou-se 190 mL de água deionizada no balão do extrator Soxhlet e o sistema foi aquecido até ebulição mantendo refluxo de 4 a 5 ciclos durante 7 horas. Após a extração, a solução aquosa foi diluída a 250 mL, uma alíquota de 20 mL foi transferida a um frasco seco e esta amostra foi liofilizada.

Os extrativos solúveis em água foram expressos em base seca e calculados utilizando a Equação 6:

$$\%E_{H_2O} = \frac{(W_{PE} - W_P) \times 250}{W_{AS,105^\circ C} \times V} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

E_{H_2O} = extrativos em água

W_P = massa de placa de petri seca [g]

W_{PE} = massa da placa e extrativos após liofilização [g]

V = volume da alíquota da solução aquosa [mL]

$W_{AS,105^\circ C}$ = massa da amostra seca a 105 °C [g], obtida a partir da determinação de sólidos totais a 105 °C.

O resíduo obtido da extração com água foi utilizado na extração com etanol. Para isto, colocou-se 190 mL de etanol no balão de Soxhlet previamente pesado. O sistema foi aquecido até ebulição mantendo refluxo de 6 ciclos por hora durante 24 horas. Após este período o resíduo de extração foi lavado com 100 mL de etanol e a solução etanólica foi evaporada em evaporador rotativo a vácuo (Fisaton, Modelo 802D) a temperatura de 40°C com bomba de vácuo (Prismatec- Modelo 132 - Tipo 2VC). O resíduo da extração foi seco e armazenado em congelador a -5 °C para a

determinação de lignina. Os extrativos solúveis em etanol foram calculados em base seca segundo a Equação 7:

$$\%E_{\text{etanol}} = \frac{(W_{\text{BE}} - W_{\text{B}})}{W_{\text{AS},105^{\circ}\text{C}}} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde,

E_{etanol} = extrativos em etanol

W_{B} = massa do balão seco [g]

W_{BE} = massa do balão e extrativos após evaporação [g]

$W_{\text{AS},105^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca [g].

4.2.5 Determinação de cinzas

A determinação de cinzas foi realizada utilizando o método TP-510-42622 do Laboratório Nacional de Energia Renovável (SLUITER et al., 2008a). Colocou-se aproximadamente 0,5 g de amostra seca a 105 °C num cadinho de porcelana previamente seco em mufla a 600°C. Depois o cadinho foi aquecido utilizando bico de Bunsen até a amostra carbonizar. Posteriormente, a amostra foi incinerada em mufla, inicialmente a temperatura mais baixa e depois a 600 °C por 24 horas. A massa final do cadinho e sólidos foi registrada. A determinação do teor de cinzas foi calculada de acordo com a Equação 8:

$$\%C = \frac{W_{\text{CCinza}} - W_{\text{c}}}{W_{\text{AS},105^{\circ}\text{C}}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde,

C = cinzas

W_{ccinza} = massa do cadinho e cinzas após incineração [g]

W_{c} = massa do cadinho seco [g]

$W_{\text{AS},105^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca [g], obtida a partir da determinação de sólidos totais a 105 °C.

4.2.6 Análise elementar CHN

A análise elementar (quantificação de C, H e N) dos resíduos de café foi determinada no equipamento de marca Perkin Elmer, CHN – Series II 2400, na Central Analítica do Instituto de Química - Unicamp. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados mediante os procedimentos analíticos de acordo com o manual do equipamento. o teor de oxigênio foi obtido por diferença, segundo a Equação 9 (BECH; JENSEN; DAM-JOHANSEN, 2009):

$$O = 100 - C - H - N \quad \text{Equação 9}$$

Onde,

O é o teor de oxigênio (%)

C é o teor de carbono (%)

H é o teor de hidrogênio (%)

N é o teor de nitrogênio (%).

4.2.7 Determinação de celulose, hemicelulose, lignina solúvel e insolúvel

O conteúdo de lignina solúvel e insolúvel em ácido foi determinado baseado no método TP-510-42618 (SLUITER et al., 2011). Foram pesadas 0,3 g de amostra previamente seca a 105°C na estufa, às quais foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72% m/m em um frasco de massa conhecida. O frasco foi colocado em banho maria a 30 °C com ultrassom (por 60 minutos) para chegar a mistura completa. A amostra foi posteriormente resfriada a temperatura ambiente e adicionados 84 mL de água para obter concentração final de 4% m/m. O frasco com a solução foi colocado em uma autoclave a 120 °C por 45 minutos. Utilizou-se um sistema de filtração a vácuo para separar o resíduo sólido, o qual foi colocado em um cadinho de massa conhecida. O sólido foi seco em estufa a 105°C por 4 horas até massa constante. Após este período o cadinho foi colocado em forno a 575 °C por 24 horas e a massa final foi registrada para o cálculo de lignina insolúvel. A solução filtrada foi analisada a partir dos valores de absorbância medida no comprimento de onda de 240 nm para o cálculo da lignina solúvel. O teor de lignina solúvel e insolúvel foi calculada segundo as Equações 10 e 11:

$$\%LIA = \left(\frac{((W_{C+RI,105\text{ }^{\circ}\text{C}} - W_C) - (W_{C+Cinza} - W_C)) - \%P}{W_{AS,105\text{ }^{\circ}\text{C}}} \right) * 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde,

LIA = Lignina Insolúvel em ácido

$W_{AS, 105^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 105 °C [g], obtida a partir da determinação de sólidos totais a 105 °C

W_C = massa do cadinho seco a 600 °C [g]

$W_{C+RI, 105^{\circ}\text{C}}$ = massa do cadinho seco e resíduos insolúveis a 105 °C

$W_{C+Cinza}$ = massa do cadinho seco e cinzas [g]

P = proteína.

$$\%LSA = \left(\frac{A_{240\text{nm}} * V_{\text{filtrado}} * F_{\text{dil}}}{W_{AS,105^{\circ}\text{C}} * e * \lambda} \right) * \left(\frac{100 - \%E}{100} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

LSA = Lignina solúvel em ácido [%]

$W_{AS, 105^{\circ}\text{C}}$ = massa da amostra seca a 105°C [g], obtida a partir da determinação de sólidos totais a 105 °C

$A_{240\text{nm}}$ = absorbância a 240 nm

V_{filtrado} = volume do filtrado [mL]

e = fator (25, valor recomendado pelo método para o comprimento de onda 240 nm)

E = extrativos [%]

F_{dil} = fator de diluição

$$F_{\text{dil}} = \frac{V_{af} + V_d}{V_{af}}$$

V_{af} = volume da alíquota filtrada

V_d = volume de diluição

A determinação da celulose e hemicelulose (holocelulose) é complementar à determinação de lignina. Neste caso, a fração de polissacarídeos permanece como resíduo sólido branco e a lignina presente é transformada em produtos solúveis e separada por filtração a vácuo. O procedimento consiste em pesar aproximadamente 2,0 g de amostra livre de extrativos. A amostra é transferida para um béquer ao qual

são adicionados 80 mL de água deionizada, 0,25 mL de ácido acético glacial e 0,75 g de clorito de sódio. Os béqueres são levados a banho maria a 80 °C, onde permanecem por 1 hora, sendo agitados a cada 10 min. Transcorrido esse tempo, a amostra é filtrada a vácuo e o resíduo lavado com 100 mL de água e 25 mL de acetona. O resíduo é levado a estufa e seco a 105 °C por 4 horas. Em seguida transfere-se o resíduo para um dessecador por 45 min. Finalmente, pesa-se o resíduo seco, e através da diferença entre a massa final e a massa da amostra inicial determina-se a quantidade de holocelulose.

4.3 Processo de hidrólise com água subcrítica

A unidade do processo de hidrólise com água sub/supercrítica capaz de converter biomassa lignocelulósica em produtos de maior valor agregado e energia é mostrada na Figura 9. A Figura 10 mostra o diagrama do processo de hidrólise. Apesar de a unidade também conter um reator de gaseificação, optou-se por trabalhar somente com o reator de hidrólise. O equipamento pode operar com temperaturas na faixa entre 50 e 400°C e pressões na faixa de 10 a 40 MPa. O sistema é composto por uma bomba de alta pressão (LabAlliance, Serie III, State College, EUA) para o bombeamento de água, um banho termostático (Tecnal, TE-2009, -10 a 80 °C) para o resfriamento do produto, um reator de aço inoxidável com volume de 110 mL (Figura 11), o reator possui dois termopares (1° termopar localizado no interior do reator e o 2° termopar localizado na saída do reator), uma camisa de aço inoxidável equipada com resistência elétrica (1500W) para o aquecimento da água, uma válvula reguladora de pressão “Back-Pressure” (Swagelok – Tecflux LTDA, 0,69 - 68,95 MPa), um trocador de calor ligado ao banho termostático, e por último um separador líquido-gás (Vidro boro silicato, 46x200mm). O equipamento também possui um painel de controle de temperatura para as medições dos termopares, medidores de pressão e válvulas de bloqueio (LACHOS-PEREZ et al., 2015).

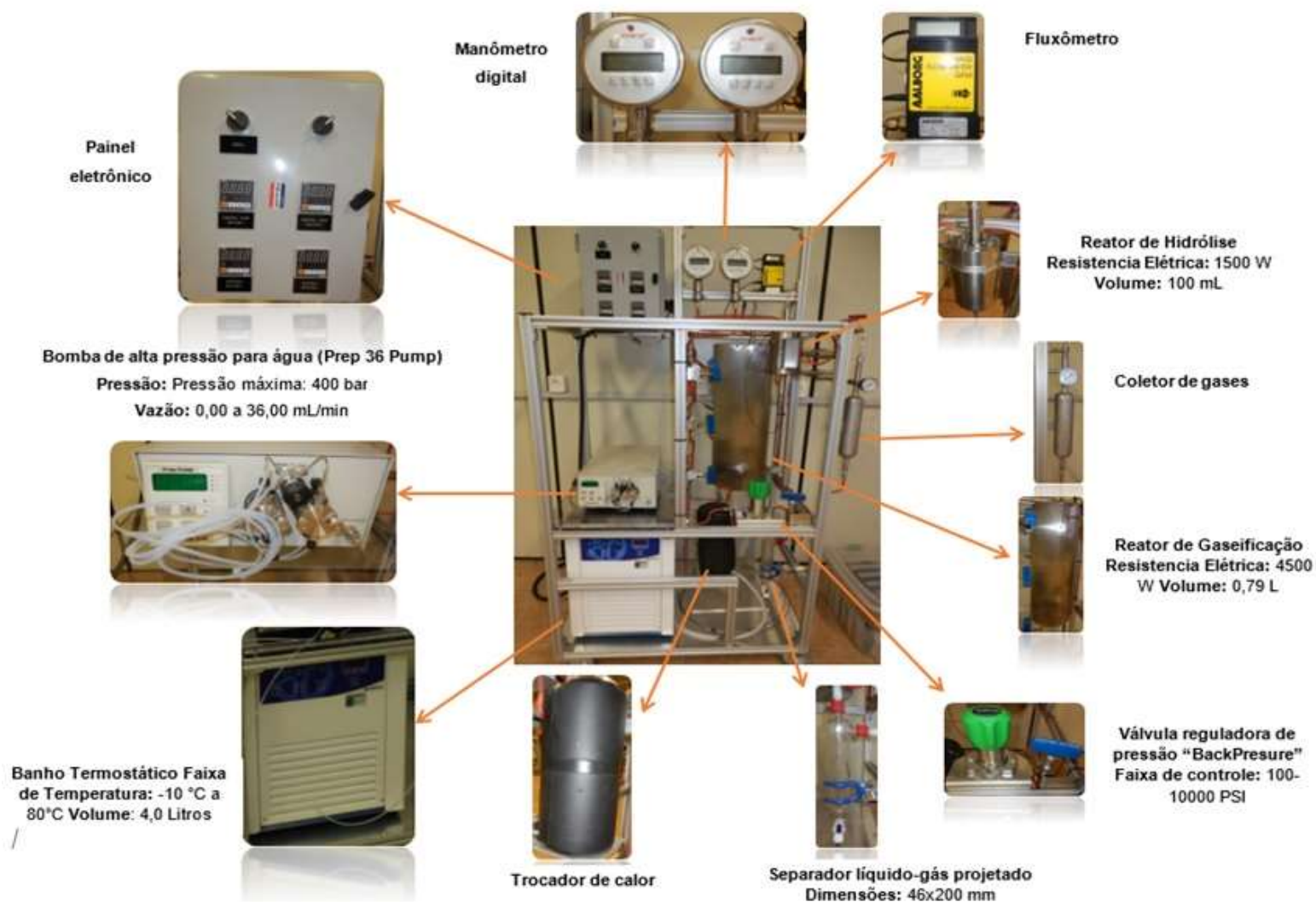


Figura 9. Equipamento para hidrólise de biomassa com água sub/supercrítica.

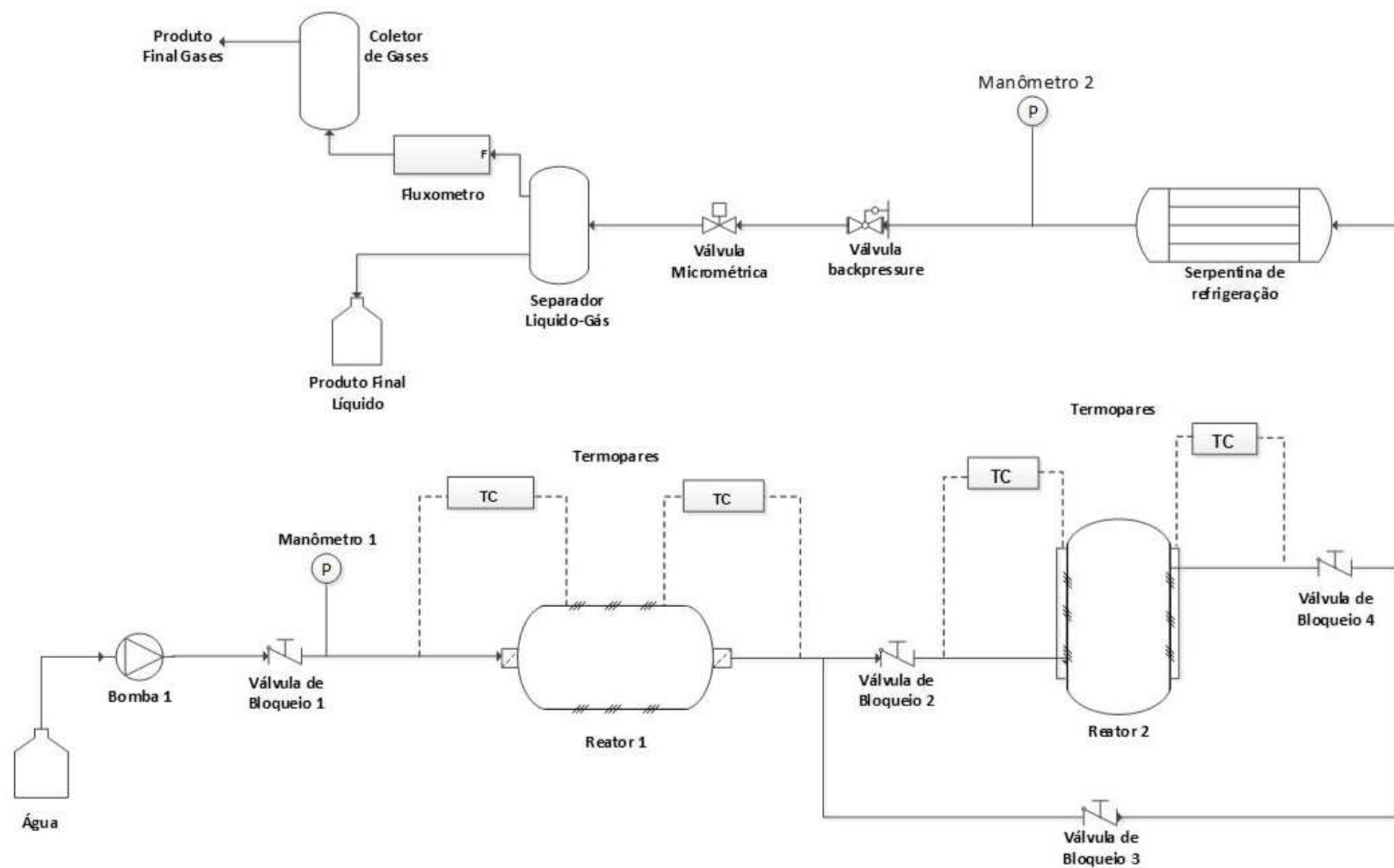


Figura 10. Diagrama do processo de hidrólise sub/supercrítica em regime semi-contínuo.

Onde: TC: Indicador e controlador de temperatura.

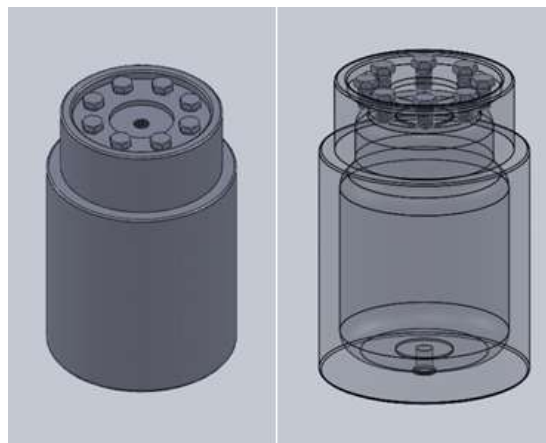


Figura 11. Desenho do reator de hidrólise com volume total de 110 mL

4.4 Descrição da partida do reator no processo de hidrólise

Os resíduos de café foram introduzidos no interior do reator de hidrólise com massa seca conhecida para cada ensaio. O processo se iniciou com o bombeamento da água com vazão constante de 10 mL/min para o reator de hidrólise. Uma vez que o sistema foi preenchido com água em todas as tubulações, e encontrou-se totalmente pressurizado, a bomba foi desligada. O tempo de pressurização foi de aproximadamente 10 min para cada ensaio. A seguir, o sistema de aquecimento foi ligado, no qual serão registrados perfis de temperatura até atingir a temperatura do processo. A bomba foi ligada quando a temperatura desejada no interior do reator foi atingida. Para o controle da temperatura do processo foram utilizados o termopar 1 (Interior do reator) e termopar 2 (saída do reator). Até a estabilização da temperatura e a pressão do processo desejada, iniciaram a coleta do produto. Os hidrolisados foram coletados em frascos a cada 2 min durante 36 min, e armazenados para posterior análise. Finalizado o ensaio, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, a tampa superior do reator foi aberta e o material residual foi retirado do reator, pesado e armazenado em freezer para posterior análise por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM). O fluxograma do funcionamento do processo é apresentado na Figura 12.

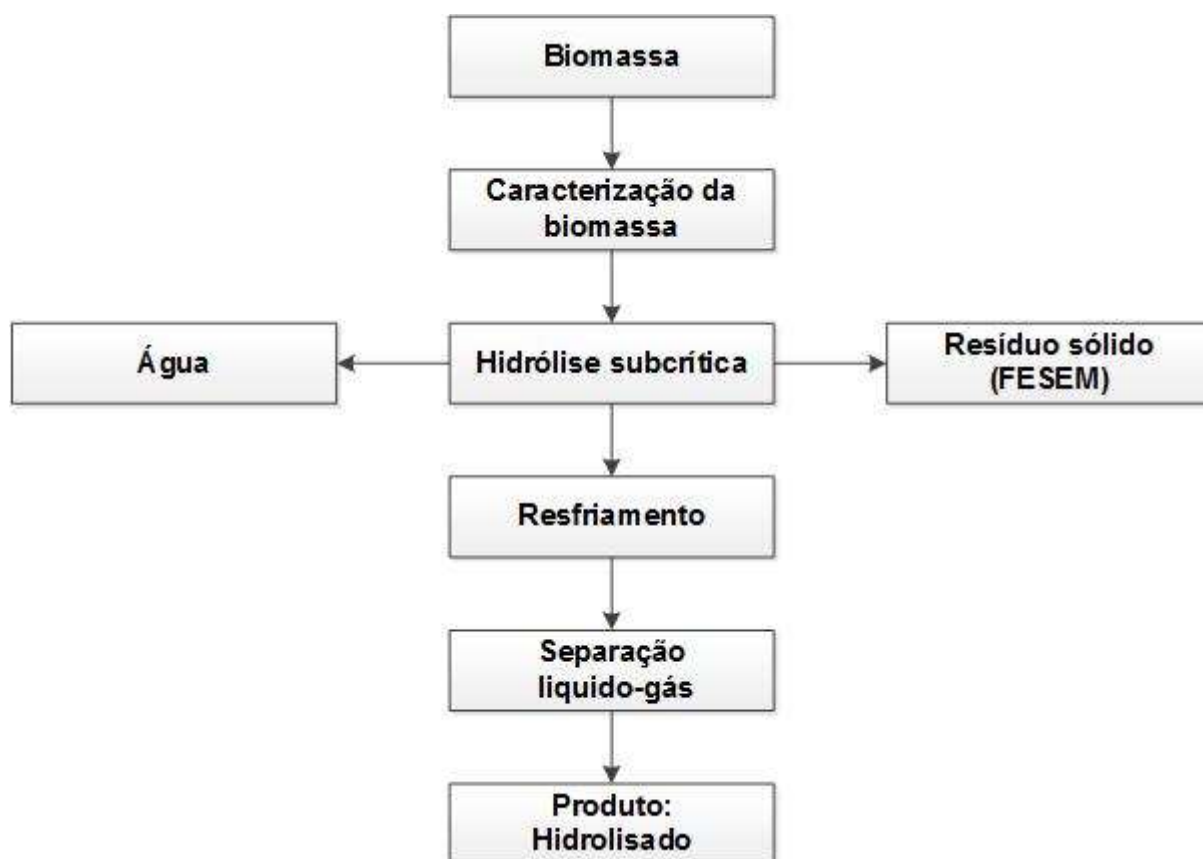


Figura 12. Fluxograma do processo experimental de hidrólise

4.4.1 Cinética de hidrólise

Os ensaios para a obtenção da cinética de hidrólise foram realizados como descrito na Tabela 2, sob diferentes pressões de (22,5 e 30 MPa) e temperaturas (150°C, 175°C, 200°C e 250°C). A vazão de água foi fixada em 10 mL/min para cada ensaio. A descrição detalhada dos experimentos é apresentada no apêndice A. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 2. Parâmetros operacionais da hidrólise do pó e torta desengordurada de grão de café verde utilizados em cada ensaio.

Ensaio	Matéria prima	Massa [g]	Pressão [MPa]	Temperatura [°C]
1	Pó	5	22,5	150
2		5	22,5	175
3		10	22,5	200
4		10	22,5	250
5		5	30	150
6		5	30	175
7		10	30	200
8		10	30	250
1	Torta	5	22,5	150
2		5	22,5	175
3		10	22,5	200
4		5	30	150
5		5	30	175
6		10	30	200

4.4.2 Análises químicas dos hidrolisados

As amostras líquidas foram analisadas quanto ao conteúdo de açúcares redutores, açúcares redutores totais, pH e composição (teor de arabinose, celobiose, glicose, xilose).

As morfologias das amostras sólidas foram caracterizadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM).

4.4.2.1 Conteúdo de açúcares redutores

Os hidrolisados obtidos no processo hidrólise em água subcrítica foram analisados utilizando o método colorimétrico de Somogyi–Nelson. A concentração dos açúcares redutores foi determinada através de uma curva padrão de glicose em concentrações de 0,05 – 0,50 g/L. O método é baseado na reação da hidroxila hemiacetálica (denominada também hidroxila redutora), o que confere aos monossacarídeos propriedades de ser um agente redutor em reações de óxido-redução. Os açúcares redutores contêm um grupo aldeído ou cetônico que, em soluções alcalinas, reduz íons de cobre, prata, bismuto e mercúrio a compostos de menor valência. O princípio do método de Somogyi-Nelson está na redução de Cu^{++} a Cu^+ pelo açúcar redutor com formação Cu_2O , que reduz o arsênio-molibdato e

produz um composto de coloração azul (Nelson, 1960). Para esta análise foi necessário o preparo de duas soluções reagentes. O reagente de Somogyi-Nelson I (SNI) foi preparado utilizando 6,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 24 g de Na_2CO_3 anidro, 16 g de NaHCO_3 , 12 g de tartarato de sódio e potássio anidro e 18 g de Na_2SO_4 anidro, adicionados nesta ordem em aproximadamente 600 mL de água destilada e tendo posteriormente o volume completado para 1 L. A solução permaneceu em repouso por uma noite em ambiente escuro e depois foi filtrada em papel filtro. Finalmente, ela foi armazenada em frasco escuro em temperatura ambiente.

Na segunda parte do método, o reagente de Somogyi-Nelson II (SNII) foi preparado dissolvendo 53,093 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 900 mL de água destilada, e adicionando 42 mL de H_2SO_4 lentamente. Para preparar a segunda parte, foram dissolvidos 6 g de Na_2HAsO_4 anidro em 50 mL de água destilada. A primeira e a segunda parte foram misturadas e mantidas a 37 °C por 24 h.

As amostras (1 mL) analisadas de acordo com o método de Somogyi-Nelson foram misturadas a 2 mL de reagente SNI (Somogy-Nelson I) em tubos de ensaio, os quais foram inseridos em banho maria a 100 °C, durante 6 minutos. Após resfriados, colocou-se 2 mL de reagente SNII (Somogy-Nelson II) e deixou-se em repouso por 5 minutos. Posteriormente, diluiu-se as amostras a 25 mL para obtenção da leitura de absorbância em espectrofotômetro (DR/4000U Spectrophotometer) com comprimento de onda de 540 nm. As amostras de branco eram de água deionizada aplicando o mesmo tratamento.

4.4.2.2 Conteúdo de açúcares redutores totais

A quantificação dos açúcares redutores totais iniciou-se com uma hidrólise ácida do hidrolisado como pré-tratamento com intuito de romper as ligações de dissacarídeos e oligossacarídeos presentes nas amostras. O pré-tratamento de hidrólise da amostra foi realizado adicionando-se 2,0 mL de HCl 2 N a 2 mL de amostra em tubos de ensaios aquecidos em banho maria a 100°C, durante 5 minutos. Em seguida os tubos foram levados a banho de gelo e foi adicionado 2 mL de NaOH 2 N com agitação. Finalmente foi retirado 1,0 mL de sobrenadante para a quantificação mediante o método colorimétrico de Somogy-Nelson, descrito na Seção 4.4.2.1.

4.4.2.3 Determinação do rendimento de açúcares redutores e redutores totais

Para cada experimento de hidrólise em água subcrítica foram calculados o rendimento de açúcares redutores e redutores totais obtidos de acordo com as Equações 12 e 13:

$$Y_{AR} = \frac{M_{ARP}}{M_{MPI}} * 100 \quad \text{Equação 12}$$

$$Y_{ART} = \frac{M_{ARTP}}{M_{MPI}} * 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde,

Y = gramas de açúcares redutores e açúcares redutores totais equivalentes em glicose/100g de matéria prima

M_{ARP} é a massa de açúcares redutores no produto

M_{ARTP} é a massa de açúcares redutores totais no produto

M_{MPI} é a massa da matéria prima colocada no reator.

4.4.2.4 Determinação de pH

O hidrolisado líquido foi recolhido em intervalos de 2 minutos, e o pH foi medido imediatamente ao atingir a temperatura ambiente, utilizando um pH-metro digital (Digimed, modelo DM-20).

4.4.2.5 Determinação de açúcares por cromatografia líquida de alta eficiência

As amostras líquidas dos hidrolisados da torta desengordurada de grão de café verde foram analisadas para a determinação da concentração de açúcares por HPLC. Os hidrolisados foram, em primeiro lugar, filtrados com auxílio de seringa e filtro de 0,45 μm , colocados em frascos e posteriormente analisados. As amostras foram identificadas e quantificadas por cromatógrafo líquido (HPLC) da marca Thermo Scientific com sistema Dionex Ultimate 3000. A coluna era do tipo Aminex HPX-87H, detector RI-101 (Shodex), fase móvel de ácido sulfúrico 5 mmol^{-1} , volume de injeção de 20 μL com vazão de 0,6 mL/min , temperatura de 15 $^{\circ}\text{C}$, temperatura do forno da coluna de 35 $^{\circ}\text{C}$ e detector a temperatura ambiente. A curva padrão de calibração foi construída com padrões puros de arabinose, celobiose, glicose e xilose. A identificação e quantificação de açúcares foi realizada pelo tempo de retenção (t_R).

4.4.2.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A análise por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM – “Field Emission Scanning Electronic Microscopy”) permitiu compreender o que acontece com a estrutura morfológica da superfície da matéria prima. As imagens de FESEM foram obtidas de amostras resultantes de torta desengordurada de grão de café verde após o processo de hidrólise em água subcrítica nas temperaturas de 150 °C, 175 °C e 200 °C. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo da marca FEI (Quanta 650, Hillsboro, Oregon, EUA). Antes das análises as amostras secas foram cobertas com ouro (Au) em um metalizador SCD 050 (Oerlikon-Balzers, Balzers, Liechtenstein). Ambos os equipamentos estão disponíveis no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado em Campinas-SP. As análises das superfícies das amostras foram realizadas sob vácuo, usando tensão de aceleração de 5 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química inicial dos resíduos de café

No resultado obtido na análise de tamanho de partícula observa-se a diferença encontrada após peneiramento dos tipos de resíduos de café retidos em cada uma das peneiras utilizadas, como é mostrado na Figura 13 e Figura 14. A Tabela 3 apresenta os valores dos diâmetros geométricos das matérias-primas.

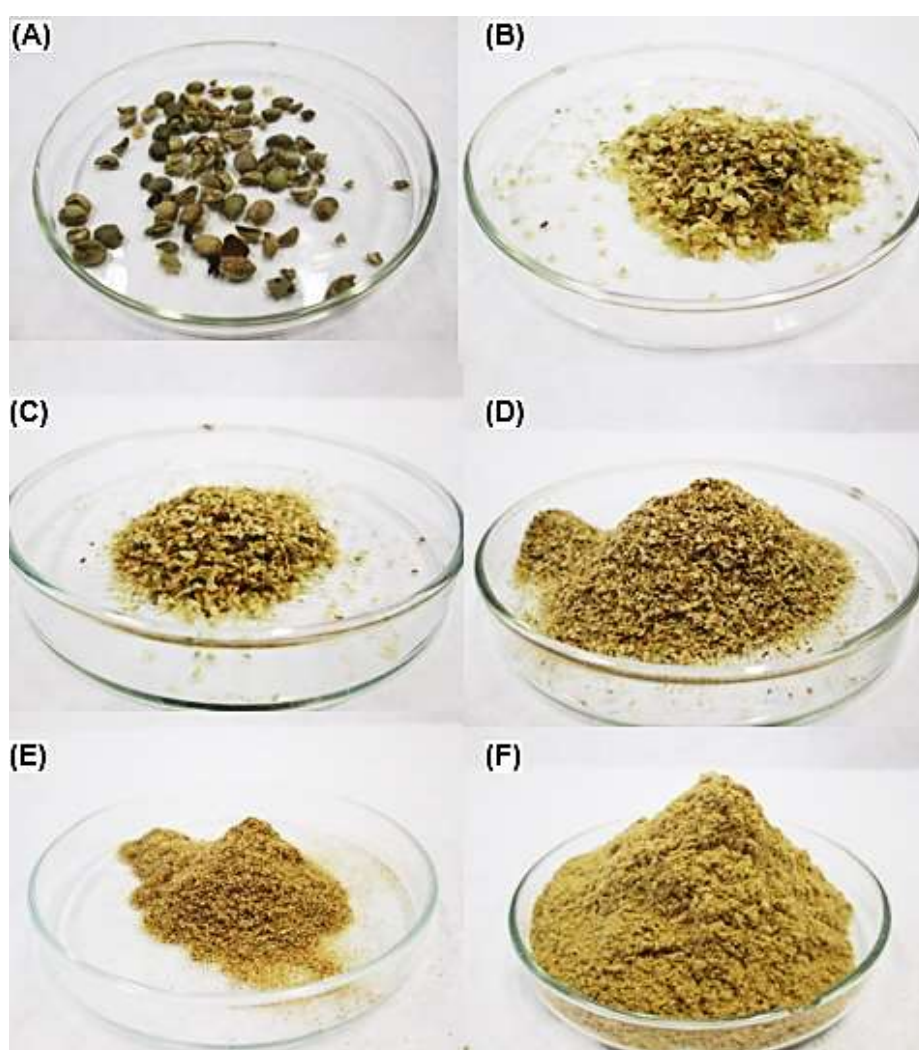


Figura 13. Imagens do pó de café retido após peneiramento: (A) Peneira Tyler 10; (B) Peneira Tyler 18; (C) Peneira Tyler 25; (D) Peneira Tyler 50; (E) Peneira Tyler 80; (F) Material coletado no fundo do jogo de peneiras.

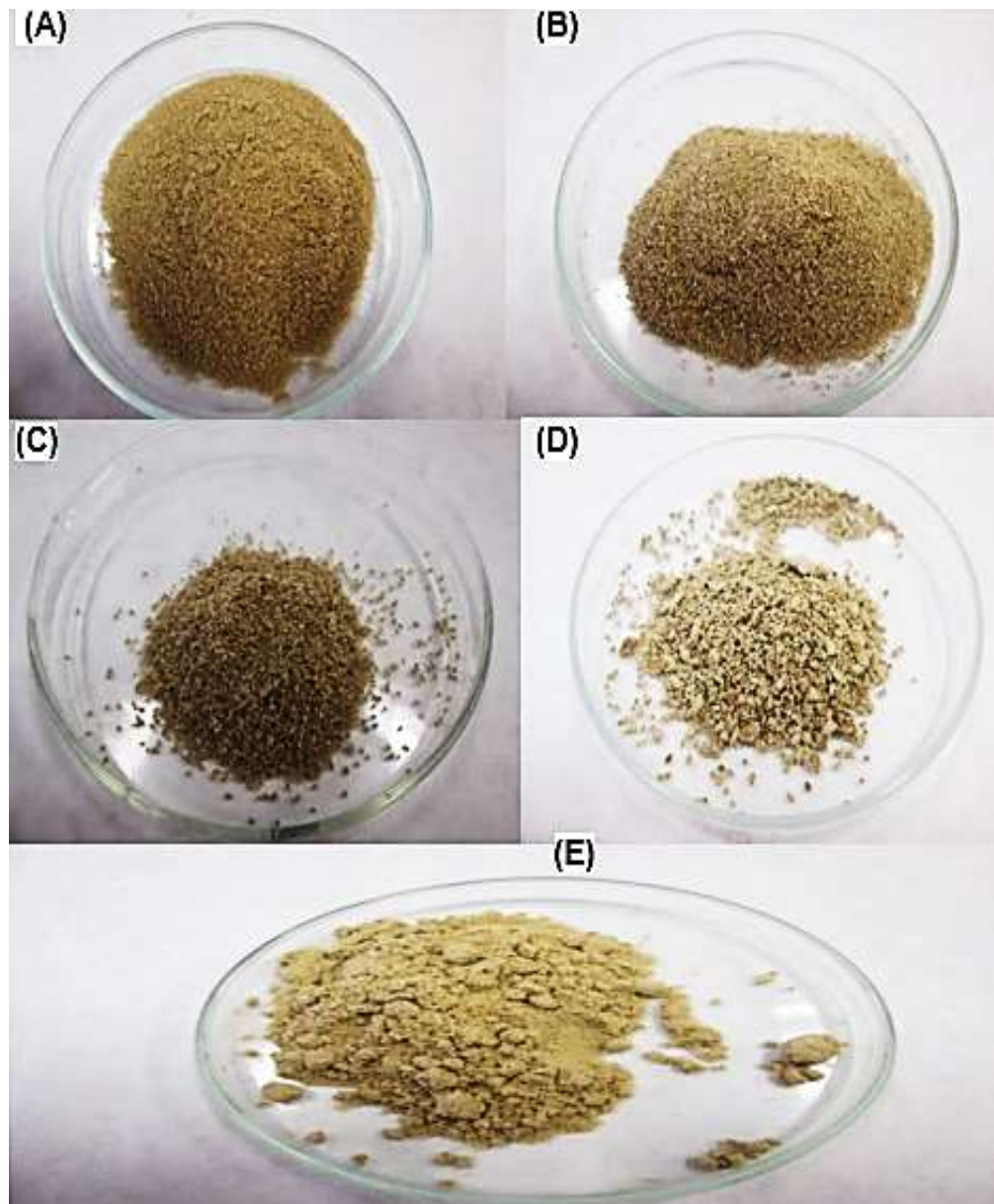


Figura 14. Imagens da torta de grão de café verde retido após peneiramento: (A) Peneira Tyler 18; (B) Peneira Tyler 25; (C) Peneira Tyler 50; (D) Peneira Tyler 80; (E) Material coletado no fundo do jogo de peneiras.

Tabela 3. Diâmetro geométrico dos resíduos de café (pó e torta).

Matéria Prima	Nº Peneiras Tyler	ϕ [mm]	di [mm]	Dgw1 [mm]
Pó	10	2,00	2,00	$0,84 \pm 0,24$
	18	1,00	1,41	
	25	0,71	0,84	
	50	0,30	0,46	
	80	0,18	0,23	
Torta	18	1,00	1,00	$0,48 \pm 0,08$
	25	0,71	0,84	
	50	0,30	0,46	
	80	0,18	0,23	

Os resultados da caracterização dos resíduos de café: umidade, sólidos totais, cinzas, extrativos em água, extrativos em etanol e proteínas estão apresentados na Tabela 4. Os teores de cinzas, extrativos em água e etanol, proteínas foram apresentados em base seca.

Tabela 4. Resultados da caracterização inicial dos resíduos de café (pó e torta).

	Torta	Pó
Umidade (%)	$5,2 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,1$
Sólidos totais (%)	$94,7 \pm 0,1$	$91,3 \pm 0,1$
Base seca		
Cinzas (%)	$4,4 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$
Extrativos em água (%)	$39,1 \pm 1,7$	$28,4 \pm 1,7$
Extrativos em etanol (%)	$8,9 \pm 0,9$	$6,1 \pm 1,4$
Proteínas (%)	$7,6 \pm 0,3$	$11,5 \pm 0,2$

O teor de cinzas encontrado neste estudo é próximo aos valores encontrados por Brum et al. (2008) que foi 1,37% de cinza do pergaminho e 9,65% da polpa de café, os quais estão dentro da faixa de valores dos resíduos do processamento de café.

Os teores de extrativos em água e álcool encontrados foram maiores do que os reportados na literatura. Brum (2007) determinou o teor de extrativos totais utilizando solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v) e o valor médio encontrado foi de 7,00 % para pergaminho (película interna do grão) e 26,00% para a polpa de café. Paula (2010) obteve 10,49% de extrativos totais para o caule do café e 7,63 % para o pergaminho. Os extrativos são basicamente o material orgânico presente na

biomassa, como compostos fenólicos, terpenos, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonoides. (MARABEZI, 2009; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Estes materiais são extraídos por diferentes tipos de solvente orgânicos. Os extrativos inorgânicos como cinzas, sais e óxidos de diferentes tipos de elementos provenientes do próprio grão de café, além de ser o resultado do solo remanescente na biomassa, e podem ser extraídos por lavagem.

5.1.1 Análise elementar

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a análise elementar dos resíduos de café. As matérias-primas contêm, principalmente, alta concentração de carbono e oxigênio, compreendidos na faixa entre 45,20 a 46,98%. Porcentagens mínimas de nitrogênio (1,62 a 2,68 %m/m) e hidrogênio (6,20 e 6,90 % m/m) também foram observadas para pó e torta, respectivamente.

Tabela 5. Análise elementar de resíduos de café comparada a dados da literatura

Amostras	Carbono % m/m	Hidrogênio % m/m	Nitrogênio %m/m	Oxigênio (*) %m/m
Pó de café	45,20 ($\pm 0,2$)	6,20 ($\pm 0,4$)	1,62($\pm 0,02$)	46,98
Torta de grão de café verde	44,50 ($\pm 0,2$)	6,90 ($\pm 0,1$)	2,68 ($\pm 0,05$)	45,92
PROTÁSIO et al., 2012				
Casca e pergaminho	46,50	6,38	----	39,86
PAULA, 2010				
Caule	48,6	6,8	0,5	44,00
Pergaminho	47,2	6,9	0,5	45,10
BRUM, 2007				
Pergaminho	44,00	5,40	0,70	49,90
Polpa de café	38,70	5,40	1,60	54,30

(*) obtido por diferença.

PROTÁSIO et al. (2012) encontraram valores superiores para carbono, valor similar para hidrogênio, mas menor porcentagem de oxigênio. Paula (2010) realizou análise elementar de caule e pergaminho de café e obtiveram valores superiores para o carbono, menores para o nitrogênio, e valores similares para o oxigênio. Ressalta-se que a constituição química desses resíduos pode apresentar diferenças, mesmo que sejam resíduos de uma mesma espécie, considerando a

origem dos resíduos, obtidos de diferentes processos podendo estar contaminados com outros resíduos e/ou armazenados de maneira diferente. Os valores encontrados por BRUM et al. (2008) para o pergaminho e a polpa de café para os percentuais dos elementos foram similares. Os maiores percentuais foram verificados para carbono, hidrogênio e nitrogênio para ambos os resíduos.

5.1.2 Determinação de lignina, celulose e hemicelulose

Os dados da composição de lignina (solúvel e insolúvel) e holocelulose dos resíduos de café estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Composição de lignina solúvel e insolúvel dos resíduos de café.

	Torta	Pó
Lignina solúvel em ácido (%)	9,14 ± 0,31	9,08 ± 0,76
Lignina insolúvel em ácido (%)	1,44 ± 0,08	1,87 ± 0,12
Lignina Total (%)	10,58	10,95
Holocelulose (celulose e hemicelulose) (%)	56,94 ± 0,58	67,46 ± 7,04

Os resultados obtidos mostram que as duas biomassas estudadas apresentam teor de lignina solúvel e insolúvel similar aos encontrados na literatura. BRUM (2007) obteve valores mais elevados que os apresentados neste estudo quando analisou resíduos de café (pergaminho e polpa), sendo para o pergaminho o valor médio de 20,49 % e para a polpa de 16,48%. Adicionalmente, os resultados de lignina solúvel mostraram-se bastante inferiores aos encontrados neste estudo, com valor médio de 1,5% para o pergaminho e 1,07% para a polpa. Protásio et al. (2012) obtiveram na quantificação de lignina dos resíduos do processamento do café um valor de 31,03 %, e Paula (2010) encontraram 22,88 % e 23,04 % de lignina para o caule e pergaminho, respectivamente. Estes resultados são elevados quando comparados ao presente trabalho.

Os resíduos de pó e torta apresentaram 56,94% de holocelulose para a torta desengordurada de grão de café verde e 67,46% para o pó de grão de café verde, mostrando que se trata de uma biomassa lignocelulósica. A quantidade de holocelulose de resíduos de café encontrada por BRUM (2007) foi de 75,97% para o pergaminho e 52,50% para a polpa de café. Paula (2010) obteve em seu estudo

valores holocelulose de 65,51 % para o caule e 67,87 % para o pergaminho, valores mais similares ao teor encontrado na torta desengordurada de grão de café verde.

Os resultados da composição do pó e da torta de grão café verde tratados neste trabalho foram comparados com resultados de outros tipos de resíduos do processamento do café como o pergaminho, polpa e caule.

5.2 Processo de hidrólise em água subcrítica

5.2.1 Perfis de temperatura do processo

Na Figura 15 e Figura 16 são apresentados os perfis de temperatura no interior e na saída do reator de hidrólise, dos experimentos com torta desengordurada e pó de grão de café verde a diferentes pressões.

O aumento da temperatura de saída e a diminuição da temperatura no interior do reator levaram de 12 - 15 minutos para estabilizar.

O tempo de aquecimento do reator variou de acordo com a temperatura do ensaio, assim o perfil de temperatura na primeira etapa pode ser visualizado como um perfil crescente, durante o tempo necessário para o processo atingir a temperatura desejada (tempo estático). Após este período, por ligar-se a bomba para realizar a coleta dos hidrolisados, houve um aumento da temperatura de saída do reator que levou de 12 a 15 min, como pode ser visualizada em todos os gráficos na Figura 15 e Figura 16, até finalmente a temperatura estabilizar. Pode-se observar diferença entre as temperaturas no interior e saída do reator, e, portanto, escolheu-se reportar os resultados em termos da temperatura de saída do reator. Após a estabilização da temperatura iniciou-se o período dinâmico, que é o tempo zero para a coleta dos hidrolisados.

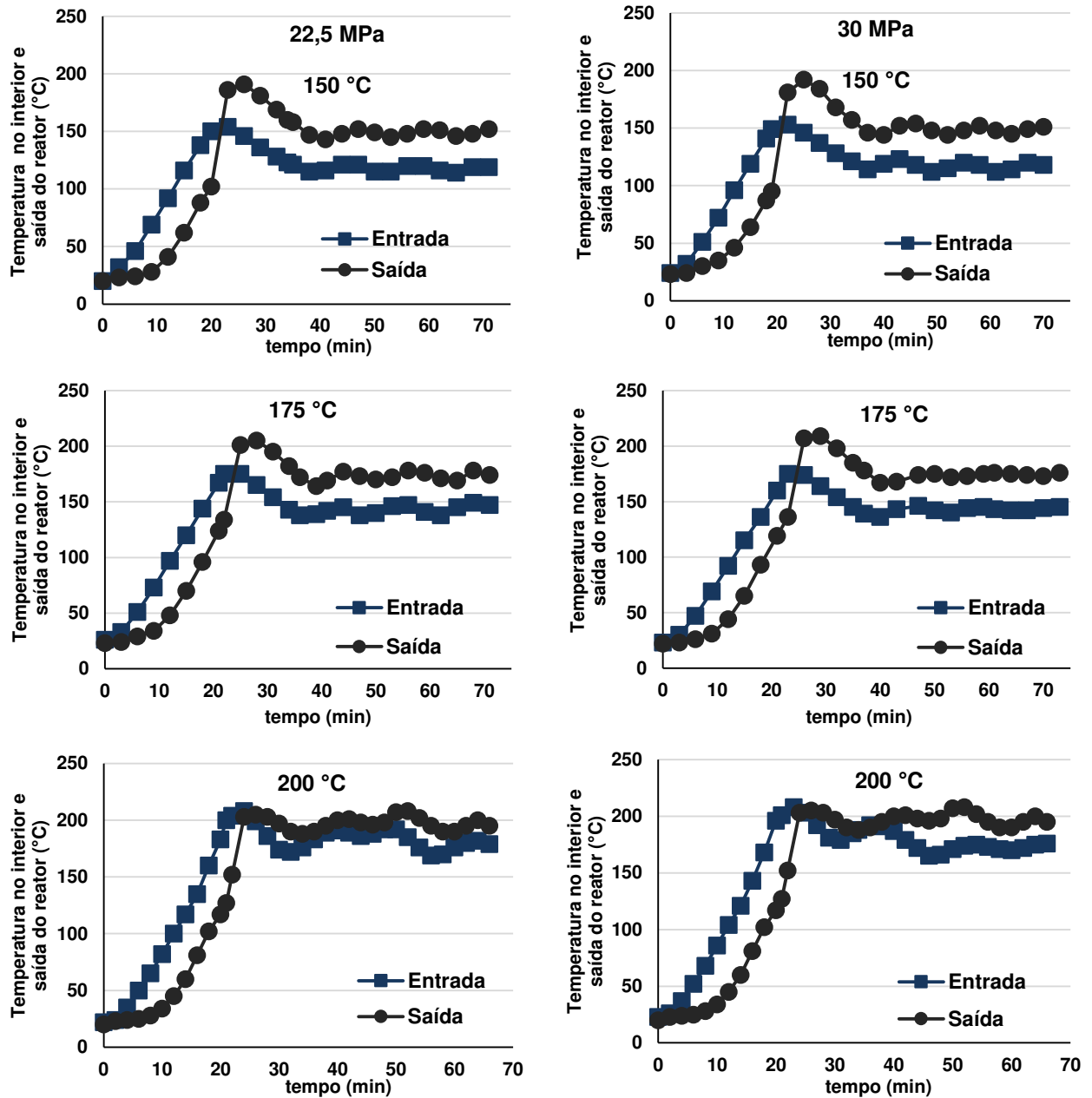


Figura 15. Perfil de temperatura no interior e na saída do reator no processo de hidrólise da torta desengordurada de grão de café verde em água subcrítica.

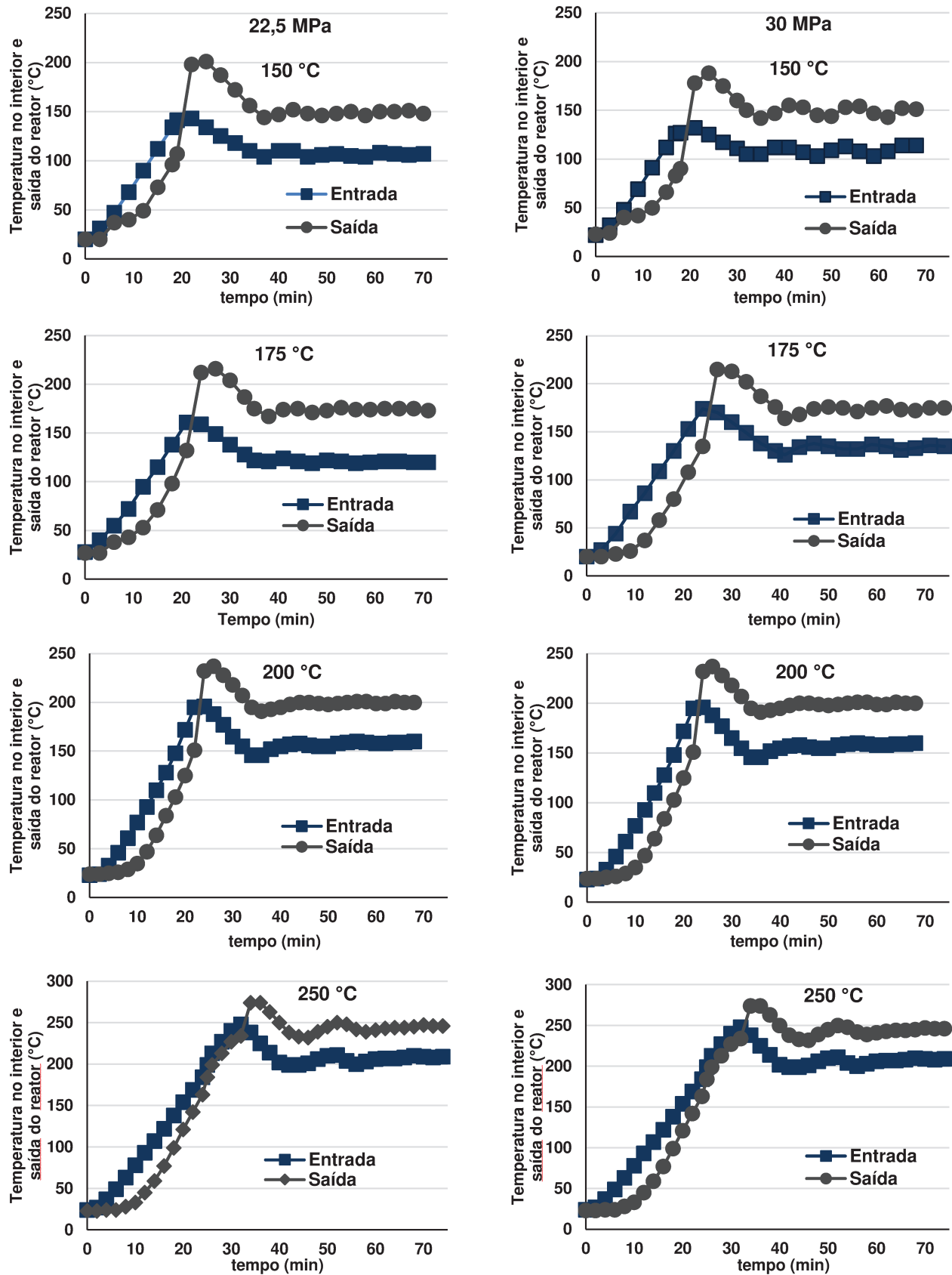


Figura 16. Perfil de temperatura no interior e na saída do reator no processo de hidrólise de pó de grão de café verde em água subcrítica.

5.2.1.1 Hidrólise do pó de café verde em água subcrítica

A Figura 17 mostra as amostras obtidas após o processo de hidrólise dos resíduos de pó de café verde, e as amostras coloridas obtidas para a quantificação dos açúcares redutores.

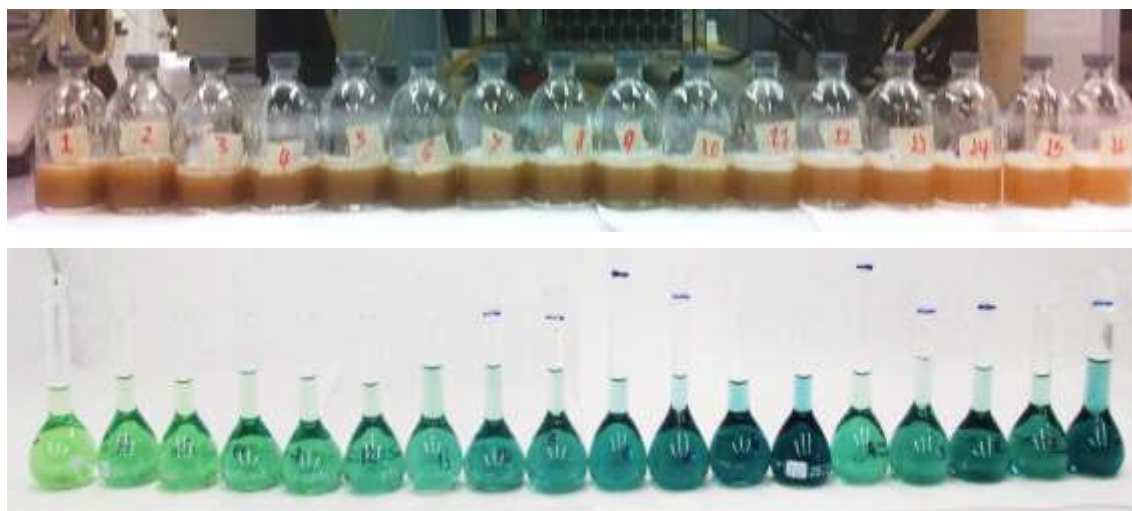


Figura 17. Hidrolisados obtidos após ensaios (superior), quantificação dos açúcares redutores (inferior).

a) Rendimento de açúcares redutores

Os resultados da determinação do rendimento de AR equivalentes em glicose obtidos da hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde a diferentes temperaturas e pressão fixa de 22,5 MPa em função do tempo são mostrados na Figura 18.

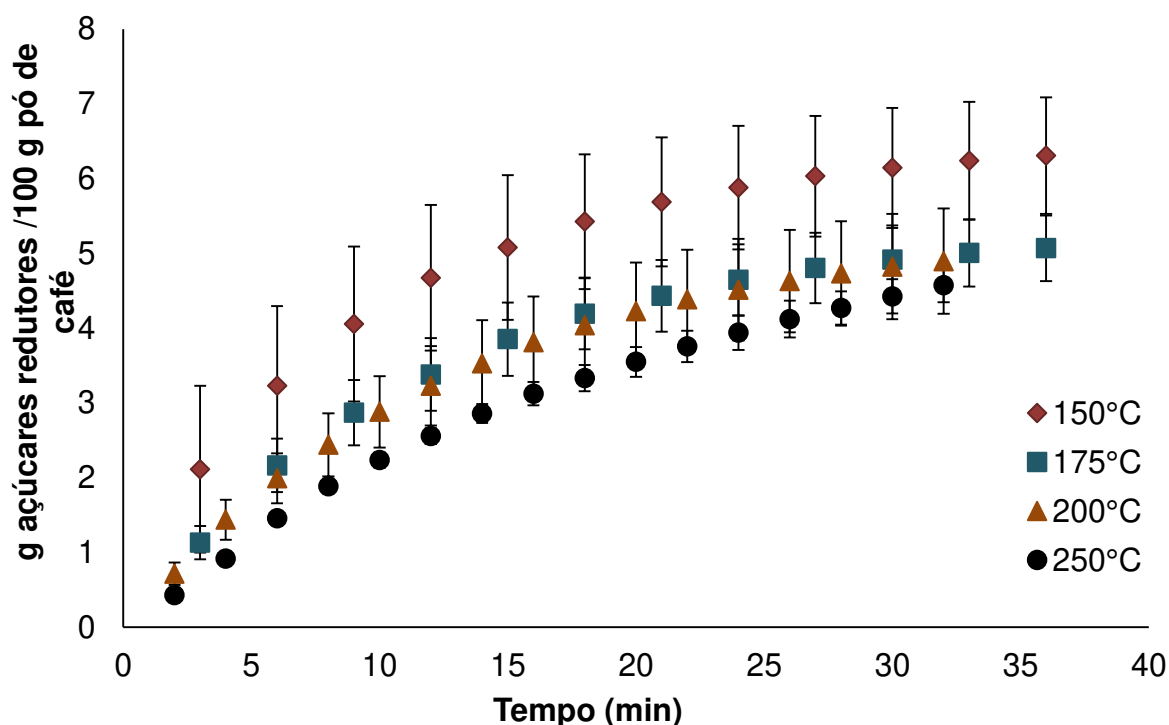


Figura 18. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo.

Os experimentos tiveram duração de 36 minutos de coleta dos hidrolisados, mantendo a pressão do sistema, a temperatura de saída do reator constante e a vazão constante de 10 mL/min. Observam-se ao longo do tempo um aumento do rendimento de açúcares redutores para cada ensaio. Os resultados mostraram maior rendimento de AR equivalente em glicose de 6,31 g/100 g de pó de café para a temperatura de saída do reator de 150 °C, e rendimentos inferiores a 5,10 g/110 g para as demais temperaturas. Estes resultados podem ter ocorrido devido à degradação dos açúcares formados nos primeiros minutos em ácidos orgânicos até o final do processo, já que os açúcares são hidrolisados conforme a temperatura aumenta.

Nos demais experimentos aumentou-se a pressão do processo para 30 MPa, mantendo os parâmetros de temperatura, tempo de saída do reator e vazão constantes. Os rendimentos de AR equivalentes em glicose em função do tempo são apresentados Figura 19.

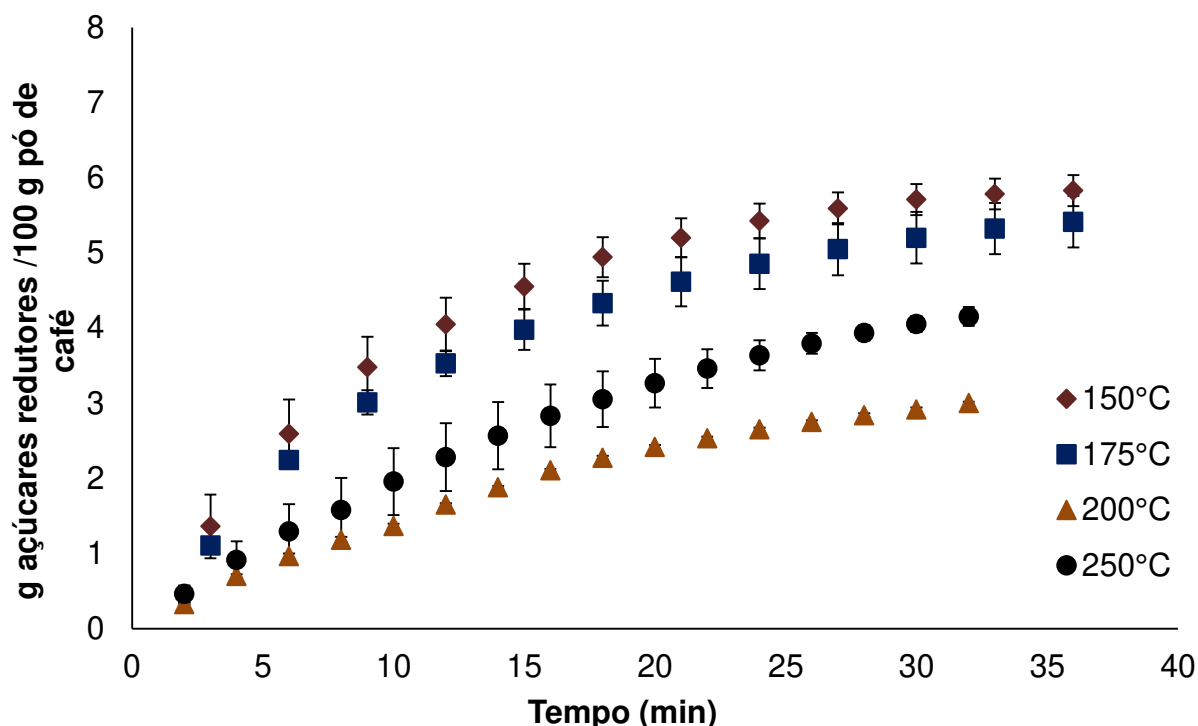


Figura 19. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

Pode-se observar na Figura 19 que a 150 °C e 175 °C os valores máximos de rendimento foram de 5,83 e 5,42 g/100 g de pó de café, respectivamente, e foi encontrado menor rendimento de AR de 3,0 g/100 g de pó de café para a temperatura de 200°C. Por outro lado, quando a temperatura foi aumentada para 250 °C o rendimento voltou a aumentar. Estes resultados, diferentes dos encontrados nos experimentos com pressão 22,5 MPa, podem ser explicados pela maior degradação dos AR formados em pressões mais elevadas, possivelmente devido à produção de AR ter partido da hidrólise dos oligossacarídeos da hemicelulose (primeiro composto do complexo lignocelulósico em degradar-se) em temperaturas mais baixas. Conforme a pressão foi aumentada iniciou-se a hidrólise da celulose. Paralelamente, os açúcares redutores produzidos foram hidrolisados mais rapidamente do que a celulose, o que resultou na diminuição do rendimento e origem de outros produtos (ZHU et al., 2015). CIFTCI e SALDAÑA (2015) relataram que o efeito da pressão não é significativo na recuperação de açúcares da hemicelulose.

Para o pó de café verde, os maiores rendimentos de AR equivalentes em glicose foram obtidos na temperatura de 150 °C independentemente da pressão. O maior rendimento de AR de pó de café encontrado a 150 °C foi de 6,31 g/100 g. Estes

resultados sugerem que, neste caso, o aumento da pressão não resultou em maiores rendimentos de açúcares redutores.

b) Rendimento de açúcares redutores totais

Durante o processo de hidrólise do complexo lignocelulósico da biomassa há formação de açúcares simples e também formação de dissacarídeos e oligossacarídeos, conhecidos como açúcares não redutores (BAŞKAN et al., 2016). Para determinar o rendimento dos açúcares redutores totais equivalentes em glicose, as amostras coletadas de cada ensaio foram hidrolisadas com um leve tratamento ácido a fim de decompor os dímeros e oligômeros em seus açúcares simples constitutivos, podendo assim quantificar os ART equivalentes em glicose (SILVA et al., 2003).

Os rendimentos de açúcares redutores totais obtidos nos ensaios de hidrólise em diferentes temperaturas a 22,5 MPa em função do tempo estão apresentados na Figura 20. Nota-se maior rendimento de ART de 8,62 e 8,27 g/100 g de pó de café para as temperaturas de 150°C e 175 °C, respectivamente, e baixos rendimentos de 6,15 e 5,30 g/100 g de pó de café de ART equivalentes em glicose para as temperaturas de 200 °C e 250 °C, respectivamente.

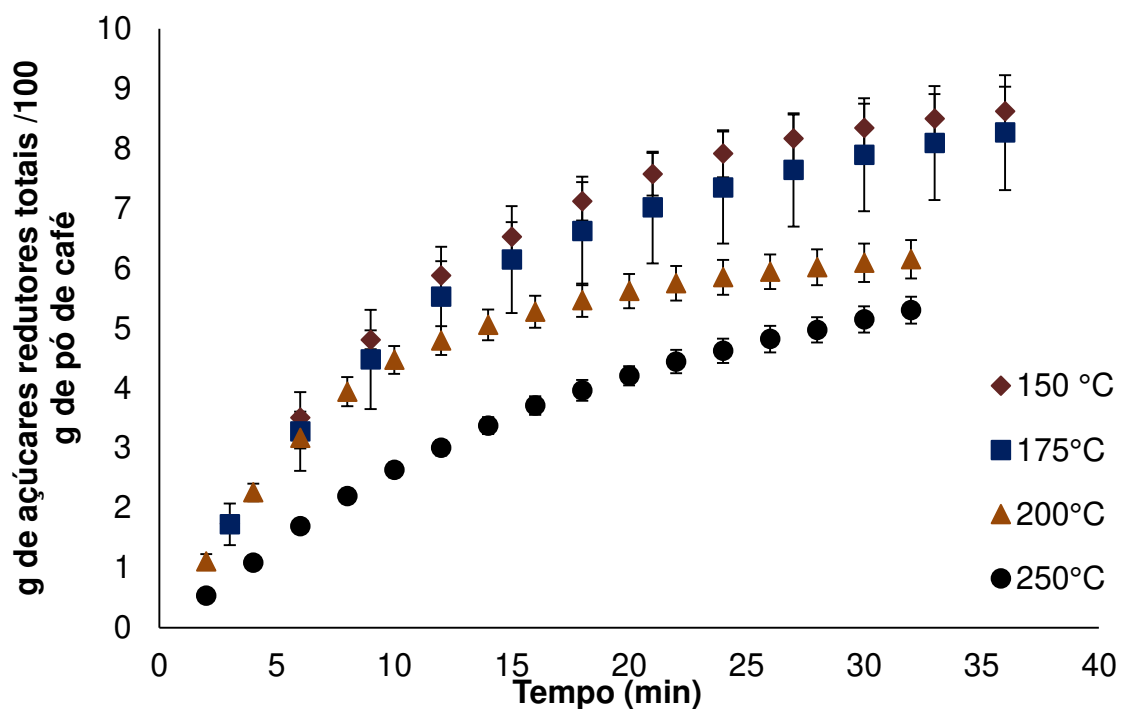


Figura 20. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo.

Na Figura 21 estão apresentados os rendimentos de ART equivalentes em glicose nas diferentes temperaturas nos ensaios de hidrólise a 30 MPa em função do tempo.

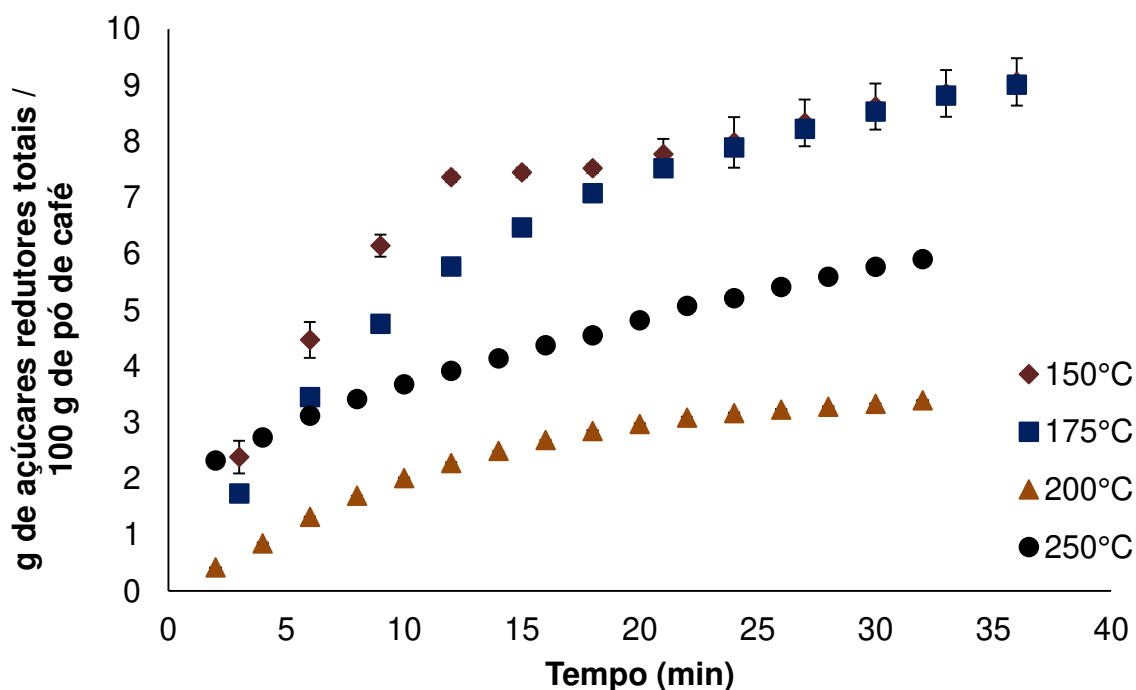


Figura 21. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose do pó de café a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

Como pode ser observado na Figura 21, os maiores rendimentos de ART ao longo do tempo de hidrólise são de 9 g/100 g de pó de café para temperaturas de 150 °C e 175 °C, e de 5,90 g/100 g de pó de café a 250 °C. No entanto, o rendimento para 200 °C teve um rendimento menor de 3,39 g/100 g de pó de café. O comportamento observado foi o mesmo dos AR. Os maiores valores de rendimento de ART equivalentes em glicose foram obtidos para as temperaturas de 150 °C e 175 °C independente da pressão. Por outro lado, a pressão exerceu influência nas temperaturas de 200 °C e 250 °C.

c) Determinação do pH

Os resultados de pH dos hidrolisados dos experimentos a diferentes temperaturas e pressões em função do tempo são apresentados na Figura 22. Pode ser observado que os pHs dos hidrolisados para cada ensaio a diferentes temperaturas de reação apresentam valores próximos durante todo o processo. Para o processo de hidrólise a 150 °C o pH variou entre 4,37 e 4,69, a variação dos ensaios a 175°C foi de 3,89 a 4,08. A 200 °C os valores encontrados foram de 3,92 a 4,09, e para a temperatura de 250 °C, obtiveram-se valores de pH de 4,10 a 4,22. Com o aumento da temperatura de reação ocorre um decréscimo no pH da solução dos hidrolisados, ocorrendo a degradação dos açúcares formados em subprodutos, como ácidos orgânicos.

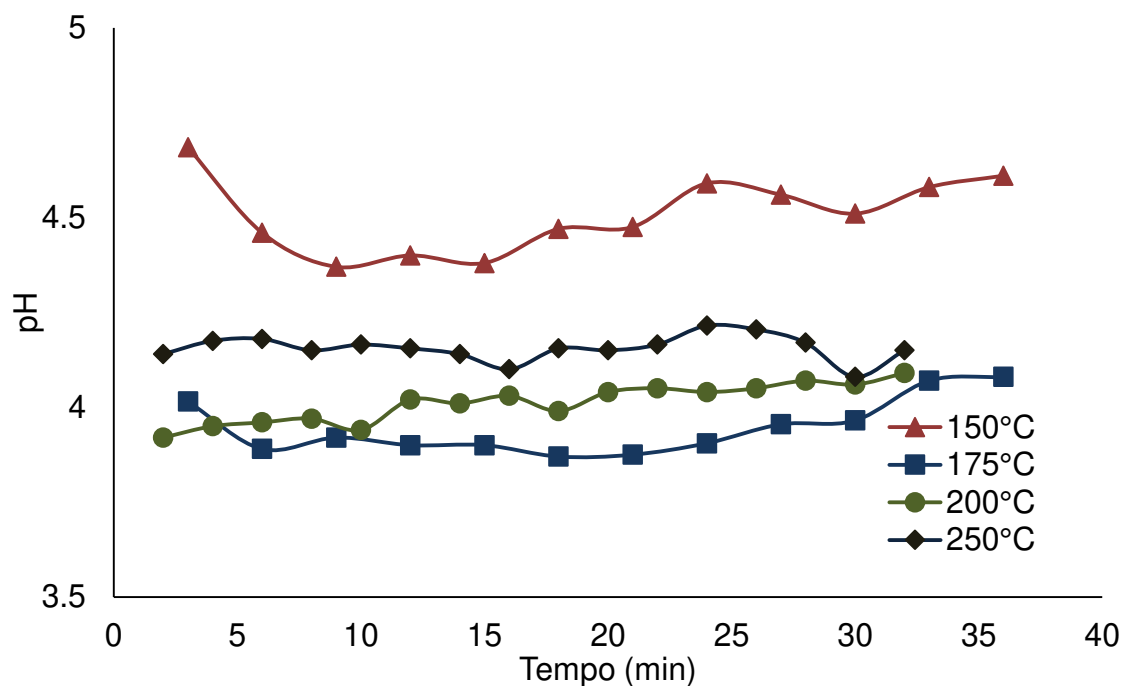


Figura 22. Variação do pH dos produtos da hidrólise do pó de café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo.

Na Figura 23 são apresentados os valores de pH com pressão de processo de 30 MPa.

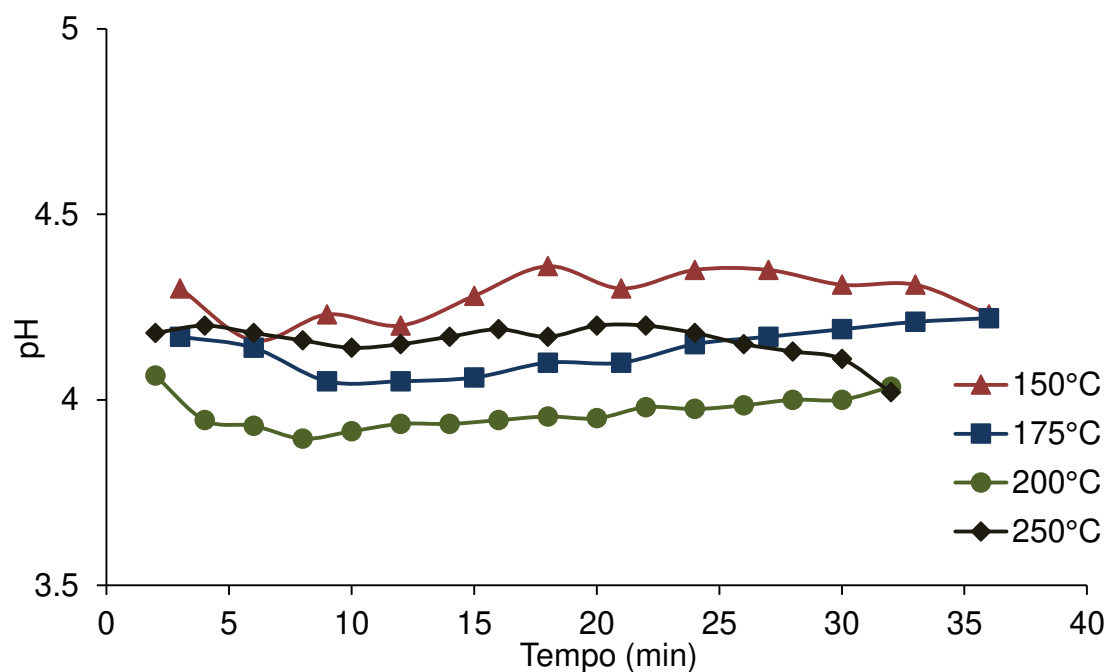


Figura 23. Variação do pH dos produtos da hidrólise do pó de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

Valores similares de pH foram observados ao longo do tempo de cada ensaio. A 150°C, o pH variou de 4,1 a 4,3, enquanto 175°C, os valores ficaram entre 4,0 e 4,2, a 200°C a variação foi entre 3,9 e 4,0 e a 250°C o pH observado foi de 4,0 a 4,2. Observou-se comportamento similar para as temperaturas de 175°C e 250°C, enquanto os valores de pH a 200°C foram os menores. Notou-se que o aumento da pressão não reduziu consideravelmente os níveis de pH, exceto a 150°C.

d) Composição dos hidrolisados

Os hidrolisados obtidos foram analisados em relação a seu conteúdo de açúcares fermentáveis (arabinose, celobiose, glicose e xilose), como os principais componentes da hidrólise lignocelulósica. Na Figura 24, mostra baixos rendimento de açúcares fermentáveis (g açúcar /100 g pó) obtidos a partir do pó de grão de café verde por hidrólise em água subcrítica a 150 - 250 °C. Observa-se que houve formação de glicose e celobiose. No entanto, não foram detectadas arabinose e xilose. Adicionalmente, observa-se que à medida em que se aumenta a temperatura do processo de hidrólise diminui-se a quantidade de açúcares fermentáveis recuperados.

A celobiose é um dissacarídeo composto por duas moléculas de glicose, produto da degradação da celulose (BOBLETER, 1994). Para quebrar o complexo lignocelulósico da biomassa são necessárias condições mais agressivas de temperatura, como resultado, os açúcares formados são convertidos em produtos de degradação (MINOWA; ZHEN; OGI, 1998; PRADO et al., 2014b).

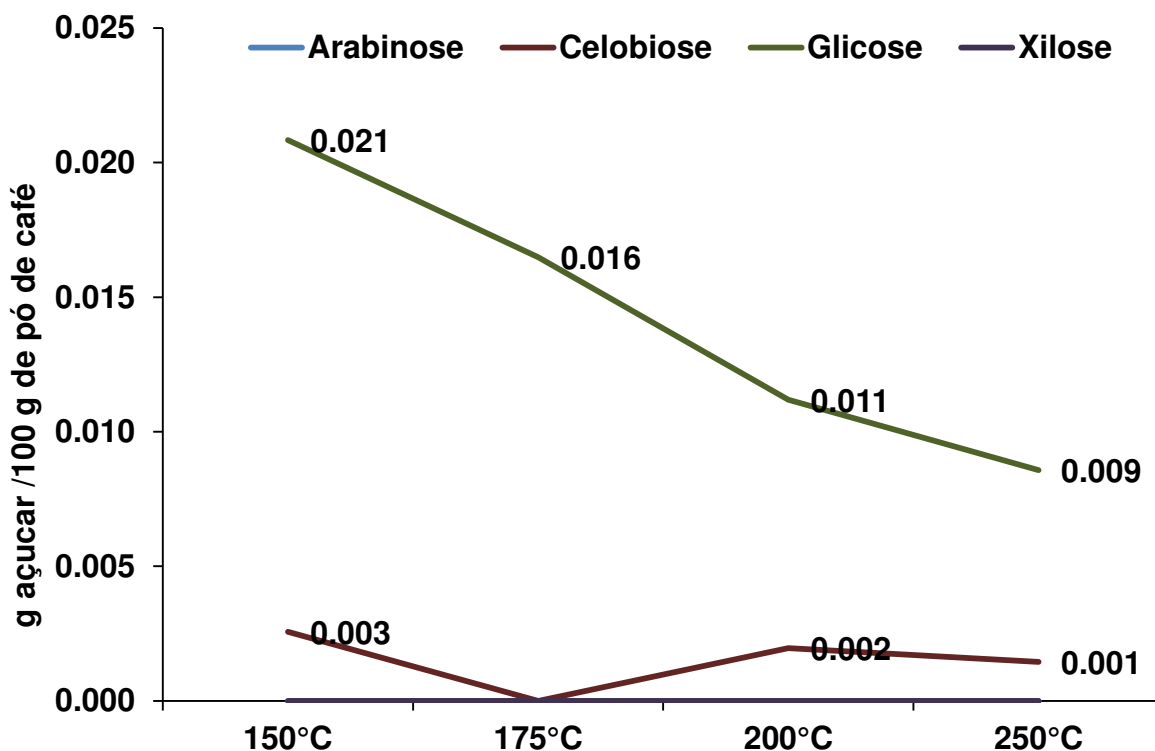


Figura 24. Rendimento de açúcares fermentáveis obtidos por hidrólise do pó de grão de café verde em água subcrítica a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

5.2.1.2 Hidrólise da torta de grão de café verde em água subcrítica.

Os ensaios de hidrólise com a torta de café foram realizados os mesmos parâmetros de temperaturas, vazão e pressão utilizadas nos ensaios com pó de café, determinando-se o rendimento de açúcares redutores e açúcares redutores totais equivalentes em glicose. A hidrólise a 250 °C não foi estudada para essa matéria-prima devido a problemas operacionais.

a) Rendimento de açúcares redutores

Os resultados do rendimento de AR equivalentes em glicose dos hidrolisados de torta de café obtidos a diferentes temperaturas e pressão de 22,5 MPa em função do tempo podem ser observados na Figura 25.

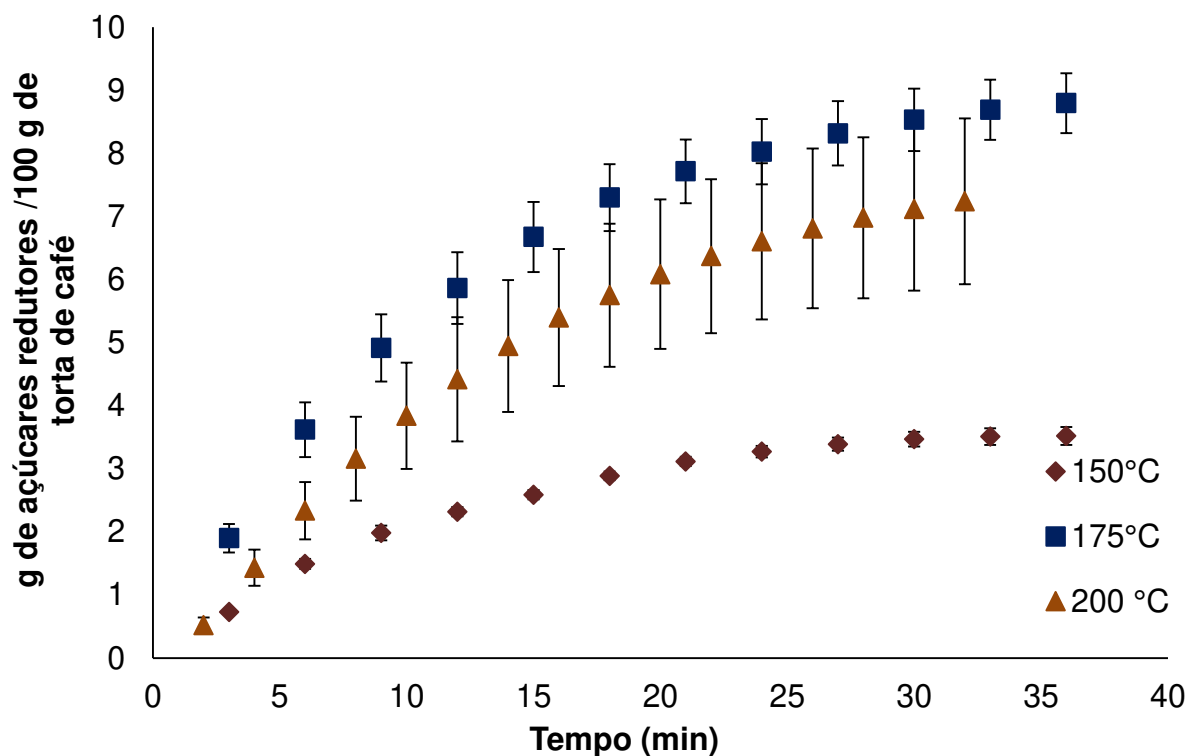


Figura 25. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 22,5MPa em função do tempo.

Observa-se aumento do rendimento de AR ao longo do tempo e verifica-se que a temperatura da reação afetou significativamente os rendimentos dos açúcares redutores. Na temperatura de 150 °C, o rendimento de AR foi muito menor quando comparado às reações a 175 e 200 °C. O maior rendimento obtido a 150 °C foi de 3,52 g AR/100 g de torta de café equivalentes em glicose, e a 175 e 200 °C, os maiores valores de rendimento obtidos foram de 8,80 e 7,24 g AR/100 g de torta de café equivalentes em glicose, respectivamente. A redução do rendimento de AR a 200 °C pode ser atribuída à degradação dos monossacarídeos em subprodutos (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

Os ensaios realizados em diferentes temperaturas a pressão de 30 MPa em função do tempo estão apresentados na Figura 26.

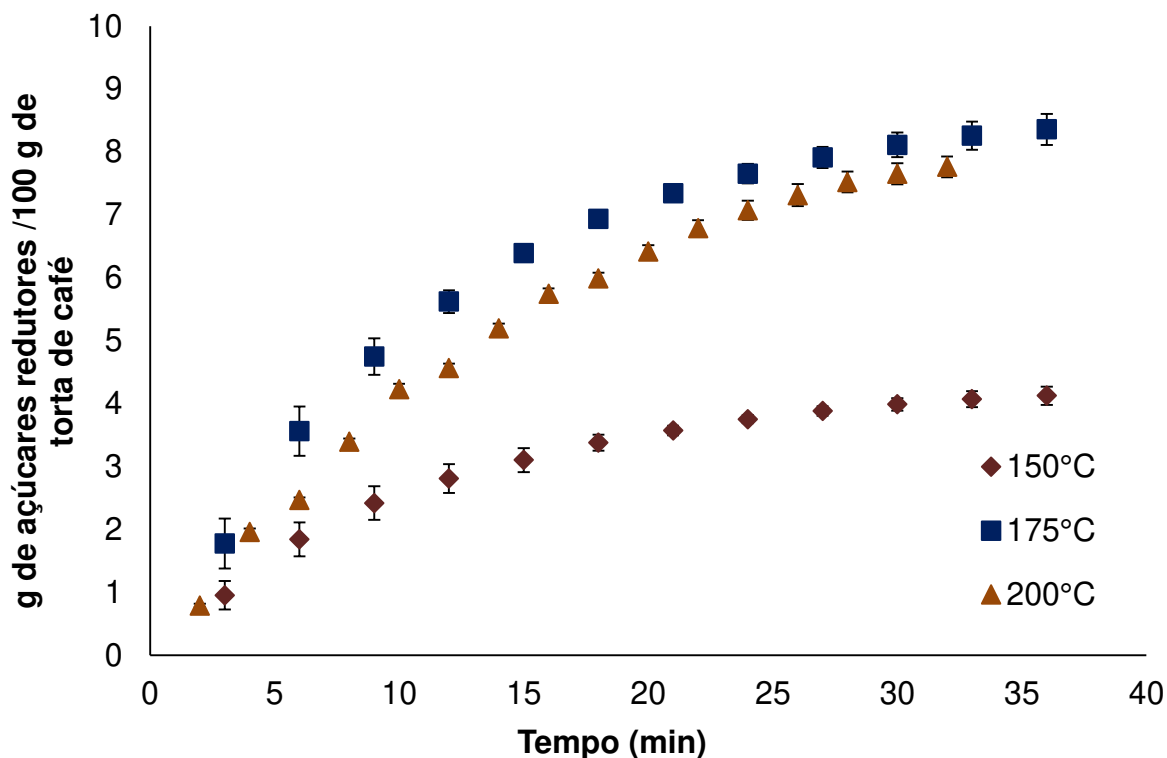


Figura 26. Rendimento de açúcares redutores equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

Pode ser observado que os maiores rendimentos de AR equivalentes em glicose obtidos ao longo do tempo foram para 175 e 200 °C, enquanto o rendimento a 150 °C foi baixo. Os maiores rendimentos de AR equivalentes em glicose foram de 8,36 e 7,77 g/100 g de torta de café para 175 e 200 °C, respectivamente. Já para a temperatura de 150 °C o rendimento foi de 4,13 g/100 g de torta de café. A hidrólise de parte do complexo lignocelulósico (hemicelulose e celulose) presente na torta de café em monossacarídeos foi realizada de maneira eficiente e facilitada devido ao aumento da concentração dos íons H^+ e OH^- , por causa do aumento da constante de ionização da água por efeito do aumento da temperatura (LIN et al., 2015).

Os resultados mostraram que, quando se aumentou a pressão de 22,5 a 30 MPa, o rendimento de açúcares redutores a 150 °C aumentou também de 3,52 para 4,13 g/100 g de torta de café e a 200 °C de 7,24 para 7,77 g/100 g de torta de café. Por outro lado, à temperatura de 175 °C os rendimentos mostraram pequena variação de 8,8 para 8,4 g/100 g de torta de café. Estes resultados sugerem que possa ter ocorrido melhor penetração da água sob condições subcríticas no interior da torta

de café a alta pressão (LIN et al., 2015), no entanto, o incremento da pressão para 30 MPa, aumentou pouco o rendimento dos açúcares redutores. Por tanto, a influência da pressão de 22,5 para 30 MPa na hidrólise foi pouco significativa.

b) Rendimento de açúcares redutores totais

Os ensaios da hidrólise da torta desengordurada de grão de café verde foram realizados com a mesma metodologia abordada para o pó de café. Os rendimentos de açúcares redutores totais obtidos nos ensaios de hidrólise a diferentes temperaturas a 22,5 MPa em função do tempo estão apresentados na Figura 27.

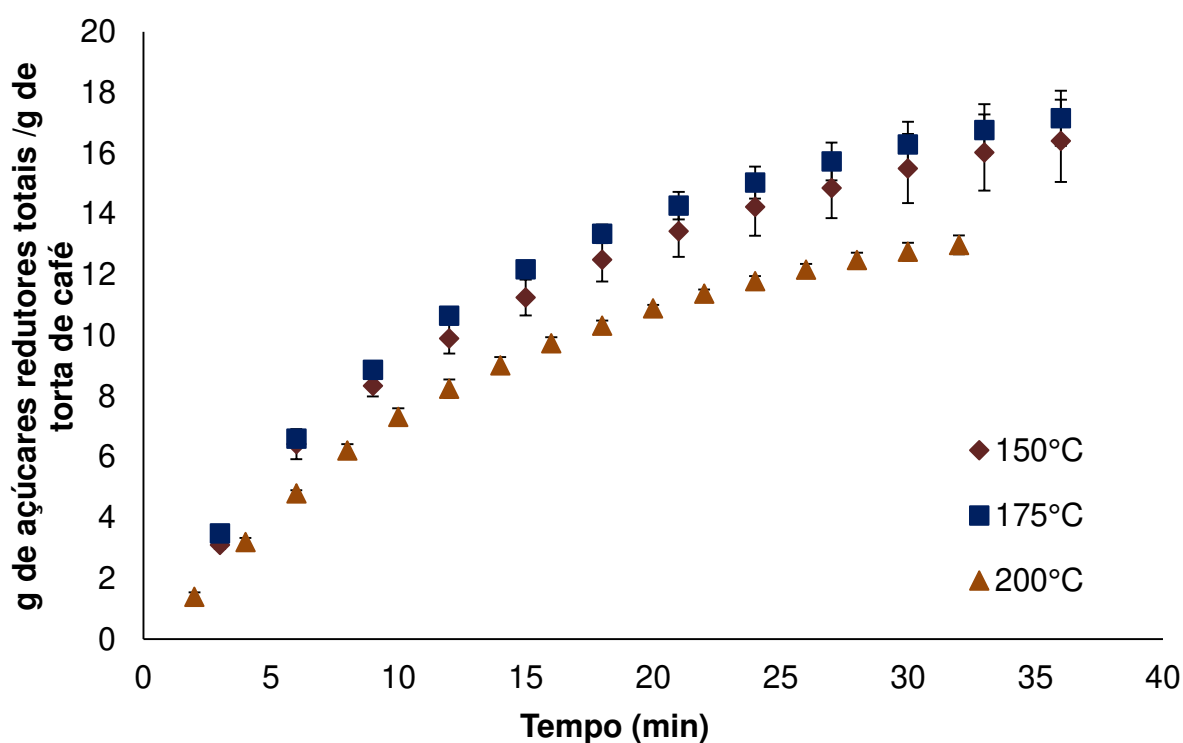


Figura 27. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo.

Os resultados indicam máximos valores de ART equivalentes em glicose para as temperaturas de 150 e 175 °C de 16,41 e 17,15 g/100 g de torta de café, respectivamente. Observa-se baixo rendimento, de 12,98 g/100 g de pó de café, a 200 °C, indicativo de uma possível presença de oligossacarídeos nos produtos obtidos no processo de hidrólise subcrítica da torta de grão de café verde.

Na Figura 28 pode se observar que os rendimentos de ART equivalentes em glicose aumentaram ao longo do tempo de reação para as diferentes temperaturas estudadas em pressão de 30 MPa.

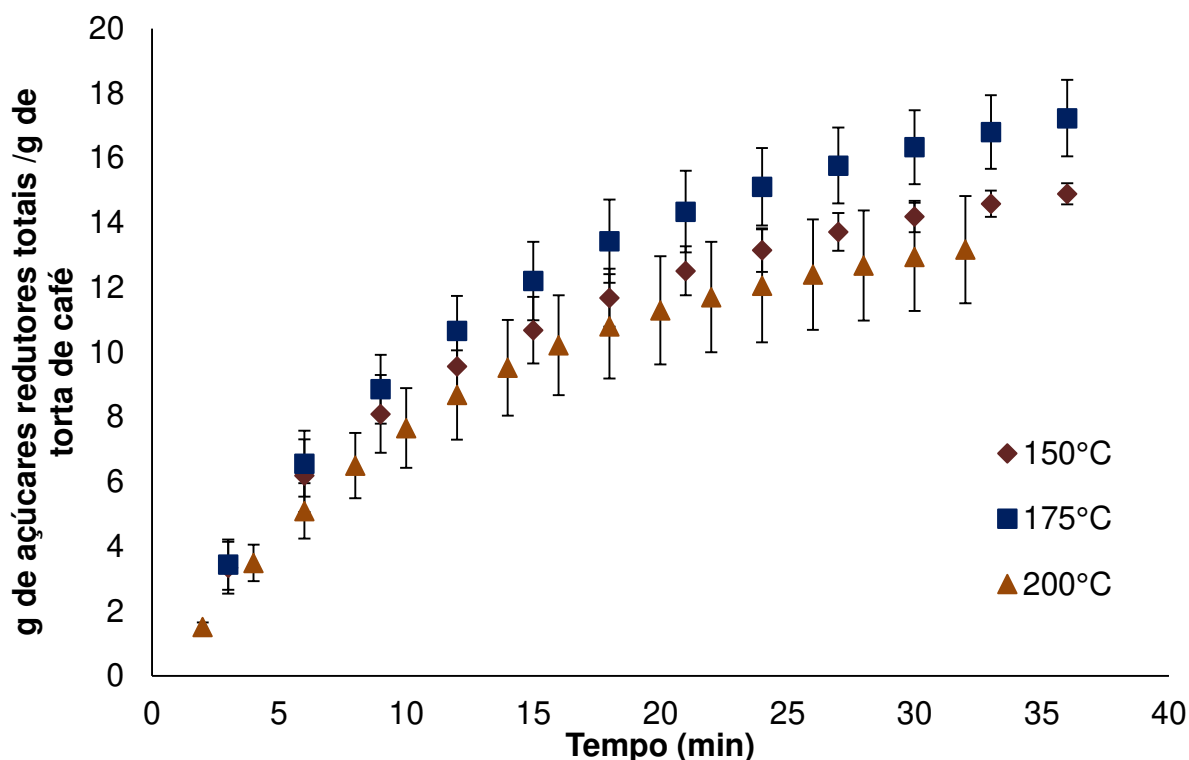


Figura 28. Rendimento de açúcares redutores totais equivalentes em glicose da torta desengordurada de grão de café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

A recuperação máxima de ART foi a 175°C. Os rendimentos de ART foram de 14,89, 17,23 e 13,17 g/100g de torta de café para 150, 175 e 200°C respectivamente. A temperaturas de 175 e 200°C e pressões elevadas, a recuperação de ART aumentou, ao contrário de 150°C; para esta temperatura o teor de ART diminuiu comparado aos valores mostrados da Figura 27.

c) Determinação do pH

Os valores de pH dos hidrolisados obtidos após o processo de hidrólise da torta de café em função do tempo estão apresentados nas Figuras 29 e 30.

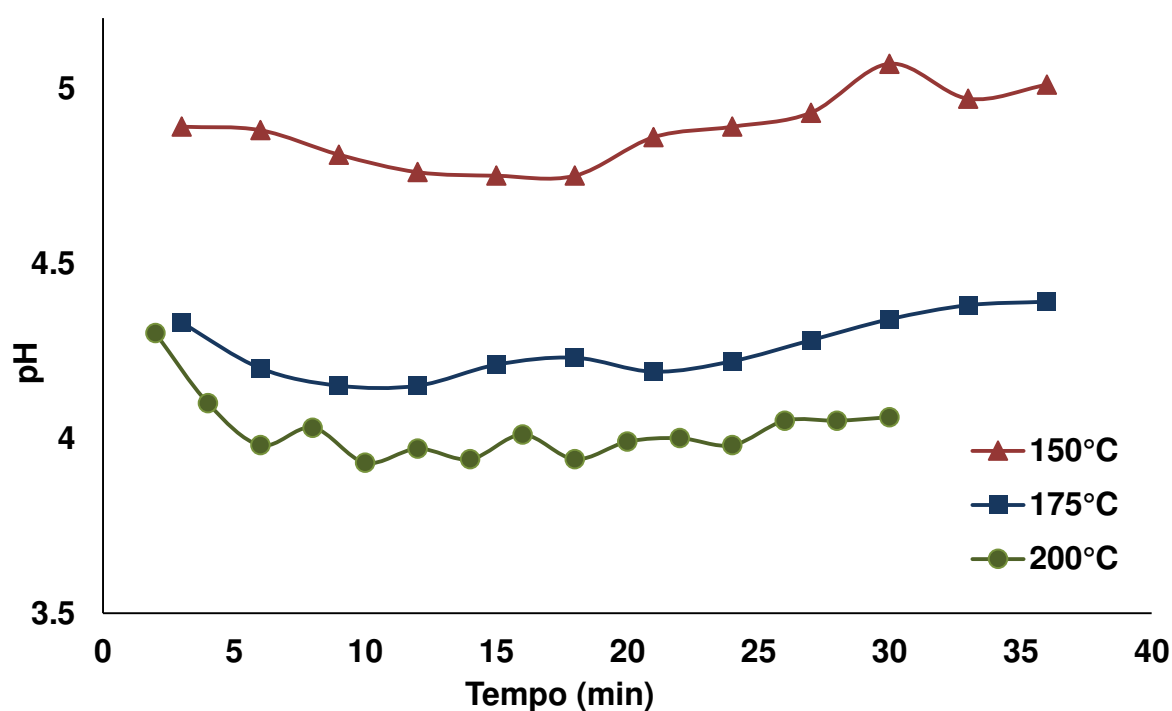


Figura 29. Variação do pH dos produtos da hidrólise da torta de grão café verde a diferentes temperaturas e 22,5 MPa em função do tempo.

A Figura 29 mostra pequena variação dos valores de pH entre os experimentos a diferentes temperaturas. Os valores de pH do ensaio a 150 °C ficaram entre 4,75 e 5,01. A 175 °C, houve um decréscimo para 4,15 a 4,39 e, a 200 °C, também houve pouca variação, de 3,94 a 4,30. Os valores de pH a 150 °C maiores ao longo dos 36 minutos podem ser devidos a menor quantidade de ácidos orgânicos, que são produtos de degradação dos açúcares. A 175 e 200 °C os produtos de degradação aumentaram, o que pode ser observado pela diminuição do pH. PRADO (2014) estudou a hidrólise do bagaço de cana em água subcrítica e observou que a maiores temperaturas de processo os produtos de degradação aumentam.

Na Figura 30 são apresentados os valores de pH obtidos na hidrólise a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

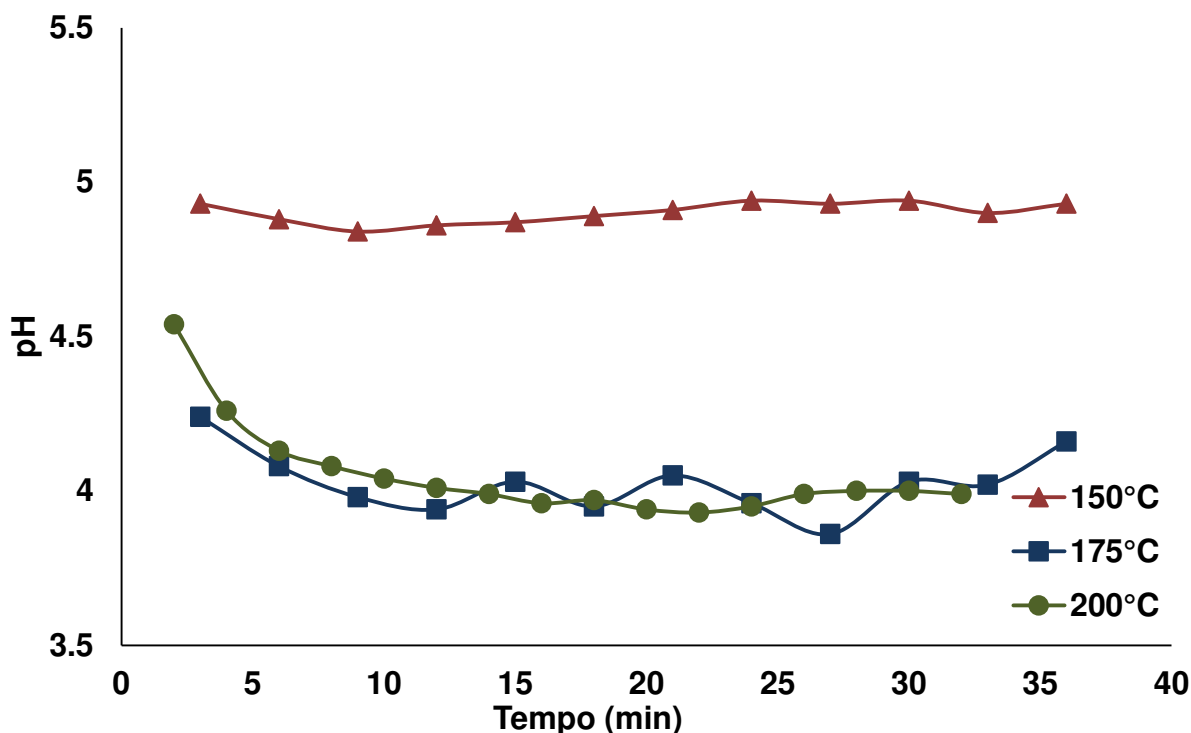


Figura 30. Variação do pH dos produtos da hidrólise da torta de grão café verde a diferentes temperaturas e 30 MPa em função do tempo.

Os valores de pH diminuíram com o aumento da temperatura do processo de hidrólise. A 150 °C os hidrolisados apresentaram valores similares durante todo o processo; a 175 e 200 °C o processo iniciou com valores de pH de 4,24 e 4,54, porém ao longo do processo o pH diminuiu chegando a valores de 3,89 e 3,99 respectivamente. Os valores de pH 4,0 podem indicar que a solução aquosa dos hidrolisados a 175 e 200 °C contém maior concentração de materiais ácidos e/ou outros compostos com função ácida produzidos pela decomposição dos açúcares. Estudos realizado por POURALI e colaboradores (2009) identificaram quatro ácidos orgânicos (ácido acético, fórmico, glicólico e levulínico) a partir da decomposição do farelo de arroz em água subcrítica, convertendo parte da biomassa em açúcares redutores totais e obtendo um bom rendimento de 20%.

d) Composição dos hidrolisados

Na Figura 31 estão apresentados os açúcares fermentáveis obtidos da hidrólise da torta de grão de café verde.

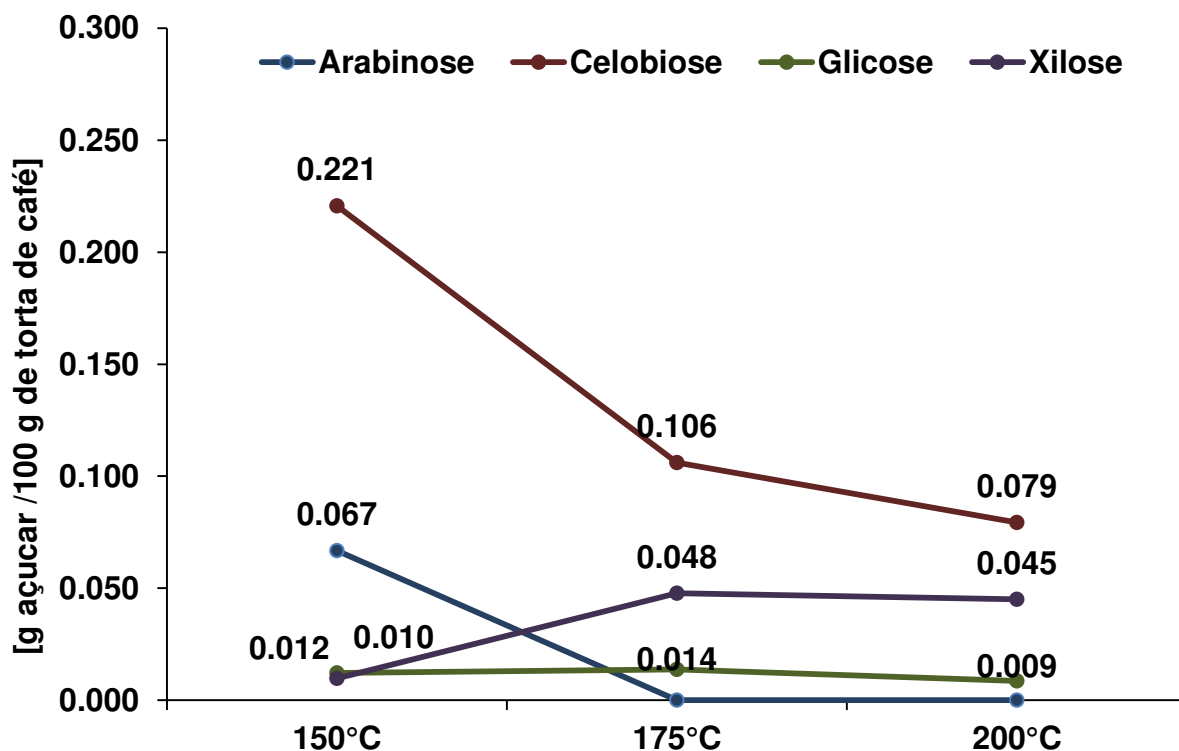


Figura 31. Rendimento de açúcares fermentáveis obtidos por hidrólise da torta desengordurada de grão de café verde com água subcrítica a diferentes temperaturas.

Na composição dos hidrolisados, os açúcares presentes foram, basicamente, o dissacarídeo celobiose e os monossacarídeos arabinose, glicose e xilose. Observa-se que diferentes quantidades destes açúcares foram produzidos nos diferentes experimentos. Por exemplo, a arabinose somente foi observada no experimento a 150 °C. O rendimento da xilose mostrou aumento de 0,010 a 0,048 g/100 g com o aumento da temperatura de 150 a 175 °C. A glicose teve rendimento baixo e quase constante nos diferentes experimentos. A celobiose mostrou comportamento decrescente com o aumento da temperatura, o que indica a degradação do dissacarídeo a monossacarídeos (glicose). Porém, o rendimento da glicose não foi aumentando, indicando que possivelmente esta foi degradada a outros subprodutos.

Comparando a Figura 31 à Figura 24, nota-se que o rendimento de açúcares fermentáveis foi da ordem de dez vezes maior para a torta desengordurada do que para o pó de café. Mesmo assim, a quantidade de açúcares ainda é muito baixa para que esta matéria-prima submetida à hidrólise com água subcrítica seja considerada boa fonte de açúcares fermentáveis.

e) Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A Figura 32 mostrou imagens de FESEM em diferentes aumentos da torta desengordura de grãos de café verde: a) *in natura* (a, e, i); b) 150 °C (b, f, j); c) 175 °C (c, g, k) e d) 200 °C (d, h, l) a pressão constante de 22,5 MPa.

Na Figura 32 **(a)**, **(e)** e **(i)** a superfície da torta desengordurada de grão de café verde *in natura* mostra, em todos os aumentos, uma superfície mais brilhante do que as que passaram pelo processo de hidrólise em água subcrítica; isto é característico de amostras que possuem muita oleorresina interagindo com o feixe de elétrons do microscópio (BARRALES; REZENDE; MARTÍNEZ, 2015). A presença de composto de oleorresina dificulta o fluxo de elétrons primários, provenientes da fonte de elétrons do microscópio que incidem na amostra durante a aquisição de imagens, resultando em uma superfície brilhante e carregada.

Após a hidrólise, a quantidade de óleo nas amostras diminui, assim como sua interação com os elétrons do feixe e, portanto, são obtidas imagens com menos brilho.

As amostras hidrolisadas **(b)**, **(c)** e **(d)** mostram as primeiras diferenças em comparação à amostra *in natura*. Enquanto a amostra *in natura* exibe uma superfície com grânulos inteiros **(a)**, a superfície da amostra hidrolisada a 150 °C **(b)** possui grânulos quebrados, e a amostra hidrolisada a 175 °C **(c)** possui grande quantidade de material particulado depositado na superfície. A amostra hidrolisada a 200 °C **(d)** possui uma superfície mais lisa, com menos grânulos e com poucos depósitos de material particulado.

As imagens da amostra *in natura* mostram superfície bastante lisa antes da hidrólise, como mostrado na Figura 32 **(e – i)**. Já as amostras que passam pelo processo de hidrólise a 150 °C possuem superfície bastante recortada **(f)** e com depósitos de material particulado na superfície como ampliado na imagem **(j)**.

A amostra que passou por hidrólise a 175 °C mostrou maior quantidade de depósitos de material particulado, como pode ser visualizado na imagem **(g)** e na ampliação na imagem **(k)**, o que está de acordo aos maiores rendimentos de AR, como é mostrado na Seção 5.2.1.2.

Finalmente, a amostra processada a 200 °C **(h,l)** apresenta menor quantidade de depósitos de material particulado em relação à amostra hidrolisada a 175 °C, mas é possível observar alguns depósitos como em **(h)**.

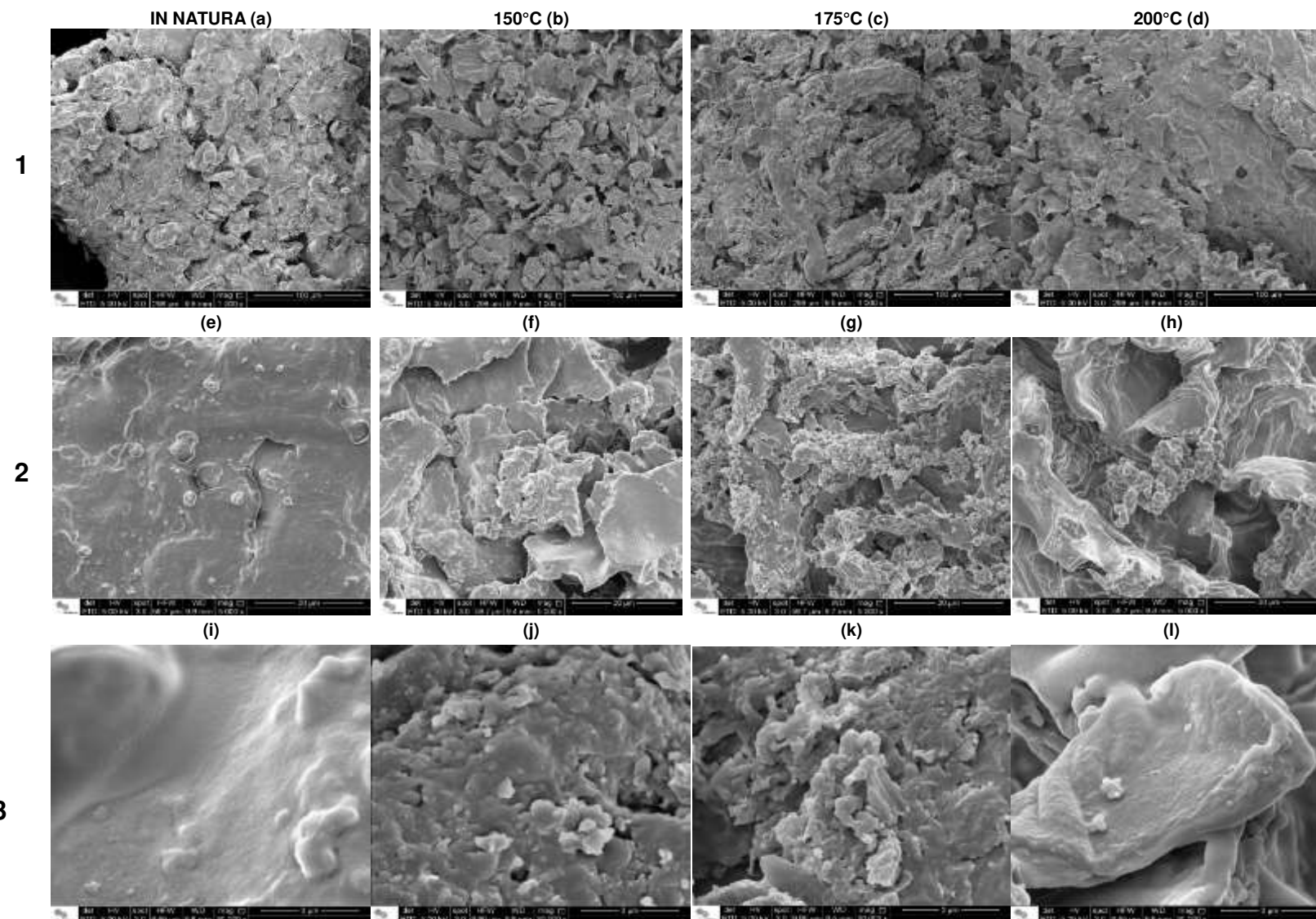


Figura 32. Imagens de FESEM na superfície da torta desengordurada do grão de café verde analisadas *in natura* e após a hidrólise em água subcrítica a 150, 175 e 200 °C. Sendo a linhas 1, 2 e 3 as barras de escala: 100 μm; 20 μm; 3 μm.

6 CONCLUSÕES

A tecnologia de hidrólise em água subcrítica é um processo ambientalmente correto e sustentável, podendo ser empregada como pré-tratamento para conversão de biomassa úmida e/ou resíduos lignocelulósicos utilizando água a alta temperatura e pressão. Neste processo hidrotermico os compostos bioquímicos da biomassa iniciam reações como hidrólise e despolimerização para formar outros compostos solúveis em água ou compostos mais simples como açúcares fermentáveis. Os resíduos procedentes da indústria agroalimentar podem ser usados como potenciais fontes de energia e aumentar seu valor agregado. Os resíduos de café contêm muitas substâncias de alto valor agregado, as quais não são utilizadas diretamente para a produção de biocombustíveis devido a suas diferentes estruturas cristalinas e composições químicas. A produção de açúcares fermentáveis para posterior produção de etanol de segunda geração como biocombustível é uma alternativa que pode ser aplicada aos resíduos procedentes da indústria de processamento de café através da tecnologia de hidrólise em água subcrítica.

Todos os experimentos tiveram duração de 36 minutos, mantendo a pressão do sistema, temperatura de saída do reator constante e vazão constante de 10 mL/min. Os resultados dos ensaios com pó de café a 22,5 MPa e 30 MPa de pressão mostraram maior rendimento de açúcares redutores (AR) e açúcares redutores totais (ART) a 150 °C. Além disso, é possível que tenha ocorrido degradação de parte dos açúcares formados nos primeiros minutos em ácidos orgânicos perto do final do processo, já que os açúcares são hidrolisados com o aumento de temperatura e tempo.

Os resultados referentes aos ensaios com torta desengordurada a 22,5 MPa e 30 MPa mostraram maior rendimento de AR e ART a 175 °C. Conclui-se que o processo de hidrólise foi eficiente para converter parte do complexo lignocelulósico (hemicelulose e celulose) presente na torta de café em monossacarídeos. O processo é facilitado devido a aumento da concentração dos íons de H^+ e OH^- , por causa do aumento da constante de ionização da água por efeito do aumento da temperatura.

As análises realizadas por HPLC confirmaram a presença arabinose, celobiose, glicose e xilose nos resíduos de café (pó ou torta desengordurada). Os resultados

mostraram maiores quantidades de glicose e celobiose, não havendo presença de arabinose e xilose, a qual somente foi detectada na torta grão de café verde.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) mostraram nas amostras de torta, somente, uma superfície bastante lisa, indicativo de resíduos bastante engordurados. Após a hidrólise observou-se a 175 °C e 22,5 MPa superfície bastante recortada, indicativo de maior ruptura da superfície da partícula.

7 Bibliografia

ABDULLAH, R.; UEDA, K.; SAKA, S. Hydrothermal decomposition of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water. **Journal of Wood Science**, v. 60, n. 4, p. 278–286, 2014.

ALMEIDA, C. D. C. DE; SILVA, I. J. O. DA. Uso De águas residuárias do beneficiamento do Café. Trabalho apresentado no XV CONIRD. *Anais*, Teresina, PI, 2006.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists), **Protein (crude) in Animal Feed, Forage (Plant Tissue). Grain and Oilseeds Official Methods of Analysis**. . Maryland, EUA, 2001.

ASAE – American Society of Agricultural Engineers. **Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving**. ASAE, S319.4, 2008.

BARRALES, F. M.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 183–192, 2015.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.

BAŞKAN, K. S. et al. Spectrophotometric total reducing sugars assay based on cupric reduction. **Talanta**, v. 147, p. 162–168, 2016.

BASU, P.; METTANANT, V. Biomass Gasification in Supercritical Water A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 7, n. 1, 2009.

BECH, N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 534–537, 2009.

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer **Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, jan. 1994.

BRUM, S. S. *Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais*. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2007.

BRUM, S. S. et al. Preparation and Characterization of Activated Carbon Produced from Coffee Waste. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 373–381, 2009.

CARDENAS-TORO, F. P. et al. Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 42–48, 2014a.

CARDENAS-TORO, F. P. et al. Obtaining Oligo- and Monosaccharides from Agroindustrial and Agricultural Residues Using Hydrothermal Treatments. **Food and Public Health**, v. 4, n. 3, p. 123–139, 2014b.

CARR, A. G.; MAMMUCARI, R.; FOSTER, N. R. Solubility and micronization of griseofulvin in subcritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 7, p. 3403–3410, 2010.

CASTELLO, D.; KRUSE, A.; FIORI, L. Biomass gasification in supercritical and subcritical water: The effect of the reactor material. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 535–544, jul. 2013.

CHAN, Y. H. et al. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment. **Energy Conversion and Management**, v. 104, p. 180–188, 2015.

CIFTCI, D.; SALDAÑA, M. D. A. Bioresource Technology Hydrolysis of sweet blue lupin hull using subcritical water technology. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 75–82, 2015.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782–2801, 2009.

DING, N. et al. Catalytic gasification of glucose to H₂ in supercritical water. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 33–40, nov. 2014.

DOS SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Quimica Nova**, v. 24, n. 4, p. 480–490, 2001.

GUO, L. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 275–286, 15 dez. 2007.

HORST, D. J. et al. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. **Energy for Sustainable Development**, v. 23, p. 78–84, 2014.

KHALID, A. et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

KOTARSKA, K.; ŚWIERCZYŃSKA, A.; DZIEMIANOWICZ, W. Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation. **Renewable Energy**, v. 75, p. 389–394, 2015.

KRUSE, A. Supercritical water gasification **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 5, p. 415–437, 2008.

LACHOS-PEREZ, D. et al. Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 108, p. 69–78, 2015.

LI, F. et al. Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing sugars. **Journal of Cleaner Production**, p. 1–6, 2015.

LICURSI, D. et al. Characterization of the Arundo Donax L. solid residue from hydrothermal conversion: Comparison with technical lignins and application perspectives. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 1008–1024, 2015.

LIN, R. et al. Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis. **Bioresource technology**, v. 186, p. 8–14, 2015.

LIN, Y.; TANAKA, S. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 69, n. 6, p. 627–642, 2006.

LOPPINET-SERANI, A.; AYMONIER, C.; CANSSELL, F. Supercritical water for environmental technologies. **Journal of chemical technology and biotechnology**, v. 85, n. 5, p. 583–589, 2010.

MAÑAS, P.; CASTRO, E.; DE LAS HERAS, J. Application of treated wastewater and digested sewage sludge to obtain biomass from *Cynara cardunculus* L. **Journal of Cleaner Production**, v. 67, p. 72–78, mar. 2014.

MARABEZI, K. *Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar*. 2009. 158 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MATSUMURA, Y. et al. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 4, p. 269–292, out. 2005.

MERCURI, G. *Avaliação do processo de biodegradação da vinhaça no solo mediante adição do biofertilizante*. 2013. 68 p. Dissertações (Mestrado em Tecnologia), Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, São Paulo, 2013.

MINOWA, T.; ZHEN, F.; OGI, T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, n. 1-3, p. 253–259, 1998.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MOHAN, M.; BANERJEE, T.; GOUD, V. V. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource technology**, v. 191, p. 244–252, 2015.

MORESCHI, S. R. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of Ginger Bagasse Starch in Subcritical Water and. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1753–1758, 2004.

NREL - **National Renewable Energy Laboratory**. Disponível em: http://www.nrel.gov/learning/re_biomass.html . Acessado em: 16 abr. 2015.

NELSON, N.A. Adaptação do método de Somogyi fotométrico para determinação glucose. **Journal of Biological Chemistry**, v. 153, n. 1, p. 375-380, 1944.

NI, M. et al. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 5, p. 461–472, maio 2006.

PAULA, L. E. DE R. E. *Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos*. 2010. 72 p. Dissertações (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2010.

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

POURALI, O.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. **Food Chemistry**, v.115, p. 1-7, 2009.

PRADO, J. M. et al. Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 86, p. 15–22, 2014a.

PRADO, J. M. et al. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89–98, maio 2014b.

PROTÁSIO, T. D. P. et al. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, p. 1252–1258, 2012.

REDDY, H. K. et al. Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production. **Fuel**, v. 133, p. 73–81, out. 2014.

ROCHA, G. J. M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 274–279, 2012.

ROY, P.; DUTTA, A.; DEEN, B. Bioresource Technology Greenhouse gas emissions and production cost of ethanol produced from biosyngas fermentation process. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 185–191, 2015.

RUIZ, J. A. et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 174–183, 2013.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana de açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SASAKI, M. et al. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, n. 1-3, p. 261–268, 1998.

SILVA, N. et al. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Food Science and technology**, v. 23, n. 3, p. 337–341, 2003.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SLUITER, A. et al. Determination of Ash in Biomass. **NREL, Golden, CO, USA**, p. 5, 2008a.

SLUITER, A. et al. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. **NREL, Golden, CO, USA**, p. 6, 2008b.

SLUITER, A. et al. Determination of Extractives in Biomass. **NREL, Golden, CO, USA**, p. 1–8, 2008c.

SLUITER, A. et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. **NREL, Golden, CO, USA**, p. 15, 2011.

TOOR, S. S. et al. Hydrothermal liquefaction of Spirulina and Nannochloropsis salina under subcritical and supercritical water conditions. **Bioresource technology**, v. 131, p. 413–9, mar. 2013.

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

USDA, Agricultural Research Service, Nutrient Data Laboratory. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22. Version Current: September 2015. Composition of foods: raw, processed, and prepared. USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22. [citado oct 08 2015]. Disponível em Internet: <http://www.ars.usda.gov/nea/bhnrc/ndl>.

WITHAG, J. A. M. et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water – A thermodynamic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 157–166, jan. 2012.

XU, H. et al. Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 946–954, 2015.

YANG, L. et al. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 824–834, 2015.

YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other hydrolysis Methods. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 190–198, 2008.

ZHONG, C. et al. Selective hydrolysis of hemicellulose from wheat straw by a nanoscale solid acid catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 384–391, 2015.

ZHU, Z. et al. Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. **Bioresource Technology**, 2015.

8 APÊNDICE

APÊNDICE A. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A1. Tamanho de partícula

Tabela A1. Cálculo do diâmetro geométrico do pó de grão de café verde.

Peneiras Tyler		Replicata 1					Replicata 2					Média ± D.P
φ [mm]	d _i [mm]	W _t [g]	W _{t+i} [g]	W _i [g]	W _i *logd _i	d _{gw} [mm]	W _t [g]	W _{t+i} [g]	W _i [g]	W _i *logd _i	d _{gw} [mm]	
2,00	2,00	482,04	486,64	4,60	1,38	0,67	481,92	494,08	12,16	3,66	1,01	0,84 ± 0,24
1,00	1,41	394,05	395,46	1,41	0,21		393,99	395,33	1,34	0,20		
0,71	0,84	367,74	369,29	1,55	-0,12		367,67	369,02	1,35	-0,10		
0,30	0,46	329,71	334,84	5,13	-1,72		329,66	334,04	4,38	-1,47		
0,18	0,23	314,55	318,84	4,29	-2,72		314,59	318,06	3,47	-2,19		
			Σ	16,98	-2,96			Σ	22,7	0,09		

Tabela A2. Cálculo do diâmetro geométrico de torta desengordurada de grão de café verde.

Peneiras Tyler		Replicata 1					Replicata 2					Média ± D.P
φ [mm]	d _i [mm]	W _t [g]	W _{t+i} [g]	W _i [g]	W _i *logd _i	d _{gw} [mm]	W _t [g]	W _{t+i} [g]	W _i [g]	W _i *logd _i	d _{gw} [mm]	
1,00	1,00	394,05	395,46	1,41	0,00	0,43	394,01	403,71	9,7	0	0,54	0,48 ± 0,08
0,71	0,84	367,74	369,29	1,55	-0,12		367,75	374,91	7,16	-0,53		
0,30	0,46	329,71	334,84	5,13	-1,72		329,71	348,88	19,17	-6,43		
0,18	0,23	314,55	318,84	4,29	-2,72		314,48	321,94	7,46	-4,72		
			Σ	12,38	-4,56			Σ	43,49	-11,69		

W_t: massa de peneira Tyler, W_{t+i}: massa de peneira mais amostra, W_i: massa de amostra

A2. Umidade e sólidos totais

Tabela A3. Determinação de umidade e sólidos totais.

Torta	W_c	W_{ai}	W_{cai}	W_{caf}	ST_{105°C}	D.P.	$\overline{ST}_{105°C}$	U_{105°C}	$\bar{U}_{105°C} \pm D.P.$
1	30,4752	4,5137	34,989	34,747	94,645			5,35	
2	30,7637	3,5589	34,323	34,140	94,858	0,13	94,79	5,14	5,21 $\pm$ 0,13
3	35.9300	3.5105	39.441	39.260	94.870			5.13	
Pó	W_c	W_{ai}	W_{cai}	W_{caf}	ST_{105°C}	D.P.	$\overline{ST}_{105°C}$	U_{105°C}	
1	27.9955	2.0024	29.998	29.826	91.430			8.57	
2	35.9238	2.0081	37.932	37.760	91.455	0.10	91.38	8.55	8.62 $\pm$ 0.10
3	28.7325	2.0046	30.737	30.562	91.270			8.73	

W_c: massa do cadinho seco, W_{ai}: massa inicial da amostra seca, W_{cai}: massa inicial do cadinho e amostra, W_{caf}: massa final do cadinho e amostra, ST_{105°C}: Sólidos totais a 105°C, U_{105°C}: umidade a 105°C

A3. Determinação de extrativos

Tabela A4. Determinação de extrativos em água

Amostra Torta	W_{AS,105°C} [g]	W_P [g]	W_{PE} [g]	W_E [g]	V [cm³]	E_{H2O} [%]	E_{H2O} ± D.P.
1	2,0076	36,6941	36,757	0,0628	20	39,10	39,19 ± 1,72
		35,7294	35,791	0,0613	20	38,17	
2	2,0029	40,4842	40,548	0,0633	20	39,51	
		49,3887	49,447	0,0585	20	36,51	
3	2,0067	36,1538	36,22	0,0664	20	41,36	
		49,4080	49,473	0,0650	20	40,49	
Pó	W_{AS,105°C} [g]	W_P [g]	W_{PE} [g]	W_E [g]	V [cm³]	E_{H2O} [%]	E_{H2O} ± D.P.
1	1,8553	38,3686	38,411	0,0423	20	28,50	28,45 ± 1,74
		41,5734	41,617	0,0436	20	29,38	
2	1,8528	35,3925	35,432	0,0399	20	26,92	
		63,8622	63,901	0,0383	20	25,84	
3	1,8512	44,4653	44,51	0,0443	20	29,91	
		48,2199	48,265	0,0447	20	30,18	

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, W_P: massa da placa de petri seca, W_{PE}: massa da placa e extrativos após liofilização, W_E: massa de extrativos, E_{H2O}: extrativos em água

Tabela A5. Determinação de extrativos em etanol

Amostra Torta	W_{AS,105°C} [g]	W_B [g]	W_{BE} [g]	W_E [g]	E_{ETANOL} [%]	D.P.	E_{ETANOL} [%]	E_{ETANOL} ± D.P.
1	2,0076	132,4639	132,6638	0,1999	9,9572			
2	2,0029	138,8839	139,0466	0,1627	8,1232	0,92822883	8,9570	8,96 ± 0,93
3	2,0067	125,4375	125,6139	0,1764	8,7906			
Pó	W_{AS,105°C} [g]	W_B [g]	W_{BE} [g]	W_E [g]	E_{ETANOL} [%]	D,P.	E_{ETANOL} [%]	
1	1,8553	85,8853	86,0196	0,1343	7,2387			
2	1,8528	117,7675	117,8520	0,0845	4,5607	1,42240144	6,1767	6,18 ± 1,42
3	1,8512	129,5149	129,6395	0,1246	6,7308			

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, W_B: massa do balão seco, W_{BE}: massa de balão e extrativos após evaporação, E_{ETANOL}: massa de extrativos, E_{H₂O}: extrativos em água.

A4. Determinação de cinzas

Tabela A6. Determinação cinzas

Torta	W_{AS,105°C} [g]	W_c [g]	W_{CCINZA} [g]	W_{CINZA} [g]	C [%]	C [%]	D.P.	C ± D.P.
1	1,2508	30,7637	30,8229	0,0592	4,7330			
2	1,2511	30,4698	30,5263	0,0565	4,5160	4,4154	0,3781	4,42 ± 0,38
3	1,2509	35,9152	35,9652	0,050	3,9971			
Pó	W_{AS,105°C} [g]	W_c [g]	W_{CCINZA} [g]	W_{CINZA} [g]	C [%]	C [%]	D.P.	C ± D.P.,
1	1,0007	27,9919	28,0417	0,0498	4,9765			
2	1,0003	28,7026	28,7466	0,0440	4,3987	4,6188	0,3125	4,62 ± 0,31
3	1,0042	35,9216	35,9666	0,0450	4,4812			

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, W_c: massa do cadinho seco, W_{CCINZA}: massa do cadinho e cinza, W_{CINZA}: massa de cinza, C: cinzas

A5. Determinação de proteínas

Tabela A7. Determinação de proteínas

Pó	W_{AS,105°C} [g]	V_{HCl} [cm³]	N₂ [%]	P [%]	P promedio [%]	D.P.	P promedio ± D.P. [%]
1	0,2081	16,40	2,21	11,70			
2	0,2014	15,80	2,20	11,65	11,53	0,26	11,53 ± 0,26
3	0,2062	15,60	2,12	11,24			
Torta	W_{AS,105°C} [g]	V_{HCl} [cm³]	N₂ [%]	P [%]	P promedio [%]	D,P,	P promedio ± D,P, [%]
1	0,2033	11,00	1,52	8,04			
2	0,2043	10,00	1,37	7,27	7,67	0,38	7,67 ± 0,38
3	0,2062	10,70	1,45	7,71			

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, V_{HCl}: volume gasto de HCl estandardizado, N₂: nitrogênio livre, P: proteína.

A6. Determinação de lignina solúvel, insolúvel e holocelulose

Tabela A8. Determinação de lignina solúvel

Amostra	W _{AS,105°C} [g]	OWD _{AS,105°C} [mg]	Abs _{240 nm}	Long. de onda [cm]	e	V _{amostra} [mL]	V _{H2O} [mL]	Fator de diluição	E [%]	LS [%]	LS [%]	D.P.	LI ± D.P.
Torta	300,40	284,31	0,291	0,000024	25	0,5	10	21	48,59	9,21			
	301,20	285,71	0,285	0,000024	25	0,5	10	21	46,13	9,40	9,14	0,31	9,14 ± 0,31
	304,60	288,97	0,289	0,000024	25	0,5	10	21	49,72	8,80			
Pó	304,80	278,68	0,206	0,000024	25	0,5	10	21	36,18	8,26			
	305,00	278,94	0,225	0,000024	25	0,5	10	21	30,94	9,75	9,08	0,76	9,08 ± 0,76
	305,50	278,83	0,233	0,000024	25	0,5	10	21	36,78	9,25			

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, Abs_{240 nm}: absorvância a 240 nm, V_{amostra}: volume filtrado de amostra, E: extrativos, LS: lignina solúvel.

Tabela A9. Determinação de lignina insolúvel

Amostra	W _{AS,105°C} [g]	OWD _{AS,105°C}	W _c [g]	W _{C+RI,105°C} [g]	W _{C+Cinza} [g]	P [g]	E [%]	LI [%]	LI [%]	D.P.	LI ± D.P.
Torta	0,3004	0,2843	31,95	32,8268	31,9554	0,08	48,5916	1,43			
	0,3012	0,2857	28,63	29,5137	28,6288	0,07	46,1306	1,53	1,45	0,08	1,45 ± 0,08
	0,3046	0,2890	24,81	25,6789	24,8072	0,08	49,7160	1,38			
Pó	0,3048	0,2787	27,89	28,811	27,8898	0,12	36,1761	1,84			
	0,3050	0,2789	37,36	38,3005	37,3649	0,12	30,9397	2,03	1,89	0,12	1,89 ± 0,12
	0,3055	0,2788	33,8	34,7078	33,8018	0,11	36,7788	1,80			

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, W_c: massa do cadinho seco, W_{C+RI,105°C}: massa do cadinho seco e resíduos insolúvel a 105°C, W_{C+CINZA}: massa do cadinho seco e cinza, P: proteínas, E: extrativos, LI: lignina insolúvel,

Tabela A10. Determinação de holocelulose

Amostra	W _{AS,105°C} [g]	OWDAS,105°C	W _p [g]	W _{p+RI,105°C} [g]	W _{RI,105°C} [g]	%HOLO	%H	D.P
Pó	2,031		0,994	2,263	1,269	62,485	67,462	7,04
	2,013		0,928	2,386	1,458	72,439		
Torta	2,020		0,916	2,050	1,134	56,124	56,531	0,58
	2,003		0,929	2,070	1,141	56,938		

W_{AS,105°C}: massa de amostra seca a 105°C, W_p: massa do papel filtro, W_{p+RI,105°C}: massa do papel mas resíduo insolúvel, W_{RI,105°C}: massa de resíduo insolúvel a 105°C,

APÊNDICE B, DADOS EXPERIMENTAIS DA HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA

Hidrolise subcrítica:

Tabela B1. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 150 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{\text{interior do reator}}$ [°C]	$T_{\text{saída do reator}}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		20	20	0,13
3		31	20	0,35
6		47	37	20
9		68	40	20,5
12		90	49	20,5
15		112	73	20,5
18		134	96	21
19		141	107	21,5
22		143	198	21,5
25		134	201	21,5
28		125	187	21,5
31		118	172	21,5
Tempo dinâmico				
34	0	110	156	22
37	3	104	144	22
40	6	110	147	21,5
43	9	110	152	21,5
46	12	104	148	21,5
49	15	106	146	21,5
52	18	107	148	21,5
55	21	105	150	21,5
58	24	104	146	21,5
61	27	108	150	21,5
64	30	107	150	21,5
67	33	106	151	21,5
70	36	107	148	21,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{\text{entrada do reator}}$: temperatura na entrada do reator, $T_{\text{saída do reator}}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B2. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 175 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		28	27	0,08
3		40	27	0,35
6		55	38	20
9		72	43	21
12		95	53	21
15		115	71	21
18		138	98	21
21		161	132	21
24		159	212	21,5
27		149	216	21,5
30		138	204	21,5
33		128	187	21,5
Tempo dinâmico				
35	0	122	175	21,5
38	3	121	167	21,5
41	6	124	174	21,5
44	9	121	175	21,5
47	12	119	171	21,5
50	15	122	173	21,5
53	18	121	176	21,5
56	21	119	174	21,5
59	24	120	174	21,5
62	27	121	175	21,5
65	30	121	175	21,5
68	33	120	175	21,5
71	36	120	173	21,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B3. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 200 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		21	23	0,35
2		23	23	1,42
4		34	24	22,5
6		48	25	23
8		63	28	22,75
10		80	35	22,5
12		97	47	22,5
14		115	64	22,5
16		134	86	22,5
18		154	108	22,5
20		177	130	22,5
22		202	156	22,5
24		204	230	22,25
26		195	238	22,75
28		185	235	22,5
30		175	227	22,5
32		165	218	22,5
34		156	207	22,75
36		148	197	22,5
Tempo dinâmico				
38	0	147	191	22,5
40	2	150	192	22,5
42	4	157	194	22,5
44	6	160	198	22,5
46	8	159	201	22,5
48	10	154	202	22,5
50	12	149	199	22,5
52	14	149	195	22,5
54	16	154	195	22,5
56	18	158	198	22,5
58	20	158	202	22,5
60	22	153	202	22,5
62	24	148	199	22,5
64	26	147	195	22,5
66	28	152	195	22,5
68	30	156	198	22,5
70	32	154	200	22,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B4. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 250 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{\text{interior do reator}}$ [°C]	$T_{\text{saída do reator}}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		22	23	0,35
2		24	23	3,45
4		31	25	22,5
6		46	25	23
8		61	28	23,5
10		77	34	22,5
12		94	47	22,5
14		112	64	22,5
16		131	85	22,5
18		152	107	22,5
20		177	130	22,5
22		201	152	22,5
24		204	228	22,5
26		199	236	22,5
28		190	230	22,5
30		180	218	22,5
32		170	204	22,5
34		200	161	22,5
36		220	158	22,5
38		240	166	22,5
40		250	178	22,5
42		248	243	22,5
Tempo dinâmico				
44	0	239	250	22,5
46	2	229	244	22,5
48	4	230	238	22,5
50	6	235	239	22,5
52	8	238	241	22,5
54	10	239	242	22,5
56	12	239	243	22,5
58	14	239	242	22,5
60	16	241	242	22,5
62	18	242	243	22,5
64	20	241	244	22,5
66	22	241	245	22,5
68	24	241	244	22,5
70	26	243	244	22,5
72	28	247	246	22,5
74	30	247	247	22,5
76	32	247	247	22,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{\text{entrada do reator}}$: temperatura na entrada do reator, $T_{\text{saída do reator}}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B5. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 150 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{\text{interior do reator}}$ [°C]	$T_{\text{saída do reator}}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		22	23	0,33
3		32	24	30
6		48	40	30
9		69	42	30
12		91	50	30
15		112	66	30
17		126	83	30
18		127	90	30
21		132	178	30
24		125	188	30
27		117	175	30
30		111	160	30
Tempo dinâmico				
32	0	105	150	30
35	3	105	142	30
38	6	112	147	30
41	9	112	155	30
44	12	107	153	30
47	15	103	145	30
50	18	109	144	30
53	21	113	153	30
56	24	108	154	30
59	27	103	147	30
62	30	108	143	30
65	33	114	152	30
68	36	114	151	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{\text{entrada do reator}}$: temperatura na entrada do reator, $T_{\text{saída do reator}}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B6. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 175 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		20	20	0,17
3		27	20	1,04
6		44	23	21
9		67	26	21
12		86	37	21
15		109	58	21
18		130	80	21
21		153	108	21
24		174	135	30
27		170	215	30
30		160	213	30
33		149	202	30
36		138	187	30
Tempo dinâmico				
39	0	130	176	30
41	3	126	164	30
44	6	134	168	30
47	9	138	174	30
50	12	135	176	30
53	15	132	175	30
56	18	132	171	30
59	21	137	175	30
62	24	135	177	30
65	27	131	173	30
68	30	133	172	30
71	33	136	175	30
74	36	135	175	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação.

Tabela B7. Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 200 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde.

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		25	25	0,38
2		25	25	1,86
4		33	26	28
6		48	28	24
8		62	29	24
10		79	34	25
12		95	34	23
14		110	58	26
16		127	55	27
18		140	85	28
20		155	131	29
22		180	134	29
23		199	146	30
25		201	233	30,5
27		194	239	30,25
29		184	233	30,25
31		176	220	30,25
33		164	211	30,25
35		156	201	30
37		152	193	30
Tempo dinâmico				
39	0	156	192	30
41	2	160	196	30,25
43	4	160	199	30
45	6	158	199	30
47	8	157	198	30
49	10	158	197	30
51	12	160	198	30
53	14	161	199	30
55	16	161	199	30
57	18	162	200	30
59	20	162	200	30
61	22	161	200	30
63	24	162	200	30
65	26	161	200	30
67	28	161	200	30
69	30	162	200	30
71	32	162	200	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B8, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 250 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica do pó de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		24	23	0,34
2		27	23	2,59
4		37	24	30
6		49	24	31
8		63	28	32,5
10		78	33	32,5
12		93	45	32,5
14		107	59	32,5
16		122	77	33,5
18		138	99	33,5
20		154	121	33,5
22		169	142	34
24		184	163	34
26		199	184	34
28		213	199	34
30		227	213	34
32		240	227	34,5
33		248	234	34,5
35		238	274	30
37		225	274	30
39		214	263	30
41		202	250	30
43		199	238	30
45		199	233	30
Tempo dinâmico				
47	0	201	232	30
49	2	206	239	30
51	4	210	245	30
53	6	211	250	30
55	8	204	248	30
57	10	200	242	30
59	12	203	239	30
61	14	206	241	30
63	16	207	243	30
65	18	207	244	30
67	20	208	244	30
69	22	210	245	30
71	24	209	247	30
73	26	208	246	30
75	28	209	246	30
77	30	211	247	30
79	32	211	248	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B9, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 150 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		20	20	0,41
3		32	23	22,5
6		46	24	21
9		69	28	21
12		92	41	21
15		116	62	21
18		138	88	21,5
20		150	102	22,5
23		154	186	22,5
26		146	191	22,5
29		136	181	22,5
32		128	169	22,5
34		123	160	22,5
Tempo dinâmico				
35	0	121	158	22,5
38	3	115	147	22,5
41	6	116	143	22,5
44	9	121	148	22,5
47	12	121	152	22,5
50	15	115	149	22,5
53	18	115	145	22,5
56	21	120	148	22,5
59	24	120	152	22,5
62	27	116	151	22,5
65	30	114	146	22,5
68	33	119	148	22,5
71	36	119	152	22,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B10, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 175 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{\text{interior do reator}}$ [°C]	$T_{\text{saída do reator}}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		26	23	0,19
3		33	24	1,57
6		51	29	22
9		73	34	22
12		97	48	22
15		120	70	22
18		144	96	22
21		167	124	22
22		175	134	22,5
25		175	201	22,5
28		165	205	22,5
31		154	195	22,5
34		143	182	22,5
Tempo dinâmico				
36	0	138	172	22,5
39	3	139	164	22,5
41	6	142	169	22,5
44	9	145	177	22,5
47	12	138	173	22,5
50	15	140	170	22,5
53	18	146	172	22,5
56	21	147	178	22,5
59	24	141	176	22,5
62	27	138	171	22,5
65	30	145	169	22,5
68	33	149	178	22,5
71	36	147	174	22,5

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{\text{entrada do reator}}$: temperatura na entrada do reator, $T_{\text{saída do reator}}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B11, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 200 °C e 22,5 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		22	23	0,34
2		28	24	22,5
4		40	24	22,5
6		55	25	22,5
8		72	29	22,25
10		90	37	22
12		108	51	22
14		128	67	22
16		150	88	22
18		174	111	23
20		199	137	22,5
22		201	210	22,4
24		215	194	22,5
26		210	186	22,5
28		201	177	22,5
30		192	172	22,25
Tempo dinâmico				
32	0	189	176	22,5
34	2	184	199	22,5
36	4	191	195	22,5
38	6	194	201	22,5
40	8	189	203	22,25
42	10	182	201	22,25
44	12	178	195	22,10
46	14	181	192	22,10
48	16	188	192	22,10
50	18	192	197	22
52	20	192	200	22
54	22	188	200	22
56	24	186	198	22
58	26	187	196	22
60	28	192	197	22
62	30	195	200	22
64	32	193	202	22

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B12, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 150 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		24	23	0,17
3		32	24	0,73
6		51	30	19
9		72	35	19,5
12		96	46	19,5
15		119	64	19,5
18		141	87	19,5
19		149	95	30
22		153	181	30
25		146	192	30
28		137	184	30
31		128	168	30
Tempo dinâmico				
34	0	121	157	30
37	3	114	146	30
40	6	119	144	30
43	9	123	152	30
46	12	118	154	30
49	15	112	148	30
52	18	115	144	30
55	21	120	148	30
58	24	118	152	30
61	27	112	148	30
64	30	114	145	30
67	33	120	149	30
70	36	118	151	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B13, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 175 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{interior\ do\ reator}$ [°C]	$T_{saída\ do\ reator}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		20	20	0,21
3		27	20	2,18
6		46	24	20
9		68	29	20
12		93	43	20
15		116	65	20
18		138	88	20
21		161	117	20
23		174	132	20
26		175	203	30
29		163	206	30
32		153	195	30
35		143	180	30
Tempo dinâmico				
38	0	137	168	30
41	3	143	168	30
44	6	146	174	30
47	9	143	175	30
50	12	140	173	30
53	15	145	172	30
56	18	147	176	30
59	21	143	177	30
62	24	139	170	30
65	27	145	171	30
68	30	148	176	30
71	33	143	178	30
74	36	137	172	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{entrada\ do\ reator}$: temperatura na entrada do reator, $T_{saída\ do\ reator}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Tabela B14, Perfil de temperatura e pressão dentro do reator para a condição de operação de 200 °C e 30 MPa no processo de Hidrólise subcrítica de torta desengordurada de grão de café verde,

t_{total} [min]	t_{op} [min]	$T_{\text{interior do reator}}$ [°C]	$T_{\text{saída do reator}}$ [°C]	P [MPa]
Tempo Estático				
0		23	23	55
2		25	23	469
4		36	24	29,75
6		49	25	30,8
8		66	27	30,5
10		84	33	30,75
12		102	44	30,75
14		120	60	30,75
16		143	79	30,75
18		165	98	30,75
20		187	118	30,75
21		199	129	30,75
22		203	146	30
24		208	210	30
26		201	214	30,5
28		191	209	30,25
30		180	200	30
32		177	192	30
34		181	189	30
35		184	189	30
Tempo dinâmico				
36	0	186	190	30
38	2	192	193	30
40	4	194	198	30
42	6	194	200	30
44	8	191	200	30
46	10	188	198	30
48	12	189	197	30
50	14	192	197	30
52	16	195	198	30
54	18	197	200	30
56	20	196	202	30
58	22	193	202	30
60	24	190	200	30
62	26	190	198	30
64	28	193	198	30
66	30	194	199	30
68	32	196	199	30

t_{total} : tempo total de processo, t_{op} : tempo de operação no período dinâmico, $T_{\text{entrada do reator}}$: temperatura na entrada do reator, $T_{\text{saída do reator}}$: temperatura na saída do reator, P: pressão de operação,

Curvas de calibração de glicose para o cálculo de açúcares redutores (AR) e redutores totais (ART) nos produtos obtidos da Hidrólise subcrítica do pó e torta desengordurada de grão de café verde, Volume da solução mãe em 50 mL de solução, C glicose: Concentração de glicose na solução, A 540nm: Absorbância lida na longitude de onda de 540nm,

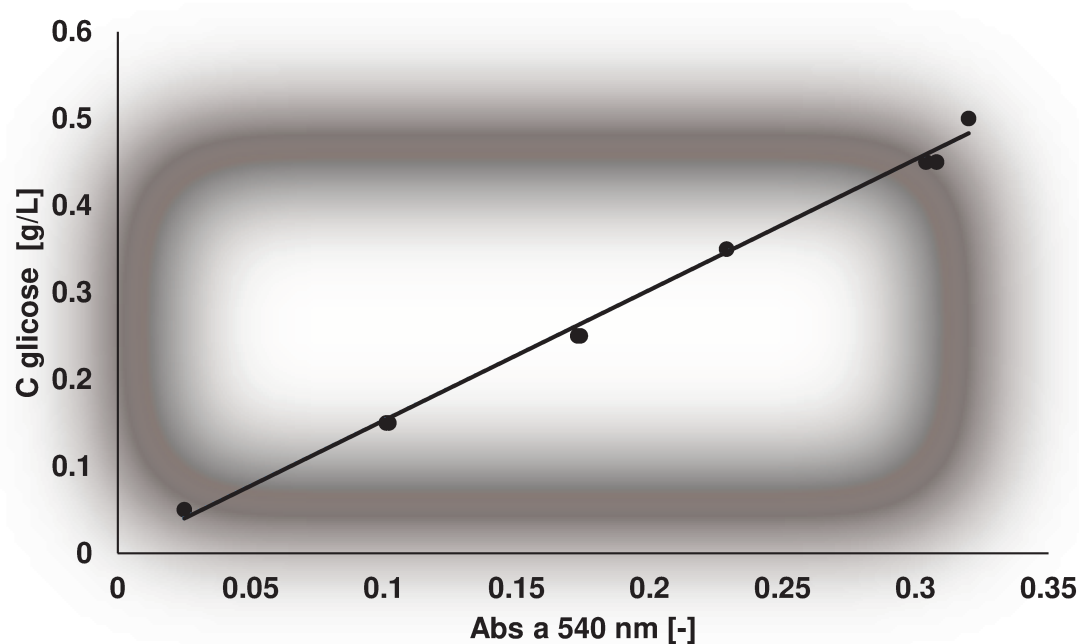


Figura B1, Curva de calibração de glicose para determinação de ART,

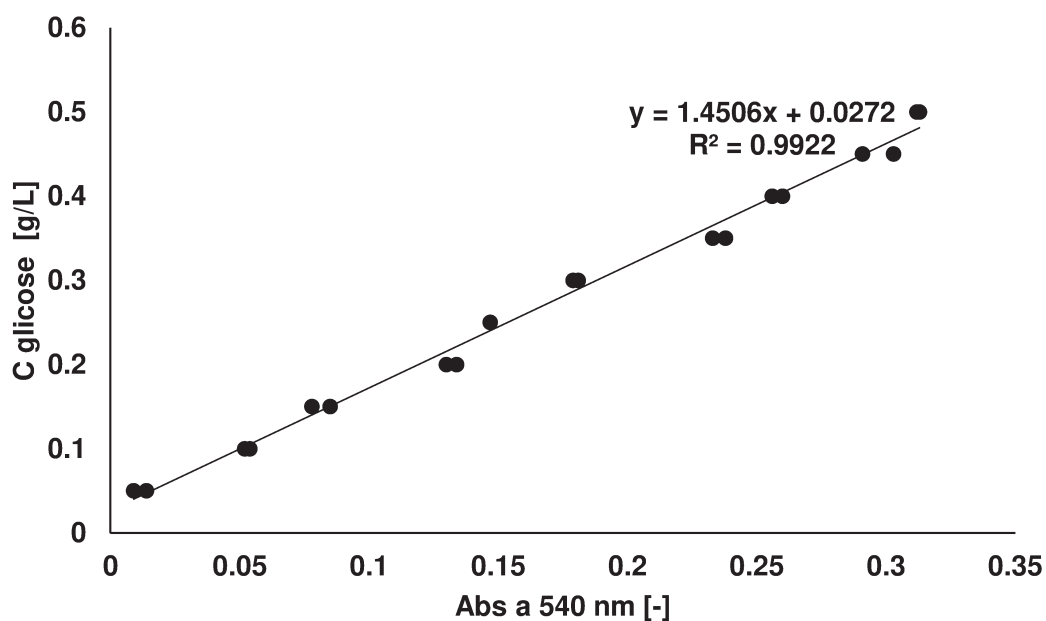


Figura B2, Curva de calibração de glicose para determinação de ART

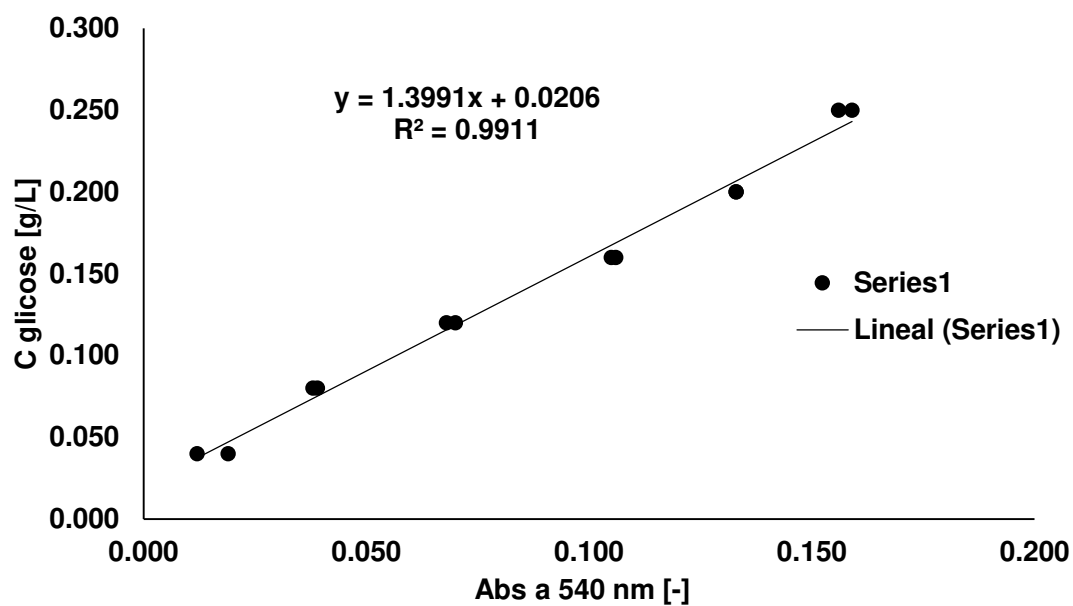


Figura B3, Curva de calibração de glicose para determinação de ART

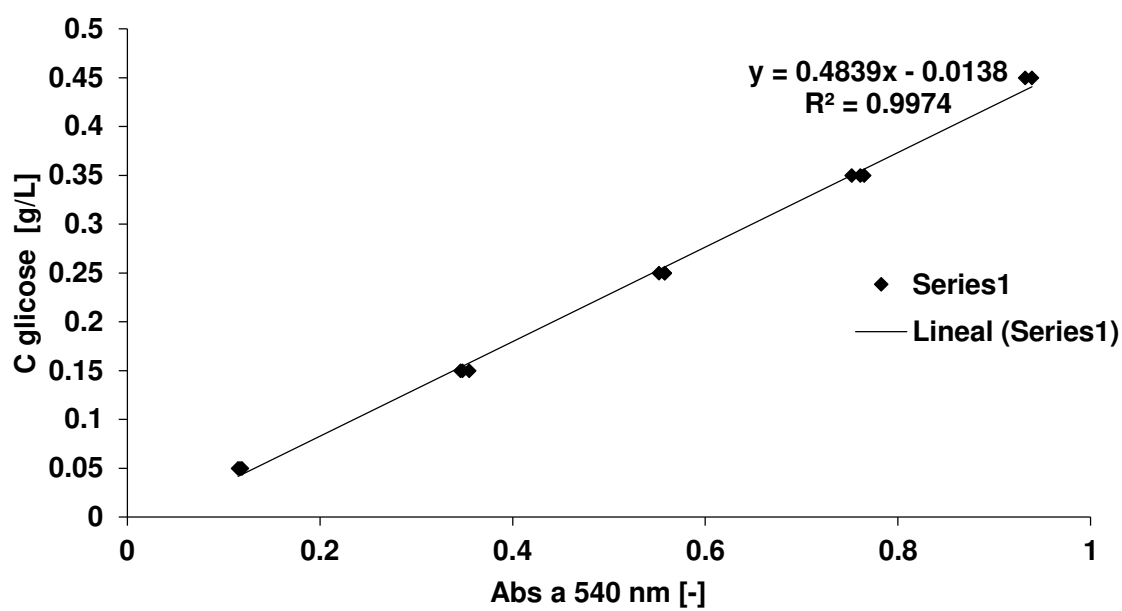


Figura B4, Curva de calibração de glicose para determinação de AR,

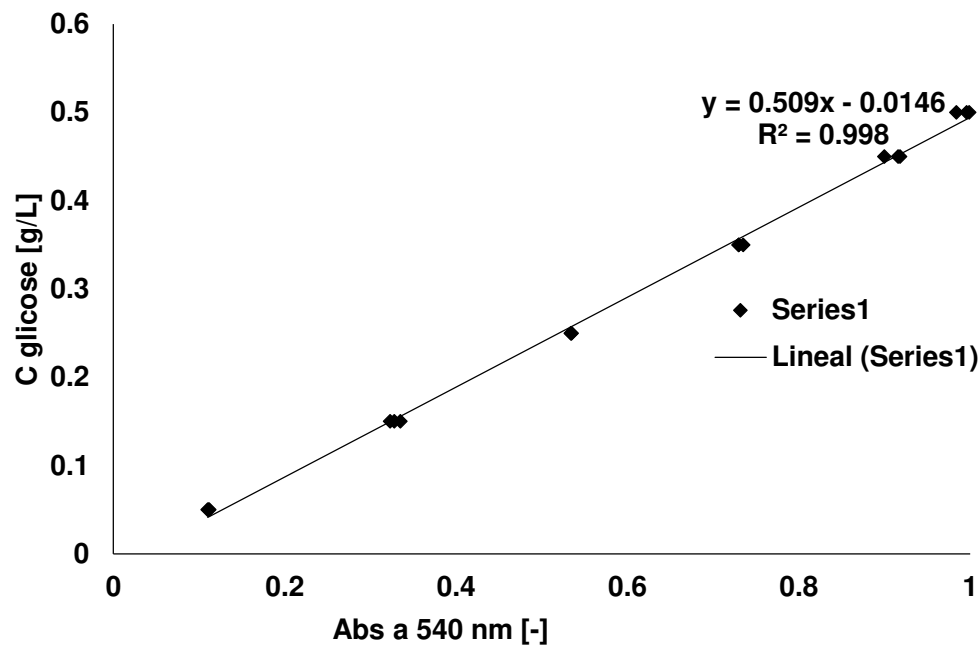


Figura B5, Curva de calibração de glicose para determinação de AR,

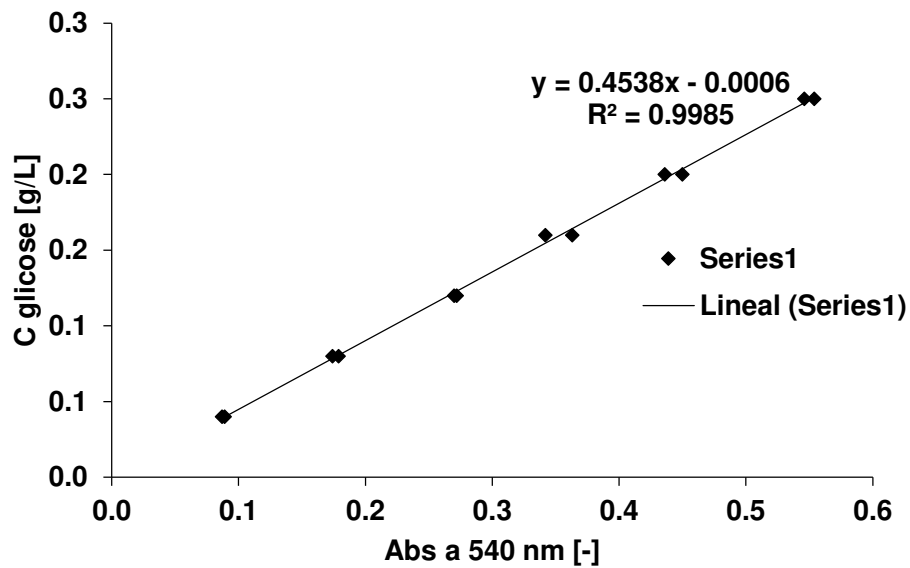


Figura B6, Curva de calibração de glicose para determinação de AR,

Tabela A15, Rendimento de açúcares redutores totais (ART) nos produtos obtidos da Hidrólise subcrítica do pó e torta desengordurada de grão de café verde,

Nº Experimento	Matéria prima	T _{operação} [°C]	P [MPa]	W _{M,P} [g]	V _{hidrolisado} [L]	C _{AR} [g/L]	Y _{AR} [g AR/100 g M,P]	C _{ART} [g/L]	Y _{ART} [g ART/100 g M,P]
1	Pó	150	22,5	5,0051	0,320	0,99	6,31	1,35	8,62
2	Pó	150	30	5,0091	0,321	0,92	5,83	1,42	9,06
3	Pó	175	22,5	5,0066	0,325	0,80	5,07	1,29	8,27
4	Pó	175	30	5,0092	0,322	0,85	5,42	1,41	9,01
5	Pó	200	22,5	10,0017	0,286	1,65	4,90	2,14	6,15
6	Pó	200	30	10,0025	0,261	1,15	3,00	1,30	3,39
7	Pó	250	22,5	10,0052	0,283	1,60	5,30	1,86	5,30
8	Pó	250	30	5,0081	0,282	0,74	4,16	1,05	5,90
1	Torta	150	22,5	5,0062	0,319	0,55	3,52	2,58	16,41
2	Torta	150	30	5,0092	0,316	0,67	4,13	2,39	14,89
3	Torta	175	22,5	5,0064	0,324	1,35	8,80	2,63	17,15
4	Torta	175	30	5,0098	0,328	1,27	8,36	2,62	17,23
5	Torta	200	22,5	10,0074	0,271	2,36	7,24	4,24	12,98
6	Torta	200	30	10,0022	0,286	3,04	8,99	4,44	13,17